

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРИРОДУ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ МАЙЯРА В СИСТЕМАХ D-ЛАКТОЗА – АРИЛАМИН

Черепанов И.С.

Удмуртский государственный университет
ул. Университетская, 1, г. Ижевск, 426034, РФ
e-mail: cherchem@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований по изучению amino-карбонильных взаимодействий в водно-этанольных системах *D*-лактоза – *n*-толуидин, показан различных характер протекания реакций в зависимости от кислотности среды и продолжительности «браун»-процессов. Показано, что в кислой среде образуются продукты нерегулярного строения, структура которых со временем трансформируется, причем начальные структуры, содержащие циклические и ациклические фрагменты углеводов, постепенно гетероциклизируются, формируя ароматические полимеры. В щелочных средах отмечается более высокая интенсивность взаимодействия, при этом первоначально происходят процессы деструкции лактозы, образующиеся при этом редуктоны конденсируются, дальнейшие реакции приводят преимущественно к ациклическим «браун»-продуктам невысокой молекулярной массы. Для всех типов структур характерна значительная неопределенность, что позволит использовать продукты реакций в изученных системах в качестве синтетических антиокислителей.

Ключевые слова: *D*-лактоза, *n*-толуидин, реакция Майяра, антиокислители.

INFLUENCE OF REACTION MEDIA PARAMETERS ON THE KINETICS OF FORMATIONS AND THE NATURE OF MAILLARD REACTION PRODUCTS IN D-LACTOSE – ARYLAMINE SYSTEMS

Cherepanov I.S.

Udmurt State University
Universitetskaya St., 1, Izhevsk, 426034, Russia
e-mail: cherchem@mail.ru

Abstract. Results of amino-carbonyl interactions in aqueous-ethanolic *D*-lactose – *p*-toluidine systems studying are presented, the difference of reaction pathways depending on media acidity and duration of browning is shown. It is observed that in acidic medium products of an irregular structure are formed, they are transformed over time, and the initial structures, containing cyclic and acyclic carbohydrate fragments, gradually undergo heterocyclic ring formation to give aromatic polymers. Higher interaction intensity in alkaline media is noted, the initial processes are defined as lactose destruction, giving an active reductones, which are condensed and further reactions lead to acyclic low molecular weight browning products. Of all structure types characterized by the considerable unsaturation that will allow to use reaction products in the studied systems as synthetic antioxidants.

Key words: *D*-lactose, *p*-toluidine, Maillard reaction, antioxidants.

Сложность изучения процессов ферментативного окрашивания в значительной степени связана с множественностью последовательно и параллельно протекающих реакций, результатом которых являются различные по составу, строению и молекулярной массе вещества, объединенные общим термином «браун»-продукты. В совокупности с влиянием внешних условий варьирование внутренних параметров позволяют развивать новые направления исследований, в частности применения в качестве реагентов перспективные в фармакологии ариламинопериодические, а также использования смешанных растворителей, поскольку большинство исследований по данной проблеме отражают результаты для водных растворов и алифатических аминокислот в качестве реагентов.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей формирования структуры окрашенных продуктов «браун»-процессов в модельной водно-этанольной системе *D*-лактоза – *n*-толуидин в средах разной кислотности. В работе использовались реактивы марок «ч.д.а» и «х.ч.», процессы проводились термостатированием (80°C) водно-этанольных растворов (62% этанол), содержащих заданные количества реагентов (0,002 моль) в колбах с обратным холодильником в течение заданного времени. Тонкослойная хроматография процессов при pH > 7 проводилась на пластинках «Silufol» с использованием элюентной системы бутанол–этанол–вода (5:2:1) и проявлением пластинок в иодной камере, отбор проб проводился через 10, 20 и 50 минут после начала процесса. Электронные спектры отбираемых и предварительно разбавленных проб регистрировались в кварцевых кюветах на спектрофотометре СФ-2000 («Спектр», Российская Федерация) через заданные временные интервалы. Выделение продуктов проводилось частичным вакуумным удалением растворителя и двукратной промывкой безводным эфиром, часть продукта подвергали диализу (48 часов, 62% этанол); колебательные спектры снимались в таблетках бромида калия на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 («Инфраспек», Российская Федерация).

Изучение процессов amino-карбонильной конденсации в слабокислых средах (pH = 5) было проведено ранее [1], при этом показано, что при нагревании реакционной системы *D*-лактоза – *n*-толуидин в водном этаноле (62%) первоначально формируются α , α' -дизамещенные N-арилпиррольные структуры, механизм образования которых был описан авторами [2]. ИК-спектр продукта (рисунок 1, спектр 1), выделенного из реакционной системы после 3 часов термостатирования, показывает наличие характерных для N-(*n*-толил)пирролов полос [1], при этом

отмечается наличие тонкой структуры в широкой области 980–1170 см⁻¹, что указывает на наличие в конечном продукте гликозидных остатков различной степени связанности [3].

Со временем происходит трансформация полосы колебаний углеводных остатков в более узкую полосу при 1035 см⁻¹, характерную для фурановых гетероциклов (рисунок 1, спектр 2), более четко появляются оксо-группы в форме плеча при 1710 см⁻¹, кроме того, уменьшаются признаки присутствия в структуре *l*-толуидинового кольца, что указывает на преобладание в составе «браун»-продукта безазотных фрагментов.

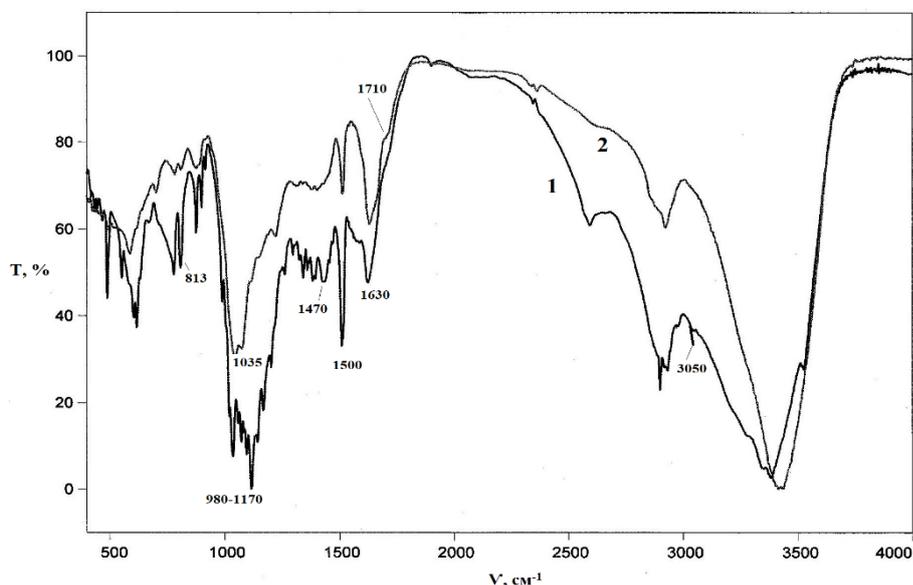
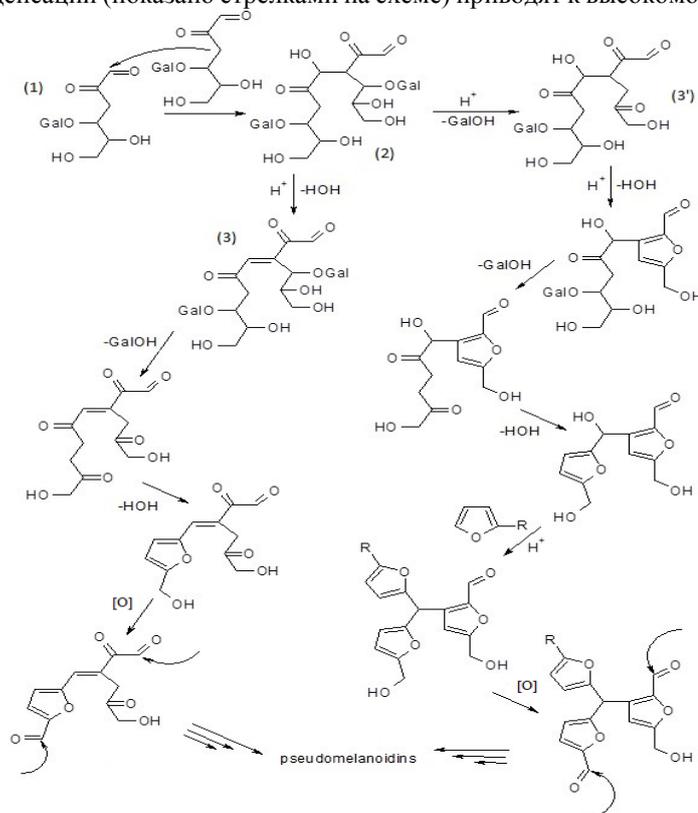
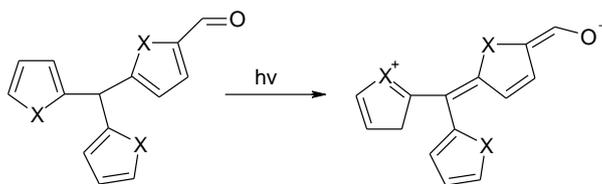


Рисунок 1 – ИК-спектры «браун»-продуктов, выделенных из изученных реакционных систем (pH = 5) при различной продолжительности синтеза (KBr, 1:200): 1 – 3 часа; 2 – 7 часов

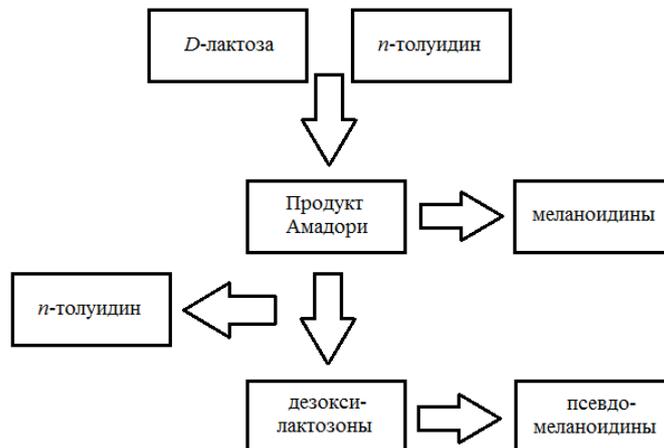
На основании полученных данных можно предположить, что кислородсодержащие «браун»-полимеры (псевдомеланоидины) начинают формироваться через стадию элиминирования толуидина с последующей конденсацией 3-дезоксилактозона (1) [4], в продукт (2), способный к дальнейшим превращениям посредством элиминирования (3, 3') и циклизации по Паалю-Кнорру с образованием фурановых структур. Дальнейшие процессы окисления и конденсации (показано стрелками на схеме) приводят к высокомолекулярным структурам:



окраска которых обусловлена возможностью возникновения полос внутримолекулярного переноса заряда:



По мере увеличения продолжительности процессов тонкая структура ИК-спектров конечного продукта исчезает, что находится в соответствии с ростом молекулярной массы полифункциональных «браун»-полимеров. Влияние продолжительности проведения процессов на функциональный состав выделяемых продуктов можно связать с возможностью формирования нескольких полимерных структур [4] в виде отдельных высокомолекулярных фракций:



Отмечается [5], что процесс образования меланоидинов является кинетическим преобладающим, в то время как безазотные производные являются термодинамическими продуктами, вероятно, вследствие различной скорости образования соответствующих интермедиатов начальных стадий: образование продукта перегруппировки Амандори в кислой среде происходит быстрее, нежели енолизация, приводящая к формированию дезоксилактозонов.

В щелочных средах (pH = 9) характер протекания изучаемых взаимодействий существенно меняется и енолизация становится преобладающим процессом, что в совокупности с реакциями катализируемого щелочью распада приводит к образованию смеси моно- и олигомерных продуктов; последние образуются в процессе параллельно протекающей альдольно-кетоновой конденсации. Полимолекулярность продуктов «браун»-процессов в щелочной среде подтверждается данными тонкослойной хроматографии: за первые 10 минут протекания реакции фиксируется широкая зона с $R_f = 0,8-0,9$, что отвечает исходным структурам, впоследствии дополнительно появляются зоны $R_f = 0,6$ и $0,5$; диализ конечных продуктов не позволяет выделить недифференцируемые фракции, что свидетельствует о низкой молекулярной массе конечных продуктов. Анализ спектров поглощения изучаемых систем в кислой и щелочной среде показывает более высокую скорость образования окрашенных продуктов (A_{420}) для систем с pH > 7 (таблица 1) уже на начальных этапах процесса.

Таблица 1 – Кинетика формирования продуктов реакции Майяра в системе *D*-лактоза – *n*-толуидин в кислой и щелочной средах

Кислотность среды	Значения оптической плотности при разных длинах волн ($\tau = 60$ мин)		
	A_{270}	A_{360}	A_{420}
pH = 5	1,8	0,2	0,08
pH = 9	1,2	0,9	0,2

В ИК-спектрах твердых продуктов, выделенных из реакционных систем через 3 часа термостатирования при pH = 9, обнаруживается небольшое число полос, наиболее интенсивными из которых являются пики валентных колебаний ионизированных карбоксилатных групп и кратных связей (1400 см^{-1} , $1590-1610\text{ см}^{-1}$), формирующих сопряженную систему.

Таким образом, в изученных системах в зависимости от кислотности среды и продолжительности термостатирования формируются различные по составу, структуре и молекулярной массе «браун»-продукты, при этом обладающие значительной неопределенностью, обеспечивающей возможность их взаимодействия с окислителями, что делает синтезированные продукты перспективными в качестве антиоксидантов. На модели окисления линолевой кислоты железом-тиоцианатным методом [2] была показана эффективность ингибирования липидного окисления «браун»-продуктами кислых сред на уровне известных антиоксидантов, таких как аскорбиновая кислота. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение фракционного состава высокомолекулярных «браун»-продуктов и оценку их парциальной антиокислительной активности.

Список литературы / References:

1. Cherepanov I.S., Abdullina G.M., Kornev V.I. Interaction of *D*-lactose with aromatic amines in aqueous-ethanolic media. *Butlerov Communication*, 2016, vol. 46, pp. 71-76.
2. Tressl R., Wondrak G., Kruger R., Rewicki D. New melanoidin-like Maillard polymers from 2-deoxypentoses. *J. Agric. Food Chem*, 1998, vol. 46, pp. 104-110.
3. Cammerer B., Kroh L. Investigation of the influence of reaction conditions on the elementary composition of melanoidins. *Food Chem*, 1995, vol. 53, pp. 55-59.
4. Yaylayan V.A., Kaminsky E. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model systems. *Food Chem*, 1998, vol. 63, pp. 25-31.
5. Kroh L. Caramelization in food and beverages. *Food Chem*, 1994, vol. 51, pp. 373-379.

**ИЗМЕНЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРОВИ СОБАК ПРИ ИХ ПОЕНИИ ВОДОЙ ПРОШЕДШЕЙ
ГИДРОДИНАМИЧЕСКУЮ ОБРАБОТКУ**

Барбин Н.М., Чирков А.А.

Уральский государственный аграрный университет
ул. К. Либкнехта, 42, г. Екатеринбург, 620075, РФ
e-mail: NMBarbin@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены исследования влияния гидродинамической обработки воды на изменения биохимических показателей крови у собак, в результате использования в ежедневном рационе полученной после обработки воды, при поении животного. С целью скрининга, с учетом возраста были отобраны десять собак. Собаки случайным образом были распределены в две группы по пять животных в каждой. Проведена сравнительная оценка разности показаний в опытной и контрольной группах.

Ключевые слова: гидродинамическая обработка жидкости, кавитация, кровь, биохимия, обработка воды.

**CHANGES OF THE INDICATORS OF BLOOD DOGS AT THEIR SANDS OF WATER PREVIOUS
HYDRODYNAMIC PROCESSING**

Barbin N.M., Chirkov A.A.

Ural State Agrarian University
K. Libknehta str. 42, Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: NMBarbin@yandex.ru

Abstract. The article presents studies of the effect of hydrodynamic water treatment on the changes in biochemical blood indices in dogs, as a result of the use of water received in the daily diet after water treatment, when the animal is watering. For the purpose of screening, taking into account the age, ten dogs were selecte. The dogs were randomly assigned to two groups of five animals each. A comparative evaluation of the difference in indications in the experimental and control groups was carried out.

Key words: Fluid hydrodynamic treatment, cavitation, blood, biochemistry, water treatment.

В настоящее время существуют различные методики обработки воды, например с помощью наночастиц серебра [1-3]. В связи с большой стоимостью данного метода нами была рассмотрена методика гидродинамической обработки жидкости.

Целью работы стало изучение изменений протекающих в процессе жизнедеятельности живых организмов в результате применения инновационной методики обработки воды, воздействием гидродинамической обработки.

Под кавитацией в широком смысле слова понимают процесс нарушения сплошности внутри жидкости с образованием и схлопыванием парогазовых пузырьков и их скоплений. Гидродинамическая кавитация, согласно уравнению Бернулли, образуется в текущей жидкости в точках наибольшей скорости, где давления уменьшаются до критического значения. Там возникают кавитационные полости, которые затем, попадая в области потока с низкими скоростями и высокими давлениями, схлопываются и разрушаются. Таким образом, происходит непрерывный процесс образования и схлопывания пузырьков [4].

При разработке технологии, использующей гидродинамическую кавитацию, большую роль играет устройство для ее генерирования. Сегодня для создания кавитации существует большое количество устройств, принцип работы и конструкция которых направлены на реализацию конкретных задач. Анализ существующих устройств был проведен для выделения необходимых конструктивных элементов [5].

Установка представляла собой настольный аппарат, состоящий из роторно-статорного модуля, выполненного из нержавеющей стали, закрепленного на штативе и погружаемого в пластиковый сосуд емкостью 6 литров. Обработываемый объем воды составляет 5 литров. При включении в сеть (220 В) ротор начинал вращение с частотой 2750 об./мин. Вода, поступая в модуль через специальные окна, подвергалась ГКВ. При этом в сосуде создавалась вихревая воронка.

С целью скрининга, с учетом возраста, были отобраны 10 собак, находящихся на территории «Центра реабилитации животных» Уральского государственного аграрного университета.