

Vitamíny vo výžive a ich analytické stanovenie

DANICA ZUFFOVA

Vo výžive rozoznávame látky trojakého druhu:

Látky stavebné, podporujúce vzrast — bielkoviny (mäso, vajička a pod.).

Látky pohonné — uhľohydráty (tuky, cukry a iné).

Látky ochranné — vitamíny a hormóny.

Tuná sa budeme zaoberať poslednou skupinou látok — vitamínmi.

Vitamíny môžeme definovať ako organické látky nevyhnutné pre normálnu a koordinovanú funkciu orgánov živočíšneho života, ktorý nie je schopný syntetizovať tieto látky anaboličky. Sú to látky účinné v malých množstvách. Spôsobujú zmeny energie a reguláciu metabolizmu štrukturálnych jednotiek.

Vo všeobecnosti môžeme hovoriť o troch rôznych časových úsekoch vývoja vitamínov.

Prvý je charakterizovaný zistením existencie látok odlišných od už známych látok pohonných a stavebných. Do tohto časového úseku spadajú práce Liebiga a Voita a neskôr Bungeho, ktorí zistili, že bielkoviny, uhľohydráty, tuky, soli a voda nie sú dostatočné pre udržovanie života. Pokusné zvieratá, živé len týmito látkami, zaostávaly vzrastom, strácaly srst, javily nechut' k jedlu a pomaly hynuly. Podobný zjav pozorovali u lodných posádok na dlhých morských cestách, keď loď nemohla byť dostatočne zásobená čerstvým ovocím a zeleninou. Tak objavili príčinu skorbutu a jemu podobnej nemoci beri—beri, ktorá je zavinená požívaním lúpanej ryže.

Funk pomenoval tieto látky vitamínmi, lebo sa domnieval, že sú podobné amínom. Nemoc, zapríčinená ich nedostatkom, nazval a v i t a m i n ó z a m i.

Druhé obdobie zaznamenáva izoláciu mnohých vitamínov v čistej forme, zistenie ich chemickej štruktúry a vrcholí syntézami niektorých z nich. Sem patria práce Szent-Györgyiho, ktorý izoloval v rokoch 1927 až 1928 z pomarančovej šťavy kryštalickú látku, ktorú nazval h e x u r ó n o v o u kyselínou. Iróniou osudu prvý raz izoloval túto látku z obličiek. Neskôr Tillmans zistil, že táto látka je totožná svojim redukčným účinkom s vitamínom C. Do tohto času patrí aj izolovanie vitamínov: A (proti xeroftalmii), B₁ proti beri-beri, ďalej B₂, B₆, D (antirachitický), E a K.

V treťom období boli izolované látky už prv známe, ktoré svojim účinkom pôsobia na vzrast nižších organizmov (kvasnice, baktéria) a sú tiež dôležité pre živočíšny organizmus.

Zo všetkých vitamínov najznámejší je vitamín C čiže kyselina I — askorbová.

Bolo zistené, že askorbová kyselina je cukorným derivátom a jej sumárny vzorec je $C_6H_8O_6$. Táto kyselina sa vyznačuje vysokou redukčnou schopnosťou a bola porovnávaná s inými extrémne redukujúcimi látkami, zvanými obyčajne reduktóny. Medzi reduktóny patrí napr. i látka polevičného vzorca $C_3H_4O_3$, dialdehyd tartrónovej kyseliny.

Toto porovnanie malo kladný výsledok pri určovaní konštitúcie askorbovej kyseliny. Má ona vo svojej molekule dva endiolické hydroxyly, spôsobujúce jej redukčnú schopnosť; sú na druhom a treťom uhlíku. Súčasne dávajú molekule charakter kyseliny.

Keďže askorbová kyselina má vo svojej sumárnej forme $C_6H_8O_6$ o jednu molekulu konštitučnej vody menej než by jej prisluchalo, musí byť teda jeden karboxyl z uhlíka č. 1 v laktonickej väzbe, a to v stálej γ -laktonickej väzbe s hydroxylom alkoholickým na 4. uhlíku, inak by zvyšné dva hydroxyly neboly v susedstve, ako to indikuje existencia mono-acetón derivátu.

Hydroxyl na 4. uhlíku je na pravej strane projekčného vzorca, lebo askorbová kyselina ako laktón otáča rovinu polarizovaného svetla doprava, čo súhlasí s Hudsonovým pravidlom o otáčaní cukorných laktónov. (Laktón otáča rovinu polarizovaného svetla v tú stranu, na ktorej sa utvoril laktónový kruh.)

Pre askorbovú kyselinu je $[\alpha]_D^{+20} = +23^0$ (vo vode).

Ďalej 4. a 5. uhlík sú asymetrické, musia teda vznikaf 4 askorbové kyseliny, z ktorých len jedna je biologicky účinná.

Fyzikálne a chemické vlastnosti.

Laskorbová kyselina je veľmi dobre rozpustná vo vode, dosť dobre v nižších alkoholoch, málo v acetóne. V étere, chloroforme, pentáne, benzéne je nerozpustná, takže ju nimi môžeme vysrážať z alkoholických roztokov.

Vitamín C má charakter značne silnej jednosýtnej kyseliny, nie však pre svoj karboxyl, lebo ten je γ -laktonicky blokovaný, t. j. tvorí vnútorný ester značne stály, ktorý nepodlieha ľahko zmydelneniu, ale pre svoje endiolové hydroxyly na 2. a 3. uhlíku, podliehajúce disociácii vo vodnom prostredí.

Askorbová kyselina je titrovateľná na fenolftaleín a tvorí rôzne soli. Najdôležitejšia je jej sódna soľ, dobre rozpustná vo vode. Barnaté a olovnaté soli sú v alkoholoch nerozpustné. Najnápadnejšia je jej redukčná schopnosť. Je veľmi citlivá voči každému oxydačnému činidlu i voči vzdušnému kyslíku, avšak len vo vodnom roztoku, zvlášť v alkalickom prostredí. V kryštallickom stave je voči vzdušnému kyslíku stála. Oxydáciu neobyčajne katalyzuje prítomnosť kovových iónov, zvlášť mednatých. Preto sa musíme vyhýbať medeným nádobám pri práci s askorbovou kyselinou.

Vitamín C redukuje už za studena Fehlingov roztok, amoniakálny roztok Ag_2O , $KMnO_4$, chinóny, metylénovú modrú, 2,6-dichlór-fenol-indofenol a jód i v silne kyslom prostredí.

Táto redukčná schopnosť je podmienená endiolickými hydroxylmi, ktorých účinok je zvýšený susedstvom CO skupiny v γ -laktónickom kruhu. Patrí medzi oxýdo-redukčné faktory. V organizme odovzdáva stále dva vodíky zo svojich enolických hydroxylov, prechádzajúc na svoju dehydroformu s dvoma ketoskupinami, ktoré už nie sú viazané dvojnou väzbou.

Mechanizmus vzniku askorbovej kyseliny v tkani nie je známy. Zdá sa pravdepodobným, že askorbová kyselina sa tvorí zmenou cukorných turónov. Hypotéza, že vit. C vzniká chemickou zmenou slúčenín pokyselín podobnej štruktúry ako je aj napr. kyselina glukurónová a galaktovej štruktúry je čiastočne potvrdená pozorovaním, že pridaná dextróza zreteľne zvyšuje obsah vit. C. v zažívacom trakte (stanovené jódovou turónová. Hypotéza, že vit. C vzniká chemickou zmenou slúčenín podobných bolo zistené, že prítomnosť stôp dvojmochného mangánu Mn je nevyhnutná pre úspešné syntetizovanie askorbovej kyseliny z galaktózy a glukózy v rastlinnej tkani. Dokonca neschopnosť ľudského organizmu produkovať vit. C je vraj zapríčinená malou koncentráciou Mn v tkani. Toto tvrdenie pre rastlinnú ríšu je čiastočne potvrdené pokusom s pestovaním paradajok na pôde s rôznym obsahom Mn . Plody, rastúce na pôde s vyšším obsahom Mn , majú zreteľne vyšší priemerný obsah vit. C než tie, kde obsah Mn bol nižší. Ako táto reakcia prebehne v rastlinnej tkani, nevieme.

Metódy na stanovenie askorbovej kyseliny sú trojakého typu: Najstaršie sú biologické testy, postupne vytláčané chemickými metódami. Moderné sú metódy fyzikálne.

Z fyzikálnych metód by som uviedla na prvom mieste metódu polarografickú. Má mnoho predností, je rýchla, presná a spoľahlivá. Stanovenie sa prevádza v mierne kyslých roztokoch pri $pH = 4,0 - 5,0$ v prostredí acetátového pufru.

Metóda spektrofotometrická je založená na stanovení intenzity charakteristického absorpčného spektra vo vodnom roztoku (vlnová dĺžka 265 m μ) napr. pred a po rozklade vitamínu. Keďže vit. C sa veľmi ľahko porušuje vo vodnom roztoku, stanovenie musí sa uskutočniť rýchlo. Odporúča sa pridať ochranné redukčné činidlo. Poloha absorpčného pásu je v rôznych roztokoch rôzna, napr. v alkohole je max. pri 245 m μ . Poloha je závislá aj na koncentrácii vodíkových iónov. S klesajúcim pH sa posunuje max. ku kratším vlnovým dĺžkam. Najlepším postupom na stanovenie askorbovej kyseliny je použitie vodného roztoku, ku ktorému sa pridá equimolekulárne množstvo kyanidu draselného ako stabilizátor.

Všetky chemické metódy sú založené na redukčných schopnostiach askorbovej kyseliny. Prvý oxýdačný stupeň ask. kyseliny, kyselina dehydroaskorbová, hoci je tiež biologicky účinná, nemá redukčnú schopnosť a dá sa stanoviť len po redukcii. Vit. C je v niektorých látkach viazaný na proteín a vtedy nejaví redukčný účinok.

(Dokončenie v budúcom čísle).