

ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДУБА И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕРЖКИ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ

При выдержке коньячных спиртов происходят сложные химические взаимодействия между составными частями коньячного спирта, с одной стороны, и компонентами древесины, с другой. Большинство химических компонентов древесины, как растворимые в спирте, так и не растворимые, принимают участие в сложении коньяка и входят в его состав в измененном и не измененном виде.

Не касаясь таких важных компонентов древесины как лигнин, гемицеллюлозы и др., рассмотрим подробнее весьма лабильный комплекс—дубильные вещества—играющий существенную роль как в формировании вкусовых качеств и окраски коньяка, так и в окислительно-восстановительных процессах, происходящих при выдержке.

Дубильные вещества как известно принимают участие в создании вкусовых и ароматических качеств многих пищевых продуктов.

В состав природных дубильных веществ входят разнообразные соединения всевозможных сочетаний.

Усилиями советских ученых в значительной мере раскрыта природа дубильного комплекса чая, винограда и вина. Работы Курсанова, Запрометова, Дурмишидзе и др. внесли большой вклад в эту область и дали в руки технологов научные ос-

новы для сознательного управления производственными процессами.

В коньячном производстве мы сталкиваемся с дубильными веществами дуба, одним из сложнейших объектов этой группы соединений, природа которых несмотря на многочисленные исследования далеко еще не установлена. Это объясняется сложностью молекул, неоднородностью дубильного комплекса и большой трудностью выделения его в чистом виде.

Фрейденберг и Фольбрехт (1) методом деструктивной дегратации молекул с помощью кислотного и щелочного гидролиза нашли в дубильном веществе листьев дуба эллаговую кислоту, глюкозу и третий компонент, названный ими «дубовой кислотой». По их данным, дубовая кислота связана с эллаговой депсидной связью, а с глюкозой—истинно глюкозидной.

Курмейер (2) при сплавлении «дубовой кислоты» Фрейденберга со щелочью получил дополнительное количество эллаговой кислоты, что дало ему повод сомневаться в существовании «дубовой кислоты» как индивидуального химического вещества.

Мюнц (3) при исследовании дубильного вещества каштана обнаружил в нем галловую кислоту.

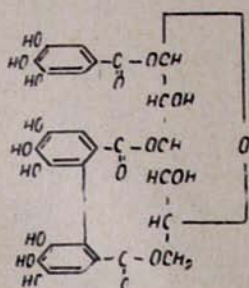
Рейхель (4) в 1939 г. высказал предположение, то танид дуба, как и другие эллаговые дубильные вещества, построен по типу тетрагаллоилэллаговой кислоты. Однако в своей более поздней работе (5) он от этого мнения отказался, так как при гидролизе указанных танидов наряду с галловой и эллаговой кислотами образуется и сахар.

Грасман и Штадлер (6), изучавшие эллаговые дубильные вещества электрофорезом на бумаге, разделили дубильное вещество дуба на четыре компонента. Природа этих компонентов ими не установлена.

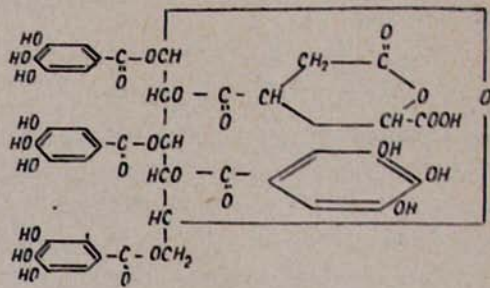
По данным Михайлова и др. (7), в дубильном экстракте древесины дуба находится до 13% полифенолов. Среди них, как указывает ряд авторов, обнаружена кислота типа галло-

вой, кверцетин, его глюкозид кверцетрин, пирокахетин и протокатеховая кислота.

Как видно из вышесказанного, в вопросе строения эллаговых дубильных веществ до последнего времени были весьма противоречивые данные. Однако в последние годы, благодаря работам Шмидта и сотрудников (8), наши познания в области химического строения эллаговых дубильных веществ значительно пополнились. Указанным авторам удалось выделить ряд индивидуальных кристаллических веществ из различных растительных объектов. Так из мираболана и диви-диви, помимо ранее полученной хебулиновой кислоты путем экстракции при различных рН, фракционного осаждения солями цинка и свинца и фракционной кристаллизации в сочетании с противоточным распределением по Крейгу, были выделены два кристаллических вещества—корилагин (I) и хебулаговая кислота (II). Как было доказано, строение их отвечает следующим структурным формулам:



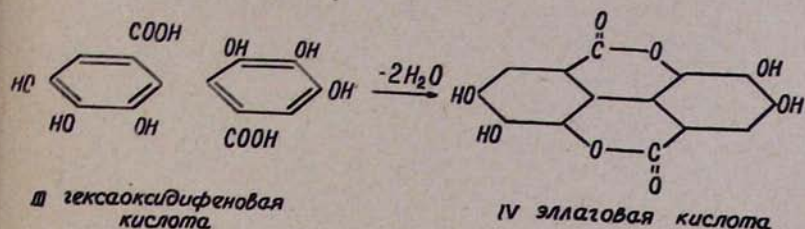
I корилагин



II хебулаговая кислота

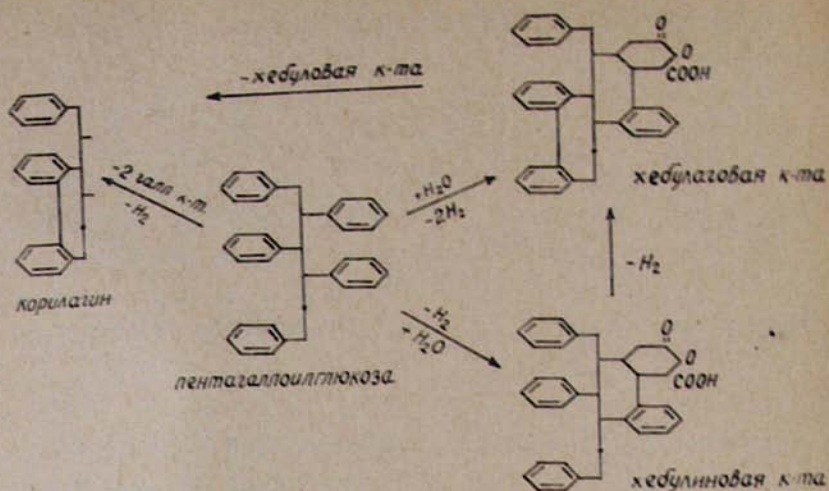
Важно отметить интересный факт, что в молекулах корилагина и хебулаговой кислоты, как установил Шмидт (8), эллаговая кислота (IV) находится не в лактонной форме, а в виде гексаоксидифеновой кислоты (III), которая

только после отщепления переходит в лактонную трудно-растворимую форму



При гидролитическом расщеплении других эллаговых дубильных веществ (каштана, валонеи) Шмидту и его сотрудникам удалось выделить ряд новых ранее не известных структурных соединений, как: валонеевая кислота, дегидродигалловая кислота, бревифолин и др. Все эти вещества могут быть получены в результате ряда несложных превращений простейшей полифенолкарбоновой кислоты—галловой. В связи с этим весьма интересно высказываемое Шмидтом и Майером (9) предположение, что между эллаговыми дубильными веществами и галлотанидами существует тесная генетическая связь. Все они образуются из глюкозы и галловой кислоты, которая в растениях под влиянием ферментов может претерпевать ряд изменений, образуя промежуточные продукты, необходимые для построения молекулы дубильных веществ. Все эллаговые дубильные вещества могут образоваться из галлотанина путем несложных изменений, как это видно из схемы.

Для изучения качественного состава дубильного комплекса дуба нами был применен метод распределительной хроматографии на бумаге. Работу мы построили в двух направлениях: с одной стороны, проводили фракционное экстраги-



рование дубильных веществ непосредственно из опилок, по Курсанову, последовательно следующими растворителями: эфиром, этилацетатом, спиртом и водой. С другой стороны, очищенные дубильные вещества подвергали кислотному и щелочному гидролизу и сплавлению со щелочью с последующим хроматографированием эфирных вытяжек продуктов распада (10).

В результате мы установили, что танин дуба не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь по крайней мере трех близких по своему строению веществ. Причем все эти компоненты довольно хорошо растворимы как в этилацетате, так и в спирте.

В результате деструкции молекул дубильного вещества кислотным гидролизом и сплавлением со щелочью среди фенольных компонентов были обнаружены галловая и эллаговая кислоты. Сахара представлены одним веществом, Rf которого совпадает с Rf глюкозы.

Заслуживает внимания и тот факт, что ни в одной из вытяжек древесины дуба нам не удалось обнаружить простейших полифенолов. Если существование полифенолов и возможно в древесине дуба, то в столь незначительных количествах,

которые не могут оказывать влияния на процесс выдержки коньячных спиртов.

Так как в дубильном веществе дуба нами были обнаружены те же структурные элементы, что и в ряде других эллаговых танидах, описанных Шмидтом, следует ожидать, что они должны быть близки между собой по строению.

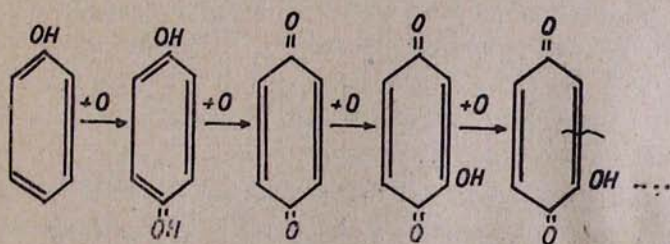
В процессе выдержки коньячных спиртов дубильные вещества, экстрагируемые из клепки, претерпевают ряд изменений и продукты их превращения обуславливают характерные вкусовые качества выдержанных коньяков.

Учитывая специфическое строение дубильных веществ, наличие в молекуле большого числа фенольных гидроксильных групп, наиболее вероятным путем таких превращений является окисление.

Поэтому интересно рассмотреть возможные схемы окисления дубильных веществ на основе литературных данных и наших предположений.

Как известно, фенолы весьма склонны к окислению. При стоянии на воздухе даже простейшие из них изменяют свою окраску за счет окисленных форм—хинонов. Однако, как указывают Гофман и Харлампович (11), процесс идет в два этапа—вначале образуется диоксифенол, а затем уже соответствующий хинон. При этом окраска становится или желтой или красной, в зависимости от того, образуется ли пара- или ортохинон. Более глубокое окисление ведет к разрыву бензольного кольца с разрушением хромофорной группировки и исчезновению окраски.

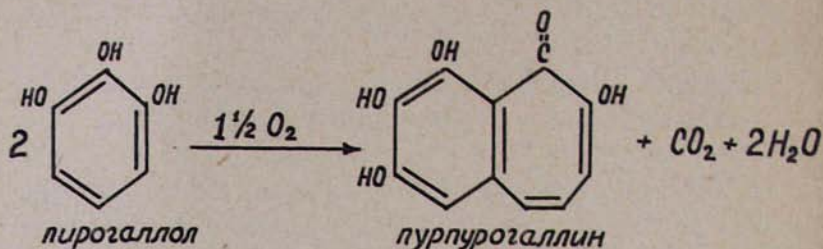
На примере простейшего фенола это можно схематически представить следующим образом:



На первом этапе окисления из фенола образуется диоксифенол, дальнейшее окисление которого приводит к окрашенному хинону. Последний в свою очередь, окисляясь дальше, образует гидроксихинон. В зависимости от условий реакции при дальнейшем окислении может происходить разрыв кольца или образование трикетона.

В случае двухатомных фенолов первая стадия реакции связана с образованием окрашенных хинонов.

Что касается трехатомных фенолов, здесь реакция протекает гораздо сложнее. Барлтроп и Никольсон (12), изучая окисление пирогаллола, пришли к выводу, что наиболее вероятной является следующая схема окисления:



Как видно реакция идет с разрывом бензольного кольца, с образованием семичленного цикла и с выделением углекислоты.

Нами был поставлен опыт по окислению галловой кислоты и препарата дубильных веществ дуба, путем продолжительного продувания кислорода через их водные растворы. При этом было обнаружено образование углекислоты и потемнение растворов. Наряду с этим, на ряде опытов было изучено поглощение кислорода коньячным спиртом в зависимости от содержания в нем дубильных веществ. Результаты приведены на рисунке 1. Из этого рисунка видно, что суточное потребление кислорода увеличивается прямо пропорционально концентрации дубильных веществ в растворе.

Так как дубильные вещества дуба по своему строению близко подходят к эллаговым веществам, идентифицирован-

ным Шмидтом, и содержат компоненты с таким же расположением гидроксильных групп как и в пирогаллоле (галловая и гексаоксидифеновая кислоты), вполне вероятно, что и в данном случае окисление должно происходить так же, как и в случае пирогаллола. При этом образование пурпурогаллина и конденсация возможны как за счет двух остатков галловой кислоты из одной молекулы, так и за счет таковых двух соседних молекул.

Образующиеся соединения остаются, по всей вероятности, хромофорами, что и обуславливает их интенсивную окраску.

Для подтверждения этого предположения нами были фотометрически исследованы спирты различных сроков производственной выдержки в одинаковых условиях. С увеличением срока выдержки интенсивность окраски заметно увеличивается.

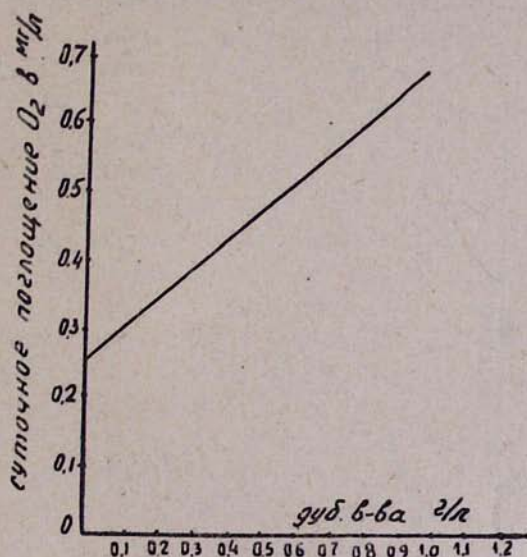


Рис. 1

ся (рисунок 2), что нельзя объяснить одним только увеличением содержания экстрагируемых веществ. Усиление окраски связано в большей степени с окислением дубильных веществ, происходящим при выдержке.

Следует указать, что пурпурогаллин—нерастворимое соединение, однако его глюкозид вполне растворим и, по свидетельству Барлтропа и Никольсона, подобные соединения существуют в природе в виде красящих веществ многих галлов. Так как в случае дубильных веществ дуба мы имеем дело с глюкозидами галловой кислоты, весьма вероятно образование подобных продуктов.

Окисление дубильных веществ в данном случае, по-видимому, является необратимым и в конечном счете количество гидроксильных групп в этих молекулах будет уменьшаться. Поэтому если согласиться с таким процессом превращения дубильных веществ, естественно можно ожидать уменьшения числа гидроксильных групп в процессе выдержки коньячного спирта, а следовательно, и снижения титруемости по Левенталю при окислении перманганатом гидроксильных группировок дубильных веществ.

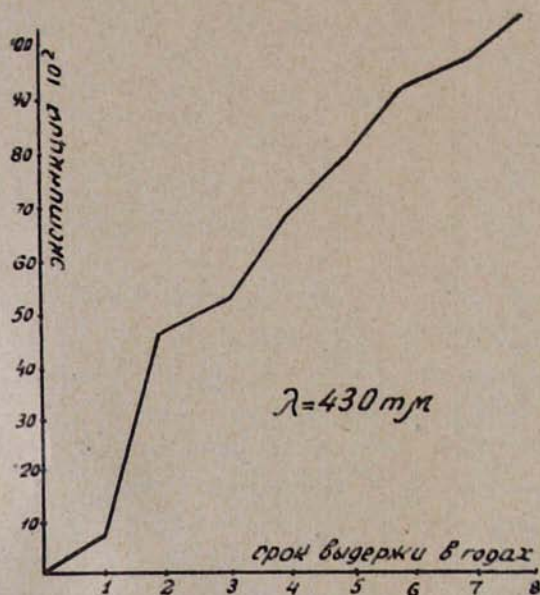


Рис. 2

Поэтому способ определения дубильных веществ, принятый в коньячных лабораториях, не дает истинного содержания

дубильных веществ, а показывает в некоторой степени фактический характер их превращения.

Нами были проведены опыты по уточнению коэффициента, предложенного Нейбауэром, применительно к дубильным веществам дуба. Следует напомнить, что коэффициент Нейбауэра выведен для танина китайских орешков—пентадигаллоилглюкозы, в то время как таниды дуба имеют другую структуру. Определенный нами коэффициент составляет для свежевыделенных дубильных веществ 5,12, для претерпевших значительное окисление—6,08. В коньячном спирте трехлетней выдержки мы определили величину 5,40, что и следовало бы принять во внимание при уточнении этой методики.

Как указывалось, дубильные вещества принимают участие в окислительно-восстановительных процессах при выдержке коньяков. Хиноны в присутствии легкоокисляемых веществ сами становятся окислителями, превращаясь в первоначальные фенолы. Наряду с этим, окисление может быть необратимо особенно у высших полифенолов. Однако возможно и их частичное восстановление.

Продукты окисления дубильных веществ обуславливают мягкость вкуса коньяков и способствуют образованию их янтарно-золотистой окраски. Последнее обстоятельство побудило нас испытать продукты окисления дубильных веществ в качестве заменителя колера. Как известно, окраска растворов дубильных веществ зависит от активной кислотности среды. При низких значениях рН они имеют обычно желтоватый оттенок. В результате подщелачивания растворы темнеют, приобретая красный и темно-коричневый цвет. При этом происходит очень интенсивное окисление дубильных веществ и образование структур хинонного типа. Весьма примечательно, что если окисление проводить в щелочной среде, то темная окраска сохраняется и после снижения рН. Эту особенность дубильных веществ мы и положили в основу изготовления заменителя колера. Щелочную среду мы создавали 1%-ным раствором аммиака, которым заливали непосредственно дубовые опилки. Окисление проводилось путем продувания воздуха в течение нескольких минут, после чего раствор отделялся и нагревался для удаления аммиака.

Проведенные нами опыты по применению этого препарата показали, что он может с успехом заменить колер, изготовленный из сахара. Окраска коньяков после прибавления препарата не отличается от обычных окрасок выдержанных коньяков.

Как видно из изложенного, дубильные вещества играют значительную роль в процессе созревания коньячных спиртов. Выяснение этой роли до конца необходимо для разработки рациональной технологии производства коньяков.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Freudenberg, E. Vollbrecht.—Liebigs Annalen der Chemie. Bd. 429, H. 3, 1922.
2. A. Kurmeier.—«Collegium», s. 273, 1927.
3. W. Münz.—«Collegium», s. 499, 1929.
4. L. Reichel, E. Ulsperger.—Die Naturwissenschaften H. 37. s. 628, 1939.
5. L. Reichel.—Die Naturwissenschaften, H. 1, s. 29, 1941.
6. W. Grassmann, P. Stadler.—«Das Leder», № 9, 1954, s. 206.
7. А. Михайлов.—Химия дубящих веществ и процессов дубления. Гизлегпром, 1953.
8. O. Schmidt.—«Das Leder», № 6, 1954, s. 129.
9. O. Schmidt, W. Mayer.—Angewandte Chemie, № 3, 1956, s. 103.
10. Э. Шприцман, Д. Новохатко.—«Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», № 4, 1956, стр. 47.
11. М. Гофман, Г. Харламович.—Журнал прикладной химии, вып. 3, т. XXX, 1957, стр. 439.
12. I. Barltrop, I. Nicholson.—J. of. the Chemical Society, 1948, p. 116.