

Доклады Академии Наук СССР  
1937. Том XIV, № 7

БИОХИМИЯ

Ю. В. РАКИТИН

ПОГЛОТИТЕЛЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

*(Представлено академиком А. А. Рихтером 17 I 1937)*

Одним из основных условий точности большинства существующих биохимических исследований, основанных на определении ацетальдегида, является устранение потерь при выделении этого сильно летучего вещества. В определении ацетальдегида по Нейбергу<sup>(3)</sup>, Рипперу<sup>(5)</sup> и некоторых других эти потери уменьшаются при помощи охлаждения приемников перегоняемой жидкости льдом. Если охлаждение во время отгонки и устраняет возможность больших потерь, то они в большей или меньшей степени неизбежно имеют место при дальнейших манипуляциях определения альдегида в отгонке. Несомненными преимуществами перед отгонкой альдегида в ледяную воду обладает отгонка в охлажденные растворы солей сернистой кислоты, жадно связывающие ацетальдегид в нелетучее альдегидсульфитное соединение.

Указанное преимущество используется при определении молочной кислоты по Фридману, Котонио и Шафферу<sup>(8)</sup>, ацетальдегида по Густавсону<sup>(2)</sup> и др.

Вместе с тем, если при улавливании альдегида по Густавсону раствор сульфита охлаждается льдом, то улавливание альдегида по Фридману ведется при обычной температуре. Схема улавливания ацетальдегида по Фридману сводится к следующему. Образующийся при действии марганцевокислого калия на молочную кислоту ацетальдегид током воздуха и водяных паров выносится из дестилляционной колбы в обратный холодильник, в котором конденсируются водяные пары, а легколетучий ацетальдегид протягивается с воздухом в поглотительную колонку, где связывается с бисульфитом. При этом улавливание ацетальдегида без значительных потерь достигается разбиванием струи воздуха о наполняющие поглотительную колонку мелкие стеклянные бусы.

Описанный метод, широко распространенный при исследованиях крови, применен Валужич<sup>(1)</sup> для определения молочной кислоты в вине. Затем прибор Фридмана, Котонио и Шаффера был использован Агабальянц и Савенковой<sup>(6)</sup> для разработанного ими иодометрического полумикрометода определения альдегидов в вине.

Точность и простота определения альдегида по этому методу позволила нам с успехом применить его для улавливания ацетальдегида при определении активности карбоксилазы, для отгонки альдегида из плодов помидор<sup>(6)</sup>, из клубней картофеля<sup>(7)</sup> и в других случаях.

Сотни анализов по определению альдегида этим методом привели к необходимости отдельных улучшений метода Агабальянц и Савенковой. Эти улучшения, увеличивающие точность метода и быстроту проведения анализов, сводятся к замене поглотительной колонки, где разбивание струи воздуха достигается при помощи стеклянных бус поглотителем, в котором распыление воздуха на мелкие пузырьки совершается при протягивании его через пластинку из прессованного пористого стекла. В качестве распыляющей части поглотителя применен стеклянный фильтр № 1.

В целях усиления распыляющего действия в поглотитель вливалось 1—2 капли сильно понижающего поверхностное натяжение жидкостей бутилового спирта. Идея применения бутилового спирта заимствована у А. А. Рихтера<sup>(4)</sup>.

Применение нового разбивателя струи и бутилового спирта, создавая огромную площадь поглощения (во время протягивания воздуха содержащее поглотителя превращается в сплошной состоящий из мельчайших пузырьков столб пены), при известной скорости тока воздуха и определенном количестве бисульфита делает возможным безусловно полное поглощение альдегида.

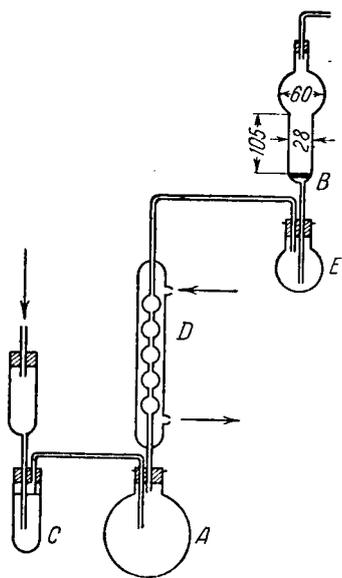
Весь прибор в собранном виде изображен на фигуре. Размеры поглотителя обозначены в миллиметрах.

Порядок определения. Опытный материал помещается в дистилляционную колбу А. В поглотитель В вливается 10 см<sup>3</sup> 0.5-процентного NaHSO<sub>3</sub> и 1—2 капли бутилового спирта. Затем включается холодильник D и водоструйный насос, просасывающий через прибор воздух со скоростью 30 л в час.

После этого начинается нагревание дистилляционной колбы. Пузырьки воздуха, проходящие через воду пробирки С, указывают на то, что выход газов и паров из колбы А через входное отверстие устранен. Протягивание воздуха заканчивается через 5 мин. после начала кипения содержимого колбы А. При отгонке сильно летучий альдегид, не конденсируясь, протягивается в поглотитель, где связывается с бисульфитом. После перегонки поглотитель обмывается дистиллированной водой, стекающей в приемную колбу Е. Затем избыток бисульфита оттитровывают сначала грубо 0.1 н иодом, после чего прибавляется несколько капель 1% раствора крахмала и оставшийся бисульфит дотитровывается 0.01 н иодом до слабо голубого окрашивания. Израсходованное при этом оттитровывании количество иода не учитывается. В случае перетитровывания избыток иода оттитровывается 0.01 н гипосульфитом.

Для разрушения альдегидсульфитного соединения в реакционную смесь прибавляется около 2 см<sup>3</sup> насыщенного раствора двууглекислой соды. Появившийся в результате действия соды бисульфит титруют 0.01 н иодом.

Один кубический сантиметр 0.01 н иода соответствует 0.22 мг ацеталь-



дегида. После определения альдегида в опытном материале проводится контрольное определение (вместо опытного материала берется дистиллированная вода). Из полученных в опытном определении данных вычитается результат контрольного определения.

Характеристику работы прибора дают нижеприведенные цифры.

В качестве исходного материала для отгонки ацетальдегида в методических опытах применялось русское пиво. На каждое определение расходовалось 25 см<sup>3</sup> пива. Различные пробы пива обозначены номерами.

Первый ряд цифр выражает зависимость между полнотой поглощения альдегида при скорости тока воздуха 30 л в час и количеством 0.5% бисульфита в поглотителе (пиво пробы № 1).

Проба № 1		Проба № 2	
Количество см <sup>3</sup> 0.5% NaHSO <sub>3</sub> в поглотителе	Количество связанного СН <sub>3</sub> СНО в см <sup>3</sup> 0.1 л пива	Скорость тока воздуха в лит- рах в час	Количество связан- ного СН <sub>3</sub> СНО в см <sup>3</sup> 0.01 л пива
1.25	1.90	15	1.58
2.5	2.30	30	1.60
5.0	2.35	60	1.56
10.0	2.35	90	1.50
15.0	2.35		
20.0	2.35		

Цифры ясно свидетельствуют о том, что количество кубических сантиметров 0.5% NaHSO<sub>3</sub>, начиная от 5 см<sup>3</sup>, обеспечивает поглощение всего протягиваемого через поглотитель альдегида.

Следующий ряд цифр показывает связь между скоростью тока воздуха и поглощением альдегида.

Все определения проведены при 10 см<sup>3</sup> 0.5% NaHSO<sub>3</sub> в поглотителе. Содержимое дистилляционной колбы кипятилось в течение 5 мин. (пиво пробы № 2).

На основании полученных цифр можно сказать, что наибольшая полнота поглощения альдегида достигается при скорости тока воздуха около 30 л в час.

Третий ряд цифр показывает зависимость между полнотой поглощения альдегида и временем отгонки (пиво пробы № 3).

Аналогичная картина имела место при отгонке альдегида из розовых плодов помидор. Для каждого определения бралась навеска 50 г с добавлением 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (проба № 4).

Проба № 3		Проба № 4	
Время отгонки от начала кипения в минутах	Количество СН <sub>3</sub> СНО в см <sup>3</sup> 0.01 л пива	Время в минутах от начала кипения жидкости	Количество СН <sub>3</sub> СНО в см <sup>3</sup> 0.01 л пива
5	1.25	5	2.80
10	1.24	10	2.80
15	1.25	15	2.80

Проведенные исследования позволяют считать, что наилучшие результаты в отношении полноты поглощения ацетальдегида методом с предлагаемыми видоизменениями достигаются при 10 см<sup>3</sup> 0.5% бисульфита в поглотителе, скорости протягивания воздуха 30 л в час и пятиминутном кипя-

чении. В случае необходимости применения большой дестилляционной колбы 1.5—3 л период кипячения необходимо увеличивать. Цифры, приведенные в этой работе, получены для случая применения отгонной колбы емкостью 250 см<sup>3</sup>.

Институт физиологии растений.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
17 I 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. В а л ю ж и ч, Труды Научно-исследовательского плодовоощного и энхимического института, 49 (1929). <sup>2</sup> G u s t a v s o n, Biochem. ZS., 272, N. 2—3 (1934). <sup>3</sup> N e u b e r g u. G o t s c h a l k, Bioch. ZS. 146, 164, 582 <sup>4</sup> А. А. Р и х - т е р, ДАН, II, № 7 (1936). <sup>5</sup> M. R i p p e r, Monatshefte Chem., 21, 1079 (1900). <sup>6</sup> Ю. В. Р а к и т и н, Ф. И. Б у л а т о в, С т о л я р о в, ИМЕН, 1123 (1935). <sup>7</sup> Ю. В. Р а к и т и н и Н. Н. С у в о р о в, ИМЕН, IV (IX), № 6—7 (75—76) (1935). <sup>8</sup> F r i e d m a n n, C o t o n i o u. S c h a f f e r, Journ. biol. Chem., 76, 335 (1928). <sup>9</sup> Ф р о л о в - Б а г р е е в и А г а б а л ь я н ц, Химия и методы исследования продуктов переработки винограда, 341 (1933).