

Л. М. ДЖАНПОЛАДЯН И Ц. Л. ПЕТРОСЯН

ФУРФУРОЛ И МЕТИЛФУРФУРОЛ В КОНЬЯЧНЫХ СПИРТАХ

Коньячные спирты содержат некоторые примеси, определяющие в той или иной степени органолептические свойства коньяков. В состав примесей входят разнообразные альдегиды, среди которых значительное место занимают фурфурол и его производные. Эта группа соединений обладает специфическим запахом и поэтому их накопления или превращения отражаются на вкусовых качествах коньячного спирта. Изучение процессов образования фурфурола при выдержке коньячного спирта имеет не только теоретическое значение, но представляет и практический интерес для коньячного производства. Этот вопрос интересен также для производства мадеры, так как при мадеризации вина происходят интенсивные реакции образования и дальнейшего превращения фурфурола.

В коньячных спиртах фурфурол имеет разное происхождение: он образуется из вина при перегонке и из древесины при длительной выдержке коньячного спирта в деревянных бочках. Свежеперегнаный коньячный спирт при всех случаях содержит в своем составе фурфурол. Оптимально допустимые количества фурфурола в коньячном спирте пока не установлены. Попытки же нормировать содержание фурфурола в коньяках неудачны. В молодых коньячных спиртах замечается некоторая зависимость между качеством спирта и содержанием фурфурола. В спиртах более высокого качества содержится больше фурфурола. Например, по данным Е. Л. Миндюкова (1953), в коньячных спиртах I сорта содержание фурфурола составляет 1,33 мг/л, II сорта — 0,97 мг/л, а III сорта — 0,55 мг/л.

Источниками фурфурола в молодых коньячных спиртах являются пентозы вина. В молодых винах фурфурола почти

нет, но есть пентозы. При перегонке вина пентозы превращаются в фурфурол. Дегидратация пентоз вина зависит от его кислотности, температуры нагрева и каталитической поверхности перегонного куба. Например, в стеклянном сосуде образование фурфурола протекает очень медленно, а в медном сосуде быстро и количественно до конца.

В перегонных кубах огневого обогрева пентозы целиком превращаются в фурфурол, а в кубах парового обогрева, где температура поверхности котла ниже, в фурфурол переходит 80 % пентоз.

Реакции образования фурфурола, как показал В. М. Малтабар /1953/, усиливаются при наличии в вине сернистой кислоты; например, в коньячном спирте из вина, закуреного сернистым ангидридом, фурфурола найдено 35 мг/л, а без сернистой кислоты — 24,5 мг/л.

При выдержке коньячного спирта в бочках пентозаны древесины постепенно образуют фурфурол. Эти реакции протекают при иных и более мягких условиях. Перегонка вина производится в медных котлах в кислой среде и при высокой температуре. При этом дегидратация пентоз происходит быстро и почти полностью. Выдержка коньячного спирта протекает при нормальной температуре воздуха, в деревянных бочках; реакциям дегидратации пентоз предшествует гидролиз пентозан древесины в пентозы и только после этого дегидратация в фурфурол. Фурфурол может образоваться также из полиуроновых кислот древесины путем декарбоксилирования кислот и дальнейшей дегидратации пентозного остатка.

Процесс образования фурфурола изучен Vabaer (1939) в Калифорнийских коньячных спиртах, заложенных на выдержку в течение двух лет (табл. 1).

Таблица I

Образование фурфурола коньячных спиртов при выдержке

Срок выдержки в месяцах	0	3	6	12	15	18	21	24
Фурфурол в мг на 100 мл безвод- ного алкоголя	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	1,0	1,0	1,2

Как видно из таблицы, в течение 12 месяцев содержание фурфурола в коньячном спирте увеличивается в три раза.

На скорость образования фурфурола влияет температура среды. В. М. Малтабар (1953а) показал, что при выдержке коньячного спирта в полуподвальном помещении фурфурол с 6,7 мг/л дошел до 8,2 мг/л, а на открытом воздухе при более теплых условиях 11,5 мг/л. При этом потери спирта в полуподвальном помещении составили 7,2—7,8%, на открытом воздухе 15,7%. Если внести поправку на потери, то все же скорость образования фурфурола в последнем случае окажется больше, чем в полуподвальном, более прохладном, помещении.

Содержание фурфурола в коньячных спиртах и коньяках разных стран, районов и марок неодинаково. Во французских коньяках (см. Рефераты, вып. 4) количество фурфурола составило 1,86—2,74 мг в 100 мл безводного алкоголя, в коньяках Арманьяк фурфурола было меньше—0,6—1,0 мг; в греческих коньяках—1,0—2,4 мг, в калифорнийских—от следов до 5,7 мг; в испанских коньяках почти нет фурфурола. В коньяках, выпускаемых в Советском Союзе, содержание фурфурола колеблется от 0,89 до 2,4 мг; в армянских коньяках—от 0,33 до 1,99 мг.

Все приведенные цифры показывают, что какую-либо определенную кондицию на содержание фурфурола в коньяках трудно установить.

Анализы коньячных спиртов Ереванского коньячного завода, проделанные нами (Джанполадян и Петросян, 1950), показали следующую картину (табл. 2).

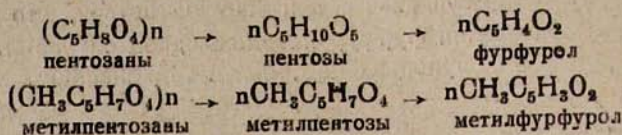
Т а б л и ц а 2

Содержание фурфурола в коньячных спиртах различного возраста

Возраст коньячного спирта в годах	47	35	32	13	12	10	8	4	1
Фурфурол в мг на 100 мл безвод. алк.	0,73	0,49	0,47	0,59	0,46	0,43	1,43	0,33	0,17

При выдержке спиртов образуется фурфурол, но определенной закономерности здесь не наблюдается, так как спирты имеют разное происхождение; кроме того, наряду с образованием фурфурола происходит превращение последнего.

Из производных фурфурола привлекает внимание метилфурфурол. Источником метилфурфурола могут быть метилпентозаны древесины. Реакции образования фурфурола и метилфурфурола аналогичны.



Содержание метилпентозан в древесине намного меньше, чем пентозан. По данным Н. И. Никитина (Никитин и сотр., 1949) в древесине дуба содержится 19 — 21% пентозан и 0,35 — 0,54% метилпентозан. Метод количественного определения метилпентозан и метилпентоз основан на следующем: на испытуемую среду действуют 12% соляной кислотой, образовавшийся метилфурфурол вместе с фурфуролом перегоняют, затем осаждают в виде флороглюцидов. Флороглюцид метилфурфурола в отличие от флороглюцида фурфурола растворяется в спирте; пользуясь этим свойством разделяют флороглюциды и по разности определяют количество метилфурфурола. Однако метод, описанный для древесины, оказался неприменимым при определении метилфурфурола в коньячных спиртах, так как в коньячных спиртах кроме фурфурола и метилфурфурола содержатся альдегиды, которые перегоняются вместе с ними в отгон и образуют флороглюциды, растворимые в спирте. Вследствие этого искусственно завышается количество метилфурфурола. Учитывая эти особенности коньячного спирта, нами были внесены некоторые дополнительные операции в метод определения фурфурола.

Определение фурфурола и метилфурфурола в коньячных спиртах

В перегонной колбе емкостью 100 мл отгоняется коньячный спирт. В дистиллят переходят фурфурол, метилфурфурол и другие летучие альдегиды. Для удаления последних дистиллят

помещают в перегонную колбу аппарата Ракитина для определения альдегидов и ацеталей. Вертикально установленный холодильник при медленном нагревании спирта в течение 5 минут предотвращает потери фурфурола, а альдегиды полностью удаляются. Остаток в колбе охлаждают и добавляют подогретый раствор флороглюцина в 12% растворе соляной кислоты. После стояния в течение 24 часов осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, высушивают до постоянного веса и взвешивают. По весу осадка определяют сумму фурфурола и метилфурфурола. Для определения этих соединений в отдельности, из стеклянного фильтра экстрагируют горячим спиртом растворимую часть осадка, затем тигель вновь высушивают, взвешивают и по остатку определяют фурфурол.

Н. И. Никитин (1951) считает, что наличие метилпентозан в древесине не вполне доказано, а качественных анализов не произведено. Таким образом, ставится под сомнение также наличие метилфурфурола в коньячных спиртах, так как он может образоваться только из древесины.

Действительно, несмотря на широкое применение флороглюцидного метода для определения метилпентозан, качественных доказательств того, что в спирте растворяется только флороглюцид метилфурфурола не имеется. Для устранения этого пробела нами был использован метод бумажной хроматографии.

Определение фурфурола и метилфурфурола методом бумажной хроматографии

Сущность метода заключается в отгонке летучей части, затем удалении альдегидов из отгона, получении производных 2,4-динитрофенилгидразина и нанесении кристаллов гидразонов на ацетилованную бумагу.

Коньячный спирт отгоняют из колбы таким образом, чтобы конец холодильника был опущен в насыщенный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н соляной кислоте. Выпавшие кристаллы гидразонов перекристаллизовывают из спирта. Бумагу для хроматографии использовали после ацетилирования

фильтровальной бумаги по А. Ф. Луковникову (1954). На обычной фильтровальной бумаге или хроматографической бумаге смесь 2,4-динитрофенилгидразонов не разделяется, так как гидразоны не растворимы в воде, а бумага содержит 15—18% влаги. На ацетилованной бумаге, которая представляет собой ацетилцеллюлозу, смесь гидразонов хорошо разделяется.

Полученные вышеописанным способом кристаллы гидразонов растворяли в бензоле и наносили микропипеткой на полоски ацетилованной бумаги. Одновременно на бумагу наносили точки гидразонов фурфурола и метилфурфурола в качестве свидетелей. Бумагу одним концом опускали в этиловый спирт, а через 8—12 часов снимали из камеры, высушивали при комнатной температуре и по желтым пятнам гидразонов определяли величину относительного смещения— R_f . Для бумажной хроматограммы коньячный спирт отгоняли на плитке и в дистилляте получили гидразоны, добавлением насыщенного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2п растворе соляной кислоты. Предполагая, что в колбе должны остаться пентозы и метилпентозы коньячного спирта, на остаток добавляли 12% соляную кислоту и колбу вновь нагревали на плитке. В отгоне получили гидразоны, которые по своим R_f оказались идентичными фурфуролу и метилфурфуролу (табл. 3).

Таблица 3

Величина относительного смещения фурфурола и метилфурфурола

№ № опытов	Свидетели		Испытуемые	
	фурфурол	метилфур- фурол	летучая часть	нелетучая часть
1	0,28	0,50	0,28	0,50
2	0,28	0,49	0,28	0,49

Кроме этих точек на некоторых хроматограммах были обнаружены точки с $R_f=0,39$. Таким образом, было доказано, что в выдержанных коньячных спиртах содержится метилфурфурол, который отгоняется вместе с фурфуролом. Кроме того, коньячный спирт наряду с пентозанами содержит в растворе и метилпентозы.

Для выделенных гидразонов определяли температуры плавления. Последние оказались растянутыми, что свойственно для смесей.

Образование фурфурола и метилфурфурола при выдержке

Уточнив метод определения метилфурфурола в коньячных спиртах и доказав, что он образуется при выдержке из древесины, представилась возможность изучить процессы образования фуриловых соединений в коньячных спиртах при их выдержке в дубовых бочках.

Анализ коньячных спиртов различного возраста показал, что количество метилфурфурола возрастает со сроком выдержки (табл. 4).

Таблица 4

Фурфурол и метилфурфурол в выдержанных коньячных спиртах

Определения	1912 г.	1930 г.	1933 г.	1951 г.	1954 г.
Пентозы (мг/л)	607,0	259,4	251,5	178,4	115,5
Фурфурол (мг/л)	17,8	10,4	34,9	10,7	5,4
Метилфурфурол (мг/л)	16,0	13,1	9,8	7,6	5,4
Фуриловые соединения (сумма) (мг/л)	33,8	23,5	44,7	18,3	10,8

Сопоставляя количество пентоз с общим количеством фуриловых соединений (фурфурол и метилфурфурол), можно сказать, что от общего количества пентоз лишь небольшая часть превратилась в фурфурол и метилфурфурол. Реакция дегидратации протекает очень медленно. Полное соответствие количества метилфурфурола со сроками выдержки и отсутствие закономерностей для фурфурола объясняется тем, что метилфурфурол образовался только из древесины, а фурфурол накопился частью из древесины, частью при перегонке. В последнем случае коньячные спирты получают с различным содержанием фурфурола.

Соединения фурфурола. Фурфурол может дать соединения ацетального характера со спиртами, дубильными веществами, лигнином и др. Эти соединения принимают уча-

ствие в процессе образования коньяков при выдержке. Соединения фурфурола, имеющиеся в коньячном спирте, можно разделить на нелетучие и летучие, но и те и другие представляют интерес для раскрытия сущности процессов превращения фурфурола при выдержке коньячных спиртов. Ставились опыты фурфурола с таннином, лигнином и спиртом. В колбах емк. 100 мл с обратным холодильником нагревали фурфурол с лигнином, спиртом или таннином. Спирт брали 50 мл, лигнин или таннин по 100 мл. Количество фурфурола, внесенное в реакцию, составляло 116,7 мг.

Лигнин + фурфурол + спирт образовали: летучие ацетали 41,8 мг, нелетучие 5,0 мг, всего ацеталей 46,8 мг.

В варианте лигнин + фурфурол + вода ацетали не образуются, ввиду нерастворимости лигнина.

Таннин хорошо растворяется в воде, а фурфурол частично. В водной среде в наших опытах за 15 часов нагрева образовалось 1,8 мг ацеталей, из коих 1,1 мг были летучие. Очевидно эти ацетали образовались из фурфурола и таннина, но они не обладают устойчивостью и быстро разлагаются.

В вышеприведенных опытах фурфурол быстро окисляется, вследствие чего в конце опыта в остатке было найдено всего 75 мг фурфурола или 60% от исходного количества. Еще более интенсивно окисляется фурфурол в спиртовой среде, оставшись после опыта в количестве 40%.

Исследования процессов образования фурфурола дали возможность установить следующее: при выдержке коньячных спиртов пентозаны древесины гидролизуются и переходят в спирт в виде пентоз; последние в обычных условиях выдержки частично дегидратируются в фурфурол. В коньячных спиртах обнаружен метилфурфурол, количество которого почти равно фурфуролу. Источником образования метилфурфурола могут быть метилпентозаны, наличие которых в древесине удалось доказать при помощи бумажной хроматографии.

Фурфурол и его производные при выдержке коньячных спиртов участвуют в ацеталеобразовании.

Внесены существенные изменения в метод определения фурфурола флороглюцином. Качественно, при помощи бумажной хроматографии, определено наличие метилфурфурола и метилпентоз в коньячных спиртах.

ЛИТЕРАТУРА

- Джаиполадян Л. М. и Петросян Ц. Л.—1950. Об изменении химического состава коньячных спиртов при выдержке. Труды Института виноделия и виноградарства Акад. наук Арм. ССР, вып. I.
- Луковников А. Ф.—1954. Исследование окисления пропилена при помощи радиоактивного углерода. Проблемы окисления углеводов, в. 2. М., Изд-во Акад. наук СССР.
- Малтабар В. М.—1953. Сернистая кислота в коньячных спиртах. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 6, 22.
- Малтабар, В. М.—1953а. Зависимость качества коньячных спиртов от условий выдержки. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1, 18.
- Миджоян Е. Л.—1953. Об образовании летучих компонентов коньячного спирта при перегонке. Биохимия виноделия. Сб. 4.
- Никитин Н. И., Руднева Т. И., Зайцева А. Ф., Чочиева М. М. — 1949. Журнал прикладной химии, 22, 75.
- Никитин Н. И.—1951. Химия древесины. М.—Л., Изд-во Акад. наук СССР, 201.
- Valaer P.—1939. Brandy Ind rny chem, т. 31, 339.
- Рефераты библиотеки ВАСХНИЛ, 1952, вып. 4. Химия и технология коньячных спиртов и коньяков.

Վ. Մ. ԶԱՆՓԱՆԻԱՆ, Յ. Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ՖՈՐՖՈՐՈՒԼ ԵՎ ՄԵԹԻԼՖՈՐՖՈՐՈՒԼԸ ԿՈՆՅԱԿԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կոնյակի սպիրտները պարունակում են մի շարք միացություններ, որոնք բնորոշում են կոնյակի սպիրտների օրգանոլեպտիկ հատկությունները: Այդ միացությունների թվին են պատկանում ֆուրֆուրոլը և նրա ածանցյալները: Ֆուրֆուրոլի առաջացման աղբյուրները հանդիսանում են գինին և փայտանյութը:

Ֆուրֆուրոլի և նրա ածանցյալների ուսումնասիրությունը կոնյակի սպիրտներում հնարավորություն տվեց պարզել հետևյալը: Կոնյակի սպիրտների հնացման ընթացքում փայտի պենտոզաները

հիդրոլիզվում և տեղափոխվում են սպիրտի մեջ և մասամբ ենթարկվելով դեհիդրատացման, առաջացնում են ֆուրֆուրոլ:

Կոնյակի սպիրտներում հայտնաբերված է նաև մեթիլֆուրֆուրոլ, որի քանակությունը մոտավորապես հավասար է ֆուրֆուրոլի քանակին: Մեթիլֆուրֆուրոլը կարող է առաջանալ մեթիլպենտոզաններից, որոնց առկայությունը փայտանյութի մեջ հաջողվեց ապացուցել թղթի խրոմատոգրաֆիայի միջոցով: Ֆուրֆուրոլը և նրա ածանցյալները կոնյակի հնացման ընթացքում մասնակցում են ացետալառաջացմանը:

Հիմնական փոփոխություն է մտցված ֆուրֆուրոլի որոշման ֆլորոգլյուցինային մեթոդի մեջ: Թղթի խրոմատոգրաֆիայի միջոցով որոշել ենք մեթիլֆուրֆուրոլի և մեթիլպենտոզանների առկայությունը կոնյակի սպիրտներում: