



Antus Sándor

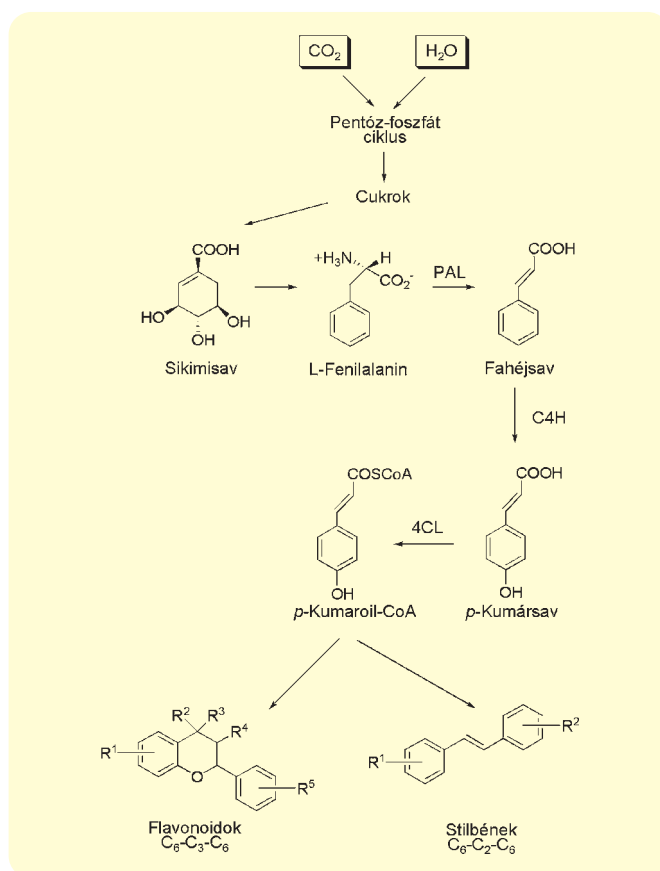
■ Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszék

A polifenolok szerepe a szőlő és a bor életében

Ismeretes, hogy az élet molekuláris szinten sokoldalú szerves kémiai átalakulások összességében ölt testet. Például szőlőben (*Vitis vinifera*) az asszimiláció során szén-dioxidból és vízből klorofillek jelenlétében, napfény segítségével először oxigéntartalmú vegyületek: szénhidrátok (cukrok), karbonsavak és oxokarbonsavak keletkeznek. Ezek a molekulák – kibővülve az utóbbi vegyületekből a levegő nitrogénjének beépülésével keletkező nitrogénszármazékokkal, főként aminosavakkal – közvetlenül vagy átalakulva a szőlő szervezetének építőelemeit, energiaszolgáltatóit és szabályzóit alkotják. Minthogy e vegyületek az élőszervezet szempontjából létfontosságúak, elsődleges anyagoknak, a hozzájuk vezető folyamatot pedig elsődleges anyagcsere-folyamatoknak (primer metabolizmusnak) nevezzük. Így a szőlőveszszőben, levélben, kocsányban, héjban és magban az elsődleges anyagcsere-folyamat során keletkező szénhidrátokból sikimiszavon keresztül nagy mennyiségben L-(–)-fenilalanin keletkezik, amely a fenilalanin-ammónia-liáz (PAL) enzim hatására *transz*-fahéjsavvá alakul át. Ezt követően e vegyület C-4 helyzetű enzimatis hidroxilálása a *p*-hidroxi-kumarólsavhoz vezet, melynek karboxilcsoportja *p*-kumaróil-acetilCoA-vá alakulva aktiválódik.

A későbbiekben különféle enzimkatalizált átalakulások során e vegyületekből az ún. másodlagos anyagcseretermékek keletkeznek. A szőlő és a bor életében fontos szerepet játszó polifenolok is e vegyületszaldba tartoznak és a C₆-C₃-C₆ vázas flavonoidok, valamint a C₆-C₂-C₆ vázas stilbének csoportjába sorolhatók (1. ábra).

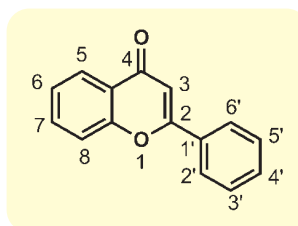
E vegyületek a szőlő valamennyi szervében jelen vannak, de a flavonoidok mint színanyagok különösen nagy mennyiségben a fiatal növényi részekben, így a levelekben, a friss hajtásokban és a szőlőszemekben fordulnak elő. Ez is arra utal, hogy többféle szerepet tölthetnek be e növényi sejtek működésében is (pl. enzimek regulátorai, szignálfunkciót jelentenek a nitrogénmegkötő baktériumok számára, védelmet nyújtanak a különféle gombás fertőzések ellen stb.), továbbá szingazdagságuk által – mint kémiai alapokon nyugvó biológiai jelzőrendszerek – nélkülözhetetlenek a rovarok, madarak és növényevő állatok életében is, egyidejűleg segítve a növényi élet reprodukcióját a beporzással, a magok és termések terjesztésével. Nagy számuk (eddig ismert képviselőik száma 1500-nál is több) származékaik gazdagságában rejlik. A 2. ábrán feltüntetett alapvegyületből, a flavonból (2-fenilkromon) több rokon molekula (pl. flavanonok, flavanon vagy katechinek és a flaviliumsók vagy antocianidinek) vezethető le, melyek az *O*-heterogyűrű oxidációs fokában, a fenolos hidroxilcsoportok számában és helyzetében különbözhetnek egymástól, továbbá az egyes hidroxilcsoportokat esetenként metoxycsoportok



1. ábra. Polifenolok bioszintézise; PAL: fenilalanin-ammónia-liáz, C4H: fahéjsav-4-hidroxiláz, 4CL: 4-kumarát-CoA-ligáz

válthatják fel. Szerkezetük módosulhat azáltal is, hogy *O*- és *C*-glikozidjaikban eltérő a glikozilcsoport jellege, száma és helyzete.

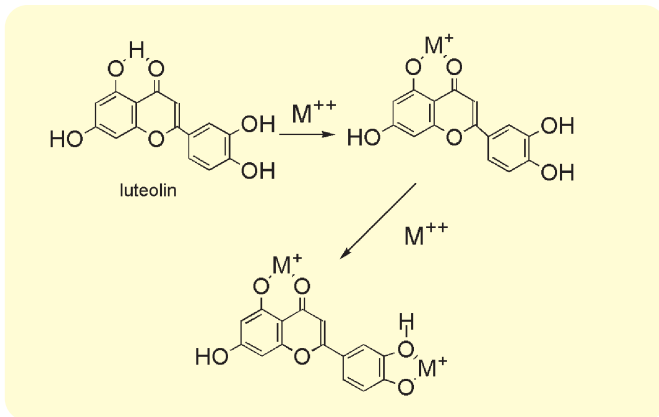
A flavonok szubsztitúció által befolyásolt sárga színe már a láttható fényel is könnyen gerjeszthető, ami acetofenon és fahéjsav szerkezeti egységekből áll – ún. keresztkonjugált kromofor rendszerüknek – köszönhető. E vegyületek a szőlő különféle részeiben cukrokkal (többnyire D-glükózzal) képzett *O*-glikozidokként fordulnak elő. Legtöbb képviselőjüknek *peri*-helyzetű (*C*-5) hidroxilcsoportjuk is van és ez, valamint a karbonilcsoport koordi-



2. ábra. Flavon



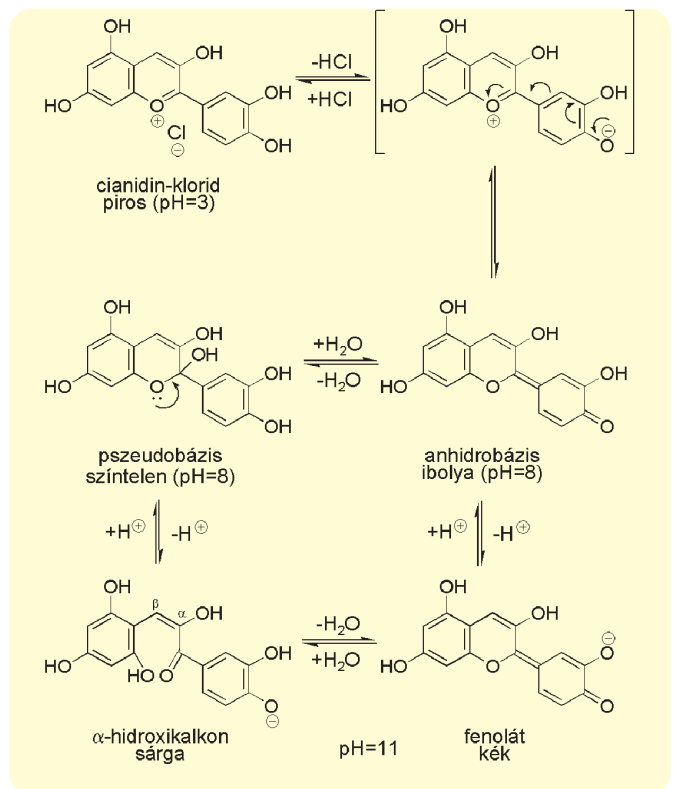
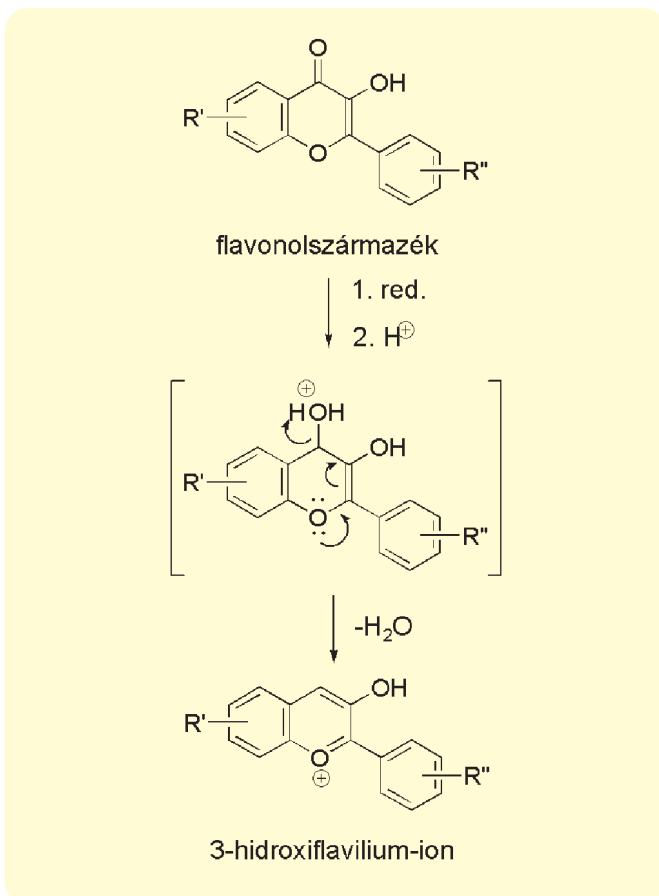
natív kötéssel fémionokat [pl. Fe(III), Mg(II), Cu(II)] képesek megkötni. Amint a luteolin példája is mutatja, a 3',4'-helyzetű hidroxicsoporthoz részvételével is kialakulhat az imént említett formában a fémionokkal stabil koordinatív kötés (3. ábra).



3. ábra. Luteolin komplexképzése fém(II)ionokkal

Ezek a komplexek nemcsak élénk színűek (pl. vörös, lila, vagy barna stb.), hanem jelentősen módosítják az ehető növényi részek ízét is, valamint fontos szerepük van a sejtekben lejátszódó gyökös folyamatok szabályozásában. A szőlő héjában és a szemekben a 3-hidroxi-flavon-származékokból (pl. kvercetin: 3,5,7,3',4'-pentahidroxi-flavon) sztereoselektív enzimkatalizált redukcióval a megfelelő 4-hidroxi-származékok keletkeznek, melyek savkatalizált vízvesztéssel a megfelelő flavilium-sókká (antocianidinekké) alakulnak át (4. ábra).

4. ábra. Flavanolok átalakítása flavilium-sókká

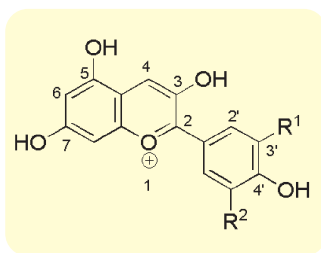


5. ábra. Cianidin-klorid pH-tól függő szerkezet- és színváltozása

A szőlőszemek színét a klorofillek és a karotinoidok mellett elsősorban ezek, valamint glikozidjaik (antocianinek) alakítják ki. E vegyületek felépítésüket tekintve ugyanis polihidroxi-flavinium-sók, melyeknek pH-függő reverzibilis szerkezetváltozása színváltozáshoz vezet. A szerkezet, illetve a kötési rendszer módosulásával összefüggő színváltozást a cianidin-klorid esetében az 5. ábra szemlélti.

A cianidin-klorid enyhén savas (pH=3) vizes oldata piros színű. Ha az oldat enyhén lúgos lesz (pH=8), színe megváltozik, ilyenkor a kinoidális szerkezetű és ibolyaszínű anhidrobázis keletkezik. Állás közben lassanként azonban színvesztés történik, mert vízaddíció révén a színes anhidrobázis – a kinoid struktúra megszűnése közben – a színtelen pszeudobázissá alakul át. Erősen lúgos közegben az anhidrobázisból a kék színű fenolátion keletkezik, majd hosszabb állás után a gyűrűfelnyílással keletkező 2-hidroxi-kalkon koncentrációjának növekedése miatt az oldat sárga színűvé válik. Mindezek a szerkezeti változások reverzibilisek, tehát az oldat savassá válása után a fenolát, az anhidrobázis, a 2-hidroxi-kalkon és a pszeudobázis cianidin-kationná alakul vissza. Ezekben a vegyületben a C-3 helyzetben glikoziloxicsoporthoz van, de gyakran kapcsolódik a C-5 helyzetű hidroxilcsoportéhoz is β-D-glükózilcsoport, ami viszont sokkal ritkábban fordul elő a C-7, C-3' vagy C-4' helyzetben. A monoszaharidok közül glükóz helyett előfordulhat galaktóz, ramnóz és arabinóz is. A diszaharidok körében pedig olyan nem szokványos cukrok is fellelhetők, mint a rutinóz [α-L-rhamnozil-(1→6)-D-glükóz] vagy a szoforóz [β-D-glükózil-(1→2)glükóz]. Az is gyakori, hogy a C-3 helyzetű glikoziloxicsoporthoz egy vagy több hidroxilcsoportja kávé-, ferula-, kumár- vagy ecetsavval észteressített.

A természetben a cianidin mellett leggyakrabban még további öt antocianidinszármazék fordul elő (6. ábra), melyeknek glikozidjai révén igen nagy számú antocianidinszármazék létezik.



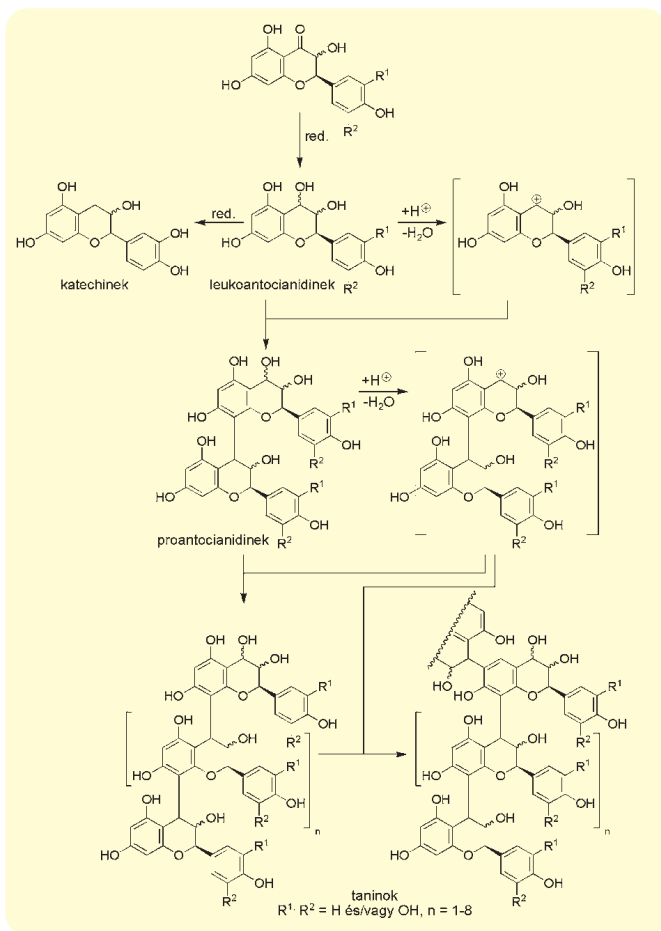
	R ¹	R ²	UV $\lambda_{(max, nm)}$
perlargonidin	H	H	503
cianidin	OH	H	517
peonidin	OMe	H	517
delfidin	OH	H	526
petunidin	OMe	OH	526
malvidin	OMe	OMe	529

6. ábra. A természetben előforduló antocianidinszármazékok

Érdekes módon az Európában széles körben elterjedt szőlőfajtákban (*Vitis vinifera*) csak a cianidin, peonidin, delfidin, petunidin és malvidin 3-monoglükozidjai mutathatók ki, míg az Egyesült Államokban és más, nem európai országban elterjed fajtákban (a direkt termő *V. riparia*, *V. rupestris* és ezek *V. vinifera*-val keresztezett fajtáiban) e vegyületek mellett mindig megtalálható a megfelelő 3,5-diglükozidok is. Ennek a megfigyelésnek gyakorlati jelentősége van. Ugyanis egy vörösbor nem európai eredetű – főként direkt termő szőlő eredetű – a 3,5-diglükozidok egyszerű kromatográfiai (HPLC) kimutatásával könnyen igazolni lehet.

A vörösborok érlelése során a színük mélyülése is az antocianidinek kémiájára vezethető vissza. Mint erős elektrofilek C-4 helyzetű szénatomjukkal ugyanis készségesen reagálnak C-nukleofilekkel (katechinek, leukoantocianidinek), és így a már említett tanninok képződnek. Ez a folyamat a fehér borokban is lejátszódik, de ezek antocianidin- és ebből adódóan tannintartalma jelentősen kisebb. E vegyületek nemcsak meghatározzák a

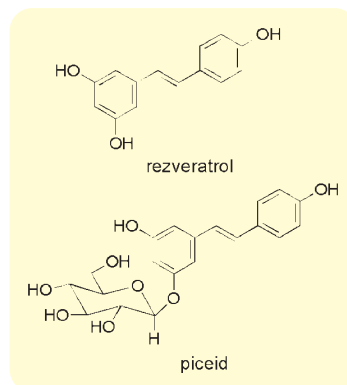
7. ábra. Katechinek, leuko- és proantocianidinek, valamint tanninok bioszintézise



borok ízharmonizációját, hanem szabad gyökfogó tulajdonságuk révén kedvező hatást gyakorolnak a bort mértékkel fogyasztó ember egészségére is (7. ábra).

A polifenolok másik csoportját, mint azt már fentebb említettük, a stilbénzármazékok alkotják. Ezeket a vegyületeket a növények elsősorban a gombás fertőzések megakadályozása érdekében „védekező anyagként” termelik, és az irodalomban az ilyen hatású természetes anyagokat a *fitoalexinek* csoportjába sorolják. Így nem meglepő, hogy a szőlő leveiben és héjában ezek a vegyületek is megtalálhatóak. Legnagyobb mennyiségben a rezveratrol és 3- β -D-glükozidja, a piceid keletkezik az 1. ábrán vázolt bioszintézis során (8. ábra).

Gombás fertőzések, például a *Plasmopara viticola* által okozott perenoszpóra, vagy a *Botrytis cinerea* okozta szürkeothadás kialakulásakor a szőlő



8. ábra. A rezveratrol és a piceid szerkezete

leveleiben és héjában jelentősen (30–40%-kal) fokozódik e vegyületek bioszintézise, és ha az időjárási viszonyok nem túlságosan kedvezőek a gombás fertőzések okozta „betegségek” elhatalmasodására, akkor antifungicid hatásuknak köszönhetően esetenként a különféle szerekkel végzett permetezésre sincs már szükség. Megjegyzendő, hogy például a benzotiazolt tartalmazó gombaölő szerek hatásukat is azáltal fejtik ki, hogy fokozzák a haszonnövényben a *fitoalexinek* (szőlőben a polifenolok) bioszintézisét. A közismert bordói lé (CuSO₄/Ca(OH)₂) gombaölő hatását nemcsak a réz(II)ionok váltják ki, hanem hatásukra a szőlőben az ún. kémiai stressz révén jelentősen felgyorsul a rezveratrol mellett a flavonoidok bioszintézise is, melyek számos képviselőjéről az elmúlt fél évszázadban kimutatták, hogy figyelemre méltó gombaölő hatásuk is van.

A polifenolok növényi eredetű táplálékaink alkotórészeként nap mint nap rendszeresen kerülnek a szervezetünkbe, és sokrétű biológiai hatásuk révén hatékonyan őrködnek egészségünk megőrzése felett is. Éllemünk flavonoidtartalma néhány tized mg/kg nagyságrendtől egészen néhány g/kg-ig terjedhet és egészségünk megőrzéséhez minimum 31–51 mg/nap flavonoidbevitel szükséges. A legtöbb növényi alapanyagból készült ital (zöldség- és gyümölcslevek, különböző gyógy-, fekete- és zöldtea, bor, sör) kisebb-nagyobb mennyiségben mindig tartalmaznak polifenol típusú vegyületeket. Eddigi ismereteink szerint magasabb rendű állatokra és emberre ezek nem toxikusak és teratogén hatásuk sincs. A szív- és érrendszerre gyakorolt kedvező befolyásuk kapcsán csak az *antioxidáns* tulajdonságukkal foglalkozom röviden.

Az elmúlt több mint húsz évben számos felmérés mutatta, hogy a mediterrán országokban, de főként Franciaország bizonyos területein (Burgundia és Bordeaux környéke) élők körében csekélyebb a szív- és érrendszeri betegségek miatti halálozások száma, mint más európai országban és Amerikában – annak ellenére, hogy a zsír és a telített zsírsavak fogyasztása, valamint az ott élők koleszterinszintje csaknem azonos az említett országokban, miként az egyéb rizikófaktorok (pl. dohányzás) is közel azonosak. A kutatók azt feltételezik, hogy több lehetséges tényező mellett a tipikus mediterrán étkezési szokások és a rendszeresen

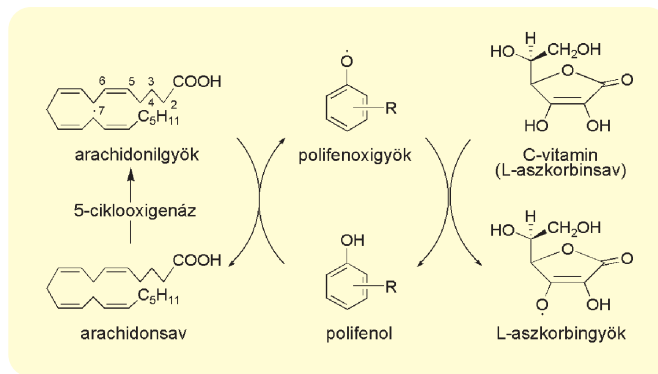


fogyasztott vörösbor adhat magyarázatot a francia paradoxonnak elnevezett jelenségre. A felmérések szerint azoknak, akik naponta másfél-három deciliter vörös bort fogyasztanak, 50%-kal kisebb esélyük van arra, hogy szív- és érrendszeri betegségben haljanak meg, s átlagosan tíz-tizenkét évvel hosszabb ideig élnek, mint azok, akik egyáltalán nem isznak vörös bort.

E kedvező hatás magyarázata az, hogy a vörösborban 1800–3000 mg/liter koncentrációban jelen lévő polifenolok – az egyéb antioxidánsok (például C- és E-vitamin) mellett – gyökfogó hatásúak és gátolják a vérben lévő LDL (kis sűrűségű lipoprotein, mely szerepet játszik a szívinfarktus kialakulásában) megkötődését. A polifenolok jótékony hatása továbbá az is, hogy emelik a HDL-koleszterinszintet (ez a nagy sűrűségű lipoprotein szállítja a periféria felől a koleszterint a májba, ahol e vegyületnek a lebontása is megtörténik és ezért ezt „jó” koleszterinnek is szokás nevezni), és véralvadásgátló tulajdonságuk is van, valamint fokozzák az endotélium értágító hatású anyagainak a termelését. A polifenolok közül a rezveratrol (*transz*-3,4',5-trihidroxi-szilbén) és a piceid (rezveratrol-3-β-D-glükózid) mellett elsősorban a kvercetinnek, miricetinnek, rutinnak, katechinnek, epikatechinnek, gallo/epigallokatechin-gallátnak, antocianidinek glükozidjainak, a tanninoknak (B₂-B₈-dimer és C₂-trimer) köszönhető ez a kedvező hatás.

E vegyületek antioxidáns tulajdonsága abban áll, hogy a reaktív oxigén-intermediereket (ROI: O₂⁻, OH[·], HOO[·]) *in vivo* körülmények között is hatékonyan közömbösítik (9. ábra).

Mivel ezek a szabad gyökök például a sejtmembránok felépítésében részt vevő többszörösen telítetlen zsírsavakat oxidatív károsítják, közömbösítésük a sejtmembrán épségének megőrzése szempontjából rendkívül fontos. A zsírsavak oxidációja autokatalitikus folyamat (9. ábra). Első lépésben a többszörösen telítetlen zsírsavakból (pl. arachidonsav) az ROI-k hatására a kettős kötések közötti hidrogén lehasadásával a megfelelő „allilgyök” (pl. C-7 arachidonilgyök) keletkezik, melynek regenerálódását a polifenolok és a C-vitamin elősegítik. Ezt a kaszdád típusú átalakulást a 1. táblázatban megadott redoxipotenciál-különbségek te-



9. ábra. Polifenolok átalakulása

szik lehetővé. A táblázat adataiból az is egyértelműen megállapítható, hogy a flavonoidok nemcsak a sejtmembrán hatékony védelmezői, hanem a sejtek egészséges működéséhez nélkülözhetetlen E-vitaminé is.

Az utóbbi évek orvos-biológiai kutatásai arra is fényt derítettek,

1. táblázat. Biológiailag fontos folyamatok standard-redoxipotenciálja

Folyamat	E ⁰ (mV)
HO [·] , H [·] /H ₂ O	2310
RO [·] , H [·] /ROH	1600
ROO [·] , H [·] /ROOH	1000
α-tokoferiloxi [·] , H [·] /α-tokoferol	500
kvercetin [·] , H [·] /kvercetin	300
aszkorbingyök [·] , H [·] /aszkorbinsav	282

hogyan a szív- és érrendszeri megbetegedések mellett számos más kórkép (pl. Alzheimer-betegség, Parkinson-kór, II. típusú cukorbetegség, vastagbél daganatos elváltozásai stb.) kialakulásában az ROI-k által kiváltott „ún. oxidatív robbanásnak” kulcsszerepe van. Ezért egyre erősödik az a nézet, hogy e súlyos

betegségek megelőzésében polifenoldús növényi eredetű táplálékainknak meghatározó szerepük van. Minthogy a legolcsóbb gyógyítás a megelőzés, a lakosság polifenoldús táplálkozása nemzetgazdasági érdek!

Kállay Miklós–Kerényi Zoltán

■ Budapesti Corvinus Egyetem
Borászati Tanszék

■ Corvinus Egyetem Szőlészeti és Borászati Intézet
Kecskeméti Kutató Állomás

Borok kis koncentrációjú szerves savai

A borok kémiai összetevői az azonosítási módszerek fejlődése következtében igen sok egyedi vegyületet foglalnak magukban. Különösen a kémiailag azonosított illékony vegyületek száma növekedett meg az utóbbi tíz évben, és miután az érzékszervekre még ható, nagyon kis koncentrációban lévő anyagokról van szó, érthető az ezekre irányuló megkülönböztetett figyelem. Ugyanakkor a fő alkotórészek közül, legyenek akár nem illó, akár illékony vegyületek, csak igen keveset vizsgálnak rutinszerűen. Minden bor alapvető, meghatározó szerepet betöltő kémiai anyaga egy szerves savakból álló halmaz, melynek illó és illékony tagjai is van-

nak. A következőkben azokat a szerves savakat vizsgáljuk és elemezzük szerepüket a borok végső karakterében, melyek akár a szőlő alapanyagból, akár az erjedés és érlelés szakaszában kerülnek a végtermékbe, a borba.

A borok szerves savai megjelenési formájuk szerint illékonyak és nem illók. Minden olyan sav, mely egy vagy több karboxilcsoportot tartalmaz, függetlenül az alapvázától, szerves savnak tekintendő. A borokban előforduló szerves savak csoportosítása több szempont szerint történhet, például illó – nem illó,