

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СПЕКТРОВ ЭПР
ДРЕВЕСИНЫ ДУБА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОД
ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Е. Л. МНДЖОЯН, Р. М. НАЛБАНДЯН, Ф. А. АХНАЗАРЯН, А. С. СААКЯН

Изучен химический состав и спектры ЭПР древесины дуба после ее термической обработки в автоклаве под давлением кислорода 15 атм. при температуре 110—120°. При такой обработке происходят значительные изменения в наружном и внутреннем слое древесины. В результате активизации окислительных процессов уменьшается количество целлюлозы и пентозанов и увеличивается содержание лигнина, редуцирующих сахаров, азотистых соединений, полууроновых кислот и свободных радикалов, появляющихся после долголетней выдержки коньячных спиртов в дубовых бочках. Предполагается, что определенная роль в активизации этих процессов может принадлежать меди.

Ключевые слова: обработка древесины дуба, спектры ЭПР, созревание коньячного спирта.

На современном уровне знаний о химизме созревания коньячного спирта поиски приемов ускорения этого процесса и улучшения качества спирта следует вести в направлении разработки методов, способствующих «старению» древесины дуба и ускорению реакций ее составных компонентов с коньячным спиртом. К таким методам относятся медленное нагревание древесины в токе воздуха [3], обработка ее щелочью [7], облучение гамма-лучами [9] и др. В коньячном производстве наибольшее распространение находит термическая обработка дубовых клепок, при которой в значительной мере меняется химический состав древесины дуба.

Учитывая важную роль окислительных процессов при созревании коньячного спирта, протекающих при взаимодействии коньячного спирта, древесины дуба и кислорода, нами был предложен эффективный способ термической обработки древесины дуба в автоклаве под давлением кислорода [4]. При такой обработке структурные компоненты древесины подвергаются существенным изменениям, в значительной мере повышается ее способность к экстрагированию в водно-спиртовых растворах. При окислительной деградации лигнина образуются ароматические альдегиды, γ -лактоны и сложные эфиры, обуславливающие высокое качество коньячных спиртов [5]. Таким образом, создаются благоприятные условия для «старения» древесины

дуба и образования ценных компонентов в коньячных спиртах, выявляемых после долголетней выдержки.

Известно, что при созревании коньячного спирта активные окислительные процессы под воздействием кислорода в основном протекают в поверхностном слое древесины дуба, окислительная активность внутренних слоев клепки незначительна.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния обработки древесины дуба в автоклаве под давлением кислорода на изменение химического состава и ЭПР-спектров различных слоев дубовой клепки.

Материал и методика. Объектом исследования служили пластинки дубовых кленок размером 10×3 см, подвергавшиеся термической обработке в автоклаве в среде кислорода в течение 50 и 100 ч при температуре 110–120°, под давлением 15 атм. В качестве контроля служила необработанная древесина. Для анализа пластинки дубовых кленок были разделены на 2 слоя: наружный—толщиной до 0,5 см и внутренний— 1,5–2,0 см.

В исследуемых образцах определяли содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, пентозанов и полиуроновых кислот по Никитину [8], лигнина— по Браунсу [2], редуцирующих сахаров—по Бертрану [1], азота—по Кьельдалю [1]; спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Е-4» фирмы «Вариан» в кварцевых ампулах с внутренним диаметром 4 мм при температуре жидкого азота. Условия записи: частота 9,13 Гц, СВЧ—мощность 10 мвт, амплитуда модуляции 6,3 гаусса, скорость развертки поля 500 эрстед в мин. Количественную обработку данных проводили методом двойного интегрирования спектров ЭПР.

Результаты и обсуждение. Данные химического анализа обработанной и необработанной древесины показывают, что в результате активизации окислительных процессов в наружном слое обработанной древесины по сравнению с необработанной количество целлюлозы и пентозанов уменьшается, а лигнина, гемицеллюлоз, редуцирующих сахаров, полиуроновых кислот и азотистых соединений увеличивается (табл. 1). Максимальное накопление указанных соединений отмечается при нагревании древесины под давлением кислорода в течение 100 ч.

Существенное различие отмечается при сравнении данных анализа внутренних слоев. В отличие от внутреннего слоя необработанной древесины, по химическому составу почти не отличающегося от наружного, внутренний слой обработанной отличается значительным количеством продуктов расщепления высокомолекулярных соединений. При обработке создаются благоприятные условия для проникновения кислорода в глубину кленок, что способствует активизации окислительных процессов по всей древесине, в результате чего значительно увеличивается поверхность полезного действия.

В соответствии с опубликованными ранее данными [6] как в обработанной в автоклаве под давлением кислорода древесине, так и в спиртовых экстрактах из нее обнаруживаются три типа парамагнитных центров: ионы двухвалентного марганца, ионы двухвалентной меди и органические свободные радикалы. Типичный спектр ЭПР приведен на рис. 1. Важно отметить, что как в спектрах обработанной

Таблица I

Влияние способа обработки на химический состав слоев древесины дуба, %

Компоненты	Слой древесины дуба	Необработанная древесина	Обработанная древесина	
			50 ч	100 ч
Целлюлоза	наружный	47,9	40,0	38,1
	внутренний	48,3	41,0	39,2
Лигнин	наружный	17,0	19,2	20,6
	внутренний	17,8	20,2	21,5
Гемицеллюлоза	наружный	5,4	11,2	13,8
	внутренний	5,6	12,2	14,6
Пентозы	наружный	23,5	18,0	17,3
	внутренний	23,8	18,5	18,2
Редуцирующие сахара	наружный	0,33	2,50	2,56
	внутренний	0,38	2,96	2,90
Полиуроновые кислоты	наружный	4,63	6,10	6,80
	внутренний	5,25	7,00	7,62
Азот общий, мг %	наружный	0,79	1,08	1,17
	внутренний	0,80	1,22	1,40

древесины, так и водно-спиртовых экстрактах из нее содержатся аналогичные сигналы. Помимо этих трех типов парамагнитных частиц, в некоторых случаях наблюдался небольшой сигнал ЭПР с g-фактором, равным 4,3, который должен принадлежать ионам трехвалентного железа.

Таким образом, методом ЭПР удается обнаружить три парамагнитных металла в экстрактах — Mn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} . Оказалось, что соотношение между этими тремя типами парамагнитных сигналов и их интегральные интенсивности зависят от условий обработки древесины, ее слоя и условий экстракции древесины спиртом.

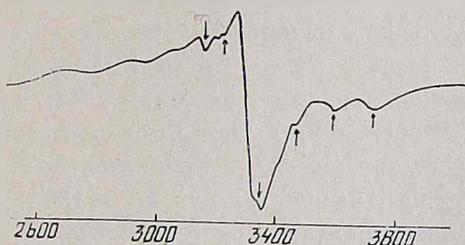


Рис. 1. ЭПР спектр концентрированного экстракта обработанной в автоклаве древесины дуба, экстракция в течение 50 ч. Стрелками показаны 6 линий, соответствующих поглощению марганца с расщеплением около 90 эрстед

Прежде всего было установлено, что необработанная древесина и спиртовый экстракт, полученный из нее, характеризуются сравнительно низким уровнем парамагнетизма. Интенсивная обработка ее в автоклаве под давлением кислорода приводит к увеличению содержания всех парамагнитных центров и в древесине, и спиртовом экстракте из нее. Концентрация меди и марганца, по данным ЭПР, увеличивается

при увеличении времени обработки. Интенсивность сигналов зависит также от слоя обработанной древесины. Наибольшая интенсивность в большинстве экспериментов наблюдалась во внутреннем слое древесины дуба, где одновременно отмечались более глубокие химические изменения его компонентов.

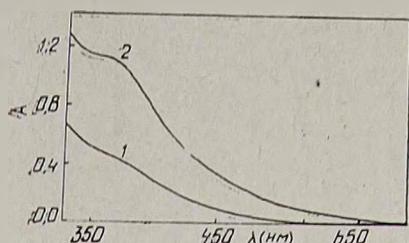


Рис. 2.

Рис. 2. Сравнение спектров поглощения в видимой области экстрактов обработанной древесины 15-дневной (1) и 6-месячной (2) выдержки

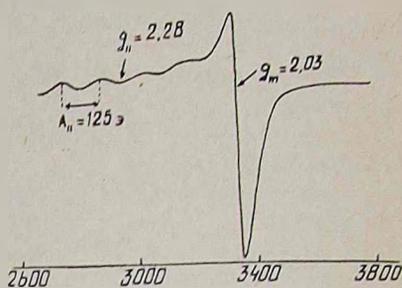


Рис. 3.

Рис. 3. Спектр ЭПР меди в высушенном экстракте обработанной древесины. Указаны основные параметры сигнала. Внизу дана развертка поля в градусах

Результаты определения содержания металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии хорошо коррелируют с данными ЭПР.

Экстракты из обработанной в автоклаве под давлением кислорода древесины характеризуются более интенсивным цветом, за что ответственно поглощение в интервале длины волн 350—400 нм (рис. 2). Поглощение увеличивается с продолжительностью экстракции и с увеличением времени обработки древесины в автоклаве.

Заслуживает внимания факт более высокой концентрации меди в экстрактах из обработанной древесины. Медь оказалась наиболее чувствительной к условиям обработки древесины и ее экстракции, тогда как марганец и железо менее чувствительны. На рис. 3 приведен спектр ЭПР сконцентрированного экстракта. Как видно из этого рисунка, сигнал имеет аксиальную форму, которая характерна для связанных ионов двухвалентной меди. Сравнительно низкая величина константы сверхтонкого расщепления, $A_{||} = 125$ э, свидетельствует о значительной степени ковалентности связи меди с окружающими ее лигандными атомами.

Итак, параметры сигнала ЭПР, величины константы сверхтонкого расщепления $A_{||}$, а также g -факторов ($g_{||}$ и g_{\perp}) указывают на то, что медь в экстрактах представлена не просто гидратированной медью. Она связана с определенными соединениями, т. е. присутствует в экстрактах в форме комплексных соединений, природа которых пока неизвестна.

Сравнение этих результатов с данными, полученными методом ЭПР, позволяет предположить, что внутренний слой древесины богаче активными соединениями. Действительно, он характеризуется более

высоким содержанием азотистых соединений, полиуроновых кислот, лигнина, редуцирующих сахаров и т.д., которые способны образовывать комплексы с ионами меди. С другой стороны, можно полагать, что медь способствует высвобождению этих соединений.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об эффективности термической обработки древесины дуба под кислородным давлением, при которой, наряду с наружным слоем, значительно повышается окислительная активность внутренних слоев и создаются благоприятные условия для образования ценных компонентов, выявляющихся после длительной выдержки.

Ереванский коньячный завод,
Институт биохимии АН Армянской ССР

Поступило 22. XII. 1980 г.

**ԿԱՂՆՈՒ ՓԱՅՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱԶՄԻ ԵՎ ԵՊՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ
ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԹԹՎԱՄՆԻ ՃՆՇՄԱՆ ՏԱԿ ԵՐԱ ԶԵՐՄԱՅԻՆ
ՄՇԱԿՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Ե. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ֆ. Ա. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱԶԱԿՅԱՆ

Թթվածնի ճնշմամբ կաղնու փայտի շերտային մշակման ժամանակ քիմիական կազմի զգալի փոփոխություններ են տեղի ունենում փայտի արտաքին և ներքին շերտերում (1,5—2,0 սմ խորություններ): Օքսիդացման պրոցեսների ակտիվացման հետևանքով պակասում է թաղանթանյութի և պենտոզների քանակը, իսկ լիգնինի, հեմիցելուլոզների, շաքարների և ազոտային նյութերինը՝ ավելանում: Մշակված փայտում և նրանից ստացված սպիրտային մզվածքներում դիտվում է ազատ ռադիկալների քանակի զգալի ավելացում:

**MODIFICATION OF CHEMICAL COMPOSITION AND EPR
SPECTRA OF OAKEN WOOD UNDER THERMAL
TREATMENT AT HIGH OXYGEN PRESSURE**

E. L. MEHOIAN, R. M. NALBANDIAN, F. A. AKHNAZARIAN,
A. S. SAAKIAN

The chemical composition and EPR spectra of oaken wood were studied after thermal treatment by autoclaving under 15 atm oxygen pressure and at temperature 110—120 °C. It was shown that significant changes in outer and inner slices of wood take place in the course of the treatment. At these conditions cellulose and pentozane contents are decreased whereas contents of lignin, reducing sugars, nitrogen compounds, polyuronic acid, free radicals as well as paramagnetic metals are increased. These compounds appear in ethanol solutions after the long-term incubation of oaken wood with the alcohol. It is suggested that there is a certain role of copper in the activation of oxidative wood-rotting processes at thermal treatment of the wood.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Болозерский А. Н., Проскуряков Г. П. Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951.
2. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина. М., 1964.
3. Джамполадян Л. М., Мнджоян Е. Л. Тр. ВНИИВиВ «Магарач», вып. 5, 1967.
4. Мнджоян Е. Л., Ахназарян Ф. А., Налбандян Р. М., Саакян А. С. Виноделие, виноградарство СССР, 1, 1978.
5. Мнджоян Е. Л., Егоров И. А., Родолуло А. К., Писирницкий А. Ф., Скрипник А. Ю., Ахназарян Ф. А. Прикл. биох. и микробиол., 14, 2, 1978.
6. Мнджоян Е. Л., Налбандян Р. М., Ахназарян Ф. А., Саакян А. С. ДАН Армянской ССР, 65, 1, 1977.
7. Нилов В. И., Скурихин И. М. Тр. Армянского НИИ виноградарства, виноделия и плодородства, вып. 5, 1961.
8. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы. М., 1962.
9. Петросян Ц. Л., Карякин А. В., Джамполадян Л. М. Садоводство, виноделие и виноградарство Молдавии, 5, 1967.