

УДК 663.241+543.4/5

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ц. Л. Петросян, член-корреспондент АН Армянской ССР Л. М. Джанполадян,
 Н. М. Бейлерян

Изучение процессов созревания коньяка методом электронного парамагнитного резонанса

(Представлено 22/IX 1975)

Механизм реакций окисления, протекающих в коньячном спирте, исследован недостаточно.

С целью изучения кинетики и механизма окислительных процессов созревания коньячного спирта, где ион радикалы, а также их активные перекисные радикалы играют важную роль, был применен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием радиоспектрометра типа «Varian»*.

Определение радикалов в коньячных спиртах проводилось при температуре жидкого азота (77°K), а в дубовой древесине при комнатной температуре (25°С). В качестве эталона брали—1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ).

Рис. 1,а показывает, что в коньячных спиртах различных лет выдержки имеются парамагнитные центры.

Из спектров ЭПР следует, что в свежеперегнанном коньячном спирте концентрация парамагнитных частиц очень низка. В дальнейшем, в зависимости от продолжительности выдержки, концентрация их в спиртах возрастает (табл. 1).

Установлено симбатное изменение кислородного, перекисного чисел и концентрации парамагнитных частиц в коньяках, выдержанных в бочках и герметически закрытых бутылках (табл. 2).

Непосредственное измерение спектров ЭПР дубовой древесины показало наличие в ней стабильных радикалов (рис. 1,б, в).

Для определения концентрации свободных радикалов в древесине из старой коньячной бочки снимали стружки толщиной 2 мм с внутренней стороны непосредственно под поверхностным слоем (до 0,1 мм) и на глубине 24—26 мм (внешняя сторона).

* Измерения проводились в Институте химической физики АН Армянской ССР сотрудником К. Г. Газарян.

Таблица 1

Изменение концентрации свободных радикалов в коньячных спиртах

Возраст коньячного спирта в годах	Свежепере- гнанный	1	4	12	13	19	28
Концентрация парамагнитных частиц, отн. ед.	7,1	17,9	47,8	69,4	73,8	99,0	124,3

Таблица 2

Показатели	Коньяк „Двин“			Коньяк „Ереван“		
	Исходное содер- жание	Через 18 месяцев выдержки в боч- тылке	Через 18 месяцев выдержки в боч- ке	Исходное содер- жание	Через 18 месяцев выдержки в боч- тылке	Через 18 месяцев выдержки в боч- ке
Кислородное число, мг/л	11,78	1,29	12,35	13,83	1,67	14,06
Перекисное число, мг/л	1,71	1,24	2,08	2,08	1,44	2,22
Концентрация парамагнитных частиц, отн. ед.	Не изме- ряли	24,8	33,7	Не изме- ряли	24,9	44,6

Спектр ЭПР древесины внутренней стороны бочки (рис. 1,в) по структуре отличается от спектра ЭПР внешней стороны (рис. 1,б).

Если сравнить спектры ЭПР древесины со спектрами ЭПР коньячных спиртов можно заметить, что в последних наблюдается резкое отличие в структуре спектра, что, очевидно, связано с соединениями, образующимися в процессе выдержки спирта с древесиной. Это доказывается еще и тем, что различие структуры спектра ЭПР спирта от древесины усиливается с увеличением продолжительности выдержки.

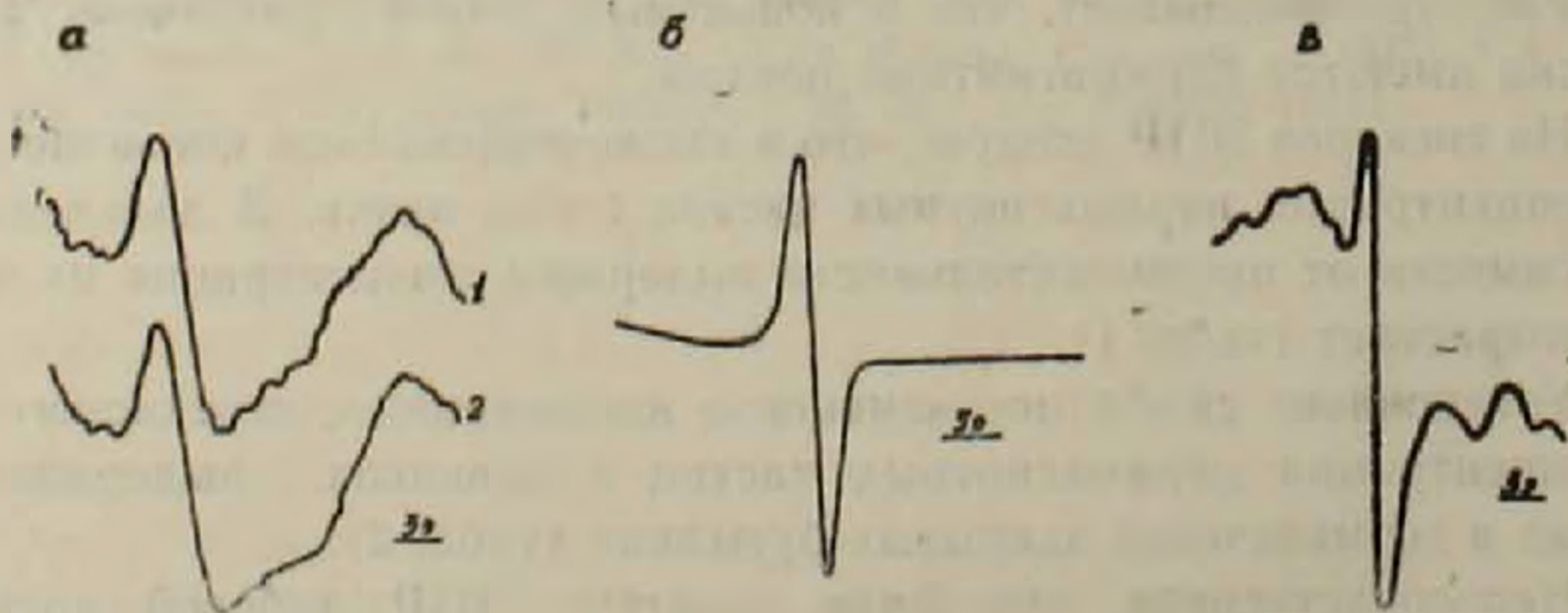


Рис. 1. Спектры ЭПР коньячных спиртов и древесины дуба.

а—коньячные спирты: 1—девятнадцатилетний; 2—тринадцатилетний; б—внешний слой старой коньячной бочки; в—внутренний слой старой коньячной бочки

Концентрация свободных радикалов во внутреннем слое старой бочки высокая—115,7 отн. ед., в наружном слое бочки—46,3 отн. ед. При этом во внутреннем слое бочки содержание кислорода перекисей

составляет 35 мг%. Зольность—24%; медь и железо в золе, определенные атомно-абсорбционным методом, составили соответственно 33,2% и 4,15%. В наружном слое—наоборот зольность невысокая—0,27%, в том числе медь в золе 0,002%, железо—0,008%, кислород перекисей не обнаружен.

С целью определения веществ, обладающих свойствами ЭПР, древесину из внутренней стороны старой бочки, обрабатывали концентрированной соляной кислотой для извлечения зольных элементов. Из экстракта удаляли кислоту (образец 1). Нерастворимую в соляной кислоте часть промывали водой, высушивали (образец 2). Далее для обнаружения в зольных элементах меди образцы обрабатывали 5%-ным аммиаком. При этом только первый образец окрасился в голубой цвет. Измерение спектров ЭПР аммиачных растворов образцов показало, что концентрация парамагнитных частиц в первом образце составил 832,8 отн. ед., во втором—51,2 отн. ед. Из этого следует, что парамагнитные частицы связаны с зольными элементами древесины и, в основном, с ионом меди, а не с элементарной медью.

Наши опыты показали, что облучение дубовых клепок гамма и УФ-лучами, приводит к интенсификации окислительных реакций, ускорению процесса созревания коньячного спирта (^{1,2}).

Известно, что проникающие излучения (гамма лучи) и УФ-лучи вызывают расщепление молекул на свободные радикалы (радиолиз и фотолиз) (^{3,4}).

Измерение спектров ЭПР образцов древесины дубовых клепок, облученных гамма и УФ-лучами, показало, что они содержат более высокую концентрацию парамагнитных частиц, чем необлученные. Аналогичные результаты получены в коньячных спиртах, выдержанных в резервуарах с дубовыми клепками, облученными гамма и УФ-лучами (табл. 3).

Таблица 3

Концентрация парамагнитных частиц в облученной древесине
и в коньячном спирте

	УФ-облученные			Необлученные		Гамма облученные			Необлученные	
	древесина	коньячный спирт		древесина	коньячный спирт	древесина	коньячный спирт		древесина	коньячный спирт
		1	2				3	4		
Концентрация парамагнитных частиц, отн. ед.	65,0	52,6	50,6	51,6	39,3	91,4	32,2	35,4	81,4	21,4

Наличие стабильных парамагнитных частиц было изучено при активации дубовых клепок кислородом по предложенной нами технологии созревания коньячного спирта в пульсирующем потоке в резервуарах (⁵).

Активация дубовых клепок кислородом делает древесину более доступной окислительным превращениям компонентов древесины и конь-

ячного спирта; увеличивается содержание перекисного кислорода, полифенолов и др.; улучшается качество коньячного спирта и ускоряется созревание.

Для выяснения роли кислорода при активации древесины и установления его возможного участия в свободнорадикальных реакциях, поставили следующие модельные опыты.

В трехлитровых стеклянных баллонах помещали одинаковой поверхности и весом дубовые кубики, пропитанные коньячным спиртом. В течение 12 дней выдерживали одни образцы в атмосфере кислорода, другие—углекислого газа.

Непосредственные измерения спектров ЭПР в наружных слоях древесины показали, что при обработке газом, концентрация стабильных радикалов в кубиках, находящихся в атмосфере кислорода, 1,2 раза больше.

Таким образом, активация дубовых клепок кислородом по технологии пульсирующего потока способствует образованию парамагнитных центров на поверхности клепки, обуславливающих усиление окислительных процессов, улучшение качества коньячного спирта и ускорение процессов созревания.

На основании полученных экспериментальных данных впервые установлено, что в процессе выдержки в древесине дуба и в коньячном спирте образуются парамагнитные частицы.

На внутренней поверхности старой бочки их концентрация более высокая. При этом наблюдается прямая зависимость между сроком выдержки коньячного спирта и концентрацией парамагнитных частиц.

Облучение древесины гамма и УФ-лучами приводит к увеличению концентрации радикалов.

НИИ виноградарства, виноделия и плодоводства
МСХ Армянской ССР

И. Л. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ԲՆԱԿԻՑ-անդամ Լ. Մ. ԶԱՆՓՈՒԱԴՅԱՆ,
Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ

Կոնյակի հասունացման պրոցեսների ուսումնասիրությունն էլեկտրոնային պարամագնիսային ռեզոնանսի մեթոդով

Կիրառելով էլեկտրոնային պարամագնիսային մեթոդը կոնյակի հասունացման ընթացքում առաջին անգամ հաստատվել է, որ կաղնու փայտում և կոնյակի սպիրտներում առաջանում են պարամագնիսային մասնիկներ: Նրանց բանականորդ կոնյակի հին տակաոթ ներքին մակերեսում բավականին մեծ են:

Գոյություն ունի կապ հասունացման ժամկետների և պարամագնիսային մասնիկների բանականորդ միջև:

Կաղնու փայտի մշակումը ուլտրամանիշակազոյն և գամմա ճառագայթներով նպաստում է ազատ ռադիոկալների կուտակմանը:

ЛИТЕРАТУРА — ЧЕЧЕШЬ ПЪЗВЪ

- ¹ Л. М. Жанполадян, Ц. Л. Петросян, Л. М. Багдасарян, И. М. Давтян. Биологический журнал Армении, т. XXVIII, № 1, с. 13, (1975). ² Ц. Л. Петросян, А. В. Киракин, Л. М. Жанполадян. «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», № 5, 1967. ³ Д. Мюллер и К. Циммер. Свободные радикалы в биологических системах, с. 375, М., ИЛ, 1963. ⁴ Б. Аллен и Д. Инграм. Свободные радикалы в биологических системах, с. 259, М., ИЛ, 1963. ⁵ Ц. Л. Петросян, Л. М. Жанполадян, Л. М. Багдасарян, «Виноделие и виноградарство СССР», № 5, 1974.