

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и В. Н. НИКИФОРОВА

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА РАЗЛОЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 20 V 1950)

В литературе имеются указания (^{1,2}), что процесс химического изменения глюкозы при нагревании ее в водном растворе протекает медленнее всего при pH среды ~ 3 . О степени разложения сахара исследователи судили по цветности (¹), а также по количеству появившегося в растворе оксиметилфурфура (²).

В последнее время для изучения химических изменений сахаров при нагревании с успехом стала применяться спектрофотометрия в ультрафиолетовой части спектра (²⁻⁵). Данная работа представляет собой попытку применения спектрофотометрического метода для более тщательного изучения вопроса, указанного в названии этой статьи.

Растворы 25 г глюкозы (моногидрата) в 250 мл воды, имеющие различные pH (от 2 до 9), кипятились в стеклянной колбе с обратным холодильником в течение 30 часов. Желаемую величину начального pH устанавливали прибавлением разбавленной HCl или NaOH к исходному раствору глюкозы в свежепрокипяченной дистиллированной воде. Через определенные промежутки времени из кипящего раствора брались пробы и подвергались спектрофотометрированию в ультрафиолете на приборе Бекмана (ДУ).

На рис. 1 приводятся кривые поглощения проб растворов, взятых после 60 мин. кипячения, для участка спектра от 310 до 215 м μ .

При всех pH наблюдается появление двух полос поглощения в области 230 и 280—283 м μ ; однако их абсолютные интенсивности и соотношение последних в сильной степени зависят от величины начального pH.

На рис. 2 показано изменение величины поглощения при 230 и 280 м μ после 20 мин. и 1 часа кипячения в зависимости от начального pH.

Полоса поглощения в области 230 м μ медленнее всего развивается при pH около 3, изменение pH в ту или другую сторону вызывает увеличение скорости ее появления. Поглощение в области 280—283 м μ после 1 часа кипячения имеет наименьшую величину при pH 4—6 и

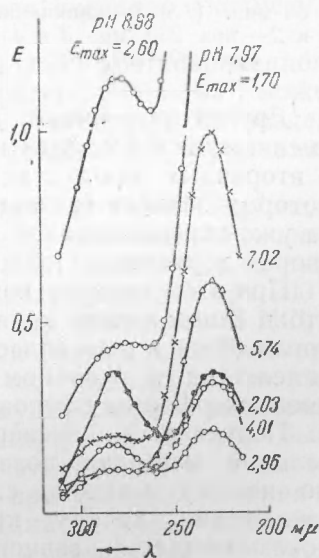


Рис. 1. Кривые поглощения растворов глюкозы после 60 мин. кипячения при различных pH

также увеличивается при отклонении рН от этих пределов. Однако вид этой полосы и положение ее максимума неодинаковы при уменьшении или увеличении рН — обстоятельство, свидетельствующее о том, что соединения, обуславливающие поглощение в этой области спектра, неодинаковы в обоих случаях.

Результаты предыдущих исследований позволяют утверждать, что полоса с максимумом около 275—280 м μ , увеличивающаяся при увеличении рН, определяется наличием в растворе формы глюкозы со свободной карбонильной группой, а полоса с максимумом 282,5 м μ обусловлена присутствием оксиметилфурфуrolа, который не образуется при рН более высоком, чем 4,5—5 (6).

На рис. 3 изображены кривые, показывающие изменение величины поглощения при различных рН в зависимости от времени кипячения (до 15 часов).

Форма кривых рис. 3, А подтверждает, что поглощение при 230 м μ в первое время нагревания обуславливается первичными продуктами разложения глюкозы, скорость образования которых, естественно максимальная вначале, уменьшается при уменьшении количества неизменной глюкозы.

Другой вид имеют кривые рис. 3, Б. Небольшой наклон вначале, сменяющийся быстрым подъемом, говорит о том, что здесь дело идет о вторичных продуктах разложения сахаров, скорость образования которых зависит от количества уже образовавшихся в растворе первичных продуктов.

При этом следует помнить, что в самом начале кипячения поглощение в этой области определяется в основном наличием оксоформы глюкозы.

Полученный экспериментальный материал позволяет, по нашему мнению, сделать заключение, почему кривые, показывающие зависимость разложения глюкозы при нагревании от рН среды, обладают минимумом, лежащим при рН около 3, если за критерий разложения принимать видимую цветность.

По новейшим представлениям (5), основные химические изменения, происходящие с глюкозой при нагревании в кислой среде, могут быть выражены следующей схемой:

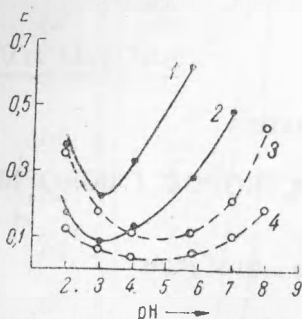
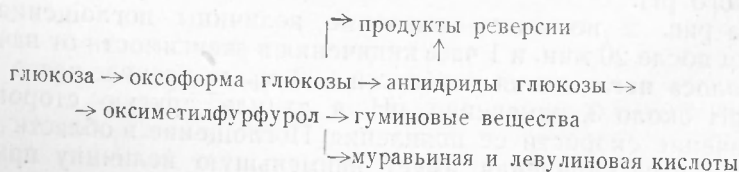


Рис. 2. Изменение величины поглощения после 20 мин. (2 и 4) и 60 мин. (1 и 3) кипячения; 1 и 2 — при 230 м μ , 3 и 4 — при 280—282,5 м μ

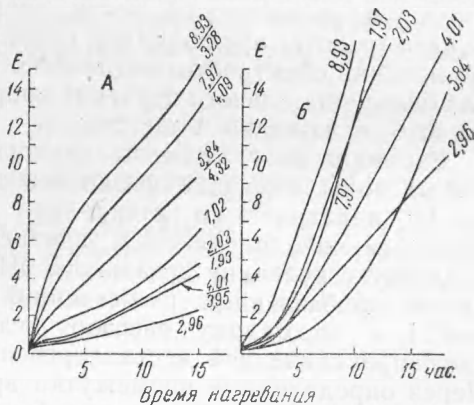


Рис. 3. Изменение величины поглощения в зависимости от времени кипячения: А — при 230 м μ , Б — при 282,5 м μ (в числителе — начальный рН, в знаменателе — рН после 30 час. кипячения)

Первая ступень этого превращения — переход глюкозы из циклической формы в форму с открытой карбонильной группой — облегчается при увеличении рН и особенно ускоряется в щелочной среде.

При нагревании оксоформа легко теряет воду и переходит в продукты первой дегидратации глюкозы, имеющие максимум поглощения в области 230 мμ.

Однако дальнейшая дегидратация, имеющая следствием образование оксиметилфурфуrolа, замедляется и даже прекращается при увеличении рН и ускоряется только при понижении рН среды ниже 4—5.

Как показывают наши данные (рис. 3, Б), если начальный рН среды был выше 5, то оксиметилфурфуrol быстро начинал появляться в растворе только после того, как образовавшиеся кислые продукты разложения понижали рН среды ниже этого предела.

Таким образом, при повышении рН выше 5—6 общее разложение глюкозы начинает усиливаться благодаря большому количеству оксоформы, а при понижении рН ниже 3—4 — благодаря более быстрой и глубокой дегидратации.

Естественно поэтому, что в этой области должна лежать точка пересечения кривых, показывающих влияние обоих факторов, в которой количество окончательных продуктов разложения глюкозы, предшественником которых в кислой среде является, очевидно, оксиметилфурфуrol, будет наименьшим.

Как видно из рисунков 2 и 3, Б, эта точка после кратковременного нагревания при сравнительно низкой температуре (100—102°) может лежать около рН 5, а при более длительном температурном воздействии, когда появляется уже достаточное количество окрашенных гуминовых веществ, около рН 3.

Для проверки высказанных соображений был поставлен следующий опыт. Растворы глюкозы 10 г в 100 мл воды, имеющие начальный рН 3,05, 4,86 и 8,14, кипятились с обратным холодильником в течение 1 часа, после чего охлаждались и спектрофотометрировались при 230 и 282,5 мμ. Затем к ним прибавлялся такой же объем 0,1 N HCl, в результате чего рН всех растворов становился равным 1,50. Растворы кипятились еще 30 мин. и затем измерялось их поглощение при указанных длинах волн. Согласно вышесказанному, при первом кипячении большее количество продуктов первой дегидратации должно было образоваться при более высоком рН. Если эти продукты являются предшественниками оксиметилфурфуrolа, то при дальнейшем кипячении в одинаково сильно кислой среде последний должен образоваться в большем количестве в растворах с большим начальным рН. Это и было констатировано по величине поглощения при 282,5 мμ. В табл. 1 приводятся соответствующие цифры.

Таблица 1

Начальный рН	Исходный раствор		Раствор после 1 часа кипячения		Растворы после кипячения 30 мин.	
	$E_{282,5}$	E_{230}	$E_{282,5}$	E_{230}	$E_{282,5}$	E_{230}
3,05	0,185	0,248	0,300	0,382	1,13	1,00
4,86	0,185	0,248	0,255	1,04	2,58	1,48
8,14	0,188	0,246	0,623	1,93	11,28	4,26

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР и
Всесоюзный институт
кондитерской промышленности

Поступило
13 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kröner and H. Kothe, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 248 (1939). ² B. Singh, G. Deau and S. Cantor, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **70**, 517 (1948). ³ В. Б. Евстигнеев и В. Н. Никифорова, *Биохимия*, **15**, 86 (1950). ⁴ В. L. Scallet and J. H. Gardner, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1934 (1945). ⁵ N. J. Wolfrom, K. D. Schuetz and L. F. Cavalieri, *ibid.*, **70**, 514 (1948). ⁶ C. J. Kruisheer, *Zs. f. Untersuchung d. Lebensmittel*, **58**, 282 (1929).