

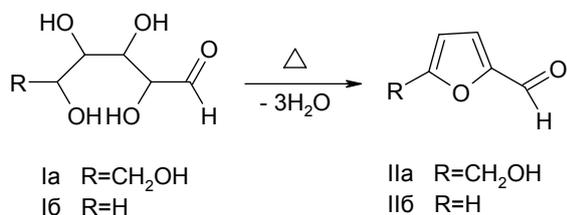
ВЛИЯНИЕ ФУРФУРОЛА НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Рожнов Е.Д., Печенина А.А., Апарнева М.А., Севодин В.П.

Исследовалась возможность совместного определения модифицированным методом Винклера фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола. Определены факторы влияющие на точность определения.

Ключевые слова: фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, метод Винклера.

Известно, что при воздействии повышенных температур или при взаимодействии с аминокислотами гексозы (Ia) и пентозы (Iб) превращаются в производные фурана – 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) (IIa) и фурфурол (Ф) (IIб) [1].



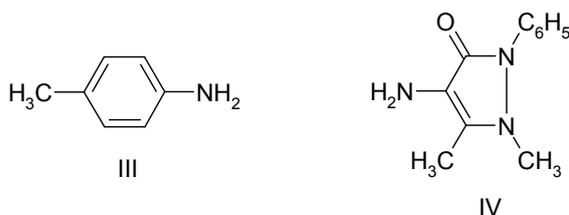
Витамин С (аскорбиновая кислота) в процессе деструкции в качестве одного из продуктов также образует (Ф) [2]. При производстве напитков из растительного сырья и продуктов его переработки в них накапливаются (ГМФ) или (Ф), а также их смеси. Содержание каждого из этих соединений нормируется в продуктах питания. (ГМФ), например, международная федерация производителей соков (IFFJP) рекомендует предельную концентрацию (ГМФ) 5–10 мг/дм³ во фруктовых соках и 25 мг/дм³ в концентрированных соках [3]. В винах содержание 5-гидроксиметилфурфурола находится в пределах от 2 до 25 мг/дм³, фурфурола 0,1–10 мг/дм³, метилфурфурола – до 1 мг/дм³. При брожении количество фурановых альдегидов практически не меняется и в сухих винах их содержится до 5 мг/дм³, в ликерных – до 25 мг/дм³. Вина при приготовлении которых используют вакуум-сусло содержит до 100 мг/дм³ (ГМФ).

При содержании (ГМФ) в меде более 15 мг/дм³ его используют только для переработки [4].

Известно, что наличие (ГМФ) и (Ф) в сусле, полученных из гидролизатов полисахаридов может существенно ингибировать спиртовое брожение. Поэтому введение в практику контроля качества исходных сред и

продуктов их брожения новых методов, а также улучшение известных является важной задачей.

В классическом методе Винклера в качестве аминного компонента используется токсичный и легкоокисляющийся *p*-толуидин (III), который по модифицированному методу заменяют на 4-аминоантипирин (IV).



Целью нашей работы было, во-первых, сравнение классического и модифицированного метода Винклера в определении фурфуролов; во-вторых, изучение влияния фурфурола на точность определения (ГМФ); в-третьих, выявление факторов влияющих на точность определения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для количественного определения фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, а также суммарных гетероциклических фурановых соединений использовался модифицированный метод Винклера [4]. Основанный на взаимодействии указанных соединений со смешанным реактивом 4-амино-антипирина (5 %) и барбитуровой кислоты (0,2 %) и спектрофотометрическом детектировании оптической плотности при 550 нм (толщина кюветы – 10 мм).

В качестве растворителя используется смесь цитратного буфера состоящего из раствора лимонной кислоты концентрацией 50 г/л с рН 3,5 и этилового спирта в соотношении 1:1. Смешанный реактив должен готовиться непосредственно перед применением, поскольку при стоянии на свету окраска рас-

творя из малиново-красной быстро переходит в грязно-розовую, что существенно сказывается на точности определения.

Для построения калибровочных графиков использовали растворы (Ф) и (ГМФ) концентрацией 1 г/дм³, из которых при помощи разбавления готовили растворы с содержанием определяемого вещества 5, 10, 30, 40 и 50 мг/дм³. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

При проведении измерений 1 см³ стандартного раствора смешивали с 10 см³ смешанного реактива, выдерживали 15 минут и определяли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-46 с использованием сурьмяно-цезиевого фотоэлемента.

При взаимодействии фурфурола и смешанного реактива образуется малиновая окраска различной интенсивности, при взаимодействии (ГМФ) и смешанного реактива обра-

зуется красно-фиолетовое окрашивание различной интенсивности.

В отличие от классического метода Винклера, при котором окраска раствора сохраняется без изменения незначительное время, модифицированный метод Винклера позволяет с применением указанных реагентов сохранить стабильную окраску в течение 15–30 минут.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В таблице 1 представлены оптические плотности растворов (Ф) и (ГМФ) полученные при определении указанных соединений классическим и модифицированным методом Винклера. По приведенным данным были построены калибровочные графики (см. рисунок 1).

Таблица 1

Оптическая плотность растворов (Ф) и (ГМФ)

Концентрация компонентов, мг/дм ³	Оптическая плотность			
	Классический метод Винклера		Модифицированный метод Винклера	
	Фурфурол	5-Гидроксиметил-фурфурол	Фурфурол	5-Гидроксиметил-фурфурол
5	0,211	0,131	0,130	0,068
10	0,460	0,276	0,281	0,148
20	0,891	0,594	0,569	0,289
30	1,354	0,896	0,912	0,583
40	1,811	1,209	1,206	0,737
50	2,152	1,462	1,517	0,886

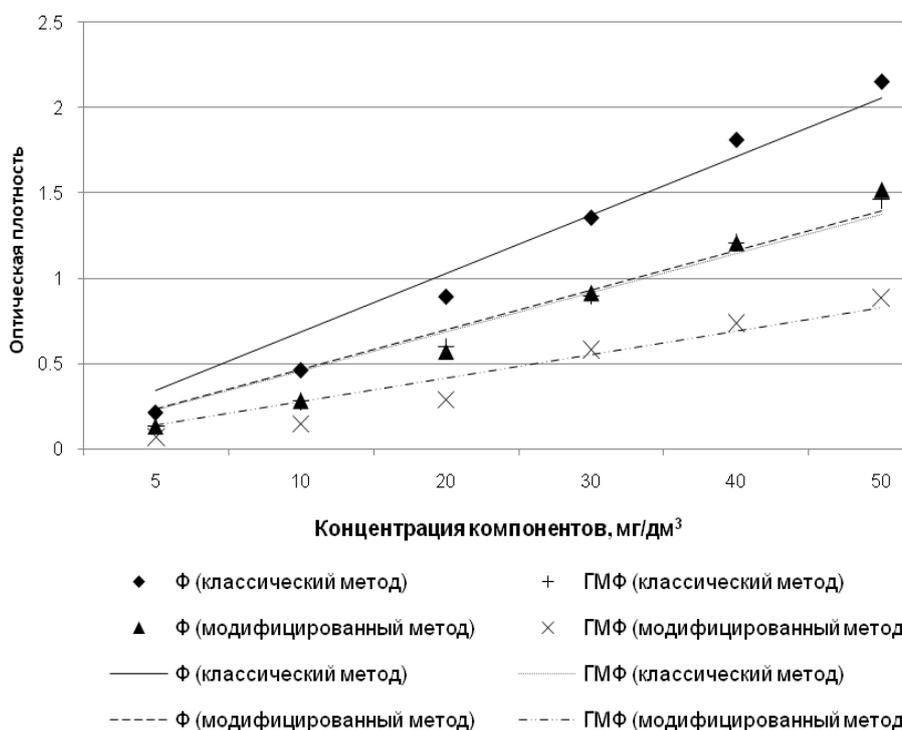


Рисунок 1. Калибровочные графики для (Ф) и (ГМФ) по модифицированному методу Винклера.

Таблица 2

Оптическая плотность модельных растворов (по модифицированному методу)

Концентрация компонентов	Соотношение «Ф:ГМФ»						
	1:10	1:5	1:2	1:1	2:1	5:1	10:1
5	0,066	0,064	0,062	0,06	0,033	0,063	0,076
10	0,141	0,137	0,135	0,131	0,103	0,146	0,151
20	0,294	0,286	0,305	0,284	0,281	0,309	0,306
30	0,465	0,454	0,448	0,484	0,380	0,558	0,487
40	0,605	0,545	0,583	0,568	0,560	0,772	0,667
50	0,735	0,681	0,713	0,716	0,671	0,919	0,793

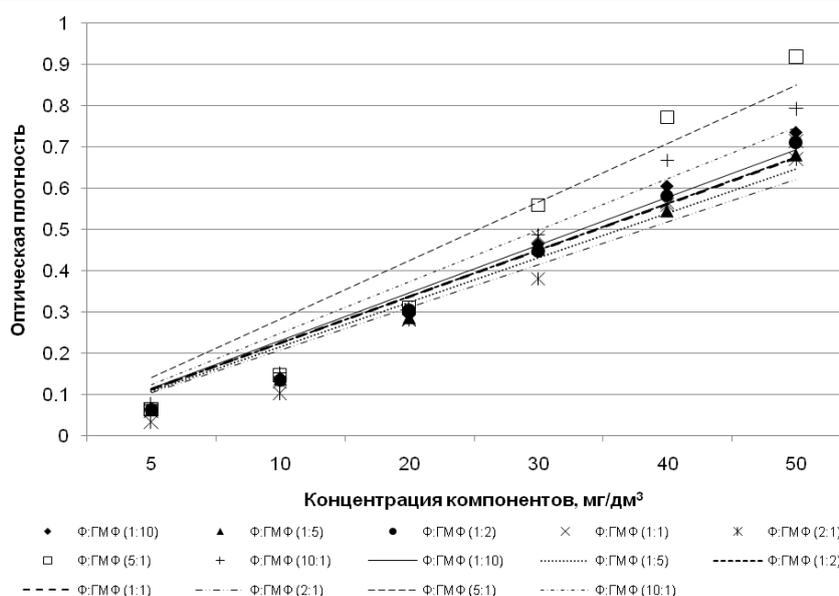


Рисунок 2. Калибровочные графики для смесей «Ф:ГМФ» по модифицированному методу Винклера.

При определении (ГМФ) и (Ф) классическим методом Винклера [3] линейность калибровочных графиков обеспечивается при концентрации определяемого компонента не более 40 мг/л (рисунок 1).

Из калибровочных графиков, полученных по классическому и модифицированному методу Винклера видно, что при анализе смесей содержащих одновременно (Ф) и (ГМФ) по модифицированному методу при определении отдельно (ГМФ) или (Ф) мы будем получать заниженные данные. Для изучения возможности совместного определения (Ф) и (ГМФ) были приготовлены модельные растворы с различным соотношением «Ф:ГМФ», в которых аналогичным образом были определены оптические плотности. Результаты занесены в таблицу 2 и представлены на рисунке 2.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) Модифицированный метод Винклера в отличие от классического позволяет определять как (Ф), так и (ГМФ), при этом, для количественного анализа смесей (ГМФ) и (Ф)

этим методом, нужен независимый метод определения (Ф) или (ГМФ);

2) Установлено, что концентрация определяемых компонентов как по классическому, так и модифицированному методу Винклера не должна превышать 40 мг/л, что позволяет получать линейную зависимость калибровочных графиков;

3) Показано, что присутствие (Ф) в исследуемом образце приводит к искажениям результатов определения (ГМФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ledl, F., Schleicher, E. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1990, 29, 565–706.
- 2 Yuan, J.-P., Chen, F. // *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46, 5078–5082.
- 3 Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. М.: Пищевая промышленность, 1993. – 314 с.
- 4 Заявка 102004050209 Германия МПК⁸ G 01 N 33/02. Mittel und Verfahren zum Nachweis von Furfuralen / Wagner Berthold, Beil-Seidler Stefanie - № 102004050209.9; Заявл. 15.10.2004; Опубл. 20.04.2006.