

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ НА ДРЕВЕСИНЕ ДУБА, ОБРА- БОТАННОЙ В АВТОКЛАВЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Древесина дуба является основным источником соединений входящих в состав коньяка. Качество и состояние древесины дуба определяет характер и качество будущего коньяка. На современном уровне знаний о химизме созревания коньячного спирта, поиски методов ускорения созревания и улучшения качества спирта следуют направить на разработку способов, способствующих деструкции древесины, образованию свободных радикалов и ускорению реакций ее составных компонентов с коньячным спиртом. К таким способам относятся обработка дубовых клепок горячей водой, щелочью, тепловым излучением (1-4). В коньячном производстве наиболее широкое применение находит способ термической обработки дубовых клепок при котором в значительной мере меняется химический состав древесины дуба.

С целью повышения эффективности термической обработки древесины, а также интенсификации химических превращений ее компонентов проводились опыты по термической обработке древесины дуба в автоклаве под давлением кислорода.

М е т о д и к а

Для опытов был использован Венгерский автоклав марки "Липарт" с механическим вращением и нагревательным приспособлением, выдерживающий давление до 500 атм. Обработку дубовых пластинок проводили под давлением кислорода 15-20 атм, при температуре 120° в течение 50, 100 и 150 часов. После 50-часовой обработки в автоклаве, дубовые пластинки приобретают светло-коричневую окраску, становятся хрупкими и теряют вес. Указанные изменения более усиливаются при обработке древесины в течение 100 и 150 часов. Окраска у них становится темнокоричневой, древесина теряет структуру, делается хрупкой и крошится.

при добавлении обработанной древесины дуба в коньячный спирт наблюдается интенсивное растворение, коньячный спирт при этом приобретает темно золотистый цвет, характерный букет и аромат выдержанного коньячного спирта.

В образцах обработанной древесины и в контроле (необработанная древесина) определяли количество лигнина [5], целлюлозы, гемицеллюлоз [6], редуцирующих сахаров [7]. В коньячных спиртах, выдержанных на обработанной в автоклаве и необработанной древесине дуба в течение 6 месяцев определяли ароматические альдегиды методом тонкослойной хроматографии [8], сложные эфиры, спирты - методом газожидкостной хроматографии на аэрографе Ва - инан серия 1800 с пламенно-ионизационным детектором и ступенчатым программированием температуры.

Разделение отдельных компонентов проводилось на неподвижной хроматографической фазе карбовакс 20 м. Применяемая сложная температурная программа и идентификация отдельных компонентов описана нами ранее [9]. Содержание изомеров β -метил- γ -октактрона определяли по ранее описанной методике (9). Аналогичные определения были произведены в армянских выдержанных коньячных спиртах, а также в коньяках Армения и Наполеон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке в автоклаве древесины дуба значительно меняется её химический состав в зависимости от температуры и продолжительности нагрева. Как видно из табл. I содержание лигнина и целлюлозы уменьшается, а гемицеллюлоз и сахаров увеличивается. Максимальное накопление последних в древесине отмечается при нагреве 120° в течение 100 часов. Дальнейшее удлинение срока до 50° приводит к их разрушению в результате усиления окислительных процессов. В этих условиях наблюдается также уменьшение содержания лигнина. Указанные изменения в содержании компонентов древесины дуба обычно возникают после долголетней выдержки коньячного спирта в дубовой таре.

Таблица I

Изменение химического состава древесины дуба при обработке
в автоклаве под давлением кислорода 15 атм

Компоненты	Не обрабо- танная древесина	Температура нагрева 80°				Температура нагрева 120°	
		50 ч.	100 ч.	150 ч.	50 ч.	100 ч.	150 ч.
Лигнин	18,38	20,80	21,12	21,63	20,91	20,40	17,70
Целлюлоза	46,50	45,01	44,10	43,71	42,20	40,60	40,31
Гемипеллолозы	8,65	8,96	9,03	9,36	12,76	13,82	8,64
Сахара	0,63	0,97	1,23	1,37	2,63	2,99	1,85

Содержание ароматических альдегидов в коньячном спирте, выдержанном на древесине дуба, обработанной в автоклаве и долголетней выдержки в дубовой таре (мг/л)

Наименование альдегида	Коньячный спирт, выдержанный на необработанной древесине	Коньячный спирт, выдержанный на обработанной в автоклаве древесине, при:		Возраст выдержанного коньячного спирта, годы :			
		50 ч.	100 ч.	8	15	20	50
Сиреневый	0,0	3,2	9,6	4,4	5,2	7,2	8,4
Ванилин	0,0	2,2	7,2	2,0	2,1	2,8	4,2
Кониферило- вый	0,0	9,2	5,0	4,0	4,0	4,4	7,0
Сумма	0,0	14,6	21,8	10,4	11,3	14,4	19,6

В процессе выдержки коньячного спирта при деградации лигнина образуются ароматические альдегиды. В табл.2 приводятся результаты определений по содержанию ароматических альдегидов в выдержанных коньячных спиртах и образцах спиртов, настоянных на необработанной и под давлением кислорода древесине дуба в течение 6 месяцев.

Как видно из приведенных данных из необработанной древесины в коньячный спирт за кратковременный период выдержки не поступают ароматические альдегиды. Между тем, коньячные спирты, выдержанные на древесине обработанной в автоклаве, по содержанию общего количества альдегидов близки к коньячным спиртам 250-летней выдержки.

Рассмотрим, как происходит образование указанных соединений при выдержке коньячного спирта на обработанной в автоклаве древесине дуба и в дубовых бочках в разные сроки.

При бочковой выдержке (табл.2) происходит постепенное накопление в спиртах кониферилового и сиреневого альдегидов и превращение их в ванилин, что приводит к нарастанию в спиртах содержания названных альдегидов, в зависимости от срока выдержки. В случае обработки древесины дуба в автоклаве в процессе распада лигнина наблюдается иная картина. В образце, выдержанном на обработанной древесине 50 часов, появляется значительное количество сиреневого и кониферилового альдегидов и небольшое количество ванилина. В варианте 100-часовой обработки содержание сиреневого альдегида и ванилина резко увеличивается, а кониферилового — падает. Из полученных данных следует, что в процессе распада лигнина в автоклаве при нагревании, в начале образуется конифериловый альдегид, а с удлинением срока нагревания до 100 часов он превращается в ванилин. Что касается сиреневого альдегида, то его количество увеличивается постепенно и при 100-часовом нагревании достигает максимума — 9,6 мг/л.

По имеющимся данным тона "старости" коньячных спиртов определяются не только ароматическими альдегидами, но и недавно открытыми в древесине дуба и коньячных спиртах β -метил- γ -окталактоном. Определение этого вещества в исследуемых образцах показало, что содержание ЦИС и транс МО лактонов со сроком выдержки коньячных спиртов увеличивается (табл.3).

Таблица 3

Содержание изомеров β -метил- γ окталактона в коньячных спиртах,
настоенных на древесине и коньячных спиртах бочковой выдержки (мг/л)

Изомер НО лактона	Коньячный спирт с необра- ботанной древе- синой	Коньячный спирт с об- работанной в автоклаве древесиной при 120°, 15 атм		Возраст выдержанного коньячного спирта, годы:			
		50 ч.	100 ч.	8	15	20	50
ЦИС НО лактон	0,0	0,2	0,8	0,12	0,23	0,34	0,28
Транс НО лактон	0,0	1,3	2,4	0,68	0,72	1,25	1,30

Таблица 4

Содержание сложных эфиров в образцах коньячных спиртов, выдержанных на необработанной и обработанной древесине, а также в коньяках „Армения“ и „Наполеон“ (мг/л)

Компоненты	Спирт, выдержанный на необработ. древесине	Коньячный спирт, выдержанный на обработ. в ав. то. древе. 120° 15 атм.		Коньяк Армения	Коньяк
		50ч.	100ч.		
Этилацетат	0,5	0,6	0,7	0,5	14
Диэтилацеталь	4,0	4,4	4,6	14,5	14
Этилбутират	-	10,0	17,6	-	-
Изобутилацетат	2,9	14,0	16,0	-	-
Изобутилбутират	0,4	0,4	0,4	-	-
Этилкапроат	0,4	-	-	1,2	0
Изоамилбутират	3,0	1,9	1,7	-	3
Этилкаприлат	-	7,2	10,4	15,6	-
Этиллактат	46,0	44,0	30,0	14,8	8
Этилэнантат	0,9	0,9	0,9	0,6	0
Изобутиллактат	1,2	1,6	1,7	1,8	3
Изоамилкапроат	0,8	0,7	0,7	1,1	0
Изобутилкаприлат	1,3	1,2	1,0	0,9	0
Этилсукцинат	14,0	19,6	14,2	8,3	23
Гексилкаприлат	1,4	1,6	1,9	1,2	3
Цис-метил-октолактон	0,5	0,5	0,8	0,4	0
Транс-метил-октолактон	0,4	0,5	0,9	0,7	0
Этил-малат	1,2	1,8	4,6	3,6	0
Изобутилметестат	0,9	0,7	0,9	11,1	0
Фенилэтилкапроат	1,2	1,2	1,2	2,4	0
Изоамилмиристат	1,5	3,3	1,7	-	3
ВСЕГО:	83	105,4	125,3	74,3	75

Содержание спиртов в образцах коньячных спиртов, выдержанных на необработанной и обработанной древесине, а также в коньяках "Армения" и "Наполеон"

	Коньячный спирт с необработанной древесиной	Коньячный спирт с обработанной в автоклаве древесиной при 120° 15 атм		Коньяк "Армения"	Коньяк "Наполеон"
		50 ч	100 ч		
Этанол	+	+	+	+	+
Пропанол	-	-	-	1,2	20,2
Изобутанол	13,1	13,0	10,5	19,2	28,4
Бутанол	1,7	1,7	1,7	2,6	13,8
Изопентанол	710,0	620,0	610,0	430,0	486,0
Н-пентанол	5,2	11,2	10,4	2,7	1,2
2,3 Бутилемгликоль	21,0	10,2	6,0	14,1	15,6
Изомер 2,3 Бутилемгликоль	11,2	23,6	14,0	2,0	2,0
Фенилэтанол:	22,8	16,0	8,6	2,8	8,6
Деканол	2,5	2,8	2,1	2,3	3,3

Количество транс МО лактона в коньячном спирте с обработанной древесиной 50 и 100 ч. по сравнению с выдержанными коньячными спиртами значительно больше, что свидетельствует о создании при обработке в автоклаве благоприятных условий для их образования.

Данные, приведенные в табл. I о содержании сложных эфиров в исследуемых образцах показывают, что в образце коньячного спирта с обработанной древесиной количество сложных эфиров на 22,0-42,3 мг/л больше, чем в коньячном спирте с не обработанной древесиной. Очевидно, обработка древесины под давлением кислорода способствует образованию сложных эфиров. Следует отметить, что даже необработанная древесина в виде мелких опилок катализирует синтез сложных эфиров из спиртов и жирных кислот. Из данных табл. 3 одновременно следует, что образцы спиртов с обработанной древесиной содержат больше сложных эфиров, чем коньяки Армения и Наполеон. В них больше также число компонентов.

Аналогичная картина наблюдается и в отношении содержания спиртов в исследуемых образцах. Как видно из табл. 5 в коньячных спиртах с обработанной древесиной содержание высших спиртов значительно меньше, чем в образце с необработанной древесиной, а в выдержанных коньяках ещё меньше, чем в первом образце. Из приведенных данных следует, что в процессе выдержки количество спиртов уменьшается, вступая в реакцию эфиробразования с одной стороны, и окисляется в присутствии кислорода и катализаторов с другой стороны. Следует отметить, что особенно заметно уменьшается изопентанол, 2-3 бутиленгликоль и -фенилэтанол.

Таким образом, исследования коньячных спиртов, выдержанных в древесине дуба, обработанной под давлением кислорода при температуре 120°C показали, что они содержат характерные компоненты выдержанного коньячного спирта. При термической обработке древесины дуба в жестких условиях - в автоклаве происходят глубокие превращения компонентов, способствующие "старению" древесины.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности способа термической обработки древесины дуба под кислородным давлением при котором создаются благоприятные условия для образования целевых компонентов, появляющихся при долголетней выдержке коньячных спиртов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- . АГАБАЛЬЯНЦ Г.Г. Известия АН Армянской ССР, т.4,14, 1951.
- . НИЛОВ В.И., СКУРИХИН И.М. Труды Армянского НИИ виноградарства, виноделия и плодородства, вып.5, 1951.
- . ДЖАНПОЛАДЯН Л.М., МНДЖОЯН Е.Л. Труды Всесоюзного НИИ виноделия и виноградарства "Магарах", вып.5, 1957.
- . ПЕТРОСЯН Ц.Л., КАРЯКИН А.В., ДЖАНПОЛАДЯН Л.М. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, № 5, 1965.
- . БРАУНС Ф.Э., БРАУНС Д.А. Химия лигнина. Лесная промышленность, 1964.
- . НИКИТИН В.А. Химия древесины и целлюлозы. Изд-во АН СССР, 1962.
- . ФРОЛОВ-БАГРЕЕВ А.М., АГАБАЛЬЯНЦ Г.Г. Химия вина. Пищепромиздат, 1956.
- . ЕГОРОВ И.А., БОРИСОВА Н.Б. Биохимия виноделия сб.5, стр.27, 1957.
- . РОДОПУЛО А.К., ЕГОРОВ И.А., БЕЗЗУБОВ А.А. Прикладная биохимия и микробиология, т.Х, вып.2,280,1974.