

# Krómionok és fény hatása fás növények flavonoidjaira

Molnárné Hamvas Livia, Németh Károly, Stipta József \*

## Effects of UV light and chromium ions on wood flavonoids

The individual and simultaneous effect of UV light and chromium ions was investigated by spectrophotometric methods on inert surfaces impregnated with quercetin or robinetin. The UV-VIS spectra of the silica gel plates impregnated with these flavonoids were modified characteristically after irradiating ultraviolet light. Even a half an hour of irradiation has caused irreversible changes in the molecule structure. A certain chemical process – presumably complexation – was concluded from the change of spectral bands assigned to flavonoids when impregnated with chromic ions. Hexavalent chromium caused more complex changes in the absorption spectra. The differences in the spectra could indicate either the oxidation and decomposition of flavonoids, or some kind of coordination process and the reduction of hexavalent chromium. The simultaneous application of UV light and chromium ions caused more pronounced effects. The complexation process between chromium(III) and flavonoid was completed.

Keywords: Flavonoids, Spectrophotometry, Spectral analysis, Chromium, UV irradiation

### Bevezetés

Korábbi vizsgálatok azt bizonyították, hogy az egyes fafajok fotodegradációjának lefutása jelentős mértékben függ a fában lévő járulékos anyagok, elsősorban a flavonoidok jellegétől és mennyiségétől (Németh és Vanó 1992). A színváltozás mérésével azt is sikerült alátámasztani, hogy a fafelületbe vitt különböző oxidációs fokú krómionok közül a hatértékű gyorsan redukálódik a fafelületen, és ezt a folyamatot a fény jelentősen felgyorsítja (Stipta és tsai 2002).

A redoxi folyamatban jelentős szerepet játszanak a faanyagban jelen lévő flavonoidok is (Pálné 2001). A változások részletesebb elemzése érdekében ezért inert felületen megvizsgáltuk a faanyagban előforduló két jellegzetes flavonoid – a kvercetin és a robinetin – fény, valamint krómionok hatására történő átalakulását.

### Alkalmazott anyagok és vizsgálati eljárások

A vizsgálatok alapját inert (szilikagél) felületre metanolos oldatban felvitt kvercetin és robinetin (Merck p.a) bevonat képezte. A megszáritott felületeket 1,0 %-os króm(III)-klorid vagy 0,1 %-os kálium-kromát oldatával impregnáltuk, majd különböző ideig UV-fénnyel besugároztuk. Fénybesugárzásra HANAU (Typ. Suntest) típusú fotodegradáló készüléket alkalmaztunk, napfényespektrumú szűrővel.

A változásokat UV-VIS-NIR spektrofotó-

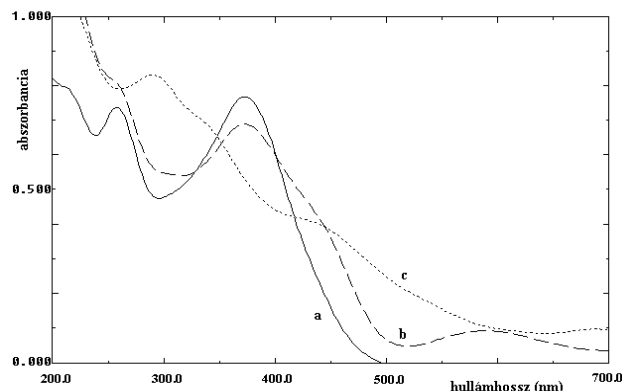
méterrel (Typ. Shimadzu UV-3101 PC) követtük, felvettük a kezeletlen, az impregnált és a különböző ideig fénysugárzásnak kitett felületek ultraibolya és látható spektrumát.

### Eredmények

A vizsgálatokba bevont két flavonoid a látható tartományban a fényt minimálisan abszorbeálja: e tartományban jellemző maximumokat nem mutat, és az ultraibolya tartományban is az irodalmi adatokkal (Marby és mtsai 1970) jól egyező fényelnyelést tapasztaltunk.

A kvercetin esetében jól definiált az „A” gyűrű benzoil-csoportjához rendelhető, 258 nm-es hullámhosszú, valamint a „B” gyűrű cinnamoil-szerkezetéből származtatható 375 nm-es maximum (1. ábra, a. görbe).

A kvercetin UV-látható abszorpciós spekt-



1. ábra – A kvercetin fényelnyelés görbéje (a), Cr(III)-ionok (b) és Cr(VI) jelenlétében (c)

\*dr. Molnárné dr. Hamvas Livia, egyetemi adjunktus, Dr. Németh Károly DSc., egyetemi tanár, Stipta József tudományos munkatárs, NyME Kémiai Intézet

ruma króm(III)-ion hatására számottevően megváltozik. Eltűnik a benzoil-gyűrűre jellemző 258 nm-es csúcs és jelentős mértékben kiszélesedik a cinnamoil-csoport fényelnyelési sávja mindkét irányban. Megjelenik továbbá 320 nm körül egy könyök és a króm(III)-ion fényelnyeléséből származó 580-600 nm körüli elnyúlt, viszonylag gyenge maximum. (1. ábra, b. görbe)

A kvercetinre jellemző mindkét fényelnyelési maximum eltűnik kromátion hatására. Kialakul viszont 300 nm-nél egy intenzív abszorpciós csúcs, valamint 320 és 440 nm körül határozott vállak jelentkeznek. Egyenletesen megnövekedett alap abszorbancia tapasztalható 600 nm felett, amelyből 670-690 nm körül széles, lapos maximum emelkedik ki (1. ábra, c. görbe).

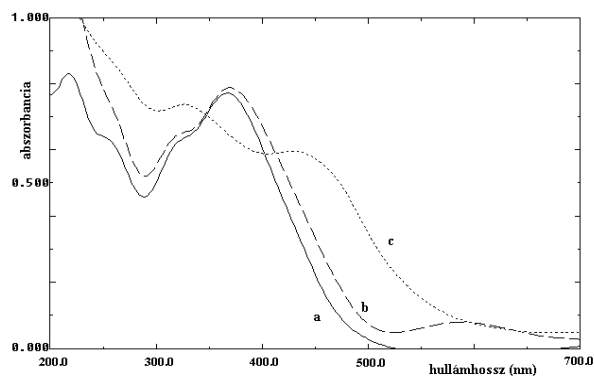
A robinetin spektrumában az irodalmi adatokkal megegyezően a benzoil-gyűrű fényelnyelése 252 nm-nél csak egy vállban mutatkozik, a cinnamoil-szerkezet abszorbanciája pedig 365 nm-nél maximumot ad, 320 nm hullámhossz körüli vállal (2. ábra, a. görbe).

Króm(III)-ion hatására a robinetin fényelnyelése csak kis mértékben változik. A 365 nm körüli sáv kiszélesedik és a króm(III)-ion jelenlétét az 590 nm körüli gyenge maximum mutatja. (2. ábra, b. görbe)

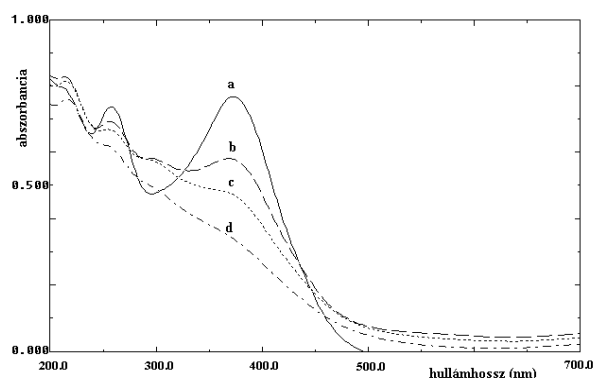
A kromát-ion alapvetően módosította a robinetin spektrumát. A 365 nm-es jellemző maximum eltűnik, a 320 nm-es váll kissé magasabb hullámhosszra tolódik, jól definiált csúcsot adva, valamint a fényelnyelés intenzitása is nő és újabb határozott lépcső formájú, nagy intenzitású váll alakul ki 440 nm körül (2. ábra, c. görbe).

Fénysugárzás mind a két flavonoid gyors átalakulását idézi elő inert felületen. A kvercetin nagyon érzékeny, már 30 perces fényhatás is jelentősen csökkenti a jellemző 258 nm-es és 375 nm-es csúcsokat. Két órás besugárzás pedig csaknem lineárisan emelkedő fényelnyelést idéz elő az ultraibolya tartományban, jellemző abszorbancia maximumok nélkül, ami a kvercetin molekulaszervezetének teljes felbomlására utal (3. ábra).

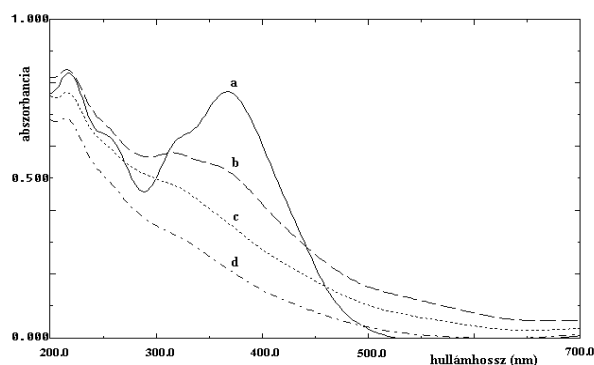
A robinetin hasonlóképpen nagyon érzékeny a fényre. Két órás kezelés – ami mintegy 160 órás napsugárzásnak felel meg (Németh és Faix 1990) – hatására a spektrum a kvercetinhez



2. ábra – A robinetin abszorpciós spektruma (a), Cr(III)-ionok (b) és Cr(VI) jelenlétében (c)



3. ábra – A kvercetin abszorpciós spektrumának változása különböző idejű UV-fény besugárzás hatására: eredeti (a), 30 perc (b), 60 perc (c), 120 perc (d)



4. ábra – A robinetin fényelnyelésének változása különböző idejű UV-fény besugárzás hatására: eredeti (a), 30 perc (b), 60 perc (c), 120 perc (d)

hasonlóan az UV tartományban csaknem lineárisan növekvő elnyelési görbévé alakul (4. ábra).

Fénysugárzás hatására a króm(III)-ionnal kezelt kvercetin tartalmú felület abszorpciós spektruma jellegzetesen változik. A 375 nm-es kiszélesedett maximum már nagyon rövid idejű fénysugárzás hatására a magasabb hullámhosszak felé tolódik (425-430 nm), ami a kver-

cetin molekulájában a kötésviszonyok határozott megváltozását – a Cr(III)-kvercetin-komplex egyértelmű kialakulását – jelzi. A króm(III)-ion 590-600 nm körül mutat kismértékű fényelnyelést (**5. ábra**).

A króm(III)-mal kezelt robinetin abszorpciós spektruma fény hatására a kvercetinéhez hasonlóan módosul. A szabad robinetinre jellemző elnyelési maximum már nagyon rövid fénykezelés után eltűnik. A spektrumot döntően a kialakuló komplexre, valamint a króm(III)-ionra jellemző abszorpciós maximumok és fényelnyelés intenzitások határozzák meg (**6. ábra**).

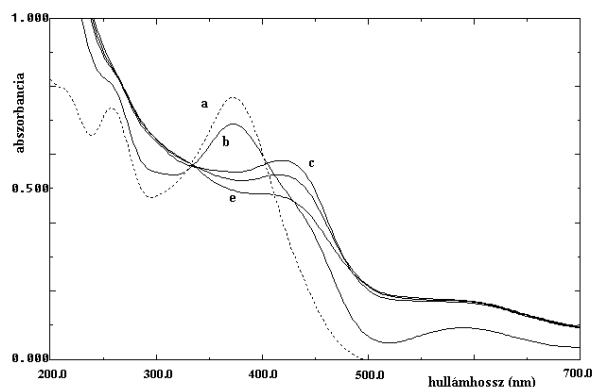
A kvercetin abszorpciós spektrumán jól nyomonkövethető, hogy már 30 perces fény sugárzás is fokozta a króm(VI) hatására bekövetkezett változást (**7. ábra**). A csaknem lineáris emelkedésű abszorpciós görbe módosulása a további fénysugárzás hatására már nem jelentős, az oxidáció, illetve a kvercetin bomlása a krómmenteshez képest lelassul. Fontos megállapítás, hogy a spektrumokon észlelhető a Cr(III)-ionra jellemző elnyelés megjelenése is.

A robinetin spektruma hasonlóan jelzi az oxidációs, bomlási folyamatokat. A kromátion hatására 330 és 440 nm-nél kialakuló maximumokat a fénysugárzás rövid kezelési idő után eltünteti. A kialakuló abszorpciós görbe az UV tartományban csaknem lineárisan emelkedő fényelnyelést mutat (**8. ábra**).

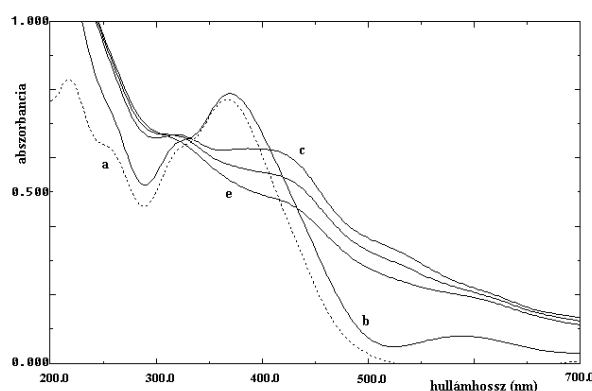
### Értékelés

A vizsgált flavonoidok abszorpciós spektrumán – az ion saját fényelnyelésének megjelenése mellett – a cinnamoil-csoporthoz rendelhető, közel azonos hullámhosszon levő maximum módosul a króm(III)-ionnal történő kezelés hatására. A felszíni réteg kémhatásának változása, valamint a szilárd fázison kialakuló Cr(III)-kvercetin, illetve Cr(III)-robinetin komplex létrejötte miatt a többféle részecskéhez rendelhető abszorpciós maximumok egybeolvadása eredményezi a spektrumbeli sávszélesedést és a könyök megjelenését.

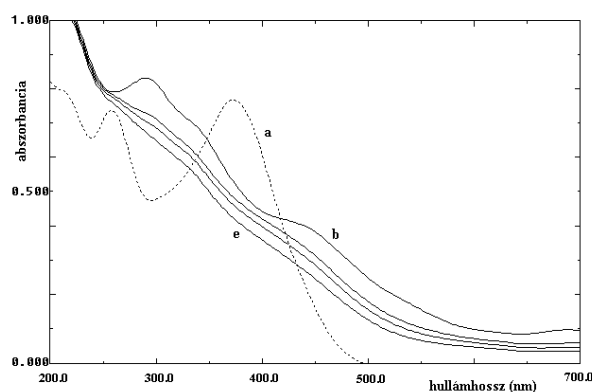
A szilikagél rétegen végbemenő folyamatok jelentősen különböznek az oldatbeli reakcióktól, ahol a króm(III)-ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  komplexionként van jelen és a koordinált vízmolekulák más ligandumra történő cseréje



**5. ábra** – Króm(III)-ionnal kezelt kvercetin abszorpciós spektrumának változása különböző idejű UV-fény besugárzás hatására: kvercetin (a), Cr(III)-kvercetin 0 perc (b), 30 perc (c), 60 perc (d), 120 perc (e)

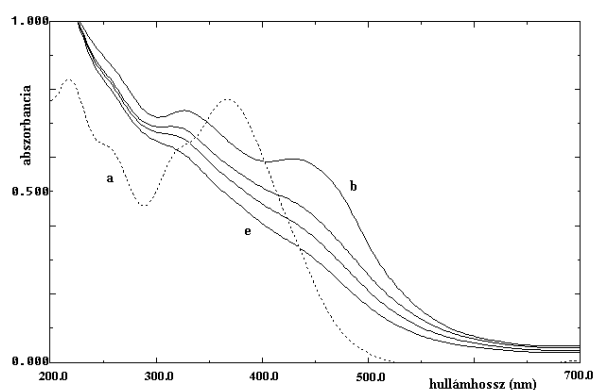


**6. ábra** – Króm(III)-ionnal kezelt robinetin abszorpciós spektrumának változása különböző idejű UV-fény besugárzás hatására: robinetin (a), Cr(III)-robinetin 0 perc (b), 30 perc (c), 60 perc (d), 120 perc (e)

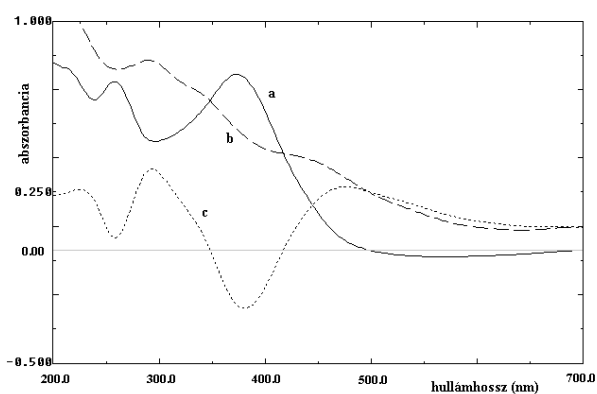


**7. ábra** – Kromát-ionnal kezelt kvercetin fényelnyelés görbéjének változása különböző idejű UV-fény besugárzás hatására: kvercetin (a), Cr(VI)-kvercetin 0 perc (b), 30 perc (c), 60 perc (d), 120 perc (e)

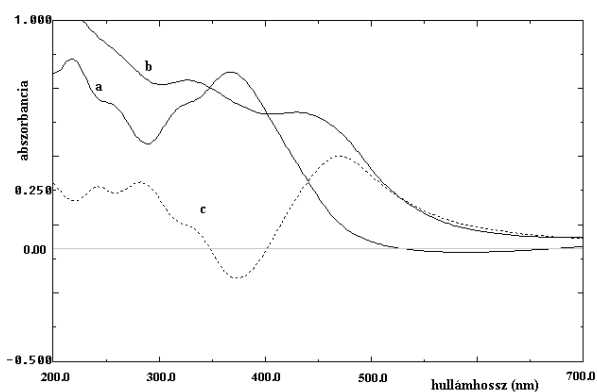
gátolt, vagyis a Cr(III)-flavonoid komplex nem tud létrejönni (Molnárné 2002). Azonban a szilárd felület, vagy felületaktív anyagok jelenléte oldatban is biztosítja a Cr(III)-flavonoid komplex kialakulását (El-Sayed és tsai 2000).



**8. ábra** – Króm(VI)-tal kezelt robinetin abszorpciós spektrumának változása különböző idejű UV-fény besugárzás hatására: robinetin (a), Cr(VI)-robinetin 0 perc (b), 30 perc (c), 60 perc (d), 120 perc (e)



**9. ábra** – A Cr(VI)-kvercetin (b) és a kvercetin (a) differenciaspektruma (c)



**10. ábra** – A Cr(VI)-robinetin (b) és a robinetin (a) differenciaspektruma (c)

A felülettel való kölcsönhatás révén, illetve a réteg száradása során, fokozatos víz-vesztéssel a Cr(III)-ionhoz koordinált víz is eltávozik, és ezáltal a  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_{3+}$  részecske komplexkéimiai inertsége megszűnik.

A króm(VI) mind a kvercetin, mind a robinetint oxidálja, a spektrumokon az aromásfenolos szerkezet abszorpciós maximumai eltűnnek, viszont megjelennek az oxidáció során

kialakuló kinoidális szerkezetre és a króm(III)-ion jelenlétére utaló csúcsok, valamint a komplexre jellemző sávok is.

A króm(VI) hatását jól mutatja a kvercetin eredeti és a kezelés után felvett spektrumának különbsége is (**9. ábra**). Nagy negatív csúcsok formájában érzékelhető a differenciaspektrumon a kvercetin két maximumának eltűnése. A 290 nm körüli fényelnyelés a kinoidális szerkezetre jellemző, mely a kvercetin oxidációja során jött létre. A spektrumban felismerhető a kromát-ion redukciója révén keletkező króm(III)-ionok fényelnyelése is (~600 nm), illetve a Cr(III)-kvercetin komplex képződésére visszavezethető abszorpció (~440 nm) (Gonzalez-Alvarez és tsai 1989).

A robinetin és a Cr(VI)-tal kezelt robinetin differenciagörbéjén a flavonoidra jellemző 370 nm-es csúcs eltűnése (a jelentős negatív maximum), valamint a 292 nm-es sáv a robinetin oxidációját, illetve a kötésviszonyok megváltozását mutatja (**10. ábra**). A 430 és a 220 nm körüli maximumok a króm(III)-komplex képződéséhez, illetve a kromát-bikromát egyensúlyhoz rendelhetők, jelezve a szilárd felületen végbemenő folyamatok összetettségét.

A kvercetin és robinetin már rövid idejű fénysugárzás hatására oxidálódik, amit a flavonoidokra jellemző adszorpciós maximumok eltűnése jellemez a legjobban. A kinoidális szerkezetre jellemző 300-320 nm körüli csúcs viszont csak a fényhatás elején, igen gyenge maximummal jelenik meg, ami nagyobb mérvű molekulaszervezeti átalakulást jelez. Ugyancsak erőlyes bomlás állapítható meg az abszorbanca görbék változása alapján, amelyek azt mutatják, hogy a maximumok eltűnése után is folytatódik a fény hatására végbemenő degradációs folyamat.

A krómionokkal történő kezelés a flavonoidok eredeti szerkezetét jelentősen megváltoztatja, viszont a fénysugárzás ellen bizonyos mértékű védelmi hatást biztosítanak. Hosszabb idejű fényhatásnak kitett Cr(III)-mal kezelt felületen nem következik be a molekulaszervezet felbomlása, hanem a Cr(III)-kvercetin-komplex jellemző spektruma tartósan megmarad. A Cr(VI)-tal kezelt felületen a flavonoidok részleges oxidációja azonnali, azonban az UV-fény hatására bekövetkező további

abszorbanca csökkenés (vagyis a kvercetin és a robinetin bomlása) jelentősen lelassul. A vizsgált flavonoidok – mind a króm(III)-, mind a króm(VI)-vegyületek jelenléte esetén – ellenállóbbak a fény szerkezetromboló hatásával szemben (feltehetően a képződött, 440 nm körül abszorbeáló komplex vegyület révén).

### Összefoglalás

Különböző vegyértékű krómionok, valamint UV-tartalmú fénysugárzás hatását vizsgáltuk a faanyagban leggyakrabban előforduló flavonoidokra, a kvercetinre és a robinetinre. Megállapítottuk, hogy a króm(III)-ion kis mértékben komplexképző hatással van a kiválasztott flavonoidokra, viszont a króm(VI) kinoidális szerkezetűvé alakítva oxidálja őket, miközben Cr(III)-má redukálódik.

Az UV-tartalmú fénysugárzás gyorsan és jelentősen roncsolja mindkét flavonoidot, amit az abszorpciós spektrumok alakulása egyértelműen bizonyít, az aromás-fenolos szerkezetre jellemző csúcsok fokozatosan csökkennek, majd eltűnnek. A fényelnyelési görbék alapján a vizsgált flavonoidok fotodegradációját a krómionok jelenléte lassítja – amiben a komplexkémiaili folyamatoknak jelentős szerepe van –, de

nem gátolja meg teljes mértékben a kvercetin és robinetin bomlását.

### Irodalomjegyzék

1. El-Sayed, A.A.Y., E.A. B.M.M. Saad, Ibrahime, M.T.M. Zaki, 2000. *Flavonol derivatives for determination of Cr(III) and W(VI)*. Microchimica Acta Vol. 135. No. 1-2. pp. 19-27.
2. Gonzalez-Alvarez, M.J., M.E. Diaz Garcia, Sanz-Medel, A. 1989. *The complexation of Cr(III) and Cr(VI) with flavones in micellar media and its use for the spectrophotometric determination of chromium*. Talanta Vol. 36. No. 9. pp. 919-923.
3. Marby, T.J., K.R. Markham, M.B. Thomas, 1970. *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer-Verlag, Berlin
4. Molnárné H. L. 2002. *Flavonszármazékok komplexkémiaili sajátosságai II. Kvercetin – fémion kölcsönhatások vizsgálata*. XXXVII. Komplexkémiaili Kollokvium, Mátraháza, május 29-31. Program és előadáskivonatok p. 38.
5. Németh K., Faix, O. 1990. *Die abiotische Degradation des Holzes*. Acta Fac. Ligniensis, 1990/2. 5-10.
6. Németh, K., Vanó, V. 1992 *The effect of wood extractives on the photodegradation of wood*. Proc. 2. EWLP. (Grenoble) pp. 191-192.
7. Pál K.-né 2001. *Króm a környezetben*. OMMIK. Budapest, pp. 3-64.
8. Stipta, J., Molnárné H. L., Németh, K. 2002. *A faanyag és fémionok kölcsönhatása I. Krómionok és fény hatása a faanyag színére*. Faipar L.4.16-24

## A magyarországi erdők élőfakészletében tárolt szén mennyisége

Führer Ernő, Molnár Sándor \*

### The amount of carbon stored in the live matter in Hungarian forests

Air pollution has been named as a key priority among the various contamination factors our environment is subjected to. Forests play a key role in regulating air pollution through the assimilation of carbon from the air. Therefore it is very important to have adequate information about the carbon absorbed and stored in our forests. Through theoretical calculations, the article demonstrates the amount of carbon stored in Hungarian forests, and the amount sequestered each year. It also discusses the relative usefulness of the different tree species in this process.

Keywords: Air pollution, Carbon dioxide, Carbon sequestration, Tree species

### Bevezetés

A környezetünket érő káros hatások közül a levegőszennyeződésnek kiemelkedő a szerepe. Az elmúlt 30 év alatt nemcsak az erdőkárokat közvetlenül illetve közvetve előidéző szennyező anyagok, hanem a széndioxidgáz koncentrációja

is ugrásszerűen megemelkedett. Amíg a légkör széndioxidgáz-tartalma a Földön a vegetációfejlődéssel összefüggő szénlektetés miatt fokozatosan csökkent és a 18. század végén 260-280 ppm szinten stabilizálódott, addig ma értéke eléri a 360 ppm nagyságot (IPCC-WGI,

\* Führer Ernő CSc., főigazgató, ERTI, Dr. Molnár Sándor DSc. egy. tanár, Faanyagtudományi Intézet NyME-FMK