

Научная статья

УДК 664.11:543.21

DOI: 10.17586/2310-1164-2021-14-3-23-29

## Карамелизация *L*-арабинозы в присутствии *L*-аскорбиновой кислоты в этанольной среде

Игорь Сергеевич Черепанов

*Удмуртский государственный университет  
Россия, Ижевск, cherchem@mail.ru*

**Аннотация.** Карамельные составы являются одними из наиболее распространенных веществ в пищевой промышленности, обладающих широким спектром функциональности. В последнее время особое внимание привлекают синтетические карамели на основе моносахаридов, варьируя условия получения которых можно регулировать их структурные параметры и свойства. Одним из перспективных направлений синтеза карамелей является модификация трансформированных углеводов функциональными добавками, оптимизирующими свойства конечного продукта, что определило цель исследования. Представленные в настоящей работе результаты показывают возможность получения продукта совместной карамелизации *L*-арабинозы и *L*-аскорбиновой кислоты в этанольной среде. На основании данных электронной и ИК Фурье спектроскопии показаны структурные изменения исходных компонентов в ходе карамелизации, проведена количественная оценка параметров цветности CI (EBC unit) = 32105, RI (Red Index) = 1,30, YI (Yellow Index) = 2,20. В принятых условиях эксперимента наблюдается активация процессов карамелизации углевода аскорбиновой кислотой, что позволяет в мягких условиях получать карамельные продукты с невысокой степенью трансформации структуры исходных компонентов. Данный вывод подтверждается отсутствием полос поглощения фурановых гетероциклов (область 1580–1500 см<sup>-1</sup>) в ИК Фурье спектре выделенной карамели и данными элементного анализа. Кроме того, антиокислительная активность выделенной карамели, оцениваемая как перманганатная окисляемость, несколько ниже, чем свободной аскорбиновой кислоты, тем не менее, остается сопоставимой с показателем модельного антиоксиданта. Последнее позволяет с одной стороны подавить образование токсичных фурановых производных, с другой – сохранить антиокислительные свойства, предположительно обусловленные наличием фрагмента аскорбиновой кислоты, повышая функциональность карамельного состава.

**Ключевые слова:** карамелизация; арабиноза; аскорбиновая кислота; показатели цветности; этанольная среда; спектроскопия

Original article

## *L*-arabinose caramelization in the presents of *L*-ascorbic acid in ethanolic medium

Igor S. Cherepanov

*Udmurt State University  
Izhevsk, Russia, cherchem@mail.ru*

**Abstract.** Caramel compositions are one of the most common substances in the food industry, having a wide range of functionality. Recently, synthetic caramels based on monosaccharides have attracted particular attention, varying the production conditions of which their structural parameters and properties can be controlled. One of the actual directions of the caramel synthesis is the modification of transformed carbohydrates with functional additives that optimize the properties of the target product, which determines the purpose of the study. The results presented herein show that it is possible to obtain a co-caramelization product of *L*-arabinose and *L*-ascorbic acid in an ethanol medium. Based on electron and IR Fourier transform spectroscopy data, structural changes of initial components during caramelization are shown, quantitative evaluation of chrominance parameters such as CI (EBC unit) = 32105, RI (Red Index) = 1.30, and YI (Yellow Index) = 2.20 was carried out. Under the accepted experimental conditions, caramelization processes of carbohydrate with ascorbic acid are activated, which makes it possible to obtain caramel products under mild conditions with a low degree of structural transformation of the initial components. This conclusion is confirmed by the absence of furan heterocycles absorption bands (region 1580–1500 cm<sup>-1</sup>) in the IR Fourier transform spectrum of the isolated caramel and by elemental analysis data. In addition, the antioxidant activity of isolated caramel, estimated as permanganate oxidability, is slightly lower than free ascorbic acid, nevertheless remains comparable to the model antioxidant.

**Keywords:** caramelization; arabinose; ascorbic acid; color parameters; ethanolic medium; spectroscopy

## Введение

Карамельные составы являются продуктами трансформации углеводов под действием повышенных температур и/или катализаторов в растворах [1], при этом образующиеся вещества обуславливают цветность и органолептические свойства карамелей. В последнее время большое внимание уделяется разработке новых рецептурных составов, обеспечивающих пробиотические свойства, пониженную калорийность для здорового питания [2, 3]. Другим актуальным направлением исследований является изучение целевых свойств карамелей: цветности, стабильности, антиокислительной активности [2, 4, 5], обусловленных наличием трансформированных углеводных фрагментов в их структуре [4]. Синтетические биоактивные карамели обогащены трансформированными производными углеводов, в частности их ангидридами [6], образование которых промотируется каталитическими системами различной кислотности [3]. Авторами [2] предложены карамельные составы, сочетающие углеводные компоненты с природными антиоксидантами, в том числе экстрактами ряда лекарственных растений, химическое модифицирование углеводных карамелей ангидридами дикарбоновых кислот позволило авторам [7] повысить их термостабильность.

Актуальной проблемой химии пищевых продуктов является изучение реакций неферментативного окрашивания в поликомпонентных системах, среди которых одной из наиболее перспективных является двойная система аскорбиновой кислоты–углевод [8, 9], моделирующая процессы в цитрусовых соках и ряде алкогольных напитков [8]. Совместное присутствие указанных компонентов реализует в зависимости от условий различные направления их трансформации (окисление, декарбокислирование, дегидратация). Отмечается также [8, 10], что присутствие в системах разных углеводов позволяет получать функционально-различные продукты, что открывает возможность направленного управления структурно-групповыми карамелями. Важным аспектом в подборе составов является оптимальный выбор сахаров (или заменителей) с учетом таких характеристик, как устойчивость по отношению к внешним термическим и химическим воздействиям, низкий гликемический индекс и ряд других [2, 4].

*L*-арабиноза – распространенный в растительном мире моносахарид, весьма важный и перспективный для пищевой промышленности в плане диетического питания как низкокалорийный подсластитель, а также вспомогательное вещество для придания вкуса [10]. Химическая и термическая стабильность выбранного углевода также достаточно высокая, при этом ранее было показано [11, 12], что неферментативное окрашивание в растворах возможно в мягких условиях при совместном присутствии нескольких компонентов. Важным фактором, влияющим на развитие процессов трансформации, отмечается состав реакционной среды [10], в частности, значение параметра  $A_{in}$ , в значительной степени определяющее образование типа промежуточных интермедиатов [13], что позволяет реализовать направленное формирование структуры карамельных продуктов. В связи с этим цель настоящего исследования – изучение процессов образования и строения карамелей при термостатировании *L*-арабинозы (Ara) с *L*-аскорбиновой кислотой (Asc) в этанольных растворах.

## Объекты и методы исследований

Динамика процессов изучалась в соответствии с ранее предложенной методикой [12] термостатирования эквимольных количеств реагентов («ч.д.а.», 0,002 моль) в колбах с обратным холодильником в течение 2 ч при 50°C. Дополнительно исследовалось индивидуальное поведение исходных веществ в аналогичных условиях. В качестве растворителя использовался осушенный безводным сульфатом меди этиловый спирт (Merck). По окончании нагревания отбирались пробы (1 мл), которые разбавлялись растворителем (1:5), после чего в кварцевых кюветах ( $l = 1$  см) снимались электронные спектры (спектрофотометр СФ-2000, ОКБ «Спектр», Россия). Пробы (0,1 мл) раствора помещались на KBr-подложку, удаление растворителя ускорялось добавлением безводного эфира, после высыхания и образования пленки регистрировались на ИК Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия) с разрешением по волновому числу  $4 \text{ см}^{-1}$  при 40 сканах. Из раствора после термостатирования удалялся избыток растворителя, твердый продукт желто-коричневого цвета высушивался и определялись его количественные характеристики:

- элементный анализ, % (выполнялся на анализаторе Vario MICRO Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany): С – 45,42; Н – 3,94; О – 50,64;

- ИК Фурье спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): группа полос 3600–3200, 3035; группа полос 3000–2850, 1755, 1674, 1469, 1321, 1274, 1222, 1197, 1138; группа полос 1100–900, 893, 869, 842; группа полос 800–500;
- параметры цветности (определялись для 0,1% растворов карамели по методике [14]): CI (EBC unit) = 32105; RI (Red Index) = 1,30; YI (Yellow Index) = 2,20;
- антиокислительная активность АОА (определялась по методике [15] в сравнении с аскорбиновой кислотой в качестве модельного антиоксиданта):  $0,320 \pm 0,050$  мг/мл.

Все эксперименты проводились в трех параллелях.

## Результаты и их обсуждение

Отличие процессов карамелизации исходных компонентов по отдельности и их эквимольной смеси в выбранных условиях эксперимента наглядно прослеживается при анализе электронных спектров (рисунок 1).

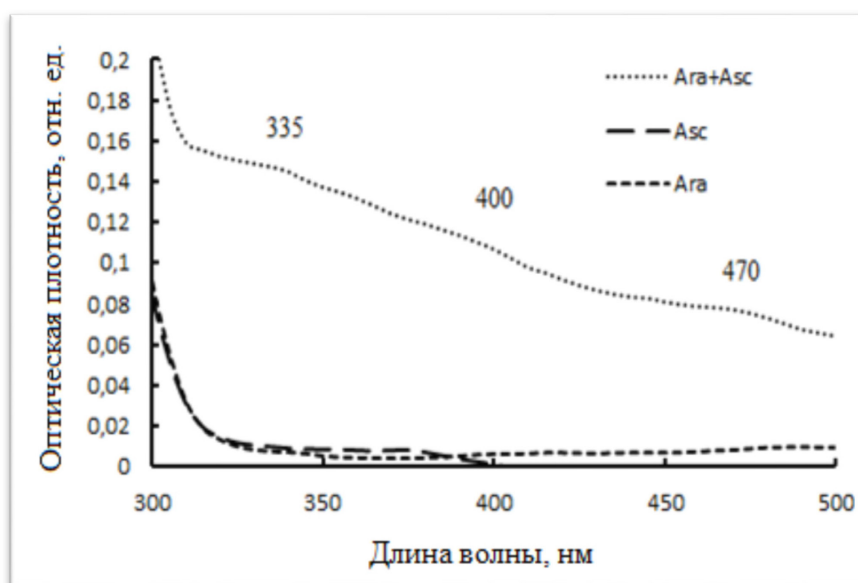


Рисунок 1– Электронные спектры термостатированных этанольных растворов (2 ч, 50°C)

Figure 1. UV-Vis-spectra of thermostatted ethanolic solutions (2 h, 50°C)

Термостатированные в течение 2 ч исходные компоненты показывают слабое поглощение в видимой области (Ara), либо вообще не образуют окрашенных продуктов (Asc), тогда как их смесь имеет спектр с областью непрерывного поглощения, характерный для этанольных растворов карамелей [15]. Инфлексии при 335, 400 и 470 нм характеризуют поглощение функционализированных хромофоров. Показатели цветности 0,1% водных растворов CI, RI и YI, характеризующие насыщенность, «красную» и «желтую» составляющие окраски карамели соответственно [6], сопоставимы со значениями, полученными авторами других работ по синтезу карамелей [14, 17]. При этом следует отметить, что в большинстве цитируемых работ по данной тематике для синтезов выбраны жесткие температурные условия ( $> 100^\circ\text{C}$ ) и/или сильнокислотные катализаторы.

Карамелизация изолированных аскорбиновой кислоты и арабинозы в этанольной среде – процесс медленный [8], интенсивность которого, как показано выше, усиливается при совместном присутствии компонентов, т.е. можно говорить об активации процессов неферментативного окрашивания [3]. По данным [13], основную роль во взаимодействии Asc–Ara играют промежуточно образующиеся еноляты, при этом присутствие в системе аскорбиновой кислоты усиливает образование неопределенных карбонильных соединений в реакционной системе [18]. Более низкая растворимость углеводов в этаноле предполагает работу с малыми количествами реагентов, при этом реакция протекает как гетерогенная [19]. Детали влияния этанола на динамику реакций неферментативного окрашивания остаются не до конца ясными. Отмечается увеличение ОН-ионизации углеводов в этанольных средах [18], а также интенсификация изомеризации по де Брюену–ван Экенштейну предположительно за счет изменения конформаций и конфигураций молекул моносахаридов, способствующего смещению

равновесия в направлении образования продуктов. Абсолютирование этанола интенсифицирует взаимодействия с участием углеводов и лимитирующим фактором также указывается конфигурация сахаридов [19].

Структурно-групповой состав продуктов карамелизации сложен и зависит от многих факторов [1]. Тем не менее, сопоставление областей СН, ОН-валентных колебаний в ИК Фурье спектрах продуктов позволяет сделать ряд важных выводов относительно структурных изменений, происходящих при карамелизации в Asc-Ara – системе (рисунок 2, 3).

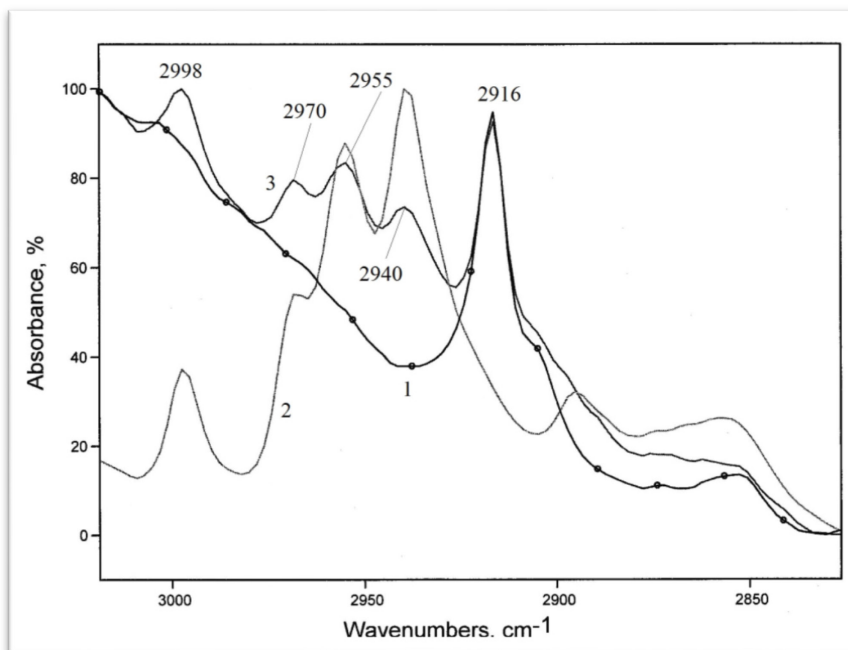


Рисунок 2 – Фрагменты ИК Фурье спектров исходных компонентов (1 – Asc, 2 – Ara) и карамели (3) в области валентных колебаний СН-групп

Figure 2. IR Fourier transformed spectra fragments of reagents (1 – Asc, 2 – Ara) and caramel (3) in CH-groups stretching vibration region

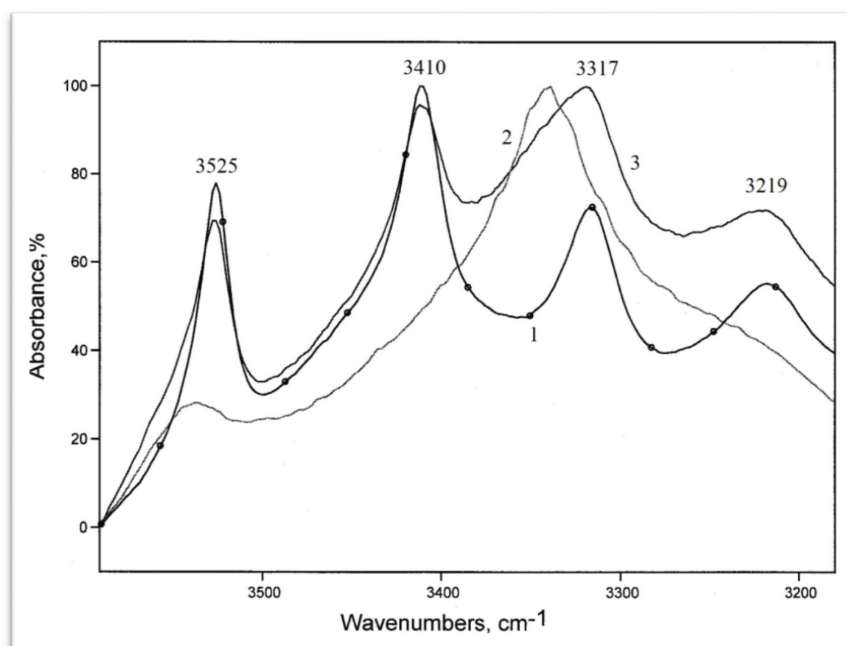


Рисунок 3 – Фрагменты ИК Фурье спектров исходных компонентов (1 – Asc, 2 – Ara) и карамели (3) в области валентных колебаний ОН-групп

Figure 3. IR Fourier transformed spectra fragments of reagents (1 – Asc, 2 – Ara) and caramel (3) in OH-groups stretching vibration region

Анализ профилей спектральных полос показывает отсутствие изменений СН-фрагментов аскорбиновой кислоты: полоса  $2916\text{ см}^{-1}$  (рисунок 2) сохраняет свое положение и интенсивность. Часть полос валентных колебаний СН-групп арабинозы также остаются неизменными:  $2998\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}_2}(\text{C}_5)$ ,  $2970\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}(\text{C}_4)$ ,  $2955\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}(\text{C}_3)$  [19], тогда как интенсивность полосы  $2940\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}(\text{C}_2)$  заметно падает, что свидетельствует о трансформации  $\text{C}_2\text{H-OH}$ -фрагмента арабинозы в процессе карамелизации. Вероятно, сказывается повышенная кислотность и реакционная способность соседнего по отношению к аномерному центру фрагмента  $\text{C}_2\text{H-OH}$  [21]. Также наблюдается изменение формы и интенсивности полосы  $2854\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}(\text{C}_1)$ , что свидетельствует об участии аномерного центра в рассматриваемых взаимодействиях. Анализ изменения в спектрах на рисунке 3 указывает на реакции по  $\text{C}_2\text{-OH}$ -центру аскорбиновой кислоты – интенсивность полосы  $3219\text{ см}^{-1}$  падает, тогда как характеристики других сигналов:  $3525\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH}}(\text{C}_6)$ ,  $3410\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH}}(\text{C}_3)$  и  $3317\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH}}(\text{C}_5)$  практически не изменяются [22]. Активность  $\text{OH}(\text{C}_2)$  в процессах нуклеофильного присоединения авторы [23] объясняют увеличением электронной плотности на атоме кислорода при ее передаче по сопряженной системе от депротонированного  $\text{C}_3\text{-O}^-$ -фрагмента.

Анализ области «фингера», относимой к колебаниям углеводных циклов ( $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ), подтверждает структурные изменения гликозидных фрагментов (рисунок 4). Так, полосы  $1092\text{ см}^{-1} (\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{CO}})$ ,  $1053, 1070 (\nu_{\text{CO}})$ ,  $1003\text{ см}^{-1} (\nu_{\text{CO}} + \delta_{\text{CCO}})$  отчетливо проявляющиеся в спектре арабинозы, нивелируются, либо имеют низкую интенсивность в спектре карамели, что свидетельствует о вовлечении С-ОН-групп во взаимодействие и соответствующем изменении конформации пиранозных циклов [20].

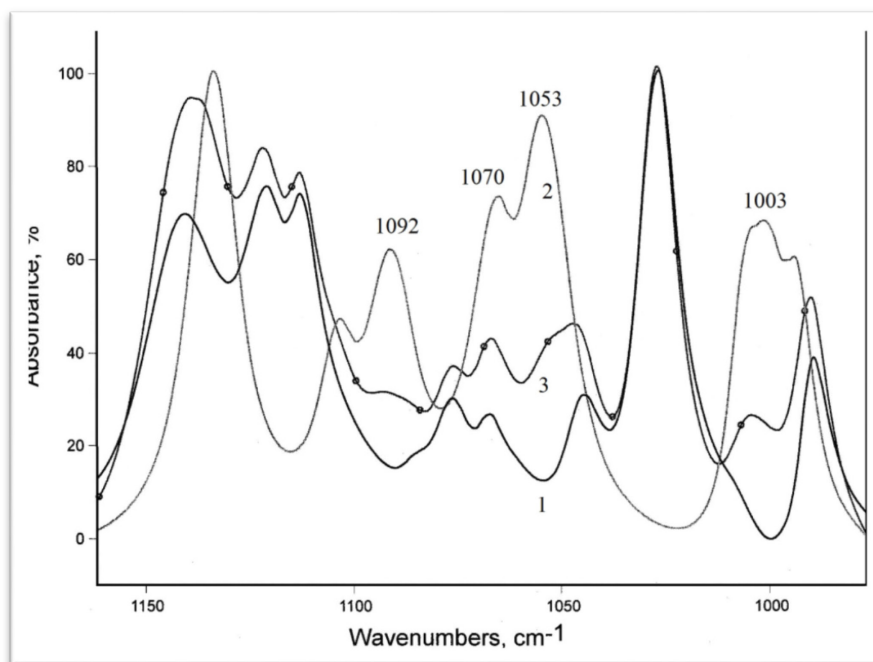
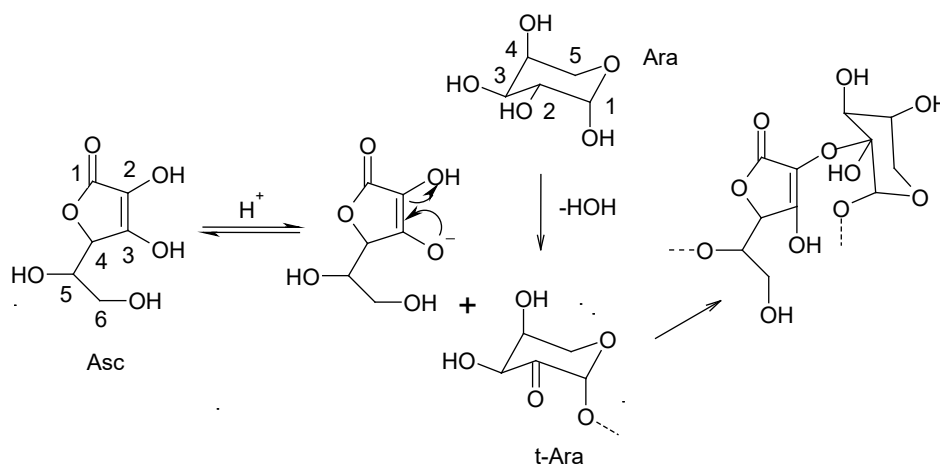


Рисунок 4 – Фрагменты ИК Фурье спектров исходных компонентов (1 – Asc, 2 – Ara) и карамели (3) в области колебаний углеводных циклов

Figure 4. IR Fourier transformed spectra fragments of reagents (1 – Asc, 2 – Ara) and caramel (3) in carbohydrate rings vibration region

Развитие процессов реализуется в направлении конденсаций посредством дегидратации, вероятно, с участием аномерного центра углевода и  $\text{C}_5\text{-OH}$ -фрагмента аскорбиновой кислоты, чему в значительной мере способствует этанольная среда, подавляющая окислительную деградацию компонентов [8, 10, 24]. На основании проведенного анализа спектров и полученных ранее результатов [12] может быть представлена одна из возможных схем взаимодействия реагентов на начальных стадиях карамелизации (трансформированная конформация арабинозы t-Ara для упрощения представлена в исходной форме):



Возможны также параллельно-протекающие процессы внутримолекулярной дегидратации. Полосы поглощения фурановых гетероциклов (область 1580–1500 см<sup>-1</sup>) в ИК Фурье спектре выделенной карамели не фиксируются, что также свидетельствует о неглубокой степени трансформации структуры исходного углевода и подтверждается данными элементного анализа и результатами авторов [25]. Подавление образования токсичных фурановых производных [26] положительно сказывается на функциональности выделенного продукта в части безопасности. Кроме того, антиокислительная активность выделенной карамели, оцениваемая как перманганатная окисляемость (количество вещества в мг, пошедшее на обесцвечивание 1 мл 0,05 н раствора KMnO<sub>4</sub>) [15], несколько ниже, чем свободной аскорбиновой кислоты, тем не менее, остается сопоставимой с показателем модельного антиоксиданта (0,275 ± 0,020 мг/мл).

## Заключение

Проведенные исследования показывают возможность получения продукта совместной карамелизации *L*-арабинозы и *L*-аскорбиновой кислоты в этанольной среде. На основании данных электронной и ИК Фурье спектроскопии показаны структурные изменения исходных компонентов в ходе карамелизации, проведена количественная оценка параметров цветности. В принятых условиях эксперимента наблюдается активация процессов карамелизации углевода аскорбиновой кислотой, что позволяет в мягких условиях получать карамельные продукты с невысокой степенью трансформации структуры исходных компонентов. Последнее позволяет с одной стороны подавить образование токсичных фурановых производных, с другой – сохранить антиокислительные свойства, предположительно обусловленные наличием фрагментов аскорбиновой кислоты, повышая функциональность карамельного состава. Дальнейшие направления исследований планируется связать с изучением поведения других углеводов в условиях их контролируемой трансформации для синтеза карамелей с заданными характеристиками.

## Литература/References

1. Kuhnert N. Caramel: properties and analysis. *Encyclopedia of Food and Health*. 2016, pp. 636–642.
2. Mazur L., Gubsky S., Dorohovich A., et al. Antioxidant properties of candy caramel with plant extracts. *Ukrainian Food Journal*. 2018, V. 7, no. 1, pp. 7–15.
3. Audemar M., Atencio-Genes L., Ortis Mellet C., et al. Carbon dioxide as a traceless caramelization promotor: preparation of prebiotic difructose dianhydrides (DFAs)-enriched caramels from D-fructose. *J. Agric. Food Chem.* 2017, V. 65, no. 30, pp. 6093–6099.
4. Yu X. Y., Zhao M., Liu F., et al. Identification of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one as a strong antioxidant in glucose-histidine Maillard reaction products. *Food Res. Int.* 2013, V. 51, no.1, pp. 397–403.
5. Tsai P., Yu T., Chen S., et al. Interactive role of color and antioxidant capacity of caramel. *Food Res. Int.* 2009, V. 42, no. 2, pp. 380–386.
6. Idri M., Havet J.-L., Fernandes J., et al. Microwave-assisted synthesis of prebiotic di-D-fructose dianhydride-enriched caramels. *Food Chem.* 2012, V. 134, pp. 1527–1532.
7. Dai Y., He A., Geng Y., et al. Preparation and characterization of modified caramel with binary carboxylic acid. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021, V. 792, 012031.

8. Shinoda Y., Komura H., Homma S., et al. Browning of model orange juice solution: factors affecting the formation of decomposition products. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2005, V. 69, no. 11, pp. 2129–2137.
9. Chen H., Zu Z. Effect of ascorbic acid on the properties of ammonia caramel colorant additives and acrylamide formation. *J. Food Sci.* 2014, V. 79, no. 4, pp. 1678–1682.
10. Chuang P.-T., Shen S.-C., Wu J. S.-B. Browning in ethanolic solutions of ascorbic acid and catechin. *J. Agric. Food Chem.* 2011, V. 59, no. 10, pp. 7818–7824.
11. Feng T., Zhao Y., Zhang Z., et al. Analysis and formation mechanism of volatile flavor substances in Maillard reaction products from L-arabinose and amino acids. *Food Sci.* 2019, V. 40, no. 8, pp. 213–217.
12. Cherepanov I.S. Nonenzymatic browning in triple ascorbic acid – carbohydrate – aryl amine system. *XXI Century: Resumes of the Past and Challenges of the Present plus.* 2018, V. 7, no. 3, pp. 114–117. (In Russian)
13. Kambo N., Upadhyay S. Kinetic behavior of ascorbic acid – fructose browning reaction in alkaline medium. *Ind. J. Chem. Tech.* 2012, V. 19, no. 2, pp. 128–133.
14. Geng Y., Ning Y., Shao Q., et al. Preparation and characterization of acylcaramel. *J. Agric. Food Chem.* 2019, V. 67, pp. 5614–5620.
15. Fadeeva D.A., Khalikova M.A., Polukhina T.S., Novikov O.O. et al. Estimation of antioxidant activity of some aminoacids, peptides and polyphenols in vitro. *Scientific bulletins of Belgorod State University. Series: Medicine. Pharmacia* 2011, no. 4, Is. 13/2, pp. 178–181. (In Russian)
16. Boscolo M., Andrade-Sorbinho L., Lima-Neto B., et al. Spectrophotometric determination of caramel content in spirits aged in Oak casks. *Journal of AOAC International.* 2002, V. 85, no. 2, pp. 744–750.
17. Kokeb A., Mamo S., Gabbiye N., et al. Synthesis and characterization of caramel from simple sugar for brewing color application. *International Journal of Basic and Applied Sciences.* 2015, V. 2, no. 1, pp. 48–55.
18. Gao D.-M., Kobayashi T., Adachi S. Production of rare sugars from common sugars in subcritical aqueous ethanol. *Food Chem.* 2015, V. 175, no. 4, pp. 465–470.
19. Shul'tsev A.L. N-glycosides of 4-aminostyrene. *Rus. J. Jen. Chem.* 2014, V. 84, no. 2, pp. 235–241.
20. Tajmir-Reahi H. Sugar-metal ion interaction. Synthesis, spectroscopic and structural analysis of Zn(II), Co(II) and Hg(II) sugar complexes containing L-arabinose molecule. *J. Inorg. Biochem.* 1986, V. 27, no. 1, pp. 65–74.
21. Mitic Z., Nikolic G., Cakic M., et al. Synthesis and spectroscopic characterization of copper (II) dextran complexes. *Rus. J. Phys. Chem.* 2007, V. 81, no. 9, pp. 1618–1621.
22. Lohmann W., Pagel D., Penka V. Structure of ascorbic acid and its biological function. Determination of the conformation of ascorbic acid and isoascorbic acid by infrared and ultraviolet investigation. *Eur. J. Biochem.* 1984, V. 138, no. 2, pp. 479–480.
23. Davies C., Wedzicha B. Ascorbic acid browning: the incorporation of C<sub>1</sub> from ascorbic acid into melanoidins. *Food Chem.* 1994, V. 49, no. 1, pp. 165–167.
24. Hsu H.-Y., Tsai Y.-C., Fu C.-C., et al. Degradation of ascorbic acid in ethanolic solution. *J. Agric. Food Chem.* 2012, V. 60, pp. 10696–10701.
25. Golon A., Kuhnert N. Characterization of «caramel-type» thermal decomposition products of selected monosaccharides including fructose, mannose, galactose, arabinose and ribose by advanced electrospray ionization mass spectrometry methods. *Food Funct.* 2013, V. 4, no. 10, pp. 1040–1050.
26. Fan X., Huang L., Sokorai K. Factors affecting thermally induced furan formation. *J. Agric. Food Chem.* 2008, V. 56, no. 20, pp. 9490–9494.

#### Информация об авторах

Игорь Сергеевич Черепанов – канд. хим. наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии

#### Information about the authors

Igor S. Cherepanov, Ph.D., Associate Professor of the Department of Fundamental and Applied Chemistry

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / The author declare no conflicts of interests

Статья поступила в редакцию 05.07.2021

Одобрена после рецензирования 13.09.2021

Принята к публикации 15.09.2021

The article was submitted 05.07.2021

Approved after reviewing 13.07.2021

Accepted for publication 15.09.2021