

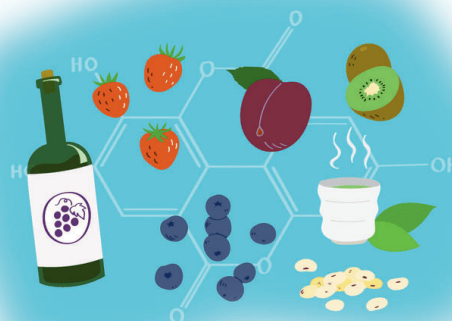


Abrankó László

■ SZIE ÉTK Alkalmazott Kémia Tanszék

Élelmi polifenolok

Egy sokszínű molekulacsoport



A polifenolok emberi szervezetre gyakorolt jótékony hatása régóta foglalkoztatja a kutatókat. Közéjük tartozott Szent-Györgyi Albert is, aki C-vitaminhoz kapcsolódó kísérletei során megállapította, hogy citrus flavonoidoknak jelentős szerepe van az érfal egészséges állapotának megőrzésében [1]. (A citrusokból kivont „citrin” nevű készítmény hatóanyagát P-vitaminnak nevezték. Azóta már megtudhattuk, hogy a citrusfélék jellemző flavonoidjai az ún. flavanonok, melyek közül legnagyobb mennyiségben a heszperetin-7-O-rutinozid (heszperidin) és a naringenin-7-O-rutinozid (naringin) fordul elő. Ma már azt is tudjuk, hogy a polifenolok nem esszenciális tápanyagok, azaz nem alakulnak ki hiánybetegségek, ha táplálkozásunkból mellőzzük őket, ezért a vitamin ki-fejezést ma már nem alkalmazzuk velük kapcsolatban. Ugyanakkor, Szent-Györgyi nagyon is fontos meglátásának nyomán, az általa leírt, érfalfunkciókra gyakorolt jótékony hatásukon túl, az elmúlt évtizedekben az élelmi polifenolok számos egyéb, az emberi egészségre gyakorolt kedvező hatását vizsgálták. Epidemiológiai és klinikai vizsgálatok tucatjai igazolták a polifenolokban gazdag táplálkozás jótékony hatását egyes krónikus betegség megelőzésében. Többek között a szív- és érrendszeri megbetegedések, egyes ráktípusok, vagy a II-es típusú diabetes megelőzése kapcsán látszanak valóban biztató eredmények. Ennek igazi jelentősége abban rejlik, hogy a polifenolok megelőző hatásukat naponta fogyasztott táplálékaink részeként tudják kifejteni, és ha így bármely kis mértékben is hozzájárulnak ahhoz, hogy egyre hosszabbodó kilátásokkal jellemezhető életünk során minél tovább egészségesebbek maradjunk, akkor ennek társadalmi és gazdasági előnye egyaránt egyértelmű.

De pontosan mely molekulákról is van szó? Ezt kívánja áttekinteni ez a tanulmány.

A polifenolok növényi eredetű másodlagos anyagcseretermékek, és rendkívül szer-

teágzó molekulacsaládot alkotnak. Kémiai értelemben talán az egyetlen közös sajátosságuk, hogy található bennük egy benzolgyűrű, melyhez egy (vagy több) hidroxilcsoport kapcsolódik. Az irodalom több mint 8000 különböző ismert polifenolról számol be. Az egy aromás gyűrűt tartalmazó kis-molekuláktól az összetett cersavakig és egyéb polifenol-származékokig a skála szinte végtelen [2]. A növény szempontjából vizsgálva, a polifenolok legismertebb funkciói a növényi sérülések, növényi vírusok vagy mikrobák okozta fertőzések elleni védelemhez, a beporzó állatok virághoz csábításához, illetve a növény UV-expozíciója elleni védekezéshez kapcsolódik.

A humán szervezetbe a polifenolok növényi eredetű élelmiszerekkel jutnak be. Egy 2016-ban megjelent, több mint 36 000 ember részvételével zajló, polifenol-fogyasztást vizsgáló tanulmány megállapította, hogy az európai lakosság körében a polifenolok legfőbb forrásai a kávé, a gyümölcsök, a tea és a bor [3]. A különböző régiókban, kultúrákban és demográfiai csoportokban meglévő fogyasztási mintázatok különbsége (például a kávé- és teafogyasztás) persze befolyásolja ezen fő források sorrendiségét, de nagy átlagban több mint 400 féle polifenolt fogyasztunk, melyek közül mintegy 90-et napi 1 mg-nál nagyobb mennyiségben. Az átlag európai fogyasztó esetén a szervezetbe bevitt polifenolok mintegy felét ún. nem flavonoid típusú polifenolok teszik ki. Ennek a csoportnak a legfontosabb szereplői – az összes polifenol-bevitel 27–53%-át kitevő – klorogénsavak. Ezek jelentős része elsősorban a kávéfogyasztásból származik. A polifenol-fogyasztás másik legjelentősebb csoportját jelentik a gyümölcsökkel, zöldségekkel, olajos magvakkal, borral, csokoládéval, fűszerekkel bevitt flavonoidok (flavonolok, flavanonok, flavan-3-olok, proantocianidinek).

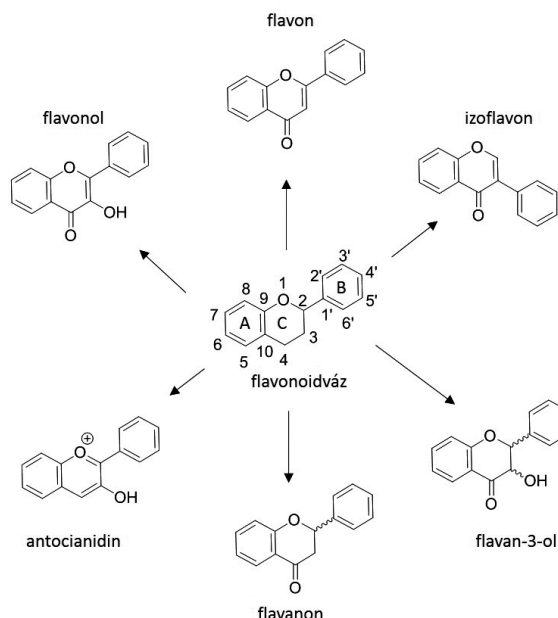
Az iménti rövid felsorolásból is látszik, hogy a polifenolok szerteágzó családja különböző alosztályokba sorolható. A fő

csoportok ismertetése előtt érdemes előrevetíteni, hogy a polifenolok elnevezése, csoportosítása sokszor illogikus, mert a megismerésük, felfedezésük sorrendisége, a hozzájuk társított funkciók mind formáltak a polifenolok ma használatos nevezéktanát. A leginkább elterjedt nomenklátúra szerint a polifenolokat két nagy csoportra szokás osztani: a) flavonoidokra és b) nem-flavonoidokra. A növényi alapú feldolgozott élelmiszerekben – mint amilyen például a fermentált fekete tea, a bor, a kávé, vagy a kakaó – előfordulhatnak az endogén polifenolokból a feldolgozás során képződő további polifenol-alkotók is. Fontos továbbá megemlíteni, hogy a táplálékkal elfogyasztott polifenolok emésztése, metabolizmusa során további polifenolok keletkeznek, melyek fokozzák a molekulacsalád összetettségét [4, 5].

Flavonoidok

A flavonoidok olyan, 15 szénatomot tartalmazó vázból álló polifenolok, melyekben két, 6 szénatomos aromás gyűrűt egy 3 szénatomos, O-heterociklusos szerkezeti rész kapcsol össze. Ennek a C6–C3–C6 vázzal jellemezhető fő polifenolcsoportnak a legfontosabb alosztályai a flavonok, a flavonolok, a flavan-3-olok, az izoflavonok, a flavanonok és az antocianidinek (1. ábra). További kisebb csoportnak tekinthetők a kalkonok, a dihidrokalkonok (itt a középső három szénatomos szerkezeti rész nem alkot zárt gyűrűt), a dihidroflavonolok, a flavan-3,4-dioldok, illetve még tágabb értelemben a kumarinek (C6-C3 szerkezet) és az auronok is.

A flavonoidok osztályát az alap flavonoidvázat módosító számos szubsztituens teszi igazán összetetté. Az alapvázon – változatos helyen (3, 5, 7, 3', 4', 5' pozícióban) és számban – található hidroxilcsoportok jelentette szubsztitúción túl, ezen csoportok további konjugációja rendkívül sokszínű molekulacsaládot eredményez. A



1. ábra. A flavonoid-alapváz és a legfontosabb flavonoid-alosztályok alapvázai

hidroxilcsoportok gyakran metileződnek, illetve esetenként az alapvázhoz – elsősorban az 5 és 8 pozícióban – izopentil- (prenil-) csoportok is kapcsolódhatnak. A legjellemzőbb szubsztituensek ugyanakkor az alapvázhoz kapcsolódó különböző összetettségi szacharidmolekulák. Az alapvázhoz kapcsolódó cukormolekulák alkotott molekularészt nevezzük glikánrésznek. A glikánrész kapcsolódhat az alapváz OH-csoportjain keresztül éterkötéssel, ez esetben *O*-glikozidokról beszélünk. Amennyiben a glikánrész az alapvázhoz közvetlen C–C kötéssel kapcsolódik, akkor C-glikozidokról beszélünk. Ez esetben a jellemző kapcsolódási pont az alapváz 6-os és 8-as

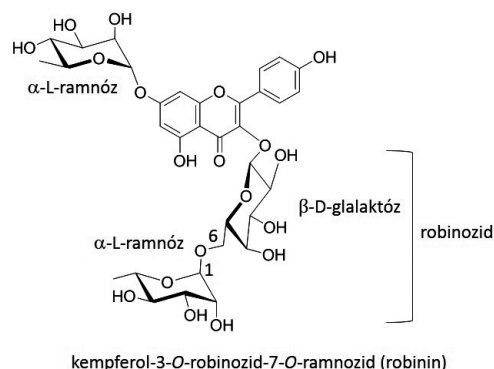
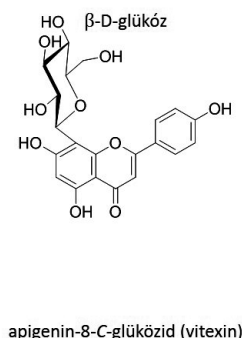
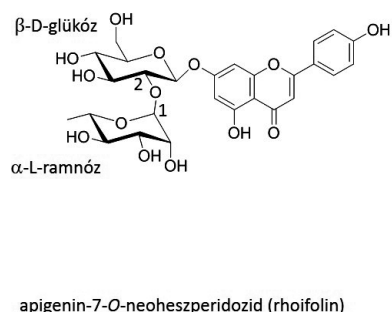
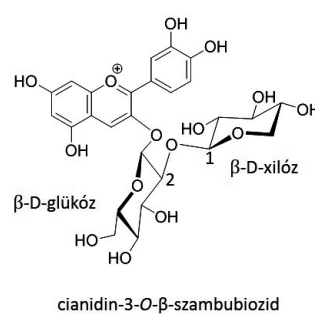
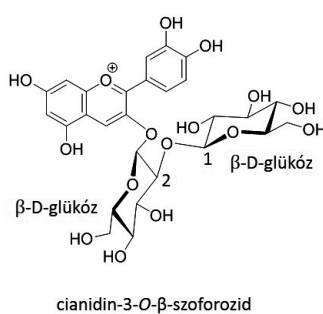
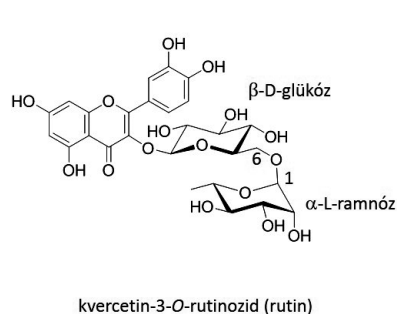
szénatomja [6]. Elmondható, hogy a flavonoidok döntő többsége a növényekben jellemzően inkább glikozid, mint glikozid-rész nélküli, ún. aglikon formában van jelen. A kapcsolódó glikánrészt legtöbbször mono-, di-, tri-, esetleg tetraszacharidok alkotják, legjellemzőbb alkotóelemeik a glükóz, a ramnóz, a galaktóz, a xilóz és az arabinóz. A glikánrészt felépítő cukoregységek kapcsolódási sorrendje, a cukoregységek kapcsolódási pontjai (pl. 1→6, illetve 1→2) a polifenolok változatosságát tovább fokozzák. Tipikus diszacharid a ramnóz- és glükózegységéből felépülő rutinóz (α -L-ramnóz 1→6 β -D-glükóz), illetve a neoheszperidóz. Ez utóbbi szintén egy ram-

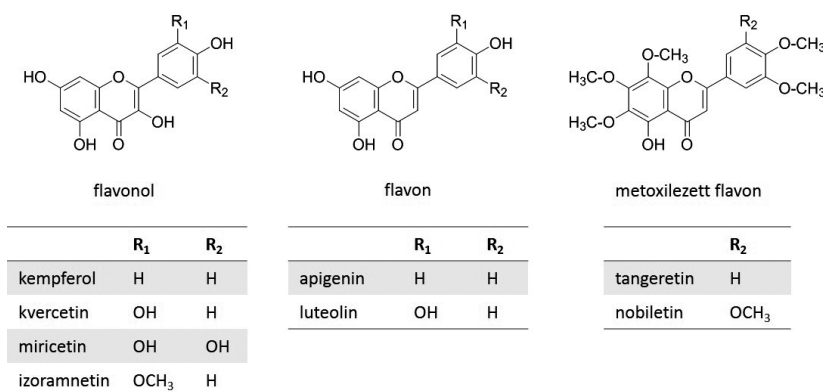
nóz- és egy glükózegységéből épül fel, de α -L-ramnóz 1→2 β -D-glükóz formában. A diszacharidok közül érdemes továbbá megemlíteni még a szoforózt (β -D-glükóz 1→2-D-glükóz), amelyben egy β -D-glükóz 1-es OH-csoportjával kapcsolódik egy α - vagy β -D-glükóz 2-es OH-csoportjához. Amennyiben a 2-es OH-csoporttal kapcsolódó D-glükóz α -epimer, akkor α -szoforózzal beszélünk, illetve, ha a 2-es OH-csoporttal kapcsolódó D-glükóz β -epimer, akkor a diszacharidot β -szoforóznak nevezzük. Az ismertebb diszacharidok közül megemlítem még a szambubiózt (β -xilóz 1→2 β -glükóz), illetve a robinózt (α -L-ramnóz 1→6 β -D-galaktóz). E jellegzetes glikánrészek szerkezetét néhány flavonoid-glikozid példáján szemlélteti a 2. ábra.

Nem ritka, hogy egy polifenol magmolekulához akár több ponton is kapcsolódhat glikánrész. Így *O,O*-diglikozidok, vagy *C,C*-diglikozidok, illetve akár *O,C*-diglikozidok alakulnak ki. A hidroxilcsoportok és a cukrok kapcsolódása a flavonoidok vízben való oldhatóságát javítja, a metil- és izopentil- (prenil-) szubsztituensek pedig csökkentik azt. A flavonoidokhoz kapcsolódó szacharidok OH-csoportjaihoz eltérő helyeken és mintázattal további alifás, illetve fenolsavak kapcsolódhatnak. Leggyakoribb alifás savak az ecetsav és a malonsav, a fenolsavak közül pedig a *p*-kumársav, a kávéssav, a ferulasav, illetve a szinapinsav [7, 8].

A flavonoidok között a *flavonol* típusú

2. ábra. Néhány jellegzetes flavonoid-glikokonjugátum





3. ábra. Flavanol és flavon aglikonok általános szerkezeti képlete és néhány jellegzetes képviselőjük

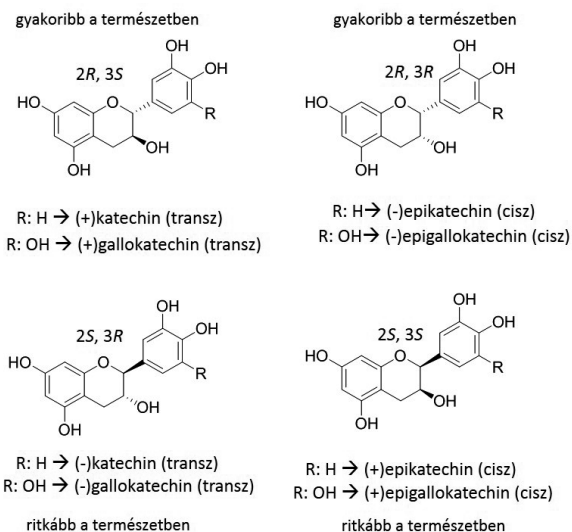
aglikonok a növényvilágban a legszélesebb körben előforduló flavonoid-alosztályhoz tartoznak, az algákon kívül minden növényben megtalálhatók. A legismertebb flavonolok a kvercetin, a kempferol, a miricetin és az izoramnetin (3. ábra). A zöldségekben, gyümölcsökben a flavonolok általában 3-*O*-glikozid vagy 7-*O*-glikozid, illetve 3,7-*O*-diglikozid formában vannak jelen. Ez utóbbi jellemző képviselője a babfélékben jellegzetes robinin, más néven kempferol-3-*O*-robinozid-7-*O*-ramnozid.

Zöldségekben, gyümölcsökben az egyik leggyakrabban előforduló flavonoid-glikonkonjugátum a kvercetin-3-*O*-rutinozid, más néven: rutin. A különböző flavonol 3- és 7-*O*-glikozidokon kívül jellemző képviselő még a hagymában (*Allium cepa*) előforduló kvercetin-4'-*O*-glikozid, illetve a kvercetin-3,4'-*O*-diglikozid.

A flavon típusú aglikonok szerkezetileg annyiban különböznek a flavonoloktól, hogy a C gyűrű 3-as szénatomja nem tartalmaz OH-csoportot. Legismertebb képviselőik az apigenin és a luteolin, melyek fűszernövényekben, zellerben, illetve petrezselyemben jellemző flavonoidok. Az *O*-glikozilált konjugátumok jellemzően 7-*O*-glikozidok (pl. rhoifolin: apigenin-7-*O*-neohesperidozid, vagy izorhoifolin: apigenin-7-*O*-rutinozid), de ismertek mind az apigenin, mind a luteolin esetén C-glikozidok. Apigenin esetén ilyen például a vitexin (apigenin-8-C-glükózid), vagy az izovitexin (apigenin-6-C-glükózid). Luteolin esetében pedig például az orientin (luteolin-8-C-glükózid), illetve az izorientin (luteolin-6-C-glükózid). A flavon C-glikozidok jellemzően citrusfélékben, illetve Rooibos teában előforduló flavonoidok. Citrusfélékben jel-

lemző még a többszörösen metoxilezett apigeninszármazék, a tangeretin, illetve a luteolin többszörösen metoxilezett változata, a nobiletin. A flavonol- és flavon-alosztály jellegzetes aglikonjait foglalja össze a 3. ábra.

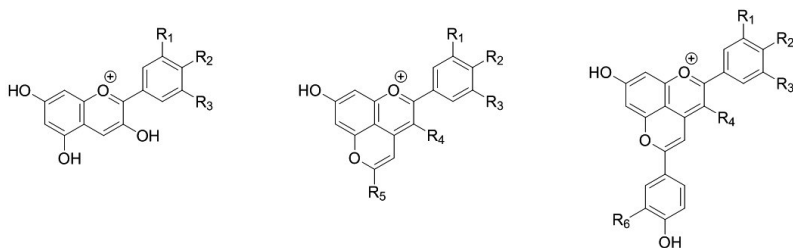
A flavan-3-ol (flavanol) alosztály a flavonoidok legösszetettebb csoportja annak ellenére, hogy ez az egyetlen flavonoid-alosztály, mely a növényekben jellemzően aglikon formában van jelen. Legjellegzetesebb képviselőik a katechin és az epikatechin, valamint a gallokatechin és epigallokatechin. Mivel e komponensek C gyűrűt alkotó szerkezeti részének minden kötése telített, a C gyűrű 2-es és 3-as szénatomja is kiralitásközpont. Így minden flavan-3-ol monomernek négyféle izomerje létezik. Katechin (és gallokatechin) esetén a 2-es szénatomhoz kapcsolódó B gyűrű és a 3-as pozícióban lévő OH-csoport egymáshoz képest *cisz* állású. A *transz* állású katechin C2 epimer az epikatechin, illetve a gallokatechin C2 (*transz*) epimere az epigallokatechin. Mind a *cisz*, mind a *transz* állású diasztereomernek van egy-egy további (+) és egy (-) optikai izomerje. Az S konfigurációjú 3-OH-csoporttal rendelkező 3S enantiomerek a (+), míg az 3R konfigurációjú enantiomerek a (-) jelzésűek [9]. A természetben a (+)-katechin (2R, 3S) és a (-)-epikatechin (2R, 3R) izomerek a gyakoribbak [10]. A legismertebb flavan-3-ol izomerek szerkezeti képleteit a 4. ábra mutatja be. A flavan-3-olok 3-OH-csoportjához észterkötéssel galluszsav is kapcsolódhat, kialakítva így a tealevélben legnagyobb mennyiségben előforduló flavan-3-ol gallátokat. Azon túl, hogy a fent említett flavan-3-ol-molekulák önmagukban



4. ábra. A (±)-katechin, (±)-epikatechin, (±)-gallokatechin és (±)-epigallokatechin abszolút konfigurációkat is szemléltető szerkezeti képletei

(monomerként) is jelen vannak a növényekben, fontos és összetett polifenolok a flavan-3-ol-egységek egymáshoz kapcsolódásából kialakuló proantocianidinek. A B típusú proantocianidinek a természetben gyakrabban előforduló két flavan-3-ol-izomer, amelyek a (+)-katechin és/vagy (-)-epikatechin kapcsolódásával jönnek létre úgy, hogy az egyik (felső) monomer 4-es szénatomja és a másik (alsó) monomer 6-os, vagy 8-as szénatomja között alakul ki C-C kötés [11]. Az A típusú proantocianidinek monomerjei között további éterkötés található. A proantocianidineket, melyek akár 50 monomerből álló oligomert is alkothatnak, szokás kondenzált tanninoknak is nevezni. Ezek a nagymértékben hidroxilált oligomer-struktúrák oldhatatlan komplexeket képesek kialakítani például a nyálban található fehérjékkel. Ez okozza a húzósság, fanyarság érzékszervi élményét például tea, kávé, fanyar bogyós gyümölcsök, vagy borok esetén [12]. A kizárólag katechin- és epikatechin-monomerekből felépülő proantocianidineket nevezzük procianidineknek. A legtöbb élelmiszerben található proantocianidinek azonban jellemzően eltérő számban és mintázattal hidroxilezett monomerekből felépülő heterooligomerek [13].

Az antocianidinek alosztálya a növényvilágban széles körben jelen van, különösen egyértelmű jelenlétük gyümölcsökben, virágokban, ahol a piros, kék és lila színű pigmentekként találkozhatunk velük. Emellett szintén megtalálhatók a levelekben, szárban, magokban és a gyökérszövetben is. A növényekben jelentős szerepük van a növény erős fény elleni védelmében, leárnyékolják a levelek mezofillum-sejtjeit, il-



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Pelargonidin	H	OH	H	-	-	-
Cianidin	OH	OH	H	-	-	-
Delfinidin	OH	OH	OH	-	-	-
Peonidin	OCH ₃	OH	H	-	-	-
Petunidin	OCH ₃	OH	OH	-	-	-
Malvidin	OCH ₃	OH	OCH ₃	-	-	-
Vitisin B típusú piranoantocianinek	*	*	*	Glikán	H	-
Vitisin A típusú (5-karboxi) piranoantocianinek	*	*	*	Glikán	COOH	-
5-metil-piranoantocianinek	*	*	*	Glikán	CH ₃	-
Hidroxifenil piranoantocianinek (Pinotin típusú)	*	*	*	Glikán	-	OH/OCH ₃

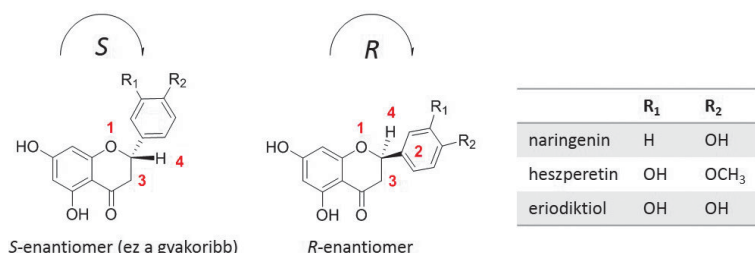
*bármely antocianidin R₁, R₂, R₃ szubsztitúciós mintázata előfordulhat.

5. ábra. Jellegzetes antocianidinek és piranoantocianinek általános szerkezeti képletei és szubsztitúciós mintázatai

letve szintén fontos szerepük van a beporzó rovarok virághoz csábításában [10]. A legismertebb antocianidinek a pelargonidin, a cianidin, a delfinidin, a peonidin, a petunidin és a malvidin. A növényi szövetekben glikozilált formában vannak jelen. Ezeket az antocianidin-glikokonjugátumokat nevezzük antocianineknek, vagy más szóval antociánoknak. A szabad antocianinek rendkívül instabilak, és ezért könnyen degradálódnak. A stabilitásukra hatással van elsősorban a pH, illetve a hőmérséklet, a fény, az oxigén, valamint enzimek és fémionok jelenléte. Erősen savas közegben (pH < 2) permanens kationos flaviliumion formában vannak jelen. A glikánrész leggyakrabban a 3-OH-csoporton keresztül kapcsolódik az aglikonhoz, de szintén gyakoriak a 3,5 és a 3,7 diglikozidok. A leggyakoribb antocianin a cianidin-3-O-glükózid [14]. A leggyakoribb kapcsolódó szacharid a glükóz, noha ismertek ramnóz-, galaktóz-, xilóz- és arabinózegységeket tartalmazó an-

tocianinek is. A kapcsolódó diglikozidok közül ismert a rutinóz, a szambubióz, a szoforóz, illetve a triglikozidok közül a glükózil-rutinozid, a xilózil-rutinozid [15]. Az antocianinek változékonyságát növeli, hogy a kapcsolódó cukorrész OH-csoportjait különböző savak észtereshetjük. Ismertek alifás savakból képződő acetyl-, malonil-, oxál- és szukcinil-észterek, illetve gyakoriak a fenolsavakkal képzett észterek is. Ez utóbbiak esetén a *p*-kumársav, a kávéssav, a ferulasav és a szinapinsav a jellemző résztvevők [8]. (8) Az antocianinek egy speciális csoportja a piranoantocianinek; ezek olyan antocianinzármazékok, melyek antocianidinek és kisebb szerves molekulák, mint 4-vinilfenol, piroszőlősav, illetve flavonolok kapcsolódásából jönnek létre. Ezeket elsősorban borokban figyelték meg, és feltehetően az érlelés során keletkeznek [16]. A piranoantocianinek az eredeti antocianidinmolekula C4 szénatomja és a C5-OH-csoport közötti ciklizációjával képződnek,

6. ábra. Naringenin és heszperetin S és R enantiomerjei



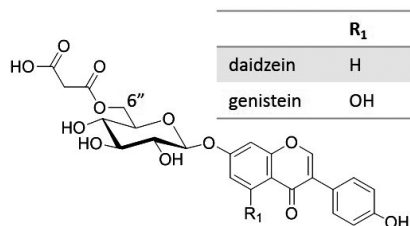
így egy újabb gyűrűvel (D gyűrű) gazdagítva az eredeti szerkezetet. Vélhetően a kialakuló D gyűrűnek szerepe lehet a piranoantocianinek nagyobb stabilitásában [14]. Néhány ismert antocianidin és piranoantocianidin szerkezeti képletét szemlélteti az 5. ábra.

A flavanon-alosztályhoz tartozó aglikonok jellegzetessége, hogy hiányzik a C gyűrű 2,3 szénatomja közötti kettős kötés, így a C2 szénatom kiralitáscentrum. Ebből adódó további jellegzetesség, hogy a flavanonok nem planáris szerkezetűek. A legismertebb aglikonok a naringenin és a heszperetin, melyeknek a természetben főleg a C2 szénatom S konfigurációban lévő enantiomerjei fordulnak elő [17]. A flavanon-alosztály jellegzetes aglikonjainak enantiomerjeit a 6. ábra szemlélteti. A flavanonok a citrusfélék jellemző flavonoidjai. Legnagyobb mennyiségben a heszperetin-7-O-rutinozid (heszperidin) és a naringenin-7-O-rutinozid (naringin) fordul elő, elsősorban a citrusfélék héjában. A flavanon-rutinozidok ízetlenek. Ezzel ellentétben, a flavanon-neoheszperidozid konjugátumok, például a keserű narancsban (*Citrus aurantium*) található heszperetin-7-O-neoheszperidozid (neoheszperidin), vagy a grépfrút héjában található naringenin-7-O-neoheszperidozid (naringin) jellegzetesen keserű ízűek [18].

Az izoflavon-alosztályba tartozó aglikonokat a flavonoktól az különbözteti meg, hogy a B gyűrű nem a C gyűrű 3-as szénatomjánál, hanem annak 2-es szénatomjánál kapcsolódik. Az izoflavonokat korábban szinte kizárólag a hüvelyesek rendjébe (*Fabales*) és a Pillangósvirágúak családjába (*Fabaceae*) tartozó növényekben írták le, melyek legismertebb képviselője a szójabab (*Glycine max*). Ma már tudjuk, hogy ezektől nagymértékben eltérő növényekben, például egyes meggyfajtákban is jelentősebb mennyiségben lehetnek jelen [19]. Jellegzetes képviselőik a genisztein, a daidzein, illetve ezek különböző glikozilált formái. Szójában a legjellemzőbb glikokonjugátum genisztein és daidzein 7-O-(6"-O-malonil)glükózid (7. ábra). A fermentált készítményekben a végbemenő hidrolízis eredményeképpen aglikonok is jelen lehetnek.

Nem-flavonoidok

A táplálkozási szempontból legfontosabb nem-flavonoid-alapvázzal rendelkező polifenolokat szerkezetük alapján további csoportokra szokás bontani. Az egyik nagy csoport a C6–C1 szerkezettel jellemezhető hid-



Daidzein/genistein-7-O-(6''-O-malonil)glükózid

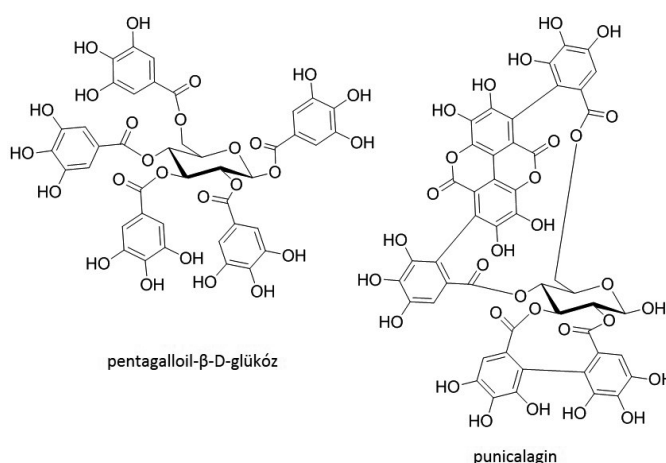
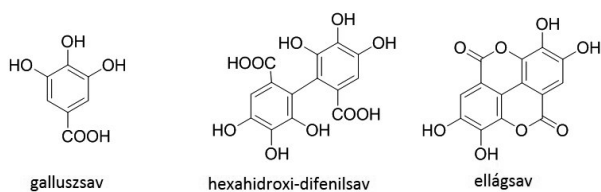
7. ábra. A szójában legnagyobb mennyiségben előforduló izoflavonok

roxibenzoesav-származékok és ezek konjugátumai. A másik jelentős csoportot a C6–C3 felépítéssel jellemezhető fenilpropanoid szerkezetű fenolsavakat, más néven hidroxifahéjsav-származékokat és konjugátumaikat tartalmazó csoport alkotja. Szerkezetük alapján szintén a nem-flavonoid típusú polifenolokhoz sorolandó a C6–C3–C6 struktúrával jellemezhető stilbén, melyek legismertebb képviselője a *transz*-rezveratrol. A nem-flavonoid típusú polifenolok kapcsán szintén meg kell említeni még a C6–C2 szerkezettel jellemezhető fenol-alkohol típusú hidroxitirozolt (3,4-dihidroxifeniletanol), mely az olívalel és -olaj egyik jellemző polifenol-összetevője. A növényben a hidroxitirozol észterestített formájában is jelen van, mely észterek legfontosabb képviselője a hidroxitirozol és az elenolsav-glükózid alkotta észter, az oleuropein [20]. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezt az olíva jellegzetes kesernyész ízeért felelős ún. szekoiridoid típusú molekulát nem minden irodalom sorolja a polifenolok közé.

A benzoésav-származékokat és a hidroxifahéjsav-származékokat összefoglalóan fenolsavaknak tekinthetjük. A fenolsavak csoportjához sorolható továbbá számos olyan molekula is, melyek a növényvilágban, így az elfogyasztott élelmiszerben eredendően nincsenek jelen, vagy jelenlétük elenyésző. A polifenolok mikrobiális emésztése nyomán azonban további olyan vegyületek keletkezhetnek, mint például a fenilvaleriansav, vagy a fenilecetsav és ezek különböző pontokon hidroxilezett, metoxilezett származékai [2, 21]. A mikrobiális metabolitok keletkezésének részletei még tisztázásra várnak, azonban annyi tudható, hogy egyes képviselőik például redukcióval (pl. dihidroferulasav) vagy lánchrövidüléssel (hidroxifenil-ecetsav) jönnek létre.

Hidroxibenzoesav-származékok

A leggyakrabban hidroxibenzoesav típusú fenolsav a galluszsav, mely a borban, a szőlőben, a teában található a legnagyobb mennyiségben. A galluszsav-egységekből fel-

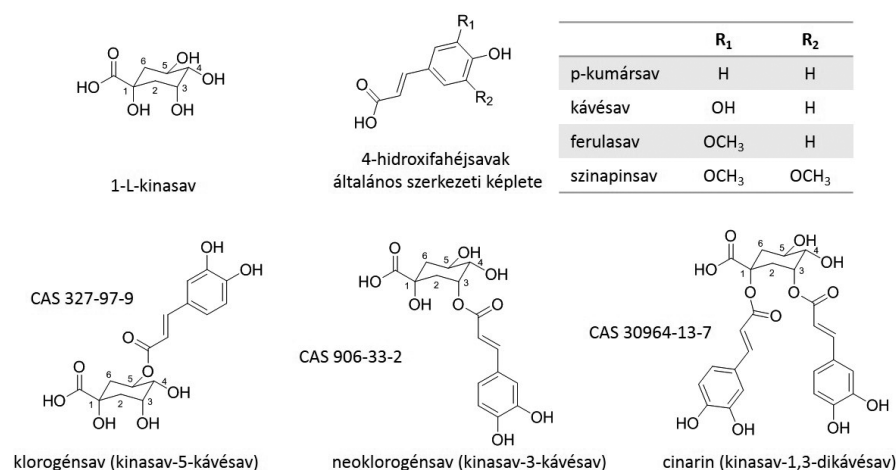


8. ábra. A hidrolizálható csersavak (tanninok) építőegységei: a galluszsav, a hexahidroxi-difenilsav és az ellágsav (fent). Egy jellegzetes gallotannin, a pentagalloyl-glükóz és egy jellegzetes ellagitannin, a punicalagin szerkezeti képlete (lent)

épülő komplex struktúrákat nevezzük hidrolizálható csersavaknak vagy hidrolizálható tanninoknak. A csersavak felépítésében galluszsav-építőegységeken kívül monoszacharidok (általában glükóz) is részt vesznek. A galluszsav-egységek változatos módon, észterkötéssel kapcsolódnak a cukoregységhez. A hidrolizálható csersavak (tanninok) két alcsoportját szokás megkülönböztetni, a galluszsav-egységek típusa alapján. Egyszerű vagy gallotanninoknak nevezzük azokat a csersavakat, amelyekben a galluszsav-egységek egymáshoz észterkötéssel kapcsolódnak. Ilyen például a pentagalloyl-glükóz, melyet egzotikus gyümölcsökben, például mangóban [22], illetve egzotikus gyógynövényekben mu-

tattak ki [23]. Táplálkozási szempontból jelentősebbek az ellagitanninok, vagyis azok a csersavak, amelyekben az alap galluszsav-építőegységet egymáshoz biaril C–C kötéssel kapcsolódó digalluszsav- (hexahidroxi-difenilsav) vagy a digalluszsav-bilakton- (ellágsav) egységek jelentik (8. ábra). Mint ahogy a hidrolizálható tanninok neve is mutatja, ezek híg savakkal történő reakciójuk során hidrolizálnak – és a kondenzált tanninokkal (proantocianidinekkel) ellentétben – eközben monomer galluszsav-, illetve a digalluszsav-egységek, valamint ellagitanninok esetén, a digalluszsav-egység spontán laktonizációjából létrejövő vagy eredendően szerkezetalkotóként jelen lévő ellágsav-alkotórészek szá-

9. ábra. A klorogénsavakban leggyakrabban előforduló 1-L-kinasav, illetve hidroxifahéjsav-származékok, valamint a klorogénsavak három jellegzetes képviselője





badulnak fel. Az ellágsav önmagában is előfordul, illetve ismertek metilezett, glikozilált és metoxilazott formái is [24]. Az ellágsav és ellagitanninok jellemző polifenoljai a málnának (*Rubus idaeus*), a szamócának (*Fragaria × ananassa*), de megtalálhatók egyéb gyümölcsökben is, például granátalmában (*Punica granatum*), dióban (*Juglans regia*), mogyoróban (*Corylus avellana*) valamint a tölgyfa hordóban érlelt borokban [2]. Mind a kondenzált, mind a hidrolizálható tanninok képesek fehérjékhez kötődni és azokat kicsapni. Ezt a tulajdonságukat hasznosították a bőrgyártásban a cserzés során, illetve ez a tulajdonság játszik szerepet a fanyarság érzékszervi élményének kialakításában. A gyümölcsökben, illetve a magvakban található tanninkoncentráció, így a hozzájuk társított fanyarság is csökken az érés előrehaladtával. A tanninok tehát vélhetően védelmi funkcióval is bírnak a növény számára, ugyanis védik a még éretlen magot az idő előtti elfogyasztástól [10].

Hidroxi-fahéjsav-származékok

A C6–C3 felépítéssel jellemezhető fenilpropánoid-szerkezetű fenolsavakat – a csoporthoz tartozó fahéjsav (fenilpropionsav) nyomán – hidroxifahéjsav-származékoknak is nevezik. Élelmi növényekben leggyakoribb képviselőik, a fahéjsav aromás gyűrűjének *para*, *orto* és/vagy *meta* helyzetű hidroxil- és/vagy metoxi-szubsztituensekkel rendelkező képviselői, a *p*-kumársav, a kávéssav, a ferulasav, illetve a szinapinsav. Ezek a hidroxifahéjsavak sokszor kinasavval alkotott különböző észter-konjugátumként fordulnak elő. A legjellemzőbb, legismertebb kinasav-kávéssav észter a kinasav-5-kávéssav, melynek triviális neve: klorogénsav. Ugyanakkor, a „klorogénsavak” gyűjtőnév általános értelemben a kinasav-hidroxifahéjsav észterek tágabb körét is jelenti. További jellemző képviselő még a neoklorogénsav (kinasav-3-kávéssav), a cinarin (kinasav-1,3-dikávéssav), illetve acil-szubsztitúensként egy-egy több ferulasavat és/vagy *p*-kumársavat, esetleg szinapinsavat tartalmazó kinasav-észterek (9. ábra). Meg kell jegyezni, hogy a klorogénsavak nevezéktana nem egységes, ezért félrevezető is lehet. Ennek egyik természetes oka, hogy e molekulacsálának – a klorogénsavaknak – rendkívül nagy számú

(több mint 300) szerkezetében és elfordulásában is hasonló képviselője van. Másik oka, hogy a klorogénsavak „magját” alkotó ciklitok szénatomjainak számozására vonatkozó szokások nem egységesek, ezért a szubsztituensek kapcsolódási pontjainak meghatározása sem egységes az irodalomban [25]. Bár az e tárgyban irányadó IUPAC-definíció érvényben lévő változata 1976-os (!) kiadású [26], a természetes módon népszerű és nagy múltú triviális elnevezésekhez, az 1976-os előtti, attól eltérő szisztematikai névenklaturát társították. Ennek következményeként az elnevezések sokszor manapság is megtévesztő és hibás módon jelennek meg akár rangos közleményekben is [27–29]. Tovább fokozza a nevezéktani inkoherenciát, hogy a nagyszámú klorogénsav-sztereoizomer abszolút konfigurációjának megadására korábban nem rendelkezünk egyértelmű szabályokkal. E helyzetet szándékozik tisztázni egy nemrégiben közzétett javaslatunk [30]. A klorogénsavak élelmi növényeink közül legnagyobb mennyiségben, a zöld robuszta kávéban (*Coffea robusta*) fordulnak elő. E növényben, illetve a belőle készült kávéitalban előforduló klorogénsavakat többen tanulmányozták, részletes ismereteket halmozva fel a területről [31–37]. Ugyanakkor ma már tudjuk, hogy egyéb növények, például a cseresznye, a meggy, szintén érdemi mennyiségű klorogénsavat tartalmaznak [38, 39].

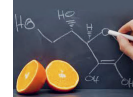
Következtetés és kitekintés

A polifenolokhoz társított jótékony élettani hatások megismerését célzó kutatásokban fontos szerepe van annak, hogy részletes ismeretekkel rendelkezünk az élelmiszereinkben található polifenolokról mind minőségi, mind mennyiségi tekintetben. Hiszen mint láttuk, az élelmiszereinkkel rendszeresen fogyasztott polifenolok rendkívül nagy diverzitást mutatnak. Ezeket információkat a gyakorlatban felhasználják például epidemiológiai vizsgálatokban. Ilyenkor az elfogyasztott polifenolok, valamint a vizsgálat tárgyát képező kimenei mutatók (pl. betegség vagy annak kockázati tényezőjének megjelenése, fejlődése) közötti összefüggéseket vizsgálják. Bevett módszertani gyakorlat, hogy a vizsgált populáció által elfogyasztott polifeno-

lokat, azok típusait és mennyiségét, az elfogyasztott élelmiszerek beltartalmi adatait tartalmazó adatbázisok alapján kalkulálják a kutatók. Az adatbázisok pontossága, részletgazdagsága tehát kulcsfontosságú annak érdekében, hogy a kalkulált mennyiségek minél közelebb álljanak a valósághoz. Szintén fontos az elfogyasztott polifenolokról részletes ismerettel rendelkezni, a megfigyelt jótékony biológiai hatások mögött meghúzódó biokémiai mechanizmusok kutatása során. Ezeket ugyanis csak akkor lehetséges megérteni, ha pontos ismereteink vannak azokról az alkotókról, melyeknek szerepet tulajdonítunk a megfigyelt biológiai hatás kapcsán. Ennek gyakorlati jelentőségét mutatja az is, hogy az élelmiszerek egészségre gyakorolt hatásainak kommunikációjára vonatkozó, hatályos európai jogi szabályozás értelmében, csak olyan állításokat szabad megfogalmazni, melyek tudományosan kellően megalapozottak [40]. A tudományos állítás megalapozottságát, így az alkalmazni kívánt állítás alkalmazhatóságát az EU-ban az engedélyezésért felelős szervezet (European Food Safety Authority, EFSA) ajánlása szerint csak akkor tekintik elfogadhatónak, ha a kommunikálni kívánt hatásért felelős összetevő, sajátság kellően részletesen ismert [41].

Végezetül fontos azt hangsúlyozni, hogy a jelenleg rendelkezésre álló tudományos ismeretek alapján nagyon valószínűnek tűnik, hogy a polifenolok jótékony hatásainak kialakításában kulcsszerepe lehet olyan polifenol formáknak, melyek a táplálékul szolgáló növényekben eredendően nem is voltak jelen. Számos kutatásból ismert, hogy az élelmiszereinkkel elfogyasztott polifenolformák a legtöbb esetben az orális fogyasztást követően, az emésztés és felszívódás során jelentős átalakuláson mennek keresztül [21, 42]. A polifenolok vastagbélben lejátszódó mikrobiota-katabolizmusa során kialakuló polifenol-metabolitok további szereplőkkel bővíti a jelenleg is rendkívül gazdag molekulacsálát. Ez utóbbi polifenolformák részletes ismerete szintén megkerülhetetlen lépése lesz a polifenolok jótékony hatásainak megismerését célzó kutatásoknak.

Köszönetnyilvánítás. A tanulmány alapjául szolgáló kutatást az Emberi Erőforrások Minisztériuma által meghirdetett Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Prog-



ram (1783-3/2018/FEKUTSTRAT) támogatta, a Szent István Egyetem növényneveléssel, növényvédelemmel kapcsolatos kutatások tématerületi programja keretében.

IRODALOM

- [1] Rusznayk, I., Benkő, A., (Science) 1941, 94, 25.
- [2] Crozier, A., Jaganath, I. B., Clifford, M. N., Natural Product Reports (2009) 26, 1001–1043.
- [3] Zamora-Ros, R. et al., European Journal of Nutrition (2016) 55, 1359–1375.
- [4] Jaiswal, R., Matei, M. E., Subedi, P., Kuhnert, N., Food Research International (2014) 61, 214–227.
- [5] Yassin, G. H., Grun, C., Koek, J. H., Assaf, K. I., Kuhnert, N., Journal of Mass Spectrometry (2014) 49, 1086–1095.
- [6] Cuyckens, E., Claeys, M., J. Mass Spectrom. (2005) 40, 364–372.
- [7] Kachlicki, P., Einhorn, J., Muth, D., Kerhoas, L., Stobiecki, M., Journal of Mass Spectrometry (2008) 43, 572–586.
- [8] Arapitsas, P., Sjöberg, P. J. R., Turner, C., Food Chem. (2008) 109, 219–226.
- [9] Takagaki, A., Nanjo, F., Biological and Pharmaceutical Bulletin (2015) 38, 789–794.
- [10] Crozier, A., Jaganath, I. B., Clifford, M. N., Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview. In Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet, Crozier, A., Clifford, M. N., Ashihara, H., Eds. Blackwell Publishing Ltd., 2006.
- [11] Fine, A. M., Alternative Medicine Review (2000) 5, 144–151.
- [12] Green, B. G., Acta Psychologica (1993) 84, 119–125.
- [13] Reed, J. D., Krueger, C. G., Vestling, M. M., Phytochemistry (2005) 66, 2248–2263.
- [14] Castaneda-Ovando, A., et al., Food Chem. (2009) 113, 859–871.
- [15] Tian, Q. G., Giusti, M. M., Stoner, G. D., Schwartz, S. J., J. Chromatogr. A (2005) 1091, 72–82.
- [16] Ifie, I., Abrankó, L., Villa-Rodriguez, J. A., Papp, N., Ho, P., Williamson, G., Marshall, L. J., Food Chemistry, 2017.
- [17] Brand, W., et al., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2010) 58, 6119–6125.
- [18] Del Rio, D., et al., Antioxidants & Redox Signaling (2013) 18, 1818–1892.
- [19] Abrankó, L., Nagy, Á., Szilvassy, B., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A., Food Chemistry (2015) 166, 215–222.
- [20] Omar, S. H., Scientia Pharmaceutica (2010) 78, 133–154.
- [21] Del Rio, D., Costa, L. G., Lean, M. E. J., Crozier, A., Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases (2010) 20, 1–6.
- [22] Luo, F., et al., Journal of Functional Foods (2014) 8, 282–291.
- [23] Torres-León, C., et al., Journal of Functional Foods (2017) 37, 176–189.
- [24] Landete, J. M., Food Research International (2011) 44, 1150–1160.
- [25] Clifford, M. N., Journal of the Science of Food and Agriculture (1999) 79, 362–372.
- [26] IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry (CNOC) and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN). Nomenclature of cyclitols. Recommendations, 1973. Biochemical Journal (1976) 153, 23–31.
- [27] Zhang, F.-x., et al., Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis (2018) 155, 216–234.
- [28] Yingnam, B., Monschein, M., Brantner, A., Asian Pacific Journal of Tropical Medicine (2014) 7, S497–S505.
- [29] Rita, I., Pereira, C., Barros, L., Ferreira, I. C. F. R., Food Chemistry (2018) 257, 83–89.
- [30] Abrankó, L., Clifford, M. N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2017) 65, 3602–3608.
- [31] Clifford, M. N., Johnston, K. L., Knight, S., Kuhnert, N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2003) 51, 2900–2911.
- [32] Clifford, M. N., Kirkpatrick, J., Kuhnert, N., Roozendaal, H., Salgado, P. R., Food Chemistry (2008) 106, 379–385.
- [33] Clifford, M. N., Knight, S., Kuhnert, N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2005) 53, 3821–3832.
- [34] Clifford, M. N., Knight, S., Surucu, B., Kuhnert, N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2006) 54, 1957–1969.
- [35] Duarte, G. S., Pereira, A. A., Farah, A., Food Chemistry (2010) 118, 851–855.
- [36] Monteiro, M. C., Farah, A., Food Chemistry (2012) 134, 611–614.
- [37] Perrone, D., Farah, A., Donangelo, C. M., de Paulis, T., Martin, P. R., Food Chemistry (2008) 106, 859–867.
- [38] Mayta-Apaza, A. C., et al., The Journal of Nutritional Biochemistry (2018) 59, 160–172.
- [39] Nagy, Á., Abrankó, L., Journal of Mass Spectrometry (2016) 51, 1130–1145.
- [40] 1924/2006/EK rendelet Az élelmiszerekkel kapcsolatos, tápanyag-összetételre és egészségre vonatkozó állításokról. In TANÁCS, A. E. P. É. Á., Ed. 2006. Vol. 1924/2006/EK RENDELET.
- [41] Turck, D., et al., A Scientific and technical guidance for the preparation and presentation of a health claim application (Revision 2) EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies), 2017, p e04680.
- [42] Williamson, G., Clifford, M. N., British Journal of Nutrition (2010) 104, S48–S66.

Simonné Sarkadi Livia¹ – Mednyánszky Zsuzsanna¹ – Toldi Dávid¹
– Nagy Gábor Zsolt¹ – Kocsy Gábor²

¹ SZIE ÉTK Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék

² MTA ATK Mezőgazdasági Intézet, Növényi Molekuláris Biológia Osztály

Aminosavak és biogén aminok az élelmiszer-minőség és -biztonság tükrében



Bevezetés

Az élelmiszer-minőség és -biztonság megítélésében a fehérjéknek, aminosavaknak és származékaiknak, a biogén aminoknak alapvető szerepe van. Mindemellett nagy jelentőségük számos növényfiziológiai folyamatban is.

Ezeknek a vegyületcsoportoknak a kutatása több évtizedes múltra tekint vissza, de a még napjainkban is növekvő számú

közlemény mutatja a terület kiemelkedő fontosságát az újabb és újabb szempontok, megoldásra váró feladatok megjelenésével.

A Web of Science adatbázis alapján az utóbbi 10 évben megjelent közlemények száma az élelmiszerek aminosavtartalmára vonatkozóan 7962-ről 17 024-re nőtt. A fő vizsgált élelmiszercsoportok a tejtermékek, húsok, húsipari termékek, gabonafélék, zöldségek, gyümölcsök és az alkoholos

italok (bor, sör) voltak (**1. ábra**). A legtöbb cikk a tejtermékekkel, közülük is a sajtokkal foglalkozott. A biogén aminok esetén az összes közleményszám 311-ről 564-re nőtt; legnagyobb hányadukat szintén a tejtermékek képezik, de sok cikk foglalkozik a húsipari termékek biogénamin-tartalmával, elsősorban az új tartósítási módszerek hatásvizsgálata kapcsán. A jellemző élelmiszercsoportokra vonatkozó adatokat a **2. ábra** mutatja.