

BOHDAN JACÓRZYŃSKI

POWSTAWANIE KWASU PIROLIDONOKARBOKSYLOWEGO (PCA) DONIESIENIE

Z Zakładu Żywności i Technologii Spożywczej Instytutu Żywności i Żywnienia
w Warszawie

Kierownik: doc. dr *M. Rakowska*

Przebadano wpływ temperatury i czasu ogrzewania oraz stężenia glutaminy na powstawanie kwasu pirolidonokarboksyłowego w roztworach wodnych o pH 4,4.

Niniejsze doniesienie stanowi wycinek badań prowadzonych w Zakładzie Żywności i Technologii Spożywczej IŻŻ nad powstawaniem kwasu pirolidonokarboksyłowego w sokach pomidorowych. Kwas pirolidonokarboksyłowy może powstawać z glutaminy albo z kwasu glutaminowego. Wg *Melville* [1] w temp. 37° i pH 1,8 w ciągu 48 godz. rozkładowi ulega ponad 80% glutaminy. W tej samej temp. w pH 7,8 i 8,3 reakcja zachodzi w 40%.

Vickery, Pucher i wsp. (2) podali, że w temp. 100° i pH 6,5 w obecności buforu (0,1 M KH_2PO_4 i 0,05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) glutamina ulega całkowicie rozkładowi w ciągu 2 godz. Przez zastosowanie stężonych roztworów buforowych fosforowo-boraksowych *Reifer* i *Tarnowska* [3] skrócili czas ogrzewania z 2 godz. do 30 min. Nieenzymatyczny rozkład glutaminy aktywują fosforany [4, 5], a także arseniany, borany i węglany [4]. W kwaśnym zakresie pH fosforany wywierają niewielki wpływ aktywujący; wzrasta on progresywnie ze wzrostem pH. Fosforany, arseniany i borany aktywują również enzymatyczną hydrolizę glutaminy. Istnieje jednak wiele różnic świadczących o tym, że nieenzymatyczny i enzymatyczny rozkład przebiegają innymi drogami [4].

Niniejsze badania miały na celu ustalenie warunków cyklizacji glutaminy i kwasu glutaminowego do kwasu pirolidonokarboksyłowego w środowisku wodnym o pH zbliżonym do wartości pH soku pomidorowego.

METODY I WYNIKI

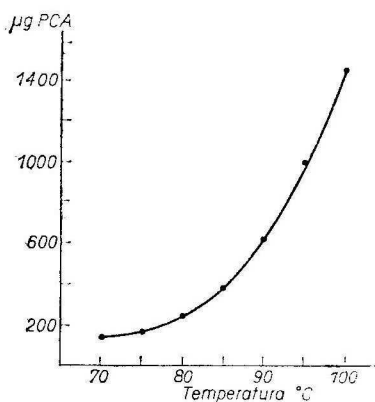
Do oznaczeń kwasu pirolidonokarboksyłowego zastosowano metodę chromatografii bibulowej spływowej [6]. Przebadano wpływ temperatury ogrzewania na powstawanie PCA z glutaminy i kwasu glutaminowego w pH 4,4.

1 i 2%-owe, wodne roztwory glutaminy doprowadzono do pH 4,4 za pomocą kwasu cytrynowego. 1%-owy wodny roztwór kwasu glutaminowego doprowadzono do żadanego pH za pomocą NaOH. Roztwory glutaminy i kwasu glutaminowego ogrzewano w temperaturze 70, 75, 80, 85, 90, 95 i 100° przez 30 min., szybko chłodzono i oznaczano w nich kwas pirolidonokarboksyłowy.

Stwierdzono, że w warunkach doświadczenia glutamina bardzo łatwo cyklizuje do kwasu pirolidonokarboksyłowego. W miarę wzrostu temperatury ogrzewania

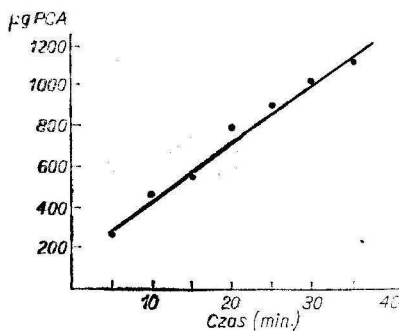
ilość powstającego PCA rośnie. Zależność ta ma charakter funkcji wykładniczej (ryc. 1). Określono ją równaniem regresji krzywoliniowej II-ego stopnia $y=b_0+b_1x+b_2x^2$. Współczynniki b_0 , b_1 i b_2 wynosiły odpowiednio $-2016,8$; $17,02$ i $0,155$.

Przy ogrzewaniu kwasu glutaminowego w pH 4,4 w temp. $95-100^\circ$ przez 30 min. stwierdzono w roztworze tylko ślady kwasu pirolidonokarboksylowego. Z tego względu wpływ czasu ogrzewania (5, 10, 15, 20, 25, 30 i 35 min. przy temp. $=100^\circ$ i pH 4,4) na powstawanie PCA określono tylko dla glutaminy. Zależność ta miała charakter liniowy (współczynniki $a=163,9$; $b=28,05$) i wyrażała się współczynnikiem korelacji $r=+0,993$, co dla poziomu $p=0,01$ przedstawia istotną zależność między tymi zmiennymi (ryc. 2). Na ryc. 3 przedstawiono wpływ stężenia glutaminy na powstawanie kwasu pirolidonokarboksylowego. Roztwory glutaminy o stężeniach 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25 i 0,30% doprowadzono do pH 4,4 za pomocą kwasu cytry-



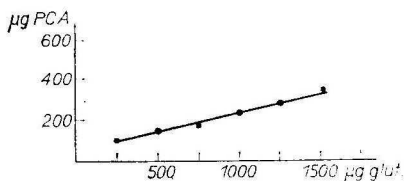
Ryc. 1

Ryc. 1. Wpływ temperatury ogrzewania na powstawanie PCA z glutaminy ($C_{\text{glut.}} = 4$ mg/próbkę, czas ogrzewania = 30 min., pH=4,4); $y = -2016,8 + 17,02x + 0,155x^2$.



Ryc. 2

Ryc. 2. Wpływ czasu ogrzewania na powstawanie PCA z glutaminy ($C_{\text{glut.}} = 2$ mg/próbkę, temp. ogrz. = 100° , pH = 4,4); $y = 163,9 + 28,05x$; $r = +0,993 > r_{0,01}$.



Ryc. 3. Wpływ stężenia glutaminy na powstawanie PCA (temp. ogrz. = 100° ; czas = 30 min., pH = 4,4); $y = 53,5 + 0,17x$; $r = +0,996 > r_{0,01}$.

nowego, ogrzewano w stałych warunkach czasu i temp. ($100^\circ/30$ min.), szybko chłodzono i ustalano w roztworach ilości powstającego PCA. Zależność miała charakter liniowy ($a=53,5$; $b=0,17$) i wyrażała się współczynnikiem korelacji $r=0,996$, co dla poziomu $p=0,01$ przedstawia istotną zależność między tymi zmiennymi. W czystych roztworach w pH 4,4 w temp. 100° w ciągu 30 min. ulega rozkładowi od 23,9 do 47,1% glutaminy. Ilość rozłożonej glutaminy maleje w miarę wzrostu jej zawartości w roztworze.

Dane odnośnie rozkładu glutaminy do PCA przytaczane przez różnych autorów różnią się w zależności od warunków przeprowadzanych doświadczeń. Vickery, Pucher i wsp. [2] stwierdzili, że w pH 4,0 i temp. 100° w ciągu 2 godzin glutamina ulega cyklizacji tylko w 77,0%, a w ciągu 3 godz. w 85,3%. Wg. Dubourg i Devil-

lers [7] w pH 4,0 w temp. 95° w ciągu 4 godzin glutamina cyklizuje w 72%. Gilbert, Price i Greenstein [4] wykazali, że obecność fosforanów aktywuje wprawdzie rozkład nieenzymatyczny glutaminy, ale w pH około 4,5 występuje wyraźne minimum ich aktywności. Wszyscy są zgodni co do tego, że w pH około 4,0 w temp. 100° w ciągu 30—40 min. glutamina nie ulega całkowitej cyklizacji do PCA.

Б. Яцурзыньски

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПИРОЛИДОНОКАРБОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (PCA)

Содержание

Прослежено влияние температуры и длительности нагревания а также концентрации глутамина на возникновение пиrolидонoкарбокислoвой кислоты в водных растворах о pH 4,4

По мере возрастания температуры нагревания раствора глутамина от 70—100° количество пиrolидонoкарбокислoвой кислоты прогрессивно увеличивается.

Зависимости возникновения PCA от времени нагревания и концентрации глутамина в раствор имеют характер линейных функций.

При нагревании глутаминовой кислоты при температуре 95—100° в продолжении 30 минут образуются только следы PCA.

B. J ac ó r z y Ń s k i

OBTAINING PYRROLIDONECARBOXYLIC ACID (PCA)

Summary

The influence of high temperature and duration of heating on the formation of pyrrolidonecarboxylic acid in aqueous solutions at pH 4,4 has been investigated.

The amounts of PCA rose progressively with the temperature of heating of aqueous glutamine solution rising from 70° to 100°C.

The interrelationships between the levels of PCA and the amounts of heating as well as the concentration of glutamine were both linear functions.

In the course of heating of the glutamine solution in the temperature of 95—100°C during 30 minutes only the trace amounts of PCA were obtained.

PIŚMIENNICTWO

1. Melville J.: Biochem. J., 1935, 29, 179. — 2. Vickery H. B., Pucher G. W., Clark H. E., Chibnall A. C., Westall R. G.: Biochem. J., 1935, 29, 2710. — 3. Reifer I., Tarnowska K.: Roczn. Nauk Roln., 1952, 61, 233. — 4. Gilbert J. B., Price V. E., Greenstein J. P.: J. Biol. Chem., 1949, 180, 209. — 5. Hamilton P. B.: J. Biol. Chem., 1945, 158, 375. — 6. Jac ó r z y Ń s k i B.: Roczniki PZH, 1970, 21, 211. — 7. Dubourg J., Devillers P.: Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, 23, 1351.

Dnia 20.IX.1971 r.

Warszawa, ul. Powsińska Nr 63.