

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ / BRIEF COMMUNICATIONS

Оригинальная статья / Original article

УДК 577.1+547.9

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184

ИЗУЧЕНИЕ ДИАЛИЗУЕМЫХ МЕЛАНОИДИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СИСТЕМ D-ЛАКТОЗА – АРИЛАМИН

© И.С. Черепанов, Г.М. Абдуллина

Удмуртский государственный университет,
Российская Федерация, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

Цель исследования – спектрофотометрическое изучение диализуемых фракций меланоидинов, полученных в результате кислотно-катализируемых аминокарбонильных взаимодействий D-лактозы с п-толуидином в водно-этанольной среде. Для исследования состава фракций и динамики диализа регистрировались электронные спектры диализатов, полученных в двух параллельных сериях. Установлено, что безазотные производные в диализуемых фракциях представлены в основном слабоокрашенными фурановыми олигомерами, содержание которых нарастает во времени, при этом основным азотсодержащим компонентом является элиминирующийся в результате распада продукта перегруппировки Амадори п-толуидин.

Ключевые слова: меланоидины, ариламины, диализуемые фракции, D-лактоза, индекс окрашивания.

Формат цитирования: Черепанов И.С., Абдуллина Г.М. Изучение диализуемых меланоидиновых фракций водно-этанольных систем D-лактоза – ариламин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, N. 2. С. 181–184. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184

STUDY OF DIALYZABLE MELANOIDIN FRACTIONS IN AQUEOUS-ETHANOLIC D-LACTOSE – ARYL AMINE SYSTEMS

© I.S. Cherepanov, G.M. Abdullina

Udmurt State University,
1, Universitetskaya st, Izhevsk, 426034, Russian Federation.

Dialyzable fractions of brown polymers synthesized in amino-carbonyl interaction of D-lactose with p-toluidine under condition of acid catalysis in aqueous-ethanolic media was studied by UV-Vis spectrophotometry. To study of the fraction's compositions and their dialysis dynamics two parallel series spectra of dialysates were measured. It is obtained that non-nitrogenous derivatives in dialyzable fractions are presented as weakly colored products with furan structural fragments, the main nitrogenous component is p-toluidine eliminated by the Amadori rearrangement product's degradation.

Keywords: melanoidins, aryl amines, D-lactose, dialyzable fractions, browning index

For citation: Cherepanov I.S., Abdullina G.M. Study of dialyzable melanoidin fractions in aqueous-ethanolic D-lactose – aryl amine systems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no. 2, pp. 181-184 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184

ВВЕДЕНИЕ

Сложность процессов взаимодействия углеводов с аминами в условиях меланоидинообразования предполагает формирование продуктов, существенно различающихся по природе, структуре и значениям молекулярных масс. Выполненные к настоящему времени исследования показывают различные свойства высоко- и низкомолекулярных «браун»-продук-

тов: антиоксидантная и антибактериальная активность, хелатирующая способность и ряд других свойств могут существенно изменяться при переходе от одного фракционного состава к другому. В настоящем исследовании представлены результаты изучения состава и спектральных характеристик диализуемых меланоидиновых фракций, полученных в системе D-лактоза – п-толуидин в водно-этанольной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

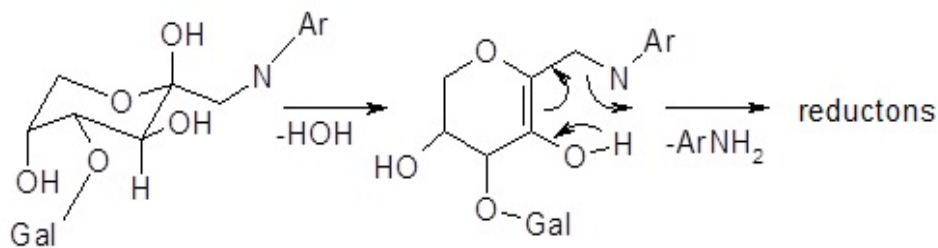
Синтез меланоидинов проводился в среде 62 %-го этанола (EtOH) в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в системе *D*-лактоза – *p*-толуидин эквимолярного состава (0,005 моль) при нагревании в колбе с обратным холодильником (80 °С) в течение 5 ч, полученные растворы подвергались диализу в двух параллельных сериях, растворитель обновлялся каждые 12 ч. Спектры поглощения разбавленных проб (0,1 мл в 25 мл растворителя) диализуемых меланоидиновых фракций регистрировались в кварцевых кюветках ($l = 1$ см) на спектрофотометре СФ-2000 в интервале длин волн 200–700 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения, регистрируемые последовательно в разных диапазонах длин волн для диализуемых фракций, пробы которых от-

бирались в процессе фракционирования в двух параллельных сериях, показывают относительное постоянство состава фракций: при 234 нм фиксируется четкая полоса поглощения, менее выраженная полоса в области 280–305 (рис. 1) и слабая инфлексия в широкой области 360–430 нм (рис. 2).

Полосы в ультрафиолетовой области совпадают с положением максимумов поглощения в спектре *p*-толуидина ($\lambda_{\max 1} = 234$ нм, $\epsilon_{\max 1} = 9440$; $\lambda_{\max 2} = 290$ нм, $\epsilon_{\max 2} = 1680$; 62% EtOH, $l = 1$ см), при этом можно отметить постепенное снижение во времени содержания веществ, поглощающих в УФ-области и рост концентрации слабоокрашенных продуктов. Присутствие *p*-толуидина в диализате является, вероятно, результатом дезаминирования продукта перегруппировки Амадори: ароматический амин в исходном виде элиминируется вслед за стадией E_2 -дегидратации [1]:



Последующие возможные реакции гетероциклизации образовавшихся редутонов с аминами в данном случае заторможены по причине пониженной реакционной способности ариламина, более вероятно их превращение в кислородсодержащие гетероциклические олигомеры, хромофорам которых отвечают полные максимумы поглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях [2], описанные выше, что позволяет предположить

возможность быстро протекающих процессов циклизации и конденсации по механизму перекрестного гликозирования [2]. Наличие гликозидных связей в структуре меланоидинов, способных расщепляться в относительно мягких условиях, может объяснить присутствие в диализуемых фракциях слабоокрашенных гетероциклических олигомеров, количество которых постепенно возрастает со временем.

Для интегральной оценки изменения ин-

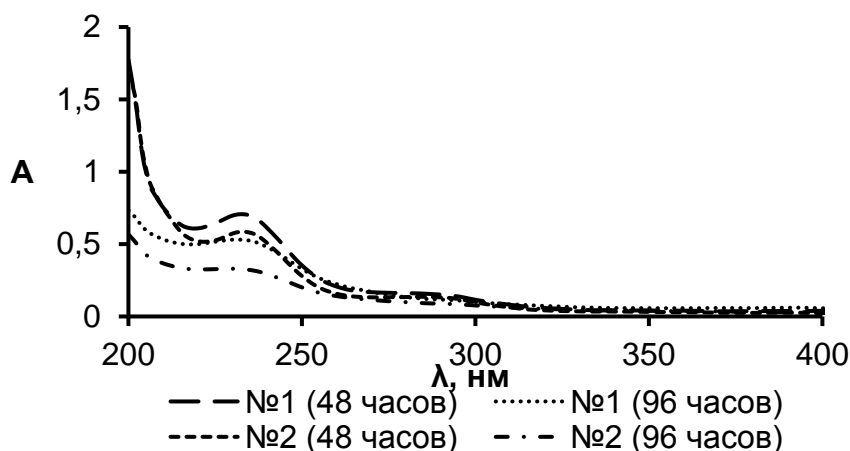


Рис. 1. Спектры поглощения диализуемых меланоидиновых фракций, снятые в двух параллельных сериях (№ 1 и № 2) в интервале длин волн 200–350 нм, 62% EtOH, $l = 1$ см (в скобках указана продолжительность диализа)

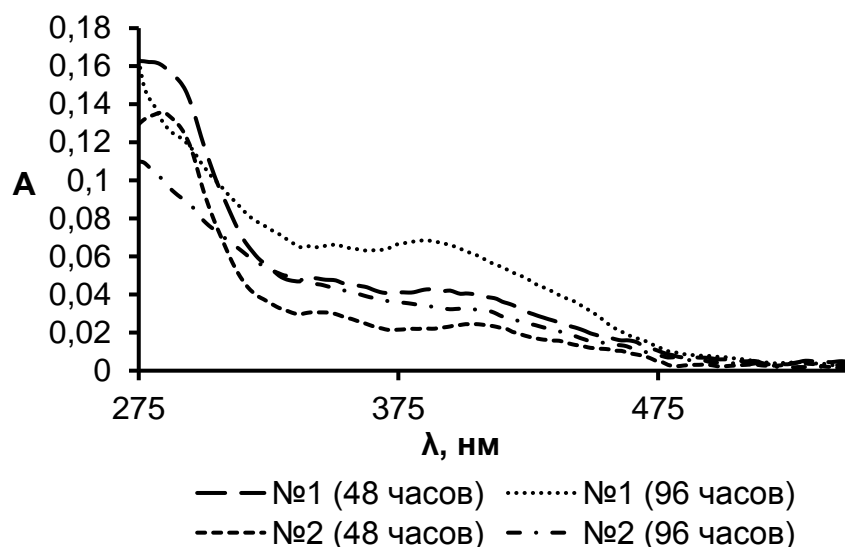


Рис. 2. Спектры поглощения диализуемых меланоидиновых фракций, снятые в двух параллельных сериях (№1 и №2) в интервале длин волн 275–490 нм, 62% EtOH, $l=1\text{см}$ (в скобках указана продолжительность диализа)

Данные для расчета индексов окрашивания диализуемых меланоидиновых фракций водно-этанольной системы *D*-лактоза – *p*-толуидин

Образец	X	Y	Z	k	B_r
1 (48)	0,967	0,991	1,132	0,313	1,744
1 (96)	0,962	0,993	1,107	0,314	2,330
2 (48)	0,973	0,997	1,155	0,311	0,515
2 (96)	0,969	0,993	1,140	0,312	1,097

тенсивности окраски в области длин волн > 450 нм был использован адаптированный подход к определению индекса окрашивания B_r , который, согласно [3], для веществ желтого (желто-коричневого) цвета может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$B_r = \frac{100(k-0,31)}{0,172}, \quad (1)$$

где

$$k = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad (2)$$

$$X = 0,42T_{625} + 0,35T_{550} + 0,21T_{445}; \quad (3)$$

$$Y = 0,20T_{625} + 0,63T_{550} + 0,17T_{495}; \quad (4)$$

$$Z = 0,24T_{495} + 0,94T_{445}, \quad (5)$$

где T_{445} , T_{495} , T_{550} , T_{625} – значения коэффициентов пропускания при длинах волн 445, 495, 550 и 625 нм соответственно. Анализ расчетных

данных (таблица) показывает почти двукратное увеличение индекса окрашивания в обеих сериях, что также подтверждает усиление цветовой интенсивности в процессе диализа.

ВЫВОДЫ

1. В результате кислотно-катализируемых аминокарбонильных взаимодействий *D*-лактозы с *p*-толуидином получены «браун»-полимеры, состав диализуемых фракций и их спектральные характеристики в ближней ультрафиолетовой и видимой областях были изучены.

2. Показано, что безазотные производные в диализуемых фракциях представлены в основном слабоокрашенными фурановыми олигомерами, содержание которых нарастает во времени, при этом основным азотсодержащим компонентом является элиминирующийся в результате распада продукта перегруппировки Амадори *p*-толуидин.

3. Проведена количественная оценка изменения интенсивности окрашивания в види-

мой области, установлено почти двукратное увеличение индекса окрашивания для поздних

диализатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yaylayan V.A., Mandeville S. Stereochemical control of maltol formation in Maillard reaction // *J. Agric. Food Chem.* 1994. V. 42, N 5. P. 771–775.

2. Yaylayan V.A., Kaminsky E. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose mod-

el system // *Food Chem.* 1998. V. 63, N 1. P. 25–31.

3. Kim J.-S., Lee Y.-S. The influence of pH on the color development of melanoidins formed from fructose/amino acid enantiomer model systems // *J. Food Sci. Nutr.* 2008. V. 13, N 2. P. 306–312. DOI: 10.3746/jfn.2008.13.4.306.

REFERENCES

1. Yaylayan V.A., Mandeville S. Stereochemical control of maltol formation in Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.* 1994, vol. 42, no. 5, pp. 771-775.

2. Yaylayan V.A., Kaminsky E. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose mod-

el system. *Food Chem.* 1998, vol. 63, no. 1, pp. 25-31.

3. Kim J.-S., Lee Y.-S. The influence of pH on the color development of melanoidins formed from fructose/amino acid enantiomer model systems. *J. Food Sci. Nutr.* 2008, vol. 13, no. 2, pp. 306-312. DOI: 10.3746/jfn.2008.13.4.306.

Критерии авторства

Черепанов И.С., Абдуллина Г.М. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Черепанов И.С., Абдуллина Г.М. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Игорь С. Черепанов

Удмуртский государственный университет,
К.х.н., доцент
cherchem@mail.ru

Гулямза М. Абдуллина

Удмуртский государственный университет,
Студент
guliamza.91@mail.ru

Поступила 3.12.2016

Contribution

Cherepanov I.S., Abdullina G.M. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Cherepanov I.S., Abdullina G.M. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHOR'S INDEX

Affiliations

Igor S. Cherepanov

Udmurt State University,
Candidate of chemistry
cherchem@mail.ru

Guliamza M. Abdullina

Udmurt State University,
Student
guliamza.91@mail.ru

Received 3.12.2016