

Electrochemical Determination of Hydroxymethylfurfural (Elektrochemické stanovení hydroxymethylfurfuralu)

Tomáš Mikysek, and Dana Michalcová

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Analytical
Chemistry, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic,
E-mail: Tomas.Mikysek@upce.cz

Abstract

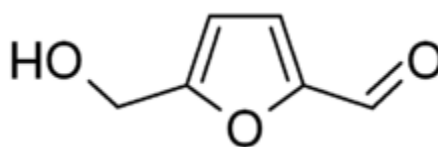
This contribution presents an electrochemical behaviour of hydroxymethylfurfural (HMF) at glassy carbon electrode and offers a method for its determination. HMF undergoes the reduction showing one irreversible process involving two electrons. The influence of various electrolytes as well as pH dependence is described herein. The problems connected with stability of the signal are also discussed. The optimized method was used for determination of HMF in honey and in mead.

Key-words: glassy carbon electrode, hydroxymethylfurfural, voltammetry.

Úvod

Hydroxymethylfurfural, vyskytující se také pod názvem 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyd, nebo 5-hydroxymethylfurfural (dále jen HMF), patří mezi endogenní cizorodé látky. Jedná se o cyklický, ve vodě rozpustný aldehyd s molekulovou hmotností 126,11¹. HMF, je charakterizovaný jako látka s mutagenní aktivitou, která má na organismus cytotoxické, genotoxické a karcinogenní účinky. Nejčastěji způsobuje podráždění očí, horních cest dýchacích, kůže a sliznic². Je tvořen v průběhu Maillardovy reakce při tepelném zpracování a nevhodném skladování medu¹. Vzniká jako rozkladný produkt monosacharidů, nejčastěji fruktózy, za podmínek zvýšené teploty a přítomnosti kyselin.

Tvorba HMF v medu začíná za příznivých podmínek již během zrání v plástech. Tvoří se však jen v malém množství, přibližně 0,6 až 2 mg/kg čerstvého medu. Výrazné zvýšení obsahu HMF je spojeno se zahříváním nebo skladováním při teplotách nad 30 °C. Naopak u medu, který je skladován při teplotě do 10 °C, nedochází téměř k žádnému navýšení HMF nejméně po dobu jednoho roku. Pro posouzení kvality medu je HMF důležitým parametrem. Případné nežádoucí přehřátí medu, konvenčně nad 50°C³, vede kromě nárůstu obsahu HMF ke znehodnocení celé řady látek, především enzymů, snížení nutriční hodnoty a ztrátě biologických účinků medu¹. HMF je vysoce toxický pro včely, proto je třeba, aby se včelař vyhnul zkrmování nekvalitního cukru a přehřátého medu³.



Obr. 1. Struktura hydroxymethylfurfuralu

Zvyšující se množství HMF snižuje jakost potravin a pokud je obsažen ve vyšší koncentraci ovlivňuje jejich barvu¹. Zvýšené množství HMF bylo nalezeno v různých druzích potravin (např. v instantní kávě, čekance, stadu, atp.) U potravin které, obsahující sacharidy, nebo pokud byly připraveny tepelným procesem, například smažením, pražením, zahříváním a pečením, je zaznamenáván výskyt vyšší koncentrace HMF. Na vzrůstající koncentraci HMF v potravinách se také podílí jejich dlouhodobé a nevhodné skladování nebo jejich falšování⁴.

V praxi se ke stanovení HMF používají spektrofotometrická stanovení dle Winklera ⁵ nebo Whiteova metoda ⁶. Mezi další metody patří HPLC ⁷ nebo micelární elektrokinetická kapilární chromatografie ⁸.

V tomto příspěvku jsou prezentovány možnosti stanovení hydroxymethylfurfuralu na elektrodě ze skelného uhlíku. Výsledky popisují chování této látky v různých typech základních elektrolytů a zároveň nabízejí základní optimalizaci experimentálních podmínek pro její stanovení.

Experimentální část

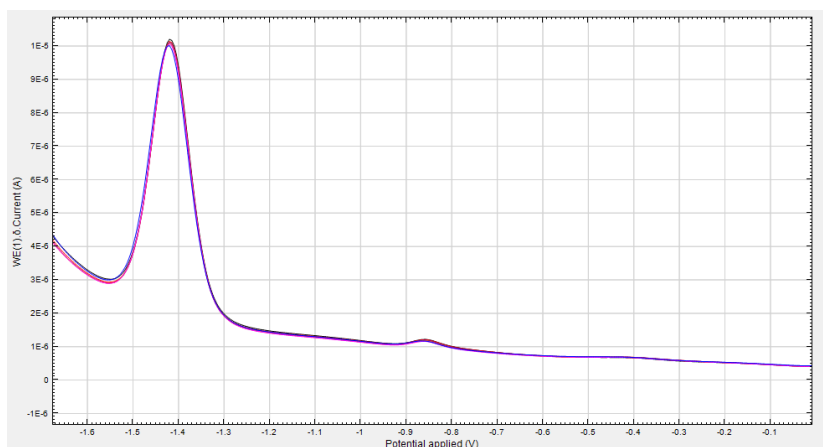
Chemikálie. hydroxymethylfurfural – 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyd (Sigma-Aldrich, Česká republika), standardní roztok byl připraven rozpuštěním 126 mg HMF ve 100 ml redestilované vody. Pro přípravu roztoků základních elektrolytů 0,1 M NaOH, borátového pufru (pH 9) a série Britton-Robinsonových pufrů bylo použito běžných laboratorních chemikálií. Všechny potřebné roztoky byly připraveny z deionizované vody pomocí systému Milli-Q od firmy Millipore.

Instrumentace. Všechna elektrochemická měření byla prováděna na přístroji AUTOLAB (model "PGSTAT-128N; Metrohm - Autolab B.V., Utrecht, Nizozemí), ke kterému byla připojena měřicí cela s tří-elektrodovým systémem obsahujícím elektrodu ze skelného uhlíku o průměru 2 mm (Metrohm Česká republika) dále pak referentní elektrodu Ag/AgCl a pomocnou elektrodu (Pt).

Výsledky a diskuse

V této práci bylo studováno elektrochemické chování hydroxymethylfurfuralu (HMF) v různých elektrolytech na různých typech uhlíkových elektrod. Z cyklické voltametrie bylo zjištěno, že k redukci HMF dochází při potenciálu cca -1,42 V. Tato redukce je ireverzibilní při všech použitých rychlostech polarizace (v rozmezí 10 – 1000 mV/s) a s největší pravděpodobností dvouelektronová. V dalších experimentech týkajících se výběru základního elektrolytu, bylo zjištěno, že HMF je elektroaktivní ve všech studovaných elektrolytech (viz. experimentální část) V úvodních experimentech se ukázala nutnost stabilizovat signál, s opakovaným měřením totiž docházelo k poklesu signálu, což bylo patrně způsobeno blokováním povrchu elektrody produkty redukce. Tento problém se podařilo vyřešit zařazením kondičionálního kroku bez vloženého potenciálu po dobu 20 s.

Při měření závislosti signálu na pH pomocí série Britton robinsonových pufrů bylo zjištěno, že HMF poskytuje signál od pH 5. Nejvyšší a zároveň nejstabilnější odezva byla zjištěna u pufru o pH 10,86, která byla použita i pro další měření. S rostoucím pH roztoku docházelo rovněž k posunu potenciálu píku od -1,24 V (pro pH 5) do -1,51 (pro pH 11,76).



Obr. 2. Voltamogram HMF pro tři po sobě jdoucí měření, koncentrace $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, GC; B-R pufr pH 10,86.

Dalším krokem ke stanovení bylo sestavení příslušných kalibračních křivek, které byly, spolu s metodou vícenásobného standardního přidavku, použity k vyhodnocení analýz modelových a reálných vzorků.

Závěr

Tato práce se zabývá problematikou stanovení hydroxymethylfurfuralu, a zároveň popisem jeho elektrochemického chování. Během úvodních experimentů docházelo k poklesu signálu s opakovaným měřením na všech testovaných typech uhlíkových elektrod. Tento problém se podařilo vyřešit pomocí výše uvedeného kondicionačního kroku. Pro vlastní stanovení se jeví jako nevhodnější elektrolyt Britton-robinsonův pufr o pH 10,86. Navržená (optimalizovaná) metoda je vhodná ke stanovení hydroxymethylfurfuralu ve vzorcích medů a medovin.

Literatura

1. Islam M. N., Khalil M. I., Islam M. A., Gan S. H., Journal of applied toxicology JAT 34, 733 (2014).
2. Monakhova Y. B., Lachenmeier, D. W. Environmental health and toxicology 27, e2012016 (2012).
3. Přidal, A. *Včelí produkty*; Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2003.
4. Capuano E., Fogliano V., Acrylamide and 5-hydroxymethylfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies, 2011.
5. Zappalà M., Fallico B., Arena E., Verzera A., Food Control 16, 273 (2005).
6. White J. W. Jr., Journal - Association of Official Analytical Chemists 62, 509 (1979).
7. Martysiak-Żurowska D., Borowicz A. A., Comparison of Spectrophotometric Winkler Method and HPLC Technique for Determination of 5-Hydroxymethylfurfural in Natural Honey 2009.
9. Rizelio V. M., Gonzaga L. V., da Silva Campelo Borges G., Micke G. A., Fett R., Costa A. C. O., Food Chemistry 133, 1640 (2012).