

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и В. Н. НИКИФОРОВА

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ФРУКТОЗЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 28 IX 1951)

В наших предыдущих сообщениях (¹, ²) было показано, что ультрафиолетовый спектр поглощения раствора глюкозы при кипячении изменяется вследствие образования продуктов разложения.

Уже в первые минуты кипячения появляется полоса поглощения с максимумом в области 225—230 м μ , которая обусловлена первичными продуктами разложения — ангидридами глюкозы и, очевидно, также продуктами их конденсации (реверсии).

Затем быстро начинает развиваться полоса поглощения с максимумом в области 282,5 м μ , обусловленная оксиметилфурфуролом. После длительного кипячения появляется поглощение в видимой части спектра в результате образования гуминовых веществ, и раствор становится окрашенным.

Скорость развития полос поглощения при нагревании зависит от кислотности (рН) раствора. В начальной стадии кипячения в пределах рН от 2 до 8 более высокий рН благоприятствует образованию поглощения в коротковолновом участке ультрафиолета, и, наоборот, при низком рН очень быстро развивается полоса поглощения оксиметилфурфуrolа.

Ввиду большой роли, которую играет фруктоза как составная часть пищевых продуктов, и теоретического значения вопроса о разложении ее под влиянием нагревания представляло интерес изучить изменение спектра поглощения также и для раствора фруктозы.

Раствор 10 г химически чистой фруктозы-реактива (взятой без дальнейшей очистки) в 100 мл дистиллированной воды кипятился с обратным холодильником в колбе из нейтрального стекла в течение 30 час. Из кипящего раствора время от времени брались пробы и спектрофотометрировались на фотоэлектрическом кварцевом спектрофотометре в пределах от 400 до 220 м μ .

Содержание фруктозы, определенное методом с применением фелинговой жидкости, в воздушно-сухом веществе было 96,2%. После нагревания содержание редуцирующих веществ в пересчете на фруктозу составляло 94,9%. рН исходного раствора 5,89, после кипячения 3,37.

Исходный раствор был прозрачным и бесцветным. Через 3—4 часа кипячения появилась заметная коричневая окраска, которая в дальнейшем усилилась, и после длительного кипячения жидкость стала мутноватой.

На рис. 1 изображены кривые поглощения исследованных проб. Время, прошедшее от начала кипячения до момента взятия пробы, указано около соответствующих кривых.

При рассмотрении кривых легко заметить, что изменения спектра поглощения раствора фруктозы при нагревании очень похожи на изменения спектра поглощения раствора глюкозы при нагревании в тех же условиях.

Изменение спектра начинается также развитием полосы поглощения в области около 230 м μ . Однако абсолютный прирост величины поглощения для фруктозы за единицу времени значительно больше, чем для глюкозы. Если для раствора последней за 1 час кипячения коэффициент экстинкции при 230 м μ изменился от 0,3 до 0,9 (1), то для такого же

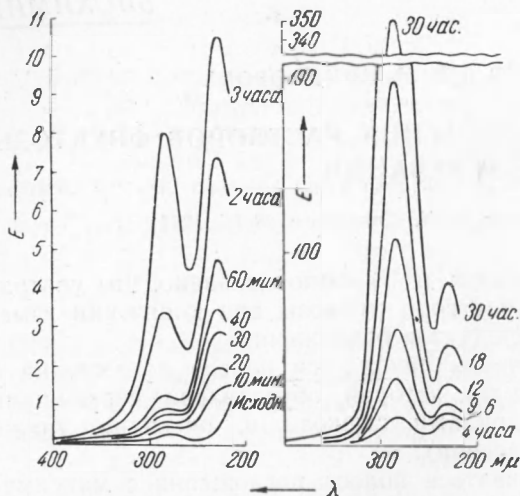


Рис. 1. Изменения спектра поглощения раствора фруктозы при кипячении. Продолжительность кипячения указана около соответствующих кривых

на появление заметных количеств оксиметилфурфура. Кислотность раствора к этому времени, вследствие образования некоторого количества кислых продуктов разложения, заметно увеличивается. рН доходит до такой величины (4—4,5), при которой быстро идет дегидратация вплоть до образования оксиметилфурфура (3).

Интересно отметить, что интенсивность полос поглощения при 282,5 и 230 м μ становится одинаковой как для глюкозы, так и для фруктозы после приблизительно 4 час. кипячения, хотя абсолютные значения величин поглощения для фруктозы гораздо выше (почти в 6 раз).

Это может говорить о том, что соотношение количеств веществ, обуславливающих это поглощение, одинаково и, следовательно, механизм образования продуктов разложения в обоих случаях одинаков или очень похож.

После 30 час. кипячения поглощение при 282,5 м μ достигает весьма значительной величины, и весь спектр становится похожим на спектр поглощения чистого оксиметилфурфура (1). Абсолютная величина поглощения, а следовательно, и скорость разрушения сахара и здесь для фруктозы гораздо выше, чем для глюкозы ($E_{282,5}$ для фруктозы 350, для глюкозы 40) (см. (1)).

Для того чтобы изучить влияние рН на скорость развития полос поглощения растворов фруктозы, были поставлены специальные опыты с нагреванием растворов, имеющих различные рН. Необходимая величина рН достигалась прибавлением к исходному раствору 10 г фруктозы в 100 мл воды, разбавленных HCl или NaOH. рН измерялся хингидронным методом с помощью потенциометра МОСКИП. Растворы кипятились с обратным холодильником в течение 2 час. Более длитель-

раствора фруктозы изменение было в пределах от 0,5 до 4,7, т. е. в 7 раз больше. Это показывает, что скорость разрушения фруктозы в данных условиях приблизительно в 7 раз больше, чем глюкозы.

Нет сомнения, что полоса поглощения с максимумом около 230 м μ , появляющаяся сразу после начала кипячения, обусловлена образованием веществ той же природы, что и у глюкозы, т. е. первичными продуктами разложения фруктозы — ее ангидридами и, может быть, продуктами их конденсации.

После 2 час. кипячения быстро начинает расти полоса поглощения с максимумом 282,5 м μ , указывающая

ного кипячения проводить не имело смысла, так как рН растворов довольно быстро понижается при нагревании и непосредственное влияние той или другой величины рН на скорость реакции может быть выявлено только в начале нагревания. Прибавление буферов было нежелательным, потому что это вносило бы еще одну переменную величину — влияние качества и количества солей буфера на сахар.

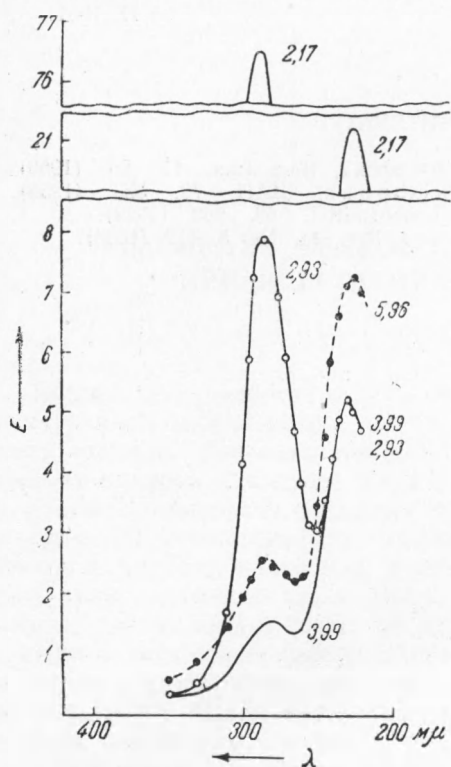


Рис. 2. Кривые поглощения растворов фруктозы после 60 мин. кипячения при различных рН

Недостаток места не позволяет нам привести полностью кривые поглощения всех взятых проб. На рис. 2 даны на одном графике кривые для проб после 1 часа кипячения и на рис. 3 — кривые зависимости величины поглощения при 282,5 и 230 мμ от начального рН после 20 мин. и 1 часа кипячения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, так же как и в



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

случае глюкозы, рН среды изменяет как относительную, так и абсолютную скорость развития полосы поглощения. Это обусловливается различным влиянием кислотности на скорость образования первичных и дальнейших продуктов разложения.

Кривые рис. 3 обладают минимумом. Так же как и для глюкозы (1), скорость развития полосы поглощения с максимумом около 230 мμ после недолгого кипячения является наименьшей при рН около 3 и полосы с максимумом 282,5 мμ — при рН 4—5. По аналогии с глюкозой следует думать, что при дальнейшем нагревании положение минимума кривой и для второй полосы поглощения передвинется к рН около 3. Это предположение подтверждается данными других исследователей по влиянию рН на разложение фруктозы при нагревании. Например, Метьюз и Джексон (4) установили по изменению поляризации, редуцирующей способности и содержания фруктозы, что максимальную стабильность при нагревании растворы фруктозы показывают, если рН = 3,3.

Хотя эти авторы и считают, что они исследуют самую начальную стадию разложения фруктозы, но это не совсем правильно. По изменению спектра поглощения можно проследить химические изменения саха-

ра, происходящие в первые минуты кипячения раствора, т. е. задолго до того, когда начинают заметным образом меняться измеренные авторами показатели.

Возможное объяснение наличия вышеупомянутого минимума приведено нами в предыдущем сообщении (2).

Всесоюзный научно-исследовательский институт
кондитерской промышленности
Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
25 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Евстигнеев и В. Н. Никифорова, *Биохимия*, **15**, 86 (1950).
² В. Б. Евстигнеев и В. Н. Никифорова, *ДАН*, **73**, 523 (1950).
³ C. Kruisheer, *Zs f. Untersuchung d. Lebensmittel*, **58**, 282 (1929). ⁴ J. Mathews and R. Jackson, *Bur. Stand., Journ. Res.*, **11**, No. 5, 619 (1933).