

A tőzegfulvosavak ferri-ionra kifejtett redukáló hatásának vizsgálata I.

BÉRES TIBOR ÉS KIRÁLY ILONA

Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerismereti Intézet, Budapest

Előző dolgozatainkban [2, 3] megállapítottuk, hogy a tőzeg lúgos feltárásával nyert sósavas nyers tőzegfulvosav oldat erősen redukáló hatású. Az oldat maga is tartalmaz vasat, főleg ferroalakban — és a hozzáadott ferrivasat is redukálja [4]. Kísérleteink során megállapítottuk azt is, hogy a fulvosav oldatból a fulvosav vas-sókkal pH 5—8 között fulvosavas-vas csapadék alakjában leválasztható. Ha a por alakú tőzegfulvosavas-vas csapadék ferrovas tartalmát közvetlenül híg sósavas oldás után határozzuk meg, alacsony értékeket kapunk, viszont 24 órai állás után mérve, a ferrovas mennyisége lényegesen emelkedik az oldatban.

Jelenlegi kísérleteink során részben a tőzegfulvosavak ferri-ionra kifejtett redukáló hatását tanulmányoztuk az idő, a pH, a koncentráció és a hőmérséklet függvényében, részben a fulvosavas-vas preparátumok tulajdonságait vizsgáltuk ugyanezen szempontok alapján.

Kísérleteink célja az volt, hogy a fulvosavak ferrivasra kifejtett redukáló hatását tisztázzuk, mivel az irodalomban erre vonatkozólag adatok nem találhatók. Feltételezhető, hogy e folyamatok megismerésével a fulvosavak biológiai hatásmechanizmusának tisztázásához közelebb kerülünk, mert ismeretes, hogy a légzési enzimek működésében általában a ferro-ferri viszony alakulása az alaptényező.

Kísérleteink talajtani szempontból is érdeklődésre tarthatnak számot. Sigmond [14] pl. a szikesedés egyik faktorának a redukációs viszonyokat jelöli meg és a redukálódott kétértékű vasnak, ferrokarbonát alakban a humusszal együtt történő kilúgozódását az egyik főtényezőnek tartja.

A talajdinamikában a ferrivasnak az anaerob hatások következtében ferrová történő redukciója több szerző munkájában szerepel. Így Viljamsz [16] lápos viszonyok között anaerob hatásra ferroapokrenátok keletkezését és ezeknek kilúgozódását említi. Arany [1], Sik [15], Prettenhoffer [11], Gerei [7] munkáiban is találkozunk ennek a redukálódott ferrovasnak talajtani jelentőségével.

Kísérleti rész

Tőzegfulvosav oldatok redukáló hatása

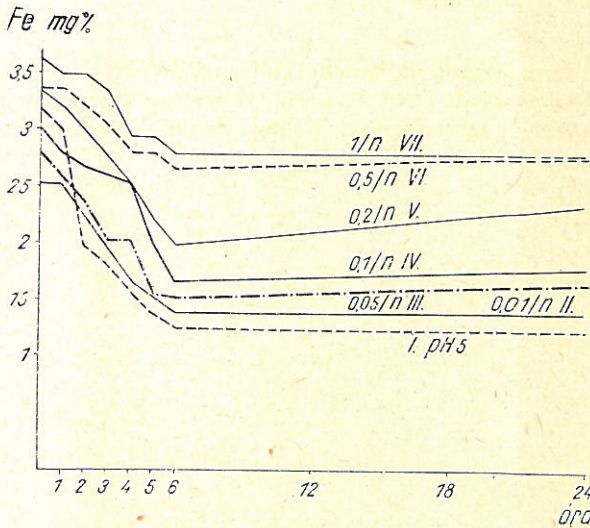
Jelen kísérleteinkben a fulvosav redukáló hatásának vizsgálatakor a ferro és ferrivas mennyiségének meghatározását párhuzamosan végeztük. A ferrovas meghatározásokat Schulek és Floderer [12, 13] módszerével, a ferrivas meghatározását pedig komplexometriás módszerrel [9] végeztük.

A ferrovas meghatározására alkalmazott dipiridiles módszert előző közleményünkben [4] részletesen ismertettük, a ferrivas meghatározására a komplexometriás módszert pedig a következőképpen alkalmaztuk:

A vizsgálandó törzsoldat (1%-os tőzegfulvosav oldat) 10 ml-ét 200 ml-es Erlenmeyer-lombikban 60 ml vízzel elegyítettük és a folyadék hidrogénionkoncentrációját kis darabka (3×5 mm-es) kongopapírost használva jelzőül a sósav és R-ammonia (2 mólos) oldat segítségével pH 2—3-ra állítottuk be, amit még minden esetben univerzál indikátor papírral is ellenőriztünk. Az oldatot 40—50 fokra melegítettük, majd néhány szulfoszalicilsav kristálykát oldottunk fel benne. Ezután állandó kevergetés közben 0,005 m komplexon (III) oldattal addig titráltuk, míg az oldat lilásvörös színe éppen szalmasárgára változott. 1 ml 0,005 m komplexon (III) oldat 0,2793 mg (log 44 600) vasat jelez.

A fulvosav oldat redukáló hatásának vizsgálata a pH és az idő függvényében szobahőmérsékleten

A vizsgálatokhoz a tőzeg lúgos feltárásával és a huminsavak sósavval történő lecsapásával nyert kb. 1% szervesanyag tartalmú nyers tőzegfulvosav oldatot tízszeresére hígítottuk, majd annyi HCl-t adtunk hozzá, hogy sósavtartalma n , $0,5 n$, $0,2 n$, $0,1 n$, $0,05 n$, és $0,01 n$ legyen. Ezekből az oldatokból 200 ml-t használtunk s bennük 42,5 mg kristályos ferrikloridot ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oldottunk. Az oldatban a ferri és ferrovas mennyiségét 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 és 24 óra múlva mértük. (A savnormalitást tovább csökkentve, a pH 5-ös oldatban is elvégeztük a kísérletet, azonban a vas kezdődő kicsapódása miatt a kapott értékek bizonytalanok.) Kísérleteink eredményeit az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra

Tőzegfulvosav oldat ferrivasra kifejtett redukáló hatása az idő függvényében különböző normalitású sósavas oldatokban

sebben savas oldatokban. A ferrivas mennyiségének eredményekhez viszonyítva az 0,1—0,2 n oldatokban a legnagyobb (2. ábra).

A különböző időpontokban párhuzamosan meghatározott ferro és ferrivas mennyiségének összege az erősebben savas oldatokban nagyobb, mint a gyengébben savas oldatokban, és különösen a 2—5 órai állás után meghatározott összes vasértékek a legnagyobbak (1. táblázat).

Jellemző, hogy az oldat ferrivas tartalma a sósav normalitásával arányosan változik: a vizsgált legnagyobb savkoncentrációban, a n sav esetében a legnagyobb és a normalitás csökkenésével folyamatosan kisebbedik. Ez a jelenség már közvetlenül az elegyítéskor, tehát 0 órakor is észlelhető. Szobahőmérsékleten (20—22 fokon) a ferriion redukciója kb. hat órán keresztül minden vizsgált savkoncentrációban folyamatosan megy végbe, ezen időn túl nem folytatódik, sőt egyes esetekben a ferriion mennyisége kisebb mértékben ismét növekszik. Hat óra vagy 24 óra múlva az alacsonyabb savkoncentrációkban a ferrivas mennyisége abszolúte és relatíve is kisebb, mint az erősebben savas oldatokban.

1. táblázat

Különböző normalitású sósavas fulvosav oldatokban mért összes vas (ferro + ferri) mennyisége különböző időpontokban

Óra múlva	Normalitású sósavas oldat											
	0,01		0,05		0,1		0,2		0,5		1	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
0	59,88	34,75	62,91	34,98	65,36	33,25	66,31	32,80	64,93	31,42	66,11	29,81
2	69,13	46,79	68,69	44,95	69,76	43,23	63,43	38,30	69,26	37,15	66,90	31,99
4	63,32	46,56	71,75	50,80	77,33	52,20	73,78	48,65	79,58	51,65	77,21	47,93
5	59,05	43,69	65,86	50,50	65,19	45,64	76,69	54,35	77,47	49,54	78,17	48,85
6	59,60	45,64	63,52	48,16	62,40	45,64	65,88	46,33	70,56	44,03	77,47	49,54
24	59,60	45,64	65,50	48,74	63,79	45,64	69,38	45,64	72,77	44,84	69,33	41,40

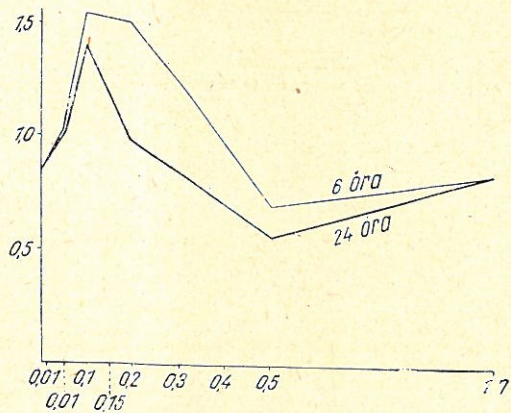
I = ferro + ferri mg %-ban ; II = ferro mg %-ban.

Ezekre a jelenségekre biztos magyarázatot eddig nem találtunk, de feltételezhető, hogy a vas a fulvosav oldatban nemcsak ionizált ferro, ill. ferri alakban van jelen, hanem komplex kötésben is, ami jelen kísérleti módszereinkkel közvetlenül nem mérhető.

Dragunov [6] is feltételezi, hogy a humin-, ill. fulvosavak a kationokat komplex alakban tartják, mert elektrodialízissel sem a humin-, sem a fulvosavak hamutartalmának csökkenését nem tudta elérni.

Ennek a feltételezett komplex vasnak jelenlétét különösen azok a kísérleteink támasztják alá, melyeket a különböző töménységű fulvosav oldatok ferrivasra kifejtett redukáló hatásának tanulmányozása céljából végeztünk.

Fe⁺⁺⁺ mg % csökkenés



2. ábra

A redukálódott vas mennyiségének változása különböző savnormalitású oldatokban 6, illetve 24 óra múlva

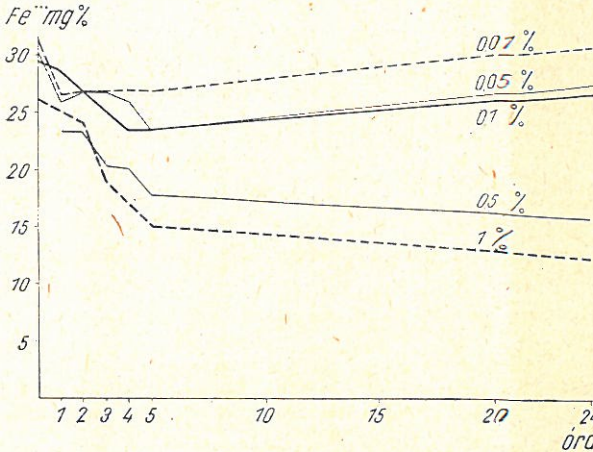
Különböző koncentrációjú tőzgefulvosav oldatok redukáló hatásának vizsgálata az idő függvényében 0,1 n sósavas oldatban szobahőmérsékleten

A kísérletekhez az eredeti 1%-os tőzgefulvosav oldat különböző, 0,01, 0,05 0,1, 0,5 és 1%-os hígításait használtuk. A vizsgált oldatok 100 ml-ében 141,67 mg kristályos ferrikloridot

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oldottunk és 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 és 24 óra múlva meghatároztuk az oldat ferriion tartalmát (3. ábra).

Az ábrából megállapítható, hogy a kistöménységű (0,01%-os) tőzegfulvosav oldat már az első órában jelentékeny mennyiségű ferrivasat redukál. Ez a mennyiség 4–5 órán át közelítőleg állandó marad, de 24 óra múlva nagyrészt visszaalakul ferrivassá. A 0,05–0,1%-os oldatokban a ferrivas értéke 4–5 óra múlva csökken a legalacsonyabbra, majd mennyisége ismét emelkedik; 24 óra múlva jelentékeny része visszaalakul ferrivassá.

A vizsgált legtöményebb fulvosav oldatokban a redukció következtében a ferrivas mennyisége az 1–5 órában a legerősebben csökken és még 24 óra múlva is további



3. ábra

Különböző töménységű fulvosav oldatokhoz adott egyenlő mennyiségű ferrivas mennyiségének változása mg%-ban

gyobb, mint 24 óra múlva. Különösen az 0,01–0,05%-os oldatok 5 óra múlva mért rendkívül nagy ferrovas tartalma feltűnő. Az 0,01%-os tőzegfulvosav oldatban 5 óra múlva tehát alig 2,5-szer kevesebb a ferroionok mennyisége, mint a százszor annyi fulvosavat tartalmazó 1%-os oldatban.

A 4. ábrán különböző töménységű fulvosav oldatokban levő ferrivas mennyiségét tüntetjük fel mg%-ban, a 0, 5 és 24 óra múlva mért eredmények szerint.

A 4. ábrán feltűnő, hogy már közvetlenül a ferrivas hozzáadása után, tehát a 0 órakor mért eredmények szerint is a ferrivas mennyiségében lényeges csökkenés mutatkozik. Ez a csökkenés a fulvosav oldatok koncentrációjának emelkedésével egyre kifejezettebb és jelentősebb.

Megállapítható továbbá, hogy a kb. 0,35%-osnál kisebb töménységű fulvosav oldatokban a ferrivas mennyisége 5 óra múlva adja a legkisebb értékeket, mely lényegesen kisebb, mint a 24 óra múlva mért. A kb. 0,35%-os fulvosav oldatban az 5 óra alatt redukált ferrovas és a ferrivas mennyisége 24 óra múlva is változatlan marad: tehát a ferro-ferri viszony egyensúlyban van.

Ennél a 0,35–0,40%-os koncentrációnál nagyobb töménységű fulvosav oldatokban viszont 5 órán túl nem lép fel reoxidáció — mint az ennél kisebb töménységű oldatokban —, hanem a redukció 24 órán át tovább folytatódik.

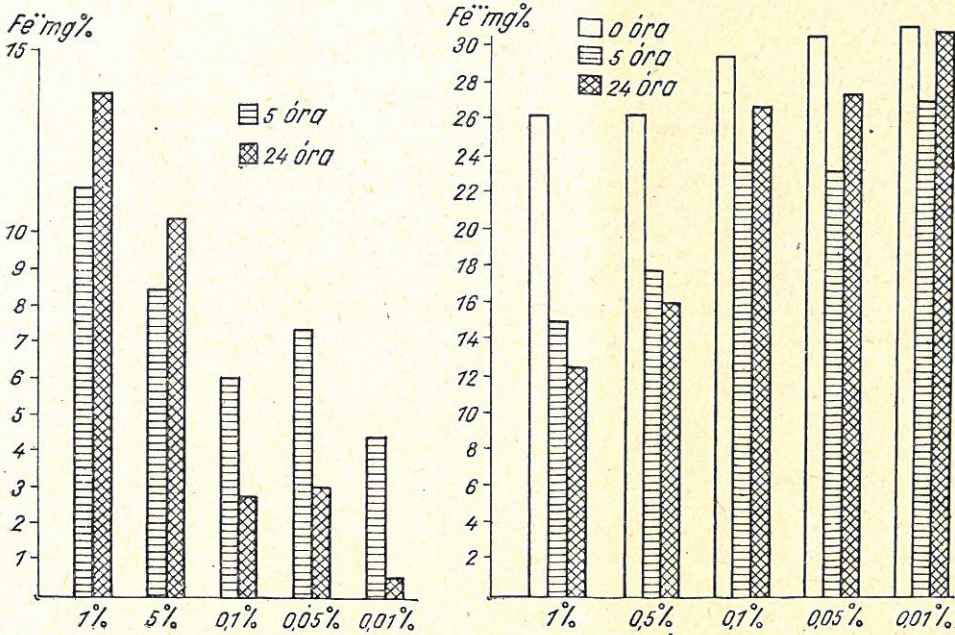
— bár kisebb mértékű — csökkenést mutat.

A különböző koncentrációjú fulvosav oldatokban még szemléletesebb a ferrivas redukciója, ha ferrová redukálódott ferrivas mennyiségét tüntetjük fel mg%-ban az 5 és 24 óra múlva mért eredmények szerint (4. ábra).

A 0,5–1%-os fulvosav oldatokban a redukált ferrovas mennyisége 5 óra múlva kisebb, 24 óra múlva nagyobb. Az 0,01–0,1%-os oldatokban viszont az 5 óra múlva redukált ferrovas mennyisége lényegesen na-

A hőmérséklet szerepe különböző koncentrációjú fulvosav oldatok redukáló hatására 0,1 n sósavas oldatban

Eddigi kísérleteinket szobahőmérsékleten 20—22 fokon végeztük. A továbbiakban a hőmérséklet befolyását vizsgáltuk a ferrivasnak a fulvosav oldatban végbemenő redukációjára. A kísérleteket a II. részben leírt feltételek mellett végeztük. Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet emelésével a ferrivas redukciója meggyorsul. Mivel kísérleteink során célunk az volt, hogy a tőzegfulvosavak kémiai tulajdonságainak vizsgálata kapcsán biológiai tulajdonságainak tisztázásához is közelebb jussunk,



4. ábra

Különböző töménységű fulvosav oldatokban mért ferro- és ferrivas mennyisége mg%-ban 0, 5 és 24 óra múlva

a redukció lefolyását testhőmérsékleten, 37 fokon is vizsgáltuk. Az előkísérletek során azt tapasztaltuk, hogy az eredmények általában nem térnek el lényegesen a szobahőmérsékleten talált értékektől. Lényeges eltérés mutatkozik azonban a szobahőmérsékleten mért eredményektől akkor, ha a reakció-elegyet 10 perces forralásnak vetjük alá, amikor a ferrivas redukciója azonnal végbemegy és különösen a töményebb (0,5—1%-os) fulvosav oldatokban a redukció maximális értéket mutat. Kísérleti eredményeinket a 5/a. ábrán közöljük.

A 5/a ábrából megállapítható hogy a különböző töménységű fulvosav oldatokban a hozzáadott azonos mennyiségű ferrivas koncentrációja szobahőmérsékleten azonnal csökken. Ez a csökkenés a nagyobb töménységű fulvosav oldatokban nagyobb mértékű, azonban a töménységgel mégsem egyenesen arányos.

Megállapítható továbbá, hogy 10 perces forralás alatt a ferrivas mennyiségének csökkenése a fulvosav oldat töménységétől függő konstans értékeket ad. Feltűnő, hogy a redukálódott vas mennyisége az 0,01—0,3%-os fulvosav oldatokban relatíve nagyobb, a 0,4—1%-os oldatokban relatíve kisebb.

A ferrivas mennyiségének csökkenése és a fulvosav oldat koncentrációja közötti szabályos összefüggés negatív logaritmusainak függvényében ábrázolható (5/b ábra). Az összefüggés a következő matematikai képlettel fejezhető ki:

$$y = -\log Fe$$

$$x = -\log c$$

ahol: Fe = a ferrivas mennyiség csökkenése

c = a fulvosav oldat töménysége

Forralás előtt:

$$y = 0,119 x^2 - 0,1026x + 0,19$$

10 perces forralás után:

$$y = 0,119 x^2 - 0,1026x - 0,33$$

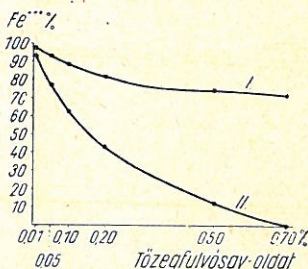
Köszönetet mondunk Kepes Aladárnak, a MTA Matematikai Kutató Intézet munkatársának a matematikai képletek kiszámításáért.

A tőzegfulvosavas-vas preparátumok redukáló hatása

Előző dolgozatunkban [4] megállapítottuk, hogy ha a fulvosavas-vas preparátumot 0,1 n sósavban néhány perces rázogatás után oldjuk és leszűrve azonnal meghatározzuk ferrovas tartalmát, igen alacsony értékeket kapunk. Ha viszont az oldat ferrovas tartalmát 24 óra múlva határoztuk meg, lényegesen nagyobb ferrovas mennyiséget találtunk.

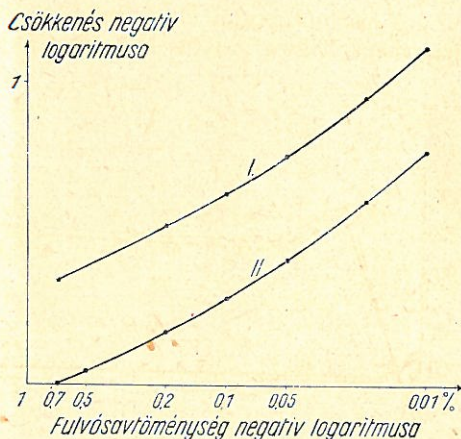
Jelen kísérleteinkben a fulvosavas-vas preparátumok 0,1 n sósavas oldatában a ferriionok mennyiségének csökkenését mérve igyekeztünk a redukció lefolyását és körülményeit tisztázni.

Kísérleteinkben a pH 5-nél leválasztott fulvosavas-vas (F_I) preparátumok



5/a ábra

Különböző töménységű fulvosav oldatok ferriionra kifejtett redukációs hatása %-ban kifejezve, forralás előtt (I) és 10 perces forralás után (II)



5/b ábra

Különböző töménységű fulvosav oldatok ferriionra kifejtett redukációs hatása a negatív logaritmus függvényében ábrázolva

(a pH 6—7 között leválasztott fulvosavas-vasat F_{II} -nek jelöljük) 0,3 g-ját 100 ml 0,1 n sósavban fél órán át ráztuk, majd szűrtük és az oldatban levő ferriionok mennyiségét 0, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5 és 24 óra múlva meghatároztuk az előző fejezetben leírt komplexometriás módszerrel. A kapott ferriion mennyiségeket mg%-ban a vizsgált oldatra számolva az idő függvényében a 6. ábrán tüntettük fel.

A 6. ábrából megállapítható, hogy a fulvosavas-vas (F_I) preparátumainak 0,1 n sósavas oldatában a ferriionok redukációja az idő függvényében a tőzegfulvosav oldathoz

hozzáadott ferriionok redukciójához hasonlóan megy végbe. A redukció túlnyomó részben az első öt órában folyik le és pedig folyamatosan, azonban még 24 óra múlva is mutatkozik redukció.

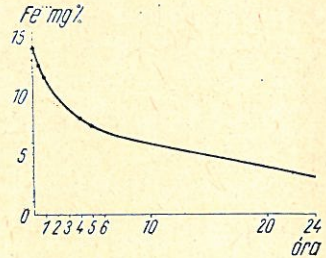
További kísérleteinkben a fulvosavas-vas preparátumok (F_I és F_{II}) különböző normalitású sósavas oldatában vizsgáltuk a ferrivas redukcióját.

0,3 g preparátumot 100 ml 0,1 n, ill. 0,05 n sósavval egy órán át ráztuk, majd szűrtük és 0, 1, 2, 3, 4, 5 és 24 óra múlva mértük az oldat ferriion tartalmát komplexometriásan, valamint ugyanakkor a ferriionok mennyiségét dipiridiles módszerrel. A kapott eredményeket a 7. ábrán közöljük.

A grafikonból megállapítható, hogy a preparátumok 0,1 n és 0,05 n sósavas oldatában körülbelül azonos mértékben megy végbe a redukció.

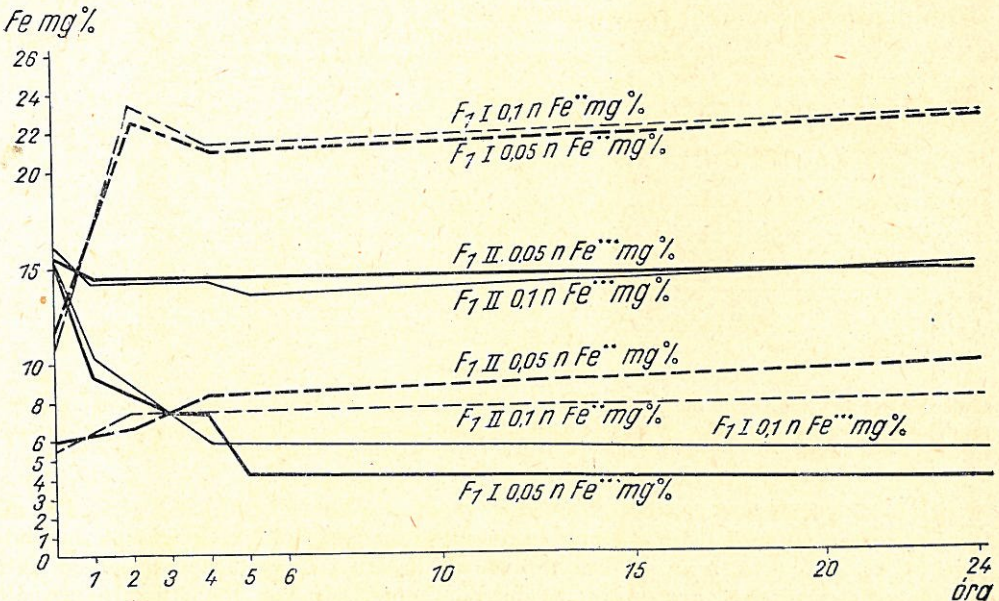
Megállapítható továbbá, hogy a ferrovas koncentrációja az F_I preparátumban közvetlenül az oldás után mérve (0 órakor) is lényegesen nagyobb, mint az F_{II} preparátumokban. Míg az F_I preparátumokban a ferrovas koncentrációja két óra alatt lényegesen emelkedik és kisebb mértékű ingadozás után állandó szinten marad, addig az F_{II} preparátumban ez az emelkedés távolról sem ilyen nagymértékű.

A párhuzamosan elvégzett ferrivas meghatározások eredményei alapján megállapítható, hogy a ferrivas koncentrációja közvetlenül az oldás után mérve (0 órakor)



6. ábra

A fulvosavas vas preparátumok (F_I) 0,1 n sósavas oldatában levő ferriionok redukciója az idő függvényében



7. ábra

Fulvosavas-vas F_I és F_{II} preparátumok ferro-, ill. ferrivas tartalmának változása az idő függvényében 0,1 n és 0,05 n sósavas oldatban

mindkét preparátumban azonos, viszont míg az F_I preparátum ferrivas tartalma az első öt órában jelentősen csökken, addig az F_{II} preparátumban levő ferrivas alig redukálódik. A fenti két egybevető megállapításból nyilvánvaló, hogy a pH 5-nél nyert fulvosavas-vas (F_I) sósavas oldása után mutatkozó redukáló ereje lényegesen nagyobb, mint a pH 6—7-nél nyert fulvosavas-vas (F_{II}) preparátumé. Ennek a jelenségnek a további tisztázására a kísérleteket folytatjuk.

A kísérletek jelentősége biológiai szempontból

A fulvosavak erős redukáló hatása biológiai szempontból is érdekes. Figyelembe véve a pH viszonyokat, azt látjuk, hogy a tőzegfulvosav redukációs hatása a kb. 0,1 n sósavas oldatban a legnagyobb; az egészséges gyomornedv pH-ja általában ugyanilyen értékű, tehát a fulvosavak terápiás hatásának kifejtésében ennek is jelentősége lehet.

Feltűnő, hogy a fulvosav redukációs hatása nagy hígítású oldatokban igen erős és már egészen rövid időn belül maximális értékeket ér el; pl. az 0,01%-os oldatban már egy óra múlva. A fulvosavak redukáló erejére jellemző, hogy ilyen nagy hígításban az aszkorbinsav redukáló erejét is megközelíti. (0,1 n sósavas oldatban 1 g fulvosav — 0,01%-os oldatban — 1 óra alatt 0,5 g ferrivasat redukál; 0,88 g aszkorbinsav viszont 0,56 g-ot.) Ez a kísérleti eredményünk összefüggésbe hozható Niklewszky [10], Hrisztéva [8], Biber és Magazinov [5₂] stb. növényélettani irányú munkáiban közölt azon egyöntetű megállapítással, hogy a huminsavas alkalisók nagy hígítású oldatokban, illetve a fulvosavak is nagy hígítású oldatokban (1⁰/₀₀₀-es oldatokban) hatnak legerősebben.

Jelen eredményeink alapján folytatva kutatásainkat, kémiai alapon kívánjuk ezeknek az élettani jelenségeknek magyarázatát adni. Ha a szükséges kémiai alapokat tisztáztuk, akkor a jelenlegi biológiai, bakteriológiai és állatkísérleteink kapcsán felmerült számos problémára kielégítő magyarázatot tudunk adni.

Összefoglalás

1. Előző dolgozatainkban megállapítottuk, hogy a tőzeg lúgos feltárással nyert sósavas nyers tőzegfulvosav oldat erősen redukáló hatású [2, 3]. Az oldat maga is tartalmaz vasat — főleg ferro alakban — és a hozzáadott ferrivas redukációjára is képes [4].

2. Jelen munkánkban ennek a redukciónak a feltételeit és körülményeit vizsgáltuk, a ferrivas mennyiségét komplexometriásan [9], a ferrosav mennyiségét a dipiridiles módszerrel [4, 12, 13] mértük.

3. Az oldat pH-ját változtatva megállapítottuk, hogy a tőzegfulvosav oldatban a hozzáadott ferrivas és a redukált ferrosav mennyisége az oldat sósav-koncentrációjával arányosan változik. A ferrivas tartalom a vizsgált legnagyobb savkoncentrációban, n sósav esetében a legnagyobb és a normalitás csökkenésével fokozatosan kisebbedik (1. ábra). A ferrosav mennyisége viszont a kisebb savkoncentrációkban (0,1—0,2 n) a legnagyobb (2. ábra).

4. A redukció mértékét különböző időpontban mérve megállapítottuk, hogy az oldatban a hozzáadott ferrivas mennyisége közvetlenül az elegyítéskor erősebben csökkent értékeket mutat a nagyobb savkoncentrációjú oldatokban. Szobahőmérsékleten a ferriion redukciója kb. 6 órán keresztül folyamatosan megy végbe minden vizsgált savkoncentrációban. Ezzel párhuzamosan az oldatban a ferrosav mennyisége nő és maximális értékét általában 4—6 óra között éri el (2. ábra).

5. Különböző töménységű fulvosav oldatok redukáló hatását szobahőmérsékleten, 0,1 n sósavas oldatban vizsgálva, megállapítottuk, hogy a kis töménységű (0,01%-os)

tőzegfulvosav oldat már az első órában jelentékeny mennyiségű ferrivasat redukál. Ez a mennyiség négy-öt órán át közelítőleg állandó marad, de 24 óra múlva nagyrészt reoxidálódik. A 0,05—0,1%-os oldatban a ferrivas mennyisége csak 4—5 óra múlva csökken a legalacsonyabbra és 24 óra múlva jelentékeny része reoxidálódik. A vizsgált legtöményebb (0,5—1%-os) oldatokban a ferrivas mennyisége az 1—5 órán át csökken a legnagyobb mértékben és a redukció 24 órán túl is tovább folytatódik (3., 4. ábra).

6. A hőmérséklet szerepét vizsgálva megállapítottuk, hogy lényeges eltérés mutatkozik a szobahőmérsékleten mért redukciós eredményektől akkor, ha a reakció-elegyet 10 percig forraljuk. Ekkor a ferrivas redukciója azonnal végbemegy és különösen a töményebb, (0,5—1%-os) fulvosav oldatokban maximális értékeket mutat (5/a, 5/b ábra).

7. Megállapítottuk továbbá, hogy a 0,35—0,40%-os oldatokban a hozzáadott ferrivas és a redukált ferrosavas mennyisége 24 óra múlva is változatlan marad: tehát a ferro-ferrü viszony egyensúlyban van. Ennél kisebb koncentrációban a redukált vas mennyisége relatíve nagyobb, ennél töményebb oldatban viszont relatíve kisebb, mint az várható volna. Ez a tény azt mutatja, hogy a vas egyrésze feltételezhetően komplex kötésben van, ami egyébként az irodalmi adatokkal is megegyezik.

8. A tőzegfulvosavas és preparátumok redukáló hatásának hasonló körülmények között végzett vizsgálata során megállapítottuk, hogy a 0,1 n sósavas oldatban a ferriionok redukciója az idő függvényében a tőzegfulvosav oldathoz hozzáadott ferriionok redukációjához hasonlóan megy végbe. Tehát a fulvosav megtartja redukáló tulajdonságát a preparátumban is, huzamosabb időn keresztül. A pH 5-nél lecsapódott fulvosavas-vas preparátumok ferrosavas tartalma magasabb és redukálóereje nagyobb, mint a pH 6—7-nél nyert és magasabb ferrivas tartalmú készítményeké.

9. A kísérletek eredményeit biológiai szempontból is jelentősnek tartjuk. Egyrészt abból a szempontból, hogy a fulvosav nagy hígításban (0,01%-os oldatban) feltűnően erős redukáló hatást mutat, mely az aszkorbinsav redukáló erejét megközelelti. Ez a tény magyarázatul szolgálhat azon növényélettani megállapításokhoz [5, 8, 10], melyek szerint ilyen hígítású oldatok hatnak élettanilag legaktívabban. Megállapításainknak másrészt jelentősége lehet a fulvosavaknak az emésztőszervekre gyakorolt terápiás hatása szempontjából is, mivel a fulvosavak in vitro kísérletekben a legerősebb redukáló hatást éppen a gyomornedv pH-jának megfelelő sósavkoncentrációjú közegben fejtenek ki.

Érkezett: 1958. január 6.

Irodalom

- [1] Arany, S.: Adatok a tiszai hullámterek talajviszonyainak megismeréséhez. Az erdő. 2. 19—41. 1953.
- [2] Béres, T. & Király, I.: A fulvosavak minőségi és mennyiségi meghatározása a molibdénkék reakció alapján. Agrokémia és Talajtan. 5. 245—256. 1956.
- [3] Béres, T. & Király, I.: Adatok a fulvosavak redukciós reakcióihoz és kromatográfiai vizsgálatához. Agrokémia és Talajtan. 6. 55—64. 1957.
- [4] Béres, T. & Király, I.: A fulvosavak vassal képzett vegyületeiről. Agrokémia és Talajtan. 6. 167—176. 1957.
- [5] Eiber, V. A. & Magazinov, K. M.: O vlijanii guminovüih i fulvovüih kizslot na dühanie izolirovannüih rasztitel'nyih tkanej. Dokladi Akad. Nauk SSSR. 76. 609—612. 1951.
- [6] Dragunov, Sz. Sz.: Rabotü po organiceszkomu vesceszstvu pocsvü. Izv. Akad. Nauk SSSR. 33. 65—98. 1951.
- [7] Gerei, L.: Adatok hazai talajtípusaink könnyen oldható vas- és alumínium tartalmának vizsgálatához és jelentőségéhez. Agrokémia és Talajtan. 5. 171—182. 1956.

- [8] *Hriszleva, L. A.*: *Rabotü o organiceszskomü vescesesztvu pocsvü.* Izd. Akad. Nauk SSSR Moszkva. 1951.
- [9] Magyar Gyógyszerkönyv. V. kiad. I. köt. 477. Egészségügyi kiadó. Budapest. 1954.
- [10] *Niklewski, B. & Wojciechowski, J.*: Über den Einfluss der wasserlöslichen Humusstoffe auf die Entwicklung einiger Kulturpflanzen. *Bodenkunde Pflernähr.* 4. 294—327. 1937.
- [11] *Prettenhoffer, I., Somorjai, F. & Kertész, I.*: Kísérletek a rizs barnulásos (bruzone) betegségének megelőzésére. *Agrokémia és Talajtan.* 1. 211—234. 1951—52.
- [12] *Schulek, E. & Floderer, I.*: A ferro- és ferrivas kolorimetriás mérése Al, Mn, Zn, Hg, Cu és phosphorsav, illetve szervesanyagok jelenlétében, különös tekintettel a gyógyszeres készítményekre. *Magy. Gyógysz. Tud. Ért.* 15. 210—233. 1939.
- [13] *Schulek, E. & Floderer, I.*: Kiegészítés a „Ferro- és ferrivas kolorimetriás meghatározása” című közleményhez. *Magy. Gyógysz. Tud. Ért.* 16. 240—241. 1940.
- [14] *Sigmond, E.*: Hazai szikesek és megjavítási módjuk. *Magy. Tud. Akad. Budapest.* 1923.
- [15] *Sik, K.*: A rizs barnulásos megbetegedésének oka és megelőzése. *Hidrol. Közl.* 29. 106—110. 1949.
- [16] *Viljámusz, V. R.*: *Talajtan.* Akadémiai kiadó. Budapest. 1950.

ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ФУЛЬВОКИСЛОТ ТОРФА НА ФЕРРИ-ИОНЫ

Т. Береш и И. Кирай

Институт по испытанию лекарств. Медицинского Университета, Будапешт (Венгрия)

Резюме

1. В предыдущих работах было установлено, что сырой раствор фульвокислот торфа, полученный в щелочной вытяжке торфа после осаждения соляной кислотой, имеет сильное восстанавливающее влияние [2, 3]. Раствор содержит железо — главным образом в виде ферро-иона — и способен к восстановлению добавленного ферри-железа [4].

2. В данной работе изучали условия такого восстановления, и количество ферри-железа определили комплексометрическим методом, [3] а количество ферро-железа — динитридовым методом [4, 12, 13].

3. При изменении рН раствора было установлено, что в растворе фульвокислот, торфа количество прибавленного ферри-железа и восстановленного ферро-железа изменяется пропорционально концентрации соляной кислоты в растворе. Содержание ферри-железа является наибольшим при наибольшей из изученных концентраций т. е. при нормальной концентрации, и со снижением нормальность постепенно уменьшается и его количество (рис. 1). Содержание ферро-железа является наибольшим при меньших концентрациях (0,1—0,2 н.) кислоты (рис. 2).

4. При измерении степени восстановления в различных промежутках времени установили, что количество прибавленного ферро-железа в более концентрированных растворах кислоты показало пониженную величину непосредственно после прибавления. Восстановление ферри-ионов при комнатной температуре происходило равномерно в течение 6-ти часов при всех изученных концентрациях кислоты. Параллельно с этим количество ферро-железа в растворе увеличивается, доходя до максимума обычно между 4—6 часами (рис. 2).

5. При изучении восстановительной способности фульвокислот различной концентрации в 0,1 п. раствора соляной кислоты было установлено, что раствор фульвокислот торфа в малой концентрации (0,01%) уже в первой части восстанавливает значительное количество ферри-железа. В течение 4—5 часов это количество остается примерно постоянным, но через 24 часа, большая часть его снова окисляется. В 0,05—0,1%-ых растворах количество ферри-железа снижается до минимума только через 4—5 часов, а через 24 часа значительная часть его снова окисляется. В самом концентрированном из изученных растворов (0,5—1%) количество ферри-железа снижается до минимума в течение 1-го — 5-ти часов и восстановление продолжается даже через 24 часа (см. рисунки 3, 4).

6. При изучении роли температуры было установлено, что имеется значительное расхождение между величиной восстановления при комнатной температуре и после кипячения раствора в течение 10 минут. В последнем случае восстановление ферри-железа происходит сразу, и в более концентрированных растворах фульвокислот (0,5—1%) показывает максимальную величину (см. рис. 5 а и 5 б).

7. Далее установили, что в 0,35—0,40%-ых растворах, количество прибавленного ферро-железа остается через 24 часа неизменным, значит соотношение ферро-ферри ионов находится в равновесии. При более низких концентрациях количество восстановленного железа относительно больше, а в более концентрированных растворах относительно меньше, чем ожидалось.

Этот факт показывает на то, что часть железа повидимому находится в комплексном соединении, что соответствует литературным сообщениям.

8. Проводили исследования в подобных условиях по восстановительной способности железистых препаратов фульвокислот торфа. Установили, что восстановление ферри-ионов в 0,1 п растворе соляной кислоты происходит в зависимости от времени подобно восстановлению ферри-ионов, прибавленных к растворам фульвокислот торфа. Значит, фульвокислота сохраняет свою восстанавливающую способность даже в виде препаратов в течение длительного времени. Количество ферро-железа в железистых препаратах фульвокислот, осажденных при pH-5 больше и восстановительная способность его выше, чем у препаратов, осажденных при pH 6—7, имеющих более высокое содержание ферри-железа.

9. Результаты исследования являются значительными и для биологии. Разбавленные растворы фульвокислот (0,01%) имеют очень сильную восстановительную способность, подобную аскорбиновой кислоте. Такой факт может объяснить те выводы, полученные в опытах по физиологии растений, (5, 8, 10) по которым физиологических самыми активными являются как раз такие разбавленные растворы. Наши выводы могут иметь значение и для объяснения лечебного действия фульвокислот для органов пищеварения т. к. в модельных опытах фульвокислоты показали самую большую восстановительную способность при такой концентрации соляной кислоты, что соответствует pH — желудочного сока.

Рисунок 1. Влияние растворов фульвокислот торфа на восстановление ферри-железа в зависимости от времени в растворах соляной кислоты различной нормальности.

Рисунок 2. Изменения количества восстановленного железа в растворах соляной кислоты различной нормальности через 6 и 24 часа.

Рисунок 3. Изменение количества одинаковых доз ферри-железа, прибавленных к растворам фульвокислот различной концентрации в мг %.

Рисунок 4. Количество ферро-, и ферри-железа в растворах фульвокислот различной концентрации в мг % через 30 мин. и 24 часа.

Рисунок 5 «а». Влияние растворов фульвокислот различной концентрации на восстановление ферри-ионов. в % перед кипячением (I) и после кипячения в течение 10 мин (II).

Рисунок 5 «б». Влияние растворов фульвокислот различной концентрации на восстановление ферри-ионов, выраженное в зависимости от отрицательного логарифма.

Рисунок 6. Восстановление ферри-ионов в зависимости от времени в 0,1 п солянокислом растворе железистых препаратов фульвокислот (P).

Рисунок 7. Изменение содержания ферри- и ферро-железа железистых препаратов фульвокислот F₁ и F₂ в зависимости от времени в 0,1 п и 0,05 п растворах соляной кислоты.

Таблица 1. Общее количество железа (ферро + ферри) в солянокислых растворах кислот различной нормальности, определенное в различных промежутках времени.

Capacity of Peat-Fulvic Acids to Reduce Ferric Ions

T. BÉRES and I. KIRÁLY

Institute for Pharmacognosey, Medical University, Budapest (Hungary)

Summary

1. In earlier communications [2, 3] it was shown that raw fulvic acid obtained from peat by means of alkaline decomposition and dissolved in hydrochloric acid, possessed marked reductive capacity. The solution itself contained iron, chiefly in the ferrous form, and was capable of reducing ferric iron added to it.

2. The present paper embodies work carried out to disclose the preconditions and circumstances of this reduction. The quantity of ferric iron was measured complexometrically [9], and that of ferrous iron with the dipyrilid method [4, 12, 13].

3. By varying the pH, it was found that in a peat-fulvic acid solution the amount of ferric iron added to it and the amount of reduced ferrous iron, changed in proportion to the hydrochloric acid concentration of the solution. At the highest acid concentration studied, the ferric iron content was the greatest at *n* hydrochloric acid, gradually decreasing with decreasing normality (Fig. 1). The ferrous iron content, on the other hand, was the greatest at the lower concentrations (0,1 to 0,2 *n*; Fig. 2).

4. By measuring reduction at various time intervals it was found that the amount of ferric iron added to solutions of higher acid concentration showed more markedly reduced values immediately after the admixture. At room temperature, ferric-ion reduction lasted for about 6 hours in every acid concentration studied; simultaneously, the amount of ferrous iron increased and generally reached its peak value between the 4th and the 6th hour (Fig. 2).

5. Studying various concentrations of fulvic-acid solutions for their reductive capacity at room temperature in an 0,1 *n* hydrochloric acid solution it was found that a peat-fulvic acid solution of low concentration (0,01%) reduced a considerable amount of ferric iron as early as in the first hour. This amount remained unchanged for from 4 to 5 hours, but in 24 hours most of it became reoxidised. In 0,05 to 0,1% solutions it took the ferric iron from 4 to 5 hours to reach its minimum in amount; again, in 24 hours most of it became reoxidised. In the solutions of the highest concentrations studied (0,5 to 1%), the ferric iron kept decreasing in amount for the first 5 hours at the highest rate, and reduction continued beyond the 24 th hour (Figs. 3 to 6).

6. Investigating the part played by temperature, the reduction values obtained on boiling the reaction mixture for 10 minutes, were found to differ essentially from those obtained at room temperature: reduction of the ferric iron was instantaneous and produced peak values, especially in fulvic-acid solutions of higher concentrations (Fig. 7a and 7b).

7. In 0,35 to 0,40% solutions, both the ferric iron added and the ferrous iron reduced remained unchanged in amount even after the lapse of 24 hours; this means there was equilibrium between the amount of ferric and that of ferrous iron. In lower concentrations the amount of reduced iron was relatively more, and in higher ones relatively less than had been expected. This shows that a part of the iron is presumably in a complex bond; a fact, which is in agreement with the data in the literature.

8. In studying, under similar conditions, the reductive capacity of peat-fulvic acid iron preparations it was found that in an 0,1 *n* hydrochloric acid solution the reduction of the ferric ions proceeded as a function of time along lines similar to those governing the reduction of ferric ions added to peat-fulvic acid solutions. In other words, the peat-fulvic acid retained its reductive capacity in the preparation for a considerable period of time. The ferrous iron content of fulvic-acid iron preparations precipitated at pH 5 was found to be higher and of greater reductive capacity than that of preparations obtained at pH 6 or 7 and containing more ferric iron.

9. The results obtained in the experiments are regarded as biologically significant: first, because very dilute fulvic acid (in an 0,01% solution) displays a remarkably intense reductive capacity, approaching that of ascorbic acid; secondly, because in experiments in vitro fulvic acids possess the greatest reductive capacity in a medium which is of a hydrochloric acid concentration that corresponds to the pH of just the gastric juice; this fact may prove to be of value in the therapy of diseases of the digestive organs.

Captions

Fig. 1. Capacity of peat-fulvic acid, as a function of time, to reduce ferric iron in hydrochloric acid solutions of varying normality.

Fig. 2. Changes in the amount of iron reduced in acid solution of varying normality in 6 and 24 hours, respectively.

Fig. 3. Quantitative changes in mg% in equal amounts of ferric iron added to peat-fulvic acid solutions of varying concentration.

Fig. 4. Amounts (in mg%) of ferrous and ferric iron found in fulvic-acid solutions of varying concentration in 5 and 24 hours, respectively.

Fig. 5a. Reductive action (in %) on ferric ions of fulvic-acid solutions of varying concentration: I, before boiling, and II, after boiling for 10 minutes.

Fig. 5b. Reductive action on ferric ions of fulvic-acid solutions of varying concentration as a function of the negative logarithm.

Fig. 6. Reduction of ferric ions, as a function of time, present in 0,1 *n* hydrochloric acid solution of fulvic-acid iron preparations (F_I).

Fig. 7. Quantitative changes as functions of time, in the ferrous and ferric iron contents of F_I and F_{II} preparations of fulvic-acid iron in 0,1 and 0,05 *n* hydrochloric acid solutions.

Table I. Total (ferric plus ferrous) iron found in fulvic acid solutions of varying normality at varying time intervals.