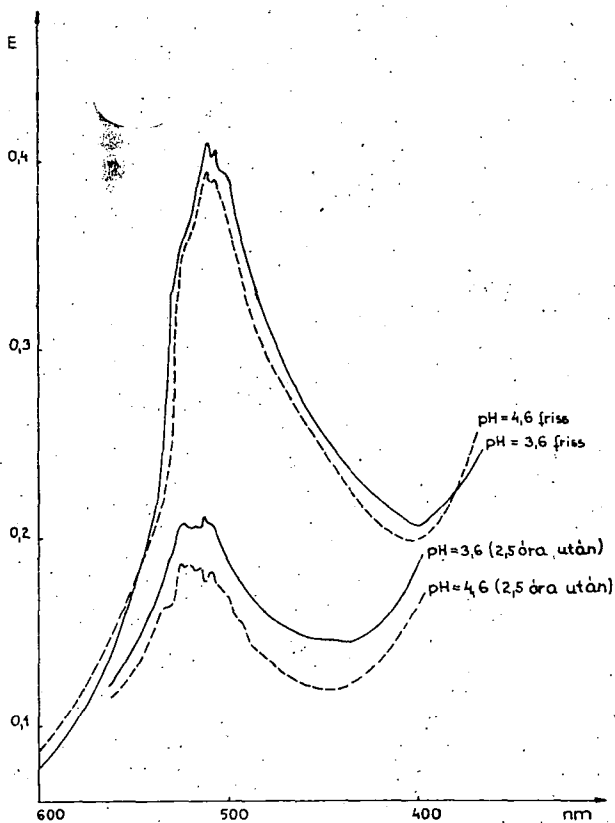


ÚJABB ADATOK EGYES FLAVONOID VEGYÜLETEK ANTIOXIDÁNS HATÁSÁRÓL II.

DR. GÁBOR MIKLÓS^{NÉ*}

Korábbi vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a szilvahéjból kinyert antociánid vegyületek — cianidin, illetve peonidin cukorszármazékai — antioxidáns hatást mutatnak az L-aszkorbinsav oxidatív átalakulásánál [1]. Ezt azonban csak kis pH értéken (3,15) sikerült mérni, mivel a 3,6 és 4,6 pH értékeken, melyeket többek között nátrium-acetát pufferrel állítottunk be, a vegyületek elbomlottak,

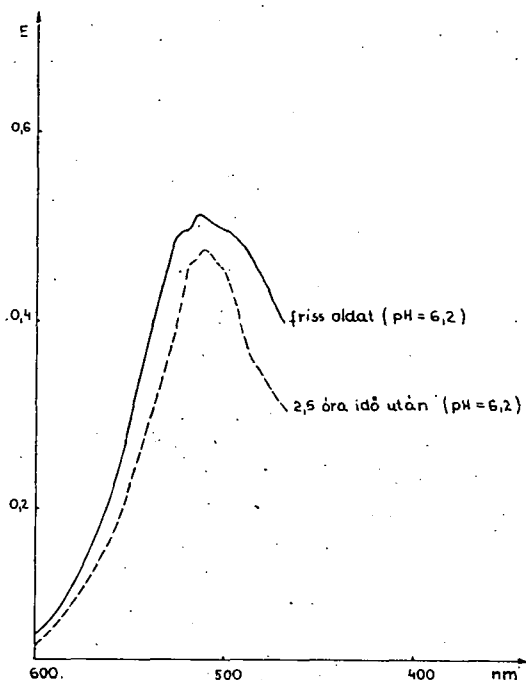


1. ábra. Antocián vegyületek spektruma Na-acetát pufferben

* Kémia Tanszék

s prooxidánsként viselkedtek különösen 4,6 pH értéken a keletkezett bomlás-termékek. A bomlást a reakcióelegyek antocián-vegyületeinek spektrum-felvételével igazoltuk [2]. Ezt az 1. ábra szemlélteti.

Újabb kísérleteinkben sikerült a reakcióelegyek pH tartományát széles skálában megváltoztatni a bázikus karakterű L-arginin vizes oldatának felhasználásával anélkül, hogy az előbb említett bomlás bekövetkezett volna.



2. ábra. Antocián vegyületek spektruma L-arginin tartalmú oldatban

A 2. ábrán látható spektrumok ezt jól mutatják. Itt egyrészt frissen készített reakcióelegy, valamint 2,5 óra reakcióidő után felvett reakcióelegy szilvahéjből extrahált antocián vegyületeinek spektrumait vettük fel.

A kísérletek lefolytatása

1. Kísérleteink első részében a pH érték változtatása mellett kétféle oxidációs eljárást használva vizsgáltuk az L-aszcorbinsav oxidatív átalakulását a kontroll, valamint szilvahéjből extrahált antocián-vegyületeket is tartalmazó reakcióelegyekben:

- 1.1 az oxidációt a reakcióelegy nyugalmi állapotában, a levegő oxigénjének spontán diffúziója révén eszközöltük. Ilyen körülmények között az L-aszcorbinsav oxidációja 0. reakciórend szerint játszódik le [3]. Reakcióidő 2,5 és 24 óra; reakcióhőmérséklet 23 °C.

- 1.2 az oxigénbehatolást a reakcióelegybe elektromágneses keverővel segítettük elő. Irodalmi adatok alapján az oxidáció a 0. és 1. reakciórend között játszódik le. A reakció időtartama 30 perc, a reakcióhőmérséklet 23 °C volt.
2. Kísérleteink második részében egyes szerves savaknak (ecetsav, borkősav, citromsav) az oxidációs folyamatra gyakorolt esetleges speciális befolyásoló hatásával kapcsolatosan végeztünk méréseket. Az oxidációs eljárást a fentiekben ismertetett módon eszközöltük.

L-aszkorbinsav tartalom meghatározás

Jodometriás meghatározást eszközöltünk, dead-stop végpont jelzéssel. A módszer pontosságáról és reprodukálhatóságáról korábbi vizsgálataink alkalmával meggyőződünk [1].

Antocián vegyületek előállítása

Az antocián vegyületeket sósavtartalmú metanolos extrakcióval nyertük szilva héjából [1].

Felhasznált anyagok

- L-aszkorbinsav oldat, 0,005 n, (L—AS),
- Jód oldat, 0,005 n,
- L-arginin oldat, 0,25%,
- Borkősav oldat, 0,03 mólos,
- Citromsav oldat, 0,03 mólos,
- Ecetsav oldat, 0,03 mólos,
- Antocián oldat, 1% sósavtartalmú metanollal extrahálva, pH=6 értékre beállítva, (AC),
- Metanol, alt.,
- Sósav oldat, 2n.

A reakcióelegyek összetétele

1. kísérletsorozathoz:

Kontroll	Kontroll + Antocián oldat
20,00 ml L—AS	20,00 ml L—AS
1,00 ml metanol	1,00 ml Antocián oldat (AC)
x ml arginin	x ml arginin
y ml deszt. víz	y ml deszt. víz

x és y értékei:

pH	7,1	6,2	5,1	4,2	3,8
x	3,80	3,60	3,00	1,00	0,00
y	18,20	18,40	19,00	21,00	22,00

2. kísérletsorozathoz:

<p>Kontroll 20,00 ml L—AS 20,00 ml L-arginin 20,00 ml metanol x ml szerves sav y ml deszt. víz</p>	<p>Kontroll és Antocián oldat 20,00 ml L—AS 20,00 ml L-arginin 20,00 ml Antocián oldat x ml szerves sav y ml deszt. víz</p>
--	---

x és y értékei pH=6 reakcióelegyek esetén:

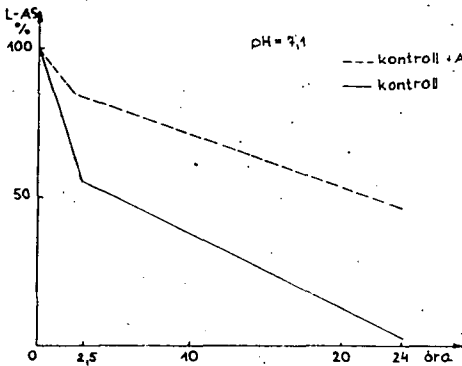
	citromsav	borkősav	ecetsav
x	2,50	3,40	1,00
y	0,50	0,00	2,00

Vizsgálati eredmények

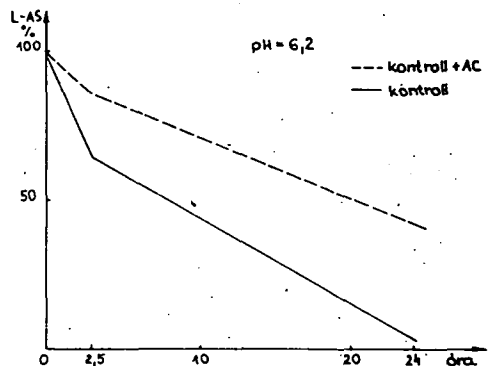
1. L—AS tartalom alakulása különböző pH értékeken

Mérési adatainkat, melyek 5 párhuzamos átlagértékei az alábbi ábrák szemléltetik.

Az L—AS oxidációja pH=7,1 értéken, a reakcióelegy nyugalmi állapotában igen nagymértékű, s az antioxidánsként használt szilvahéj antociánok ezt nagymértékben gátolják. Az oxidáció lefutása a reakció elején nagyobb fokú.



3. a ábra. L-AS tartalom alakulása pH = 7,1 reakcióelegyekben, az oxigén spontán diffúziója alkalmával



3. b ábra. L-AS tartalom alakulása pH = 6,2 reakcióelegyekben, az oxigén spontán diffúziója alkalmával

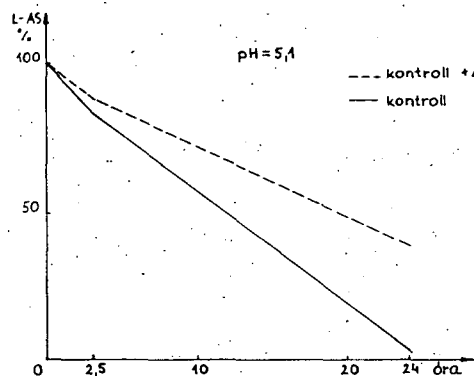
A 6,2 pH értéken — az előzőekhez hasonló körülmények között — nagyjából ugyanazt a képet kapjuk: az oxidáció nagymértékű, s az antociánok jó antioxidáns hatást mutatnak, bár ez kisebb az előzőénél. A reakció első szakaszában az L—AS oxidációja kisebb fokú, mint a nagyobb pH értéken.

Az 5,1 pH értékű reakcióelegyben az antociánok antioxidáns hatása inkább csak a reakcióidő előrehaladtával karakterisztikus. A 6,2 pH értékű reakcióelegyével összehasonlítva a maradék L—AS tartalmat, az antioxidáns hatás kisebb mértékűnek mutatkozik. Az L—AS oxidáció sebessége a reakció első szakaszában tovább lassúbbodik.

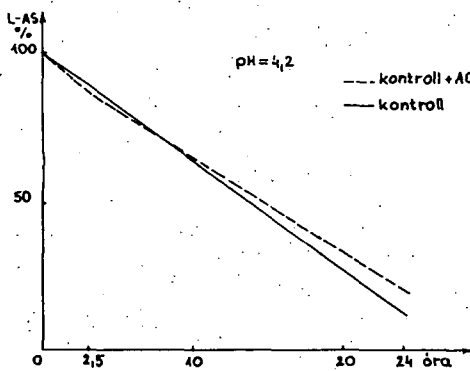
A 4,2 pH értéken az antociánok antioxidáns hatása csak a reakcióidő közepétől

mutatkozik, s ez, az előzőekkel összevetve, jelentősen kisebb. Az oxidációs folyamat itt már egyenletes.

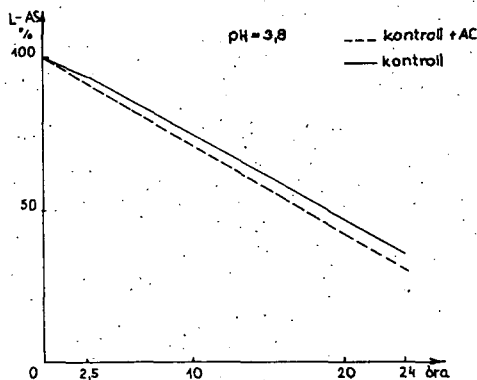
A pH=3,8 oldatokban nem mutatkozott antioxidáns hatás: az antocián tartalmú minták L—AS tartalma kevéssel bár, de kisebb, mint a kontroll oldatoké. Az oxidációs folyamat lefutása egyenletes.



3. c ábra. L-AS tartalom alakulása pH = 5,1 reakcióelegyekben, az oxigén spontán diffúziója alkalmával



3. d ábra. L-AS tartalom alakulása pH = 4,2 reakcióelegyekben, az oxigén spontán diffúziója alkalmával



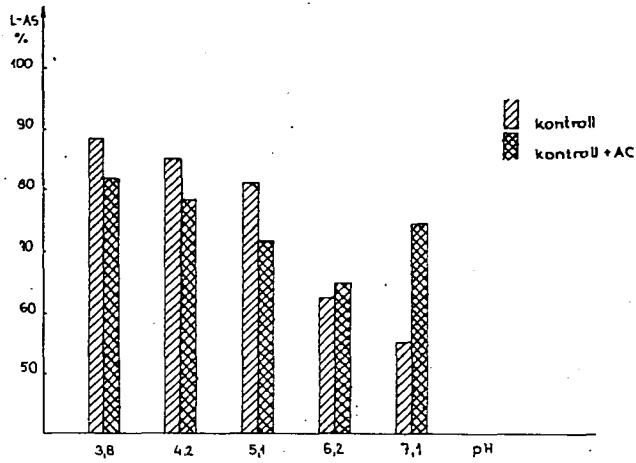
3. e ábra. L-AS tartalom alakulása pH = 3,8 reakcióelegyekben, az oxigén spontán diffúziója alkalmával

Összegezve a méréseket, megállapítható, hogy a pH=3,8 értékű oldatokétól eltekintve, valamennyi pH értéken az L—AS tartalom nagyobb az antocián tartalmú mintákban, így az antioxidáns hatás ezekben karakterisztikus.

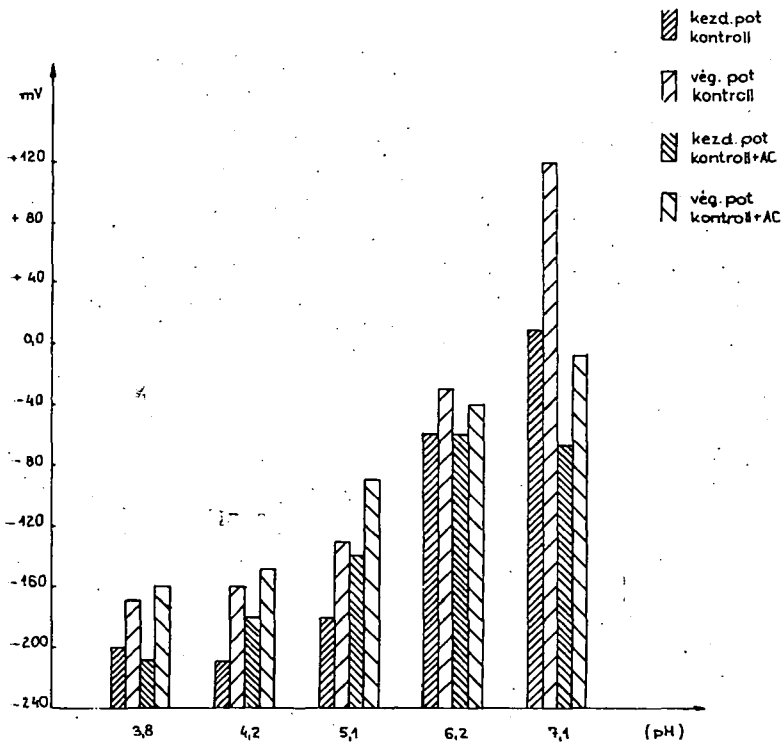
Az elektromágneses keverővel eszközölt oxidáció során nyert adatokat a 4. ábra szemlélteti.

Csak a pH=7,1 és 6,2 oldatokban mutatnak az antociánok antioxidáns hatást. Vizsgálva a két oxidációs eljárás között mutatkozó eltéréseket, megmértük az elektromágneses keverővel eszközölt oxidációs reakcióelegyek potenciálértékeinek alakulását a kezdeti és vég állapotban, melyet az 5. ábra szemléltet.

A számunkra jelentős 7,1 és 6,2 pH értékű reakcióelegyekben a reakció végén az antocián tartalmú minták potenciálja a reakció végén kisebbnek mutatkozott.



4. ábra: L-AS tartalom alakulása különböző pH értékeken az oxigén elektromágneses keverővel történő bekeverése esetén

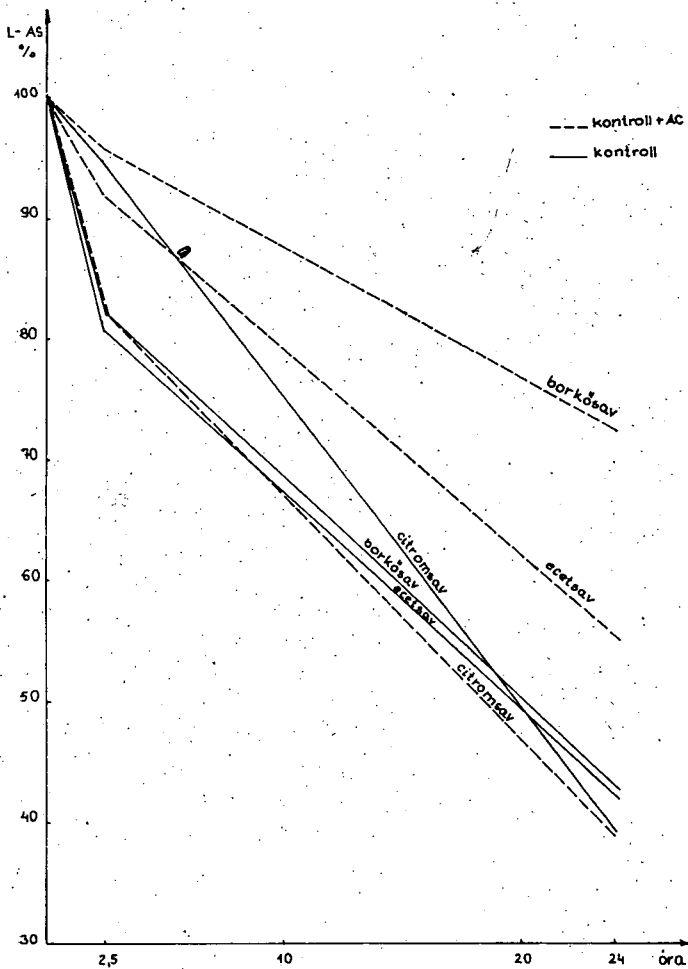


5. ábra: Az elektromágneses keverőn kezelt reakcióelegyek potenciálértékeinek alakulása a reakció kezdeti és végállapotában

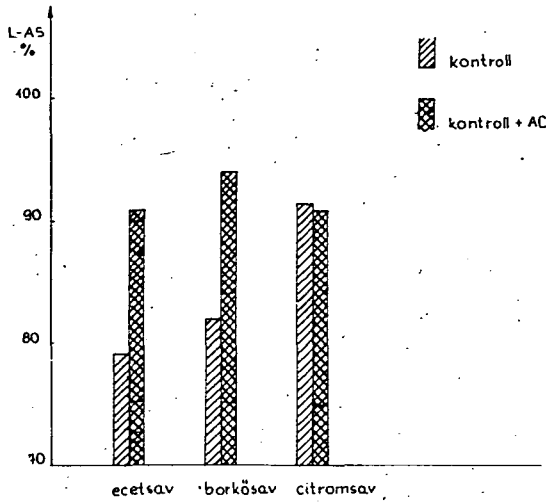
Összegzve tájékozódó vizsgálatainkat, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az ismertetett körülmények között az antociánok a nagyobb pH értékeken fejtenek ki antioxidáns hatást. A reakcióelegyekben lejátszódó oxidációs reakciókat a rendszer potenciálértékei karakterisztikusan befolyásolják, melyek azonban az antociánok jelenlététől is függeni látszanak. Az L—AS/O₂ arány mellett fontos tényező még a reakcióidő is.

2. *Különböző szerves savak befolyásoló hatása az L—AS oxidációjára antociánok jelenlétében*

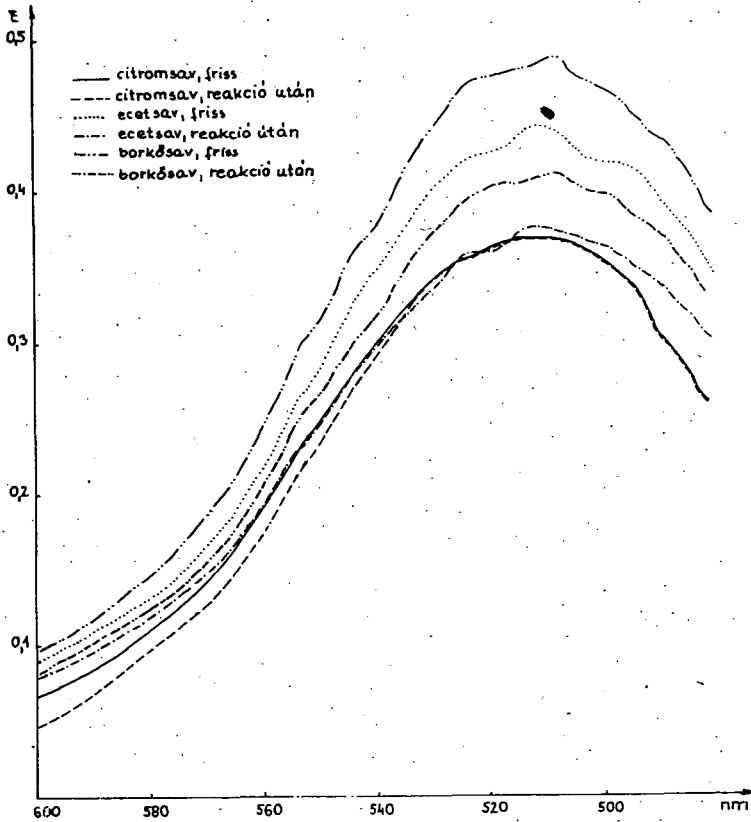
Kísérletünk második részében ecetsav, borkősav és citromsav jelenlétében, pH=6 értékű oldatokban vizsgáltuk az antociánok antioxidáns hatását, a szerves savak speciális hatása mellett. A reakcióelegyek nyugalmi állapotában kapott adatokat a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra. L-AS tartalom alakulása különböző szerves savak jelenlétében spontán oxigén diffúzió esetén



7. ábra. L-AS tartalom alakulása különböző szerves savak jelenlétében elektromágneses keverővel elősegített oxigén behatolása esetén



8. ábra. Antociánok spektrumának alakulása különböző szerves savat tartalmazó reakcióelegyekben a reakció kezdeti és végállapotában

A citromsav általában ismert szinergens hatása itt jól megmutatkozik, bár a reakció vége felé már nem jellemző. Az antociánt tartalmazó borkósavas rendszer kiugróan kedvező L—AS tartalom alakulást mutat, s az oxidációs reakció sebessége is lényegesen kisebb a többinél.

Az elektromágneses keverővel eszközölt oxidáció adatait a 7. ábra mutatja.

A citromsav önmagában véve is kedvező hatást gyakorol. Az ecetsav és borkósav tartalmú oldatokban az antocián vegyületek antioxidáns hatása karakterisztikus, kiemelkedően nagy.

A kapott adatokból arra következtethetünk, hogy nemcsak az L—AS és a szerves savak közötti, hanem az antociánok és különböző szerves savak közötti lehetséges kölcsönhatást is figyelembe kell venni, mely az antioxidáns hatást jelentősen befolyásolhatja. Feltételezésünk alátámasztására felvettük a három különböző szerves savat tartalmazó reakcióelegyekben az antociánok spektrumát 0. és 2,5 óra reakcióidőben, melyet a 8. ábra mutat.

Jól látható, hogy az extinkcióértékek a különböző savat tartalmazó oldatokban eltérőek: az 515 nm. értéknél mutatkozó maximumoknál a borkósavé a legnagyobb mind a friss, mind a lereagált oldatokban. A citromsav oldatoké a legkisebb.

Ezen kísérletsorozatunkat összegezve, azt a megállapítást tehetjük, hogy a különböző szerves savak minősége nemcsak az L—AS oxidatív átalakulásával kapcsolatos esetleges közvetlen szinergens hatás szempontjából fontos, hanem antociánok jelenlétében azok lehetséges molekula modifikálásával is számításba jöhetnek.

IRODALOM

1. dr. Gábor Miklósné—dr. Vámos Károlyné: Újabb adatok egyes flavonoid vegyületek antioxidáns hatásáról (Előadás a MTA-Élelmiszertudományi Bizottsága, a MÉTE és a KÉKI Tudományos Kollokviumán 1972. június 23., MTA Budapest)
2. Dean, F. M.: Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds; London Butterworths, 1963.
3. Čurda, D., Slaviček, E. és Kyzlink, V.: Nahrung 11 71—86 (1967)

NEUERE DATEN ZUR ANTIOXYDANTEN-WIRKUNG EINIGER FLAVONOIDE II.

E. Gábor

Es wurde die Antioxydantenwirkung von aus Pflaumenschalen extrahiertem Antocyanidinverbindungen in Verbindung mit der Oxydation der L-Askorbinsäure untersucht.

Im ersten Teil des Versuchs fanden Reaktionsgemische verschiedenen pH-Wertes Verwendung, deren Oxydation mittels spontaner Diffusion des Luftsauerstoffs bzw. unter Benutzung eines elektromagnetischen Rührers erfolgte.

Aus den erhaltenen Resultaten folgte Verfasserin, dass die nebeneinander ablaufenden Reaktionen unterschiedlich beeinflusst werden vom pH, vom Potentialwert des Systems, vom L-AS/O₂-Quotienten und von der Reaktionszeit.

Im zweiten Teil des Versuchs wurden Oxydationsreaktionen mit verschiedenen organischen Säuren als Begleitsubstanzen angestellt. Laut den Messdaten empfiehlt es sich, nicht nur die Wechselwirkungen der organischen Säuren mit der L-Askorbinsäure, sondern auch jene mit den Antocyanidinverbindungen zu berücksichtigen. In dieser Hinsicht erwies sich die Anwesenheit der Weinsäure als vorteilhaft.

NEW DATA ON THE ANTIOXIDANT EFFECTS OF CERTAIN FLAVONOID COMPOUNDS, II.

E. Gábor

A study was made of the antioxidant effects of anthocyanidin compounds extracted from plum-skins, in connection with the oxidation of L-ascorbic acid.

In the first part of the experiment reaction mixtures of various pH values were used; these were oxidized by means of the spontaneous diffusion of atmospheric oxygen, or by using an electromagnetic stirrer.

From the data obtained, the conclusion was drawn that the parallel reactions taking place are affected to different extents by the pH, the change of potential of the system, the L-ascorbic acid: oxygen ratio and the reaction time.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОМУ ЭФФЕКТУ РЕАКТИВОВ ФЛАВОНОИДА

Др. Миклоше Габор

Исследовались антиокислительные свойства соединений антоцианидина полученные экстракции из оболочек слив, при окислении — аскорбиновой кислоты.

В начале экспериментов работали реактивами с различными pH, окисление которых происходило кислородом воздуха при механическом перемешивании.

Данные показывают, что на ход реакции влияет величина pH, изменение по энциала системы, соотношение L-AS/O₂ и продолжительность реакции.

Вторая половина экспериментов проведена в среде органических кислот. Данные показывают целесообразность наблюдения за взаимодействием органических кислот не только с L-аскорбиновой кислотой но и с соединением антоцианидина. При этом целесообразно использовали виннокаменную кислоту.