

AZ ÍZEK KÉMIÁJA



Az MTA Természettudományi Kutatóközpont „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótáborában a diákok számos érdekes témával foglalkozhatnak, kísérletezhetnek, megismerhetik a modern kutatás eszközeit. Cikkünk diákszerzői – Oláh Dóra Petra a gödöllői Török Ignác Gimnáziumból és Hegyi Virág Debóra Fonyódról, a Mátyás Király Gimnáziumból – a fűszernövények és gyógynövények világában mélyedhettek el.

A fűszer- és gyógynövények a mindennapi élet fontos szereplői. A címből azt gondolhatnánk, hogy fűszernövényeket kóstoltgattunk az MTA Természettudományi Kutatóközpont táborában, ezzel szemben más – de szintén nagyon érdekes – dolgokat csináltunk velük. Leginkább arra voltunk kíváncsiak, hogy milyen molekulákból épülnek fel egyes jótékony hatású növények. Ezt azért fontos tudni, mert ennek ismeretében azokat a jövőben mesterségesen, ipari méretben is elő lehet állítani.

Kétféle kísérletet végeztünk: egyrészt fűszernövényekből kinyertük a hatóanyagot, másrészt mi magunk állítottunk elő ízes, illatos anyagokat. A kinyert vagy előállított anyagokat aztán különböző eljárásokkal tisztítottuk, majd a mintákat különféle módszerek segítségével elemeztük. A kísérlet akkor volt sikeres, ha valóban azt a vegyületet vontuk ki vagy állítottuk elő, amit korábbi kutatási eredmények alapján vártunk.

Vanília és szegfűszeg

Irodalomból ismert, hogy a vanília fő komponensei a vanillin és az izovanillin, míg a szegfűszegé az eugenol, a kariofillén, illetve alfa-kariofillén. Ezeket a molekulákat szerettük volna kinyerni a növényekből, ezért a vaníliát és a szegfűszeget mozsárban apróra törtük, szűrőbetétbe helyeztük, majd úgynevezett Soxhlet-extraktor segítségével kioldottuk a fűszerekből a hatóanyagokat.

Az így kinyert anyagokat a következő lépésben vékonyréteg-kromatográfiával (VRK) vizsgáltuk. A VRK egy analitikai kémiai módszer, ami nem ilékony vegyületek vizsgálatára és összehasonlítására alkalmas. Története az 1930-as évekig nyúlik vissza, felfedezése Shraiber nevéhez fűződik, aki kísérleteiben síkbeli „oldószerreteget” és adszorbens felületet használva figyelte meg, hogy a felületen eltérő magasságig feljutott oldott anyagok körökként helyezkednek el, és fluoreszkáló tulajdonságuknak köszönhetően UV-fény alatt megfigyelhetők. A kromatográfia jelenségének alapja, hogy az eltérő polaritású, más funkció csoporttal rendelkező anyagok eltérő módon oldódnak és kötődnek meg a felületen, ezért futnak különböző távolságra a „foltok”. Ma a VRK-lapok készítéséhez általában alumínium hordozót és szilikagél réteget használnak.

Kísérleteinkben a vizsgálni kívánt anyagokból mintát vettünk, és a VRK-lapra helyeztük. A vanília esetében összehasonlítás céljából az extraktumot és a laboratóriumban megtalálható, kereskedelmi forgalomban kapható vanillint és izovanillint cseppentettünk egymás mellé. Ezután a lapot futtatókádba helyeztük, ahol hexán és etil-acetát 3:1 arányú oldatát használtuk oldószerként. Rövid várakozás után az adszorbens felületen az oldószer szintje elérte a megfelelő magasságot (a VRK-lap tetejétől pár milliméter). Kísérletünkben UV-lámpát, dinitro-fenilhidrazint (DNP) és

kálium-permanganátot használtunk a foltok – a különböző anyagok – előhívására. A molekula speciális csoportjai határozzák meg, hogy milyen előhívószert választottunk: ha olyan részletek szerepelnek a molekulában, amelyek UV tartományban képesek gerjesztődni, akkor a VRK-lapot UV-lámpa alá helyezve a foltok világítanak. DNP esetében a

MI IS AZ A SOXHLET-EXTRAKTOR?

Nevét feltalálójáról, Franz von Soxhlet-ről kapta, aki a műszert eredetileg lipidek szilárd anyagokból történő extrahálására készítette, de – ahogy kísérleteink is bizonyítják – nem csak erre használható. A berendezés alján egy lombikban elhelyezett oldószer – esetünkben dietil-éter – a melegítés hatására folyamatosan párolog, majd a lombikra szerelt hűtőben lecsapódik, és a mintára csepegtetve kioldja annak hatóanyagát. Az oldószert több órán keresztül újra és újra körbevezetve az egyre több hatóanyagot mos ki a mintából, így az extrahálódó komponens feldúsul a lombikban. A berendezés igen előnyös tulajdonsága, hogy a forralás hatására a lombikból csak az oldószer távozik, amely folyamatosan megújulva hatékonyvá teszi az extrakciót.

ÁJA



a
ő
-
s
n
-
a
-
z
-
-
-
-

vizsgált molekulában lévő oxo-csoport (aldehid vagy keton) reagál, és jellegzetes, narancssárga vagy vörös foltként hívódik elő. A kálium-permanganát oxidálja a kettős kötést, ezért, ha kálium-permanganátba mártjuk a VRK-lapot, a minta sárgásbarna színnel látszik a lila háttéren. Előhívás után megvizsgáltuk, hogy a foltok egymáshoz képest hogyan helyezkednek el. Amelyek közel egyforma

magasságba futottak, azoknál úgy sejtettük, hogy ugyanazt a komponenst tartalmazták. Megfigyeltük, hogy a vanillin és az izo-vanillin esetében a két anyag különböző magasságig futott, és egy-egy körben koncentrált. Az extraktum esetében két, az előzőeknél kisebb foltot láttunk a nagyokkal megegyező magasságban. Eből arra következtettünk, hogy a vaníliaextraktum a vanillin mindkét izomerjét tartalmazza.

Az extraktum további vizsgálatához koncentráltabb oldatra volt szükség. A fölösleges dietil-éter oldószert rotációs vákuumbepárlással távolítottuk el.

A rotációs vákuumbepárló berendezés használata előnyösebb az egyszerű desztillálásnál, de csak olyan oldószereknél használható eredményesen, melyek atmoszférikus forráspontja 100 °C-nál alacsonyabb. Az alacsony nyomás és a lombik forgatása által megnövelt párolgási felület miatt csökken a bepárlás ideje, és túlhevülés sem léphet fel. Az alacsony hőmérsékleten pedig nem kell attól tartanunk, hogy a szerves anyagok elbomlanak.

A bepárlás eredményeképpen a vaníliából barna, olajos anyagot, a szegfűszegből pedig halvány sárga, szilárd anyagot kaptunk. Az így előállított nyers termékeket gázkromatográfia-tömegspektroszkópia (GC-MS) vizsgálatoknak vetettük alá.

A GC-MS berendezés két fő részből áll. A gázkromatográf a VRK-hoz hasonlóan az egyes komponensek térbeli elválasztására szolgál, de mozgófázisa a VRK-val ellentétben nem folyadék, hanem gáz, amely a nagy nyomás hatására áramlik keresztül az adsorbens anyaggal töltött kromatográfiaszlopon. A vivőgáz szállítja a minta komponenseit, melyek eltérő tulajdonságaik miatt különbözőképpen kötőd-

nek meg az állófázis felszínén, ezáltal az oszlop végén már egymástól elkülönülve jelennek meg. Vivőgázként leggyakrabban héliumot, nitrogént vagy argont használnak. A tömegspektrométer detektorként működik, az ide időben elkülönülve érkező komponenseket ionos részecskéké alakítja. Ezek a részecskék fajlagos tömegük alapján elektromos vagy mágneses mezők segítségével elkülöníthetők egymástól. Az elkülönített ionok intenzitását folyamatosan mérve kapjuk a tömegspektrumot. Az ionáramok intenzitását a totál-ion kromatogramon elemezhetjük, mellyel részletes képet kaphatunk a minta összetételéről.

A kísérletsorral sikerült igazolnunk, hogy a vaníliában több vanillin és valamivel kevesebb izovanillin található a szegfűszeg fő komponensei pedig az eugenol, a kariofillén és az alfa-kariofillén.

Ananász és eper

A második reakciósorban szintetikus úton próbáltunk előállítani természetes illóanyagokat. A két választott vegyület az etil-butanoát és a propil-izobutanoát volt. A szakirodalom szerint az előbbi az ananász illatára, az utóbbi pedig egy ananász-eper illatkeverékre emlékeztet. A két gyümölcsésztert észterszintézissel állítottuk elő. A többórás reakcióban keletkezett reakcióelegyet azután feldolgoztuk.

A szintetizálás után a kapott terméket mágneses magrezonancia-spektroszkópiával (NMR) azonosítottuk. Ezt a technikát Isidor Isaac Rabi fedezte fel 1938-ban. Az NMR-spektrum képéből megállapítható valamely molekulában lévő atomok minősége és árnyékoltsága, továbbá a szomszédos atomok minősége és száma. Ezen adatok segítségével meghatározható a vizsgált molekula szerkezete. Így sikerült bebizonyítanunk, hogy a termékek valóban azok a gyümölcsészterek voltak, amiket elő akartunk állítani.

Levendula és koriander

A harmadik kísérletünk igen összetett volt. Először természetes anyagokból, levendulából és korianderből nyertük ki a hatóanyagot, majd szintetikus úton is előállítottuk azt. A szakirodalom alapján azt vártuk, hogy a három vegyület



ugyan-
az lesz:
linalool.

A linalool (3,7-dimetilokta-1,6-dién-3-ol) egy királis molekula, kiralitáscentruma C_3 -nél van. A királis molekulákra jellemző, hogy tükröképekkel nem hozhatóak fedésbe. A linalool esetében a két enantiomer (tükröképi pár) az *R*-(-)-linalool és az *S*-(+)-linalool. Előbbi a levendula, utóbbi a koriander fő komponense.

A két természetes anyagból extrakcióval nyertük ki az összetevőket a már említett Soxhlet-extraktor segítségével. Az oldószer itt is dietil-éter volt.

Az extraktumokat rotációs vákuumbepárlóba helyeztük, és desztilláltuk az oldószert. A művelet végén nem sok tiszta anyagunk maradt, de arra elég volt, hogy GC-MS-ben megvizsgáljuk a két hatóanyag összetételét. Ezután oszlopkromatográfias tisztítást végeztünk.

Ennek lényege, hogy az állófázis egy csőben (oszlop) található, melyen a vizsgálandó anyag különböző összetevői különböző sebességgel haladnak át. Speciális eljárási forma a flash oszlopkromatográfia, amelyet *W. C. Still* dolgozott ki 1978-ban. Ebben az esetben az oszlop tetején nyomást vagy az oszlop végén vákuumot alkalmazunk. Mi ez utóbbit használtuk kísérleteink során. Mindkét módszer lényege, hogy az oldószer és vele együtt a tisztítandó anyag is gyorsabban halad át az oszlopon.

A kapott frakciókat külön gyűjtöttük, egyenként megvizsgáltuk vékonyréteg-kromatográfias eljárás segítségével, és összehasonlítottuk az oszlopkromatográfia előtti tiszta anyag VRK-képével. Így sikerült kiemelnünk azokat a frakciókat, amelyek tisztán tartalmazták a linaloolt, a levendulánál az *R*, míg a koriander esetében az *S* enantiomert feleslegben tartalmazó terméket. A kísérlet tehát sikeresnek mondható. Mind a levendula, mind a koriander esetében tiszta anyagokat kaptunk, a bepárlás után

előbbi sárga, utóbbi barnás színű lett. A levendula esetében illata erőteljes maradt, a koriandernél az illat intenzitása állás közben csökkent.

További kísérleteinkben megpróbáltuk szintetikus úton előállítani a linaloolt az enantiomereket 1:1 arányban

tartalmazó racém elegy formájában. A linaloolt 6-metilhept-5-én-2-onból egy úgynevezett Grignard-reakcióban lehet előállítani, melynek során egy új szén-szén kötés alakul ki. A Grignard-reagens $R-Mg-X$ általános képlettel felírható fémorganikus vegyület, ahol *R* egy alkilcsoport, *X* pedig egy halogén. Mivel igen érzékeny reakcióról van szó, víz- és oxigénmentes környezetre volt szükség, ezért a reagáló anyagokat zárt és argongázzal töltött lombikba injektáltuk. A folyamatos hűtés és keverés mellett a vinil-magnézium-bromid (Grignard-reagens) és a 6-metilhept-5-én-2-on több köztiterméken keresztül alakult át. A végtermék a várt linalool volt, amit több módszerrel is ellenőriztünk. A VRK-, az NMR-, és a GC-MS spektrum is azt bizonyítja, hogy a kísérlet eredményes volt: sikerült előállítanunk a levendula és a koriander fő hatóanyagának racém elegyét.

Az egyhetes kutatótáborban tehát számos növényi illat- és ízanyagot sikerült előállítanunk, megvizsgálunk, miközben megismerkedtünk a kémia tudományának módszereivel, eszközeivel is. Ezeket a berendezéseket témavatezőink segítségével működtettük, és sikerült igazolni a várt eredményeket.

OLÁH DÓRA PETRA
HEGYI VIRÁG DEBÓRA

2014. június 29. és július 5. között hatodik alkalommal rendezik meg az „AKI Kíváncsi Kémikus” nyári kutatótáborát. A résztvevők egy héten keresztül dolgozhatnak különböző modern kutatási témákon az MTA Természettudományi Kutatóközpont vadonatúj laboratóriumában. A kémia iránt érdeklődő 10. és 11. osztályos középiskolások pályamunkáival jelentkezhetnek a táborba. A pályázással kapcsolatos részleteket és a korábbi táborok anyagait a <http://www.ttk.mta.hu/intezetek/anyag-es-kornyezetkemiai-intezet/nyari-kutatotabor-2/> honlapon tekinthetik meg.

ÉLET-MÁD

A tárkony

A tárkony az őszirózsafélék családjába tartozó évelő fűszer- és gyógynövény, amelynek karcsú, hosszúkás leveleit használjuk fel. Az orosz és a francia változata ismert. Az előbbi kevesebb illóolajat tartalmaz, kevésbé illatos és gyógyászatilag értékes, a francia illat- és aromaanyagban lényegesen gazdagabb. Hazánkban a francia növény terjedt el, Erdélyből jutott el hozzánk. Gyakrabban használt nevei: tárkonyiüröm, esztragon, sárkányfű.

Illóolajának fő hatóanyaga az *esztragonol*, amely a tanninokkal, a keserű anyagokkal, a terpénekekkel, a flavonoidokkal és a kumarinnal együtt hozzájárul a gyomor és a máj gyógyulásához. Ugyan erős íze miatt keveset használunk belőle, a tárkony kiváló *vas-, kalcium-, mangán-, kálium-, magnézium-, A-, B1-, B2-, B3-, C-vitamin- és béta-karotín-*forrás, továbbá megtalálható benne a *réz, cink, jód-, és foszfor* is. Fájdalomcsillapító hatása *eugenol*-tartalmának köszönhető, amely vegyület a szintén fájdalomcsillapító hatású szegfűszegolaj fő összetevője is.

A tárkony fertőzések megelőzésére igen jól használható, ugyanis olaja laboratóriumi kísérletek között hatásosnak bizonyul egyes fertőzéseket okozó baktériumok ellen. Ezen kívül enyhíti az álmatlanságot, a hiperaktivitást, a depressziót, a hasi görcsöket és a gyomorrontást, hasznos a kimerültség leküzdésére és az idegek nyugtatására, az emésztés elősegítésére, továbbá hányinger és puffadás esetén, valamint segíti az epe termelését a májban, ezáltal felgyorsítja a mérgező anyagok eltávolítását a szervezetből. Enyhe vérnyomáscsökkentő hatása is ismert, de hosszan tartó alkalmazása ártalmas lehet a magas illóolaj-tartalom miatt, ritkán allergiás reakciót válthat ki. Mindig óvatosan adagoljuk az étel mellé, illetve csak rövid ideig főzzük együtt az étellel, mert erős aromája könnyedén elviszi annak eredeti ízét. Általában a savanyított ételek különleges zamatosítója, éppen ezért ebből készíthetjük a legfinomabb növényi ecetet, a tárkonyecetet.

MAROSI KINGA