

УДК 547.963.4

БИОХИМИЯ

Ե. Լ. Միճոյան, Բ. Մ. Ոսկանյան,
 Փ. Ա. Առնազարյան, Ա. Տ. Տառյան

**О новом способе обработки древесины дуба
 для коньячного производства**

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыаном 18/III 1977)

На современном уровне знаний о химизме созревания коньячного спирта поиски приемов ускорения этого процесса и улучшения качества спирта следует направить на разработку способов, способствующих «старению» древесины дуба и ускорению реакций ее составных компонентов с коньячным спиртом. К таким способам относятся медленное нагревание древесины в токе воздуха (¹), обработка ее щелочью (²), облучение гамма лучами (³) и др. В коньячном производстве наибольшее распространение находит способ термической обработки дубовых клепок, при котором в значительной мере меняется химический состав древесины дуба (⁴).

С целью повышения эффективности термической обработки древесины дуба, а также ускорения происходящих при этом химических превращений, нами проводились опыты по термической обработке древесины дуба в более жестких условиях в автоклаве под кислородным давлением при температуре 80 и 120°, в течение 50, 100 и 150 часов.

После обработки вышеуказанным способом древесина дуба приобретает шоколадный цвет, становится хрупкой и легко крошится. При этом значительно меняется и химический состав древесины дуба. Результаты анализов показали, что термическая обработка под кислородным давлением приводит к уменьшению содержания целлюлозы и увеличению лигнина, гемицеллюлоз и редуцирующих сахаров (табл. 1).

Максимальное накопление указанных веществ в древесине отмечается при нагревании 120° в течение 100 часов. Дальнейшее удлинение срока обработки до 150 часов приводит к значительному уменьшению их содержания в результате усиления окислительных процессов. В отношении лигнина наблюдается несколько иная картина. При нагреве древесины дуба до 80° с удлинением срока его количество постепенно увеличивается, а при повышении температуры нагрева до

120° происходит расщепление компонентов лигнина и его содержание заметно уменьшается особенно при нагреве в течение 150 часов. Очевидно более интенсивная обработка в автоклаве приводит к активизации окислительных процессов. Указанные изменения в содержании компонентов древесины дуба обычно возникают после долголетней выдержки коньячных спиртов в дубовой таре.

Таблица 1
Влияние способа обработки древесины дуба на его химический состав (%)

Компоненты	Необработанная древесина	Термически обработанная древесина, при давлении 15 атм					
		температура нагрева 80°			температура нагрева 120°		
		Время обработки, часы					
		50	100	150	50	100	150
Лигнин	18.38	20.80	21.12	21.63	20.91	20.40	17.70
Целлюлоза	46.50	47.01	44.10	44.71	42.20	40.60	40.31
Гемцеллюлозы	8.65	8.96	9.03	9.36	12.76	13.82	8.64
Редуцирующие сахара	0.63	0.97	1.23	1.37	2.63	2.99	1.85
Пентозы	23.95	20.49	20.59	20.42	19.60	19.30	12.82

Известно, что в результате окислительных процессов в древесине дуба происходит образование перекисей, которые в дальнейшем переходят в свободные радикалы. Нам представилась возможность при помощи электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) зарегистрировать спектры ЭПР порошков древесины, обработанных различными способами, и выявить какие изменения происходят с парамагнитными частицами самой древесины в ходе ее обработки. Оказалось, что спектры ЭПР древесины содержат сигналы трех различных типов — сигналы свободных радикалов, меди и двухвалентного марганца (рис. 1). Из сравнения спектров ЭПР дубовых порошков можно заметить, что содержание меди и марганца заметно не изменяется с изменением вида обработки, тогда как интенсивность свободно-радикального сигнала сильно зависит от способа обработки. Так, обработка древесины в автоклаве при 50 атм в течение 100 часов приводит к увеличению концентрации свободных радикалов более чем в 20 раз по сравнению с древесиной, обработанной в сушильных камерах.

Измерение ЭПР спиртовых экстрактов дубовых порошков различной обработки показывает, что хотя в обработанных и необработанных порошках древесины обнаруживаются три типа парамагнитных частиц (медь, марганец и свободные радикалы), спиртовые экстракты этих порошков содержат только два типа парамагнитных центров (медь и свободные радикалы) (рис. 2). Более интенсивная обработка

(повышение давления кислорода в автоклаве или удлинение сроков обработки) приводит к увеличению интенсивности, главным образом, только свободных радикалов.

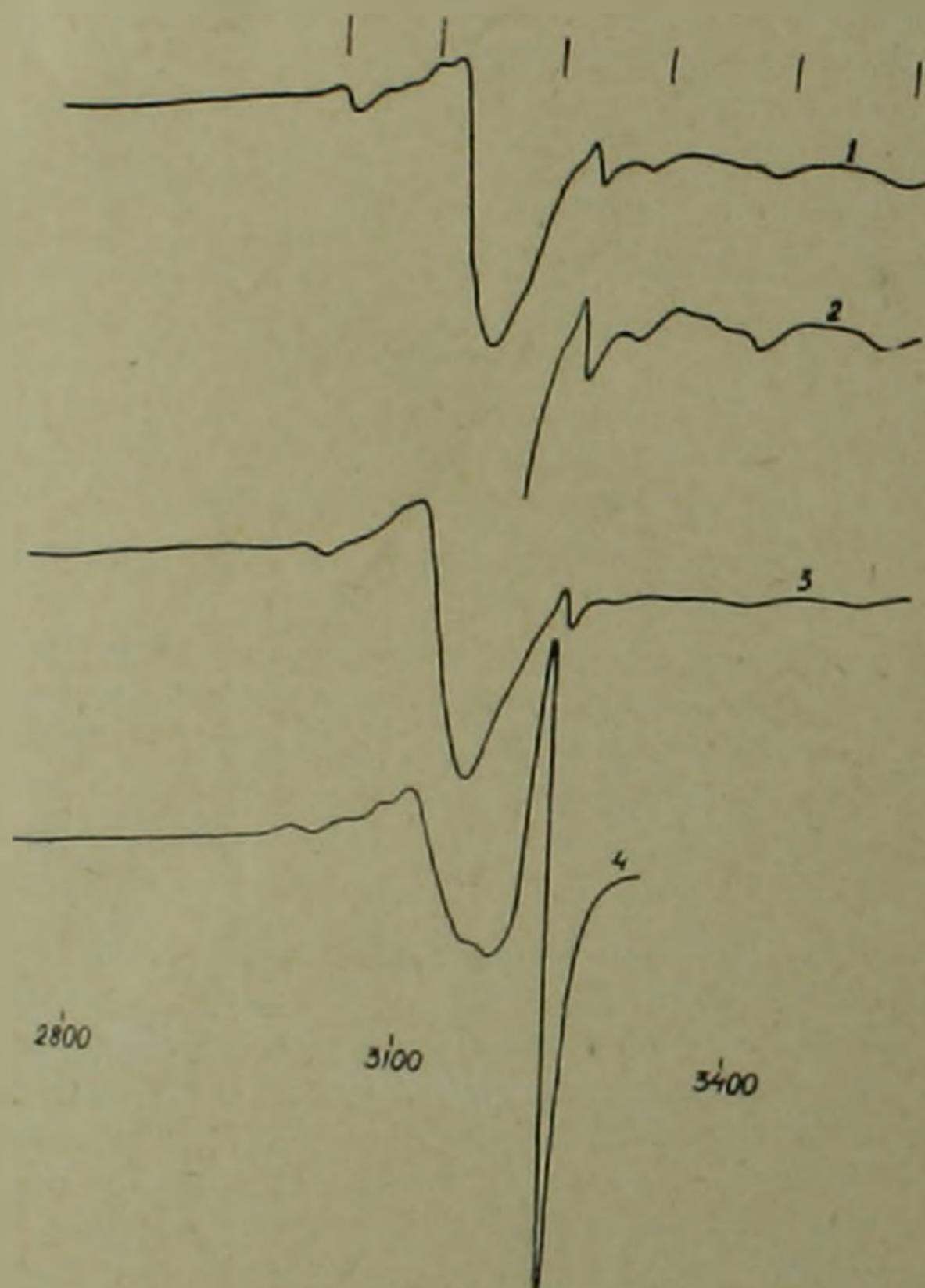


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков древесины, обработанных различными вариантами: 1—термическая обработка старым способом; 2—спектр 1 при большем усилении; хорошо видны полосы, принадлежащие марганцу (отмечены черточками). 3—обработка в автоклаве 50 ч при 15 атм; 4—обработка в автоклаве 100 ч при 25 атм.

Предстоит выяснить, в форме каких комплексов находятся медь и марганец в обработанной древесине, в виде каких комплексов экстрагируется медь и какова природа свободно-радикальных частиц в обработанной и необработанной древесине и ее экстрактах.

Результаты измерений спектров поглощения спиртовых экстрактов показали, что экстракт, полученный из необработанной древесины, имел бесструктурное поглощение в видимой области. Обработка древесины под кислородным давлением приводит к более длинноволно-

вым поглощениям, что отчетливо видно на рис. 3. Очевидно, более интенсивная окраска спиртовых экстрактов, полученных из порошков древесины, обработанных под кислородным давлением, обусловлена наличием в их спектрах поглощения широкой полосы с максимумом, расположенным в области 400—500 нм.

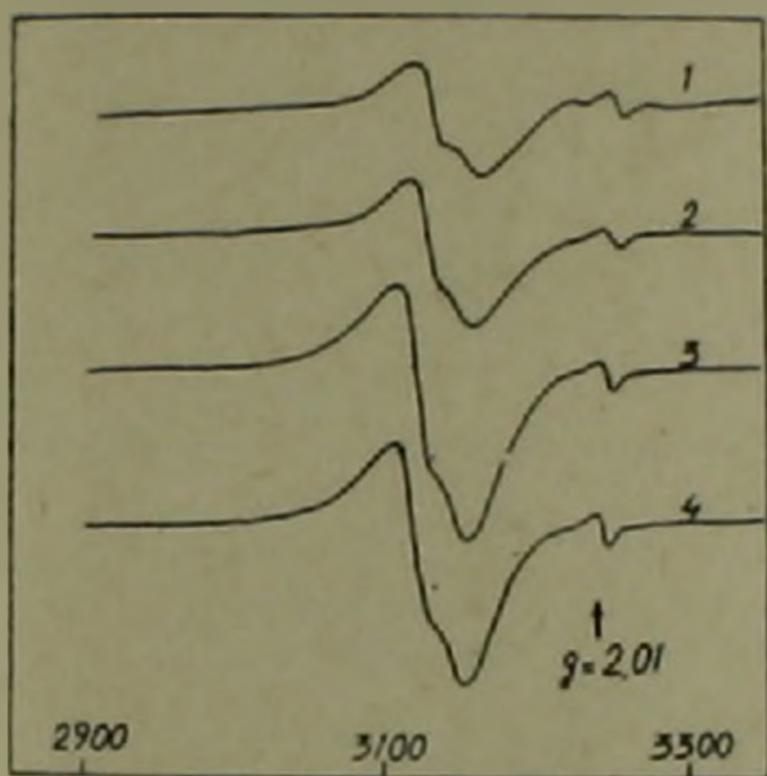


Рис. 2. Спектры ЭПР экстрактов: 1—необработанная древесина; 2—термическая обработка старым способом; 3—50 ч в автоклаве при 15 атм; 4—100 ч в автоклаве при 25 атм

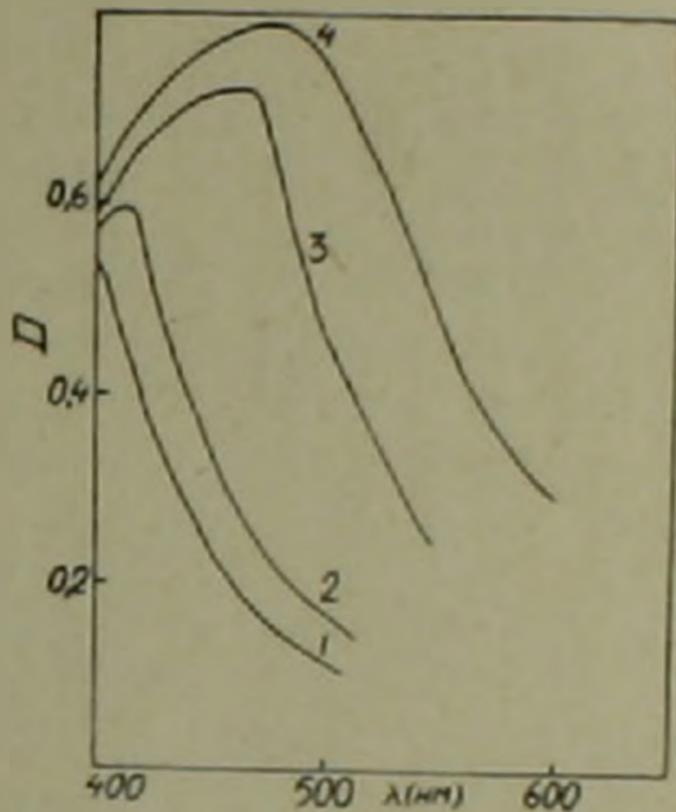


Рис. 3. Спектры поглощения экстрактов, полученных из древесины, обработанной различными вариантами: 1—необработанная древесина; 2—термическая обработка старым способом; 3—50 ч в автоклаве при 15 атм; 4—100 ч в автоклаве при 25 атм

Спиртовые экстракты древесины, обработанной под давлением кислорода, характеризуются высокой экстрактивностью, интенсивной окраской и органолептическими свойствами выдержанного коньячного спирта. Данные химического анализа показывают, что от контрольного образца они отличаются значительно высоким содержанием титруемых кислот, фурфурола, сахаров, экстрактивных и дубильных веществ (табл. 2). Интересно отметить, что удлинение срока обработки до 100 часов при температуре 120° приводит к увеличению окисленных танидов. Из данных таблицы 2 видно также, что в спиртовых экстрактах древесины, обработанной в автоклаве, резко увеличивается содержание ванилина в зависимости от температуры и продолжительности нагрева.

В указанных образцах и в коньяках разного возраста были произведены определения ароматических альдегидов, результаты которых показали, что в образце, обработанном 50 часов, появляются значительные количества синалового, кониферилового альдегида и ванилина, в то время как в контрольном образце они отсутствовали. В образце 100-часовой обработки резко увеличивается содержание сиреневого альдегида и ванилина, а содержащиеся синалового и кониферилового падает (табл. 3).

Таблица 2

Химический состав коньячных спиртов

Образец	Титруемая кислотность, г/л	Фулфузол, мг/л	Дубильные вещества, г/л	Полифенолы, г/л	Ванилин, мг/л	Сахары, г/л	Экстракт, г/л
Выдержка на необработанной древесине	0.48	2.39	0.62	0.21	0.1	0.18	0.78
Выдержка на древесине, обработанной 50 часов	0.90	8.30	1.90	1.10	3.0	0.70	2.10
Выдержка на древесине, обработанной 100 часов	0.96	6.30	2.10	1.47	6.2	0.80	2.40

Таблица 3

Содержание ароматических альдегидов в коньячных спиртах, настоянных на древесине дуба один месяц и коньячных спиртах разного возраста (мг/л)

Наименование альдегида	Необработанная древесина	Термически обработанная при 120°, 15 атм		Возраст коньячного спирта, годы			
		50 ч.	100 ч	7-8	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
Конифероловый	0.0	9.2	5.0	4.0	4.0	4.4	7.0

Аналогичные определения, произведенные в армянских коньячных спиртах различного возраста, показали, что количество ароматических альдегидов в них увеличивается в зависимости от возраста выдержки. Как видно из данных табл. 3, спиртовые экстракты древесины, обработанной под давлением кислорода, по содержанию ароматических альдегидов близки к коньячным спиртам 20—50-летней выдержки. Полученные данные свидетельствуют об эффективности способа термической обработки древесины дуба под кислородным давлением, при котором создаются благоприятные условия для «старения» древесины и образования ценных компонентов, появляющихся в коньячных спиртах после долголетней выдержки в дубовой таре.

Научно-исследовательская лаборатория
Ереванского коньячного завода
Институт биохимии Академии наук Армянской ССР

Կոնյակի արտադրության համար կաղնու բնափայտի մշակման
նոր մեթոդի մասին

Ուսումնասիրվել է թթվածնի ննջման տակ տարրեր ջերմաստիճանային պայմաններում և ժամկետներում մշակման ենթարկված և չմշակված կաղնու փայտի քիմիական կազմի և ՆՊՌ-սպեկտրների փոփոխությունները:

Ցույց է տրված, որ ջերմային մշակումից հետո կաղնու փայտում ազատ ռադիկալների քանակությունը, չմշակված փայտի համեմատությամբ, ավելանում է ավելի քան 20 անգամ: Ազատ ռադիկալների քանակի ղգալի ավելացում դիտվում է նաև մշակված փայտի սպիրտային էքստրակտներում, որտեղ միաժամանակ հայտնաբերվում է արոմատիկ ալդեհիդների՝ վանիլինի, կոնիֆերիլային և սիրենային ալդեհիդների քարձր պարունակություն, որոնք բնորոշ են հնեցրած կոնյակի սպիրտներին և մասնակցում են կոնյակի փնջի և համի կազմավորմանը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Л. М. Джанполадян, Труды института «Магарач», вып. 5, 1957. ² В. И. Нилов, Материалы всесоюзн. научн. техн. конференции по коньячному производству. Тр. Армянского научно-исслед. ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства, вып. 5, 1961. ³ Ц. Л. Петросян, А. В. Карякин, Л. М. Джанполадян, «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», № 5, 1967. ⁴ Р. И. Котова, В. М. Малтабар, М. Л. Краснощекова, Л. Е. Логвинюк, Н. М. Кирилович, Л. И. Червинский, «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», № 2, 1974.