

## Tejsav képződés kinetikájának vizsgálata glükóz és fruktóz bomlásánál lúgos közegben

TELEGDY KOVÁTS LÁSZLÓ, ÖRSI FERENC, RÁSKY KLÁRA  
Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék

Érkezett: 1969 június 18.

*Prey és mkt.* [1], majd *Weidenhagen és Stelzig* [2] igazolták, hogy mind lúgos, mind savas közegben a tejsav a glükóz és fruktóz elbomlásánál jelentős mennyiségben keletkezik. A tejsavképződés intermedijere a metilglüoxal, amely a hexózok elbomlásánál képződő triózekből keletkezik. *Kenner és Richards* [3] felhívták a figyelmet arra, hogy a  $\beta$ -D-glükoszaharinsav lúgos közegben tejsavvá bomlik, tehát a tejsavképződés más útja is elképzelhető.

Mivel a bomlás kinetikus viszonyait részletesen nem vizsgálták, célul tűztük ki a tejsav képződési kinetikája vizsgálatát glükózból, fruktózból, glicerin-aldehidből, dihidroxiacetonból és metilglüoxalból kiindulva abban a reményben, hogy a kinetikus viszonyok feltárása hozzájárul a mechanizmus tisztázásához is. Fenti vegyületekből 0,1 és 0,2 mol/liter koncentrációjú oldatot készítettünk és 0,1 0,2 és 0,3 mol/liter koncentrációjú nátriumhidroxidoldat egyenlő térfogatahoz kevertük. Az elegyet ultratermosztátban tartottuk, pH-ját OP 401/1 típusú pH mérővel ellenőriztük és 1 mol/liter koncentrációjú nátriumhidroxid oldat adagolásával állandó értéken tartottuk. A levegő oxigénjének zavaró hatását nitrogén átbuborékoltatásával küszöböltük ki.

Időnként kivett 1 ml mintát 1 ml 1 mol/liter koncentrációjú sósavoldattal megsavanyítottuk és 10  $\mu$ -l Kiesegel G-ből készült 20  $\times$  20 cm-es rétegre vittünk fel, majd butanol: aceton: víz: ecetsav = 40:50:9:1 térfogatarányú elegyével kifejlesztettük. A megszáritott kromatogramot olyan 10%-os káliumhidroxid oldattal permeteztük be, amely 1% káliumpermanganátot is tartalmazott. A tejsav és egyéb oxidálható vegyületek foltjai rózsaszín alapon sárga foltokként jelentek meg. A foltok nagyságát lemértük és az ugyanazon lemezre felvitt ismert mennyiségű tejsavból kapott folt nagyságok lemérésével kalibrációs görbét készítettünk, amely alapján az ismeretlen tejsav mennyiségét meghatároztuk.

A tejsav időbeli változását kifejező görbe kezdeti lineáris szakaszának meredekségét fogadtuk el a reakció sebességének és a kiindulási koncentráció felhasználásával, elsődrendű reakció feltételezése mellett a reakció sebességi állandóját kiszámítottuk.

A 0,05 és 0,1 kezdeti koncentrációnál kapott reakciósebességi értékek a hibahatáron belül állandóak voltak és így az elsődrendű reakció feltételezése helyesnek bizonyult.

A lúgkoncentráció logaritmus és a reakciósebességi állandó logaritmus közötti összefüggést lineárisnak találtuk, a kísérleti pontokat legjobban közelítő egyenes meredeksége metilglüoxal esetében  $2,5 \pm 0,1$ , míg glükóz, fruktóz, glicerin-aldehid és dihidroxiaceton esetében  $2 \pm 0,2$  volt.

Mivel a tejsavképződés sebessége jelentősen különbözött a különböző vegyületekből kiindulva, a vizsgálatot metilglüoxal esetében 22–30–40 C°-on, glicerin-aldehid és dihidroxiaceton esetében 60–65–70 C°-on, míg glükóz és fruktóz esetében 70, 75, 80, ill. 75–80–85 C°-on végeztük.

A különböző hőmérsékleten mért reakciósebességi állandók logaritmusát a Kelvinfokban kifejezett hőmérséklet reciproka függvényében ábrázoltuk és a kísérleti pontokat legjobban közelítő egyenes egyenletét a legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk. Az eredmények összehasonlítására meghatároztuk a 100 C°-os hőmérsékletre extrapolált reakciósebességi állandókat és az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az egyenesek meredekségéből a reakciók aktiválási energiáját számítottuk ki és az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

Tejsavképződési reakciók sebességi állandója 100 C°-on

1. táblázat

Kiindulási vegyület	Reakciósebességi állandó 1/perc		
	0,05	0,11	0,15
	mol/liter lúgkoncentrációnál		
Metilglioxal .....	5,4	35,5	91,2
Dihidroxiaceton .....	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$33,1 \cdot 10^{-2}$	$74,1 \cdot 10^{-2}$
Glicerinaldehid .....	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$11,5 \cdot 10^{-2}$	$34,7 \cdot 10^{-2}$
Glükóz .....	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$14,8 \cdot 10^{-2}$
Fruktóz .....	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$24,6 \cdot 10^{-2}$

Tejsavképződési reakciók aktiválási energiája

2. táblázat

Kiindulási vegyület	Aktiválási energia kkal/mol		
	0,05	0,11	0,15
	mol/liter lúgkoncentrációnál		
Metilglioxal .....	23	24	23
Glicerinaldehid .....	29	32	30
Dihidroxiaceton .....	28	30	33
Glükóz .....	23	29	28
Fruktóz .....	22	27	29

Az 1. táblázatból látható, hogy a tejsavképződés sebessége metilglioxalból mintegy két nagyságrenddel nagyobb, mint a többi vizsgált vegyület esetében, amely tehát érthetővé teszi, hogy lúgos közegben metilglioxalt csak nyomokban lehet kimutatni és alátámasztja azt a feltevést, hogy a tejsav a cukorbomlásnál metilglioxalból keletkezik.

A megvizsgált triózok közül a dihidroxiacetonból, a megvizsgált hexózok közül a fruktózból képződik tejsav nagyobb sebességgel. Ez alátámasztja azt a feltevést, hogy a reakció első lépése mindkét esetben enolizáció és az enolképződés határozza meg a reakció sebességét. Alátámasztja ezt a feltevést az aktiválási energiák értéke is. Metilglioxalból a tejsavképződés aktiválási energiája mintegy 23–24 kkal/mól. Ez megegyezik a glükóz és fruktóz esetében 0,05 mol/liter lúgkoncentrációnál tapasztalt értékkel, ami azt mutatja, hogy ebben az esetben a sebességet meghatározó lépés a tejsav képződése metilglioxalból és érthető, ha figyelembe vesszük, hogy a tejsavképződés sebességi állandója a lúgkoncentráció 2,5 hatványa szerint csökken metilglioxal esetében és a többi esetben csak 2. hatvány szerint.

A triózok esetében és a vizsgált hexózoknál nagyobb lúgkoncentrációnál az aktiválási energia 30, ill. 28 kkal/mol érték, amely megegyezik az enolizáció aktiválási energiájával.

Az eredmények azt mutatják, hogy a hexózek lúgos cukorbomlásánál is — éppúgy mint azt korábban a fruktóz karamellizációjánál megfigyeltük [4] — a hexózomolekula elbomlása triózekra a 3-dezoxi-hexozoszon intermedieren keresztül következik be, akár úgy, hogy a 3-dezoxi-hexozoszon elbomlik glicerinaldehidre és metilglioxalra, akár úgy, hogy metaszaharinsav képződik és ez bomlik tejsavvá és glicerinaldehidre.

#### IRODALOM

- [1] *Prey, V. és mtk.*: Monatshefte 82, 856, 1951., 83, 65, 1952., 84, 551, 1953.  
[2] *Weidenhagen, K. és Stelzig, C.*: Zucker. 12, 244, 1956.  
[3] *Kenner, J. és Richards, G. N.*: J. Chem. Soc. 1784, 1954.  
[4] *Telegdy Kováts L. és mkt.*: Nahrung. 12, 219, 1968.

#### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ГЛЮКОЗЫ И ФРУКТОЗЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

*Л. Телегди Ковач, Ф. Ёрши, и К. Раши,*

Результаты показывают, что гексозы и при щелочном расщеплении сахара — подобно как это наблюдали раньше при карамеллизации фруктозы — расщепление молекул гексозы на триозу происходит через 3 — дезокси гексозосон интермедий, или так, что 3 — дезокси — гексозосон расщепляется на глицериновые альдегиды и метилглиоксал, или так, что образуется метасахариновая кислота, которая потом расщепляется на молочную кислоту и на глицериновую кислоту.

#### ÜBER DIE KINETIK DER MILCHSÄUREBILDUNG BEI ZERSETZUNG VON GLYKOSE UND FRUKTOSE IN ALKALISCHEM MEDIUM

*L. Telegdy Kováts, F. Örsi und K. Rásky*

Die Ergebnisse beweisen, dass der Zerfall des Hexosemoleküls zu Triosen auch beim alkalischen Zuckerabbau von Hexosen über das intermediäre 3-Desoxy-Hexoson erfolgt — ähnlich wie dies bereits früher bei der Karamelisierung der Fruktose beobachtet wurde — entweder so, dass das 3-Desoxy-Hexoson zu Glycerinaldehyd und Methylglyoxal zerfällt, oder auf die Weise, dass sich Metasaccharinsäure bildet, die dann zu Milchsäure und Glycerinaldehyd zerfällt.

#### ON THE KINETICS OF LACTIC ACID FORMATION DURING GLUCOSE AND FRUCTOSE BREAKDOWN IN AN ALKALINE MEDIUM

*L. Telegdy Kováts, F. Örsi and K. Rásky*

It has been shown that the fragmentation of hexoses to trioses takes place in an alkaline medium through the intermediate 3-deoxy-hexosone — similarly to the pathway of fructose breakdown in caramelisation. The 3-deoxy-hexosone either yields glyceraldehyde and methylglyoxal by direct cleavage or first isomerisation occurs and the formed metasaccharinic acid degrades to lactic acid and glyceraldehyde.