

OBSAH SH-LÁTKOK A VOĽNEJ KYSELINY L-ASKORBOVEJ V ZELENINE A OVOCÍ

J. SEDLÁK, Š. KALOČAI

Endokrinologický ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Najväčším producentom kyseliny L-askorbovej — vitamínu C — je rastlinná riša. Preto z hľadiska správnej výživy zelenina a ovocie ako potravina má pre človeka mimoriadny význam. Organizmus všetkých primátov, teda i človeka, ďalej ešte organizmus morčata nie je schopný syntetizovať vitamín C vlastnými prostriedkami [1] a v saturácii vitamínom C, ako aj inými vitamínmi závisí prevažne od rastlinnej potravy. Preto obsah vitamínu C v zelenine a ovocí vždy zaujímal a zaujíma pracovníkov vo výžive a v potravinárskom priemysle.

Nie menší význam má rastlinná riša ako donátor aminokyselín s voľnou alebo viazanou tiolovou skupinou, napr. metionínu, cysteínu, disulfidcystínu, ktoré sú základnou stavebnou a nepostrádateľnou zložkou bielkovín v živočíšnej ríši.

V rámci výskumu nutričných príčin strumy sme robili polarografické stanovenie SH-látok a voľnej kyseliny L-askorbovej (ďalej kyseliny askorbovej) v rastlinnej potrave. V tejto práci podávame prehľad o obsahu SH-látok vyjadrených ako SH-glutatión (ďalej GSH) a o obsahu kyseliny askorbovej v 44 druhoch zeleniny a ovocia z Bratislavského kraja.

Experimentálna časť

Zariadenie

Pracovali sme na Heyrovského polarografe typu V 301 v obvyklom polarografickom zapojení s Kalouskovou nádobkou a referentnou merkurosulfátovou elektródou. Výška rezervoára $h = 72$ cm, doba kvapky meraná pri potenciáli -700 mV v základnom elektrolyte $t = 1,6$ sek., prietoková rýchlosť ortuti $5,75 \cdot 10^{-3}$ g sek. $^{-1}$, akum. 4 V.

Reagencie

Ako štandardné látky sme používali 98,2 % SH-glutatión (Light Colbrook) a 96,9 % kyselinu L-askorbovú (Farmakon, n. p., Olomouc), ktorých obsah sme stanovili jodometrickou titráciou s 0,01 N-J₂. Obidve látky sme prechovávali v exsikatore nad silikagélom. Kyselinu *p*-chlórmerkuriibenzoovú sme pripravili z *p*-toluénsulfochloridu [2]. Ako základný elektrolyt sme používali acetátový tlmivý roztok o pH 4,7. Na polarometrické titrácie sme používali 10^{-3} M roztok *p*-chlórmerkuriibenzoanu sodného v Britton-Robinsonovom tlmivom roztoku o pH 9,8. Jeden ml tohto roztoku odpovedal 0,246 mg GSH. Na roztieranie návažku zeleniny a ovocia s pieskom sme použili čistý kremenný piesok, sklársku surovinu (99,8 % SiO₂), ktorý sme dvakrát až trikrát premyli horúcou destilovanou vodou. Vzdušný kyslík z roztokov a štiav sme odstraňovali vybublaním s mediálnym dusíkom.

Metóda

Polarografické stanovenie SH-látok a kyseliny askorbovej sme robili Zumanovou metódou [3] v modifikácii autora [4, 5].

Pracovný postup

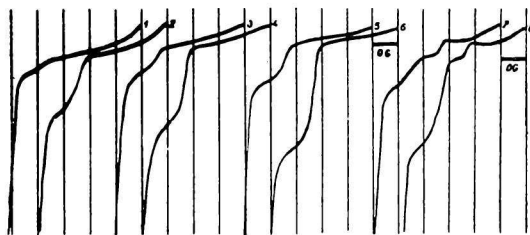
Vzorky zeleniny a ovocia sme odobrali na vidieku Žitného ostrova, kraj Bratislava, predovšetkým zo záhrad rodín pojatých do výskumu výživy, potom z miestneho záhradníctva JRD alebo od iných producentov. Všetky druhy zeleniny a ovocia sme odobrali v konzumnej zrelosti z úrody 1954. Jedine kvasená kapusta, huby a šípky sú z úrody 1953 a pochádzajú z oravskej oblasti. Polarografické analýzy sme urobili najčastejšie do 24 hodín po odobraní vzoriek, najmä pri druhoch rýchlo podliehajúcich skaze a vädnutiu, ako sú čerešne, slivky, šalát, vňať petržlenu a pod. Inak sme vzorky zeleniny a ovocia prechovávali v chladničke pri $+1$ až $+4$ °C.

Extraktciu SH-látok a kyseliny askorbovej sme vykonali tak, že 10 g návažku rastlinného materiálu, napr. egreša, ríbezli, mrkvy, jablk, sliviek a podobných druhov, rozotierali sme jedenkrát, ale pri kapuste, špenáte, keli, kalerábe a pod. sme ten istý 10 g návažok rozotierali na dvakrát až trikrát s čistým kremenným pieskom v porcelánovej trecej miske vždy za pridania 10 ml acetátového tlmivého roztoku pri izbovej teplote v atmosfére CO_2 . Podľa očakávaného množstva celkového extraktu sme jednotlivé extrakty prefiltrovali cez gázu do vhodnej 20–50 ml odmernej banky, v ktorej sme extrakt doplnili acetátovým tlmivým roztokom po značku. Pre všetky extrakcie rastlinného materiálu sme používali acetátový tlmivý roztok zbavený vzdušného kyslíka.

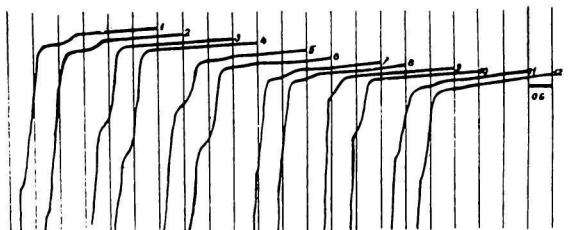
Sám návažok vzorky rastlinného materiálu pre analýzu sme pri ríbezliach, morušiach, špenáte a pod. urobili tak, že sme navážili 10 g plodov alebo listov. Pri rajčinách, jablkách, kalerábe, kapuste, mrkve a pod. sme najprv celistvý plod, koreň alebo hlávkú rozpoltili nožom z nehrdzavejúcej ocele a návažok vzorky sme odobrali z jednej polovičky pozdĺž celého rezu. Pri šípkach, zelenej paprike, sušených hubách sme navažovali 1–5 g vzorky na rozotieranie s pieskom za súčasnej dvojnásobnej až trojnásobnej extrakcie vždy s 20 ml acetátového tlmivého roztoku. Z rastlinného extraktu sme pipetovali 10 ml pre polarografický záznam, ktorý sme v tom istom extrakte robili pre SH-látky pri citlivosti 1 : 20 a pre kyselinu askorbovú pri citlivosti 1 : 70. Pri melóne, uhorkách a rajčinách sme polarografický záznam robili v šťave získanej priamym vytlačením 20–30 g návažku cez gázu.

Polarografické vlny SH-látok a kyseliny askorbovej sme pri všetkých druhoch zeleniny a ovocia vyhodnocovali pomocou kalibračných kriviek GSH [4] a kyseliny askorbovej [5], ktoré sme zhotovili na základe polarografického záznamu koncentračnej závislosti štandardných látok priamo v extraktoch jednotlivých rastlinných druhov. Spôľahlivosť a presnosť takéhoto vyhodnotenia sme pri väčšine druhov zeleniny a ovocia kontrolovali metódou štandardného pridania (polarogram 1, 2, 3, 4). Okrem toho SH-látky sme v niektorých druhoch stanovili polarometrickou titráciou pomocou *p*-chlórmerkuri-benzoanu sodného postupom podľa Mato úška [6] preto, aby sme si overili aj špecifickosť polarografickej metódy pre celkové SH-látky (polarogram 5).

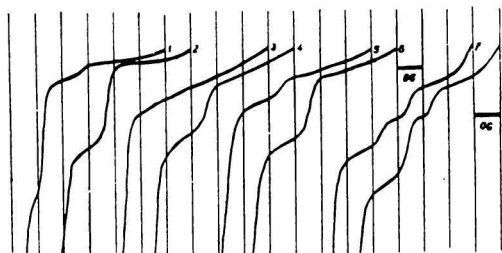
Výsledky polarografických analýz zeleniny a ovocia sme zhrnuli do tab. 1 a 2, kde nulové hodnoty kyseliny askorbovej alebo SH-látok sú vlastne medzné koncentrácie týchto látok v rastlinnom materiáli, ktoré pri našom experimentálnom usporiadaní už nemožno presne stanoviť. Táto medzná koncentrácia je 5–10 μg SH-látok alebo kyseliny askorbovej na 1 ml rastlinného extraktu.



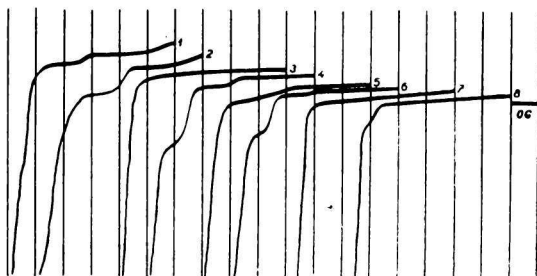
Polarogram 1. Anodické vlny SH-látok v zelenine po pridaní GSH. *Krivky:* 1. 10 ml extraktu vňate petržlenu; 2. ako pri 1 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH; 3. 10 ml extraktu redkovky; 4. ako pri 3 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH; 5. 10 ml šťavy rajčín; 6. ako pri 5 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH; 7. 10 ml extraktu kalerábu; 8. ako pri 7 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH. Krivky od 10. drôtu späť; merkurosulfátová elektróda; citl. 1 : 20; 200 mV abs.



Polarogram 2. Anodické vlny kyseliny askorbovej v zelenine po pridaní jej štandardného roztoku. *Krivky:* 1. 10 ml šťavy rajčín; 2. ako pri 1 + 0,3 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej; 3. 10 ml extraktu zelenej papriky; 4. ako pri 3 + 0,6 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej; 5. 10 ml šťavy melóna; 6. ako pri 5 + 0,6 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej; 7. 10 ml extraktu vňate petržlenu; 8. ako pri 7 + 0,6 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej; 9. 10 ml extraktu koreňa petržlenu; 10. ako pri 9 + 0,6 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej; 11. 10 ml extraktu redkovky; 12. ako pri 11 + 0,6 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej. Krivky od 10. drôtu späť; merkurosulfátová elektróda; citl. 1 : 70; 200 mV abs.

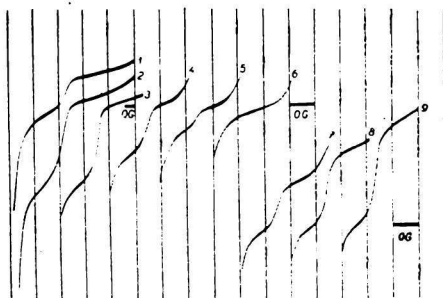


Polarogram 3. Anodické vlny SH-látok v ovocí po pridaní GSH. *Krivky:* 1. 10 ml šťavy červeného melóna; 2. ako pri 1 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH; 3. 10 ml šťavy broskýň; 4. ako pri 3 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH; 5. 10 ml šťavy bieleho hrozna; 6. ako pri 5 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH; 7. 10 ml šťavy čierneho hrozna; 8. ako pri 7 + 0,4 ml 10^{-2} M roztoku GSH. Krivky od 10. drôtu späť; merkurosulfátová elektróda; citl. 1 : 20; 200 mV abs.



Polarogram 4. Anodické vlny kyseliny askorbovej a SH-látok v zelenine a ovoci po pridaní štandardných roztokov. *Krivky*: 1. 10 ml extraktu jablka; 2. ako pri 1 + po 0,5 ml 100 mg% roztoku GSH a kyseliny askorbovej; 3. 10 ml extraktu hrušiek; 4. ako pri 3 + 0,5 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej a 0,2 ml 100 mg% roztoku GSH; 5. 10 ml extraktu uhoriek; 6. ako pri 5 + 0,5 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej; 7. 10 ml extraktu mrkvy; 8. ako pri 7 + 0,3 ml 100 mg% roztoku kyseliny askorbovej.

Krivky od 10. drôtu späť; merkurosulfátová elektróda; citl. 1 : 70; 200 mV abs.



Polarogram 5. Polarometrická titrácia SH-látok v šťave z koreňa petržlenu. *Krivky*: 1. 10 ml šťavy z koreňa petržlenu, šťava získaná rozotieraním 20 g návažku s pieskom a 2krát 20 ml acetátového tlmivého roztoku o pH 4,7, anodicko-katodické zapojenie, citlivosť 1 : 20, od 10. drôtu späť; 2. ako pri 1, citlivosť 1 : 10; 3. ako pri 2, katodické zapojenie, od 1. drôtu; 4, 5, 6 ako pri 3, vždy po pridaní 1 ml 10^{-3} M roztoku *p*-chlórmerkuribenzoanu sodného; 7, 8, 9 ako pri 6, vždy po pridaní 2 ml *p*-chlórmerkuribenzoanu sodného. Merkurosulfátová elektróda, 200 mV abs.

Výsledky a ich zhodnotenie

Z výsledkov polarografických analýz v tab. 1 a 2 možno na prvý pohľad vidieť, že všetky druhy zeleniny a ovocia, ktoré obsahujú kyselinu askorbovú, obsahujú aj SH-látky. Obidve tieto zložky rastlinných tkanív slúžia ako prenášače vodíka či už pri enzymatických alebo neenzymatických oxydačno-redukčných procesoch v živom tele rastliny. SH-látky, ktorých hlavným predstaviteľom v rastline je GSH, majú veľkú úlohu jednak ako aktivátory enzýmov s SH-skupinami, jednak ako inhibítory enzýmov, ktorých aktivita závisí od stopových množstiev ťažkých kovov, ako je Cu, Co, Zn. V tejto súvislosti sa SH-látkam (GSH) pripisuje schopnosť chrániť kyselinu askorbovú voči oxydácii tým, že viažu Cu, čím sa inhibujú príslušné oxydázy [7]. Ďalej je známe, že GSH

Tabuľka 1
Obsah SH-látok a kyseliny askorbovej v zelenine

Č. vz.	Druh zeleniny	mg SH-látok vyjadrených ako SH-glutatón v 100 g zeleniny						mg kyseliny askorbovej v 100 g zeleniny						Dni po odobraní vzoriek do uro- benia analýz
		počet analýz	počet Ø hodnôt	najmenšia hodnota	najväčšia hodnota	aritmeti- ký prie- mer M	smerodajná odchýlka od M	počet analýz	počet Ø hodnôt	najmenšia hodnota	najväčšia hodnota	aritmeti- ký prie- mer M	smerodajná odchýlka od M	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	jesenná kapusta	119	1	—	28,8	7,9	6,3	118	—	2,9	56,4	18,6	10,9	1—10
2	kaleráb	57	—	1,7	90,0	13,1	17,8	57	—	5,9	74,0	33,5	15,3	1—10
3	vňať petržlenu	35	—	2,9	89,9	17,2	15,7	35	—	12,8	167,0	63,6	34,1	1
4	koreň petržlenu	53	3	—	77,1	10,7	14,1	51	20	—	24,8	5,3	6,6	1—4
5	uhorky	36	—	1,5	18,0	6,6	4,1	36	32	—	2,2	<1	—	1—2
6	rajčiny	44	—	0,9	18,9	6,3	3,1	42	—	2,4	25,2	12,8	6,5	1—2
7	jarná cibuľka	26	—	5,2	98,0	33,4	24,4	25	—	6,7	25,2	11,1	4,2	1—4
8	hlávkový šalát	36	29	—	0,7	<1	—	36	33	—	4,2	<1	—	1—2
9	zelená paprika	36	3	—	22,5	4,2	3,5	36	—	8,8	160,0	82,9	49,4	1—4
10	mrkva	51	13	—	24,0	3,9	4,8	53	39	—	5,0	<1	—	1—5
11	kel	35	—	1,2	32,4	8,7	7,2	20	—	5,5	62,5	20,7	12,1	1—10
12	jesenná cibuľa	23	—	5,3	86,3	32,4	22,4	23	—	5,2	14,0	10,4	3,1	8—10
13	jarná kapusta	23	—	2,2	22,6	7,2	4,3	22	—	1,9	38,0	10,7	8,7	1—2
14	špenát	31	—	5,7	100,6	25,9	22,7	26	—	19,3	101,0	46,7	17,3	1—2
15	reďkovka	36	—	3,0	45,5	17,2	11,1	22	—	11,4	62,5	32,5	14,5	1
16	šťavel	14	—	13,8	81,0	31,4	23,4	11	—	23,9	63,0	48,7	15,0	1
17	zelený bôb	17	2	—	42,9	8,5	12,6	17	8	—	16,7	4,2	5,4	1
18	zelený hrášok	22	—	1,8	71,5	19,3	17,2	22	2	—	19,7	8,4	4,9	1—2
19	zelená fazuľa	22	1	—	24,2	5,7	5,3	22	6	—	32,1	6,5	7,4	1
20	cvikla	10	2	—	3,4	1,9	1,2	10	10	—	—	—	—	1—2
21	huby*	32	4	—	64,0	17,8	14,1	32	3	—	52,1	15,6	12,5	1—3
22	sušené huby*	12	5	—	12,0	3,0	2,9	12	—	28,0	184,0	111,9	52,4	20—25
23	kvasená kapusta dec.	25	—	0,9	28,3	9,9	5,8	25	—	2,4	17,8	9,4	4,1	3—4
24	kvasená kapusta apr.	24	2	—	4,2	1,4	1,2	24	—	4,4	15,5	11,1	3,4	3—5

*Huby pravdepodobne neobsahujú kyselinu askorbovú, ale inú endiolovú látku, ktorej obsah v hubách sme v tabuľke vyjadrili ako kyselinu askorbovú.

Tabuľka 2

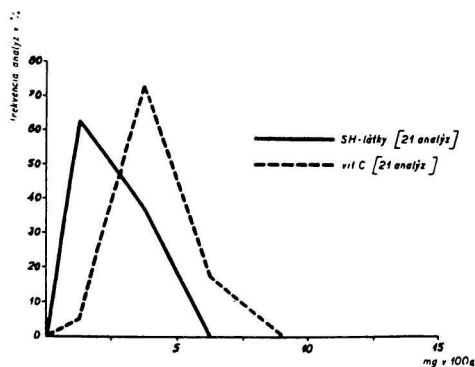
Obsah SH-látok a kyseliny askorbovej v ovoci

Č. vz.	Druh ovocia	mg SH-látok vyjadrených ako SH-glutathión v 100 g ovocia						mg kyseliny askorbovej v 100 g ovocia						Dni po odobraní vzoriek do uro- benia analýz
		počet analýz	počet $\bar{Q}$ hodnôt	najmenšia hodnota	najväčšia hodnota	aritmeti- ký prie- mer M	smerodajná odchýlka od M	počet analýz	počet $\bar{Q}$ hodnôt	najmenšia hodnota	najväčšia hodnota	aritmeti- ký prie- mer M	smerodajná odchýlka od M	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	dužina šípok	39	—	12,0	136,0	42,9	33,0	32	—	234,0	1270,0	695,0	232,0	5—7
2	egreš	36	—	0,7	15,3	2,5	2,7	36	—	5,9	23,5	10,2	3,4	1—4
3	záhradné maliny	26	—	4,9	44,4	13,2	5,6	22	—	3,1	16,4	7,3	3,4	1
4	biele moruše	28	8	—	23,6	3,4	4,9	27	4	—	10,6	4,9	3,2	1
5	čierne moruše	19	5	—	12,8	4,4	3,7	18	5	—	7,4	2,9	2,3	1
6	jablká	35	14	—	4,9	<1	—	35	28	—	1,4	<1	—	1—7
7	žltý a zelený melón	20	3	—	28,2	6,1	8,3	20	—	7,2	24,8	14,2	5,3	1
8	červený melón	21	—	0,95	4,6	2,5	0,9	21	—	1,8	7,6	4,2	1,6	1
9	hrušky	46	35	—	2,5	<1	—	46	46	—	—	—	—	1—7
10	čerešne	32	27	—	5,5	<1	—	32	32	—	—	—	—	1
11	višne	24	6	—	4,0	1,2	1,2	24	9	—	7,6	1,9	2,5	1
12	červené ríbezle	21	—	1,6	10,5	4,7	2,7	21	—	2,7	9,9	6,9	2,3	1—2
13	záhradné jahody	31	—	2,1	9,7	4,7	2,1	29	—	6,1	47,0	19,5	9,7	1—2
14	marhule	22	20	—	4,5	<1	—	22	22	—	—	—	—	1—10
15	slivky	15	14	—	3,8	<1	—	15	15	—	—	—	—	1—5
16	ringloty	19	19	—	—	—	—	19	19	—	—	—	—	1—4
17	durandzie	12	12	—	—	—	—	12	12	—	—	—	—	1
18	broskyne	22	14	—	14,6	1,3	3,2	22	16	—	14,9	2,5	4,7	1—2
19	biele hrozno	16	2	—	8,7	4,95	2,3	16	16	—	—	—	—	1
20	čierne hrozno	16	6	—	4,1	1,1	1,3	16	16	—	—	—	—	1

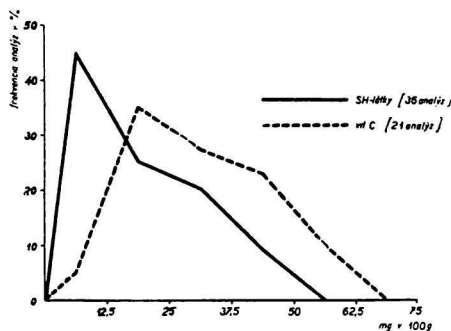
SH-látky v zelenine a ovoci

redukuje in vitro neenzýmovou reakciou kyselinu dehydroaskorbovú [8]. Takýmto príkladom ochrany kyseliny askorbovej SH-látkami je v tab. 1 kvasená kapusta a sušené huby. Z výsledkov vidíme, že obsah kyseliny askorbovej v kvasenej kapuste od decembra do apríla neklesol, ba naopak nepatrne vzrástol, pravdepodobne uvoľnením kyseliny askorbovej z viazanej formy na askorbigén, kým obsah SH-látok významne poklesol. Podobné je to aj pri porovnaní výsledkov čerstvých a sušených húb.

Obsah SH-látok a kyseliny askorbovej, ako vidieť z tab. 1 a 2, veľmi kolíše v jednotlivých druhoch zeleniny a ovocia. Na kolísanie obsahu kyseliny askorbovej v rastlinnom materiáli poukázali mnohí autori [9, 10]. Vysvetľujú to vplyvom klimatických, meteorologických a pôdnych podmienok na vegetačné pochody rastliny. Príčinou tohto kolísania môže byť aj nerovnakosť vegetatívnych procesov, stupeň zrelosti rastlinných jedincov a rastlinných častí alebo plodov, napr. plody pri vrchu a vo vnútri koruny, mladúcke rýchlo rastúce a staršie listy alebo časti rastliny [11]. Domnievame sa, že všetci tieto činitelia rovnako vplyvajú na obsah SH-látok v rastlinnom materiáli. Kolísanie hodnôt SH-látok a kyseliny askorbovej v našom skúmanom rastlinnom materiáli je ešte ovplyvnené tým, že vzorky zeleniny a ovocia sme odoberali od 20—30 pestovateľov a neprihliadali sme pri nich, najmä pri ovocí, na odrody. Aby sme zistili znaky kvalitatívnej súrodosti alebo nesúrodosti skúmaných druhov zeleniny a ovocia, zostrojili sme frekvenčné polygóny polarografických analýz. Dostali sme celkove štyri druhy frekvenčných polygónov (graf 1, 2, 3, 4). Pri červenom melóne (graf 1), ďalej pri egreši, rajčinách, žltom



Graf 1.



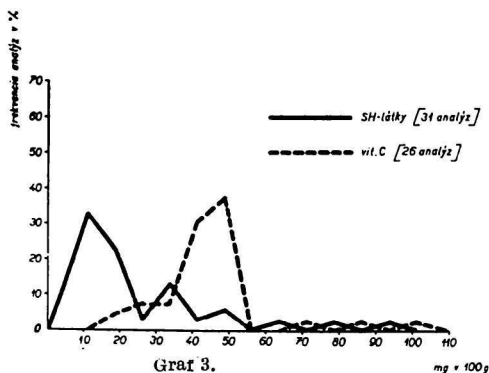
Graf 2.

Graf 1. Frekvenčný polygón polarografických stanovení SH-látok a kyseliny askorbovej v červenom melóne.

Graf 2. Frekvenčný polygón polarografických stanovení SH-látok a kyseliny askorbovej v redkovke.

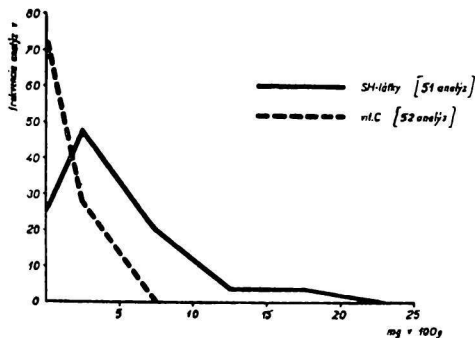
melóne sme dostali celkom súmerný frekvenčný polygón. Pri redkovke (graf 2), ríbezliach, morušiach, malinách, uhorkách, kvasenej kapuste sme dostali nesúmerné rozloženie frekvenčného polygónu. Kolísanie obsahu SH-látok a kyseliny askorbovej v týchto druhoch zeleniny a ovocia môžeme považovať za úplne normálny biologický rozptyl a teda skúmané druhy zeleniny a ovocia za kvalitatívne súrodé súbory. Frekvenčné polygóny pri značnej časti druhov, ako je špenát (graf 3), šťaveľ, kapusta, kaleráb, zelený hrášok, fazuľa a bôb, cibula, záhradné jahody, šípky, boli veľmi nesúmerné. Na priebehu kriviek

(graf 3) vidíme niekoľko vrcholov, čo je obyčajne znakom kvalitatívnej nesúrodosti skúmaného súboru. V tom prípade ide iba o také druhy zeleniny a ovocia, pri ktorých sa môžu prejavovať najväčšie rozdiely medzi konzumnou a fyziologickou zrelosťou. Ľudiaedia mladučkú, ale aj fyziologicky zrelú zeleninu, napr. kaleráb, špenát, cibuľku atď., kým ovocie, napr. čerešne, jahody, každý konzumuje vo fyziologickej zrelosti. Cieľom nášho



Graf 3.

mg x 100 g



Graf 4.

Graf 3. Frekvenčný polygón polarografických stanovení SH-látok a kyseliny askorbovej v špenáte.

Graf 4. Frekvenčný polygón polarografických stanovení SH-látok a kyseliny askorbovej v mrkve.

výskumu, ako sme zdôraznili hneď na začiatku, bolo sledovať obsah SH-látok a kyseliny askorbovej v jedlých častiach čerstvej rastlinnej potravy v konzumnej zrelosti. Preto druhy zeleniny a ovocia, ktoré majú frekvenčný polygón podobný ako na grafe 3, vykazujú veľké kolísanie vo výsledkoch a znakov nesúrodého súboru.

Väčšina druhov ovocia, jablká, hrušky, čerešne, višne, všetky druhy sliviek, marhule, hrozno, zo zeleniny mrkva, koreň petržlenu, hlávkový šalát, má priebeh frekvenčného polygónu podobný ako na grafe 4. Najčastejšia hodnota kyseliny askorbovej, niekedy aj SH-látok sa nachádza hneď na začiatku grafu. Tieto druhy sú charakterizované nepatrným obsahom SH-látok a kyseliny askorbovej.

Diskusia

Hlavný podiel celkových SH-látok, ktoré sa nachádzajú v rastlinnom materiáli a dávajú anodickú depolarizáciu, tvorí pravdepodobne SH-glutatón [3, 12]. Ďalej prichádzajú do úvahy v malých množstvách cysteín, kyselina tiolactová, ergotioneín a azda aj vyššie polypeptidy, než je GSH, ktoré sú vo vode rozpustné. Ako presná a veľmi špecifická metóda na stanovenie celkových SH-látok sa odporúča polarometrická titrácia pomocou *p*-chlórmerkuribenzoanu sodného [13, 6]. Polarografická metóda je veľmi špecifická aj pre celkové SH-látky, čo dokazujeme na polarograme 5, na ktorom vidieť pokles vlny SH-látok po pridaní roztoku *p*-chlórmerkuribenzoanu sodného (krivky 4, 5, 6). Keď zreagovali všetky SH-látky, vidieť zasa vzostup prvej vlny *p*-chlórmerkuribenzoanu sodného (krivky 7, 8, 9).

Pri polarografickom stanovení kyseliny askorbovej v rastlinnom materiáli môžu interferovať niektoré iné endiolové látky, ktorých polvlnový potenciál sa veľmi málo odchyľuje od polvlnového potenciálu kyseliny askorbovej [14]. V takomto prípade, keď pridáme štandardný roztok kyseliny askorbovej do rastlinného extraktu, ťažko niekedy rozhodnúť o jej prítomnosti. Takýto prípad sa nám vyskytol jedine pri hubách, kde pravdepodobne stanovená látka nie je kyselina askorbová.

Kyselina askorbová je význačným činiteľom rastu a vývoja rastlinných tkanív. Preto najviac kyseliny askorbovej obsahujú zelené časti rastliny, ktoré obsahujú chlorofyl a najrýchlejšie rastú [16]. Toto ešte vo väčšej miere platí pre SH-látky (GSH), a preto najviac SH-látok popri kyseline askorbovej obsahujú aj v našom skúmanom rastlinnom materiáli mladé zelené časti rastlín, napr. listy špenátu, štaveľa, vňate petržlenu, kapusty, kelu, zelené struky fazule atď.

Nepatrný obsah kyseliny askorbovej, ktorý sme zistili vo väčšine druhov ovocia, neznamená ešte, že tieto potraviny sú ako zdroje vitamínu C z hľadiska výživy bezcenné. Je dobre známe, že antiskorbutický účinok má aj reverzibilne oxydačná forma kyseliny askorbovej, kyselina dehydroaskorbová, ktorú ovocie môže obsahovať.

Výsledky polarografického stanovenia kyseliny askorbovej v zelenine, ale najmä v ovoci v porovnaní s bežne udávanými hodnotami vitamínu C v tabuľkách [1] sú nižšie. Na túto skutočnosť poukázal už Zuman [3]. Kyselina askorbová sa v rastlinnom materiáli najčastejšie stanovuje pomocou 2,6-dichlórfenolindofenolu. Menej sa používa fenylhydrazínová metóda podľa Roea [17], ktorá dáva ešte vyššie výsledky ako metóda s 2,6-dichlórfenolindofenolom [18]. Z výsledkov v tab. 1 a 2 vidieť, že všetky druhy rastlinného materiálu obsahujú SH-látky takmer vo väčšej miere než kyselinu askorbovú. SH-látky redukujú 2,6-dichlórfenolindofenol temer rovnako dobre ako kyselina askorbová, a preto výsledky získané pomocou tohto farbiva sú obyčajne vyššie. Pri titráciách s Tillmansovým reagentom sa na odstránenie interferencie SH-látok používa formaldehyd [19] a najnovšie kyselina *p*-chlórmerkuribenzoová [20], čo je najsprávnejší postup. Tieto metódy sú však zdĺhavé, lebo sa vyžaduje presné nastavovanie pH, filtrácia, na závalu sú aj sfarbené rastlinné extrakty. Uvedené metódy sa jednoduchosťou ani zďaleka nevyrovnajú polarografickej metóde, pričom nie sú ani presnejšie.

Súhrn

Polarografickou metódou sme stanovili obsah SH-látok vyjadrených ako SH-glutatión a obsah voľnej kyseliny L-askorbovej v 44 druhoch zeleniny a ovocia konzumnej zrelosti zo Žitného ostrova v Bratislavskom kraji.

Zistili sme, že všetok rastlinný materiál, ktorý obsahuje kyselinu L-askorbovú, obsahuje aj značné množstvo SH-látok. Najviac kyseliny L-askorbovej a SH-látok majú mladé zelené časti zeleniny, ako sú listy špenátu, šavely, vňate petržlenu, kapusty, kelu a podobných druhov, kým obsah uvedených látok vo väčšine druhov ovocia, ako sú všetky druhy sliviek, marhule, hrušky, jablká, čerešne a hrozno, je nepatrný.

СОДЕРЖАНИЕ SH-ВЕЩЕСТВ И СВОБОДНОЙ Л-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОВОЩАХ И ФРУКТАХ

И. СЕДЛАК, Ш. КАЛОЧАИ

Эндокринологический институт Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Полярографическим способом мы определяли содержание SH-веществ, выраженное как SH-глутатион и содержание свободной Л-аскорбиновой кислоты в 44 сортах овощей и фруктов потребительской зрелости из Житного острова Братиславского края.

Мы нашли, что весь растительный материал, который содержит Л-аскорбиновую кислоту, содержит также и значительное количество SH-веществ. Больше всего Л-аскорбиновой кислоты и SH-веществ содержат молодые зеленые части овощей, как напр. листья шпината, шавеля, листья петрушки, капусты обыкновенной и Брауншвейгской и тому под., тогда как содержание приведенных веществ у большинства сортов фруктов, как напр. у всех сортов слив, абрикос, груш, яблок, черешен и винограда является незначительным.

Поступило в редакцию 23. 3. 1956 г.

GEHALT AN SH-STOFFEN UND FREIER L-ASCORBINSÄURE IN GEMÜSE UND OBST

J. Sedlák, Š. Kaločai

Endokrinologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Durch die polargraphische Methode stellten die Autoren den Gehalt an SH-Stoffen, ausgedrückt als SH-Glutathion und freie L-Ascorbinsäure, fest, u. zw. in 44 Gemüse- und Obstsorten von Konsumreife aus der Schüttinsel im Kreis Bratislava.

Es wurde festgestellt, dass das gesamte Pflanzenmaterial, welches L-Ascorbinsäure enthält, auch eine bedeutende Menge an SH-Stoffen enthält. Am meisten L-Ascorbinsäure und SH-Stoffe enthalten die jungen grünen Teile von Gemüse, wie Spinatblätter, Sauerklee, das Blattwerk von Petersilie, Kraut, Kohl und ähnlichen Arten, während der Gehalt der angeführten Stoffe in der Mehrzahl der Obstsorten, wie in allen Arten von Pflaumen, Aprikosen, Birnen, Äpfeln, Kirschen und Trauben, ein nur unbedeutender ist.

In die Redaktion eingelangt den 23. 3. 1956.

LITERATÚRA

1. Bicknell F., Prescott F., *The vitamins in Medicine*, London 1953, 405.
2. *Organic Syntheses I*, New York, 1946, 159.
3. Zuman P., Chem. Listy 46, 73 (1952).
4. Sedlák J., Chem. Zvesti 9, 397 (1955).
5. Sedlák J., Chem. Zvesti 10, 626 (1956).
6. Matoušek

L., Laučíková O., Chem. Listy 47, 1062 (1953). 7. Barron E. S. G., Advances in Enzymology 11, 201 (1951). 8. Szent — Györgyi A., Biochem. J. 22, 1387 (1928). 9. Valentin F., Žuffová D., Chem. Zvesti 4, 8, 309 (1950). 10. Scheunert A., Theile E., Pharmazie 7, 776 (1952).

11. Kott V., Sborník Čs. akad. zeměd. 26 A, 427 (1953). 12. Bersin T., Advances in Enzymology 10, 223 (1950). 13. Hata T., Res. Ford Sci. 2, 13 (1949); cit. z [14]. 14. Březina M., Zuman P., Polarografie v lékařství, biochemii a farmácii, Praha 1952, 254. 15. Günther E., Heeger E. F., Rosenthal Ch., Pharmazie 7, 24 (1952). 16. Popovskaja E. M., Biochimija 15, 249 (1950). 17. Roe J. H., Oesterling M. J., J. biol. Chem. 152, 511 (1945). 18. Gillam W. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 217 (1945). 19. Mapson L. W., J. Soc. chem. Ind. 62, 223 (1943). 20. Owen J. A., Iggo B., Horn D. B., Nature (London) 174, 701 (1954).

Došlo do redakcie 23. 3. 1956