УДК 663.241

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА НА СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ЭКСТРАКТОВ

INFLUENCE OF THE OAK WOOD PROCESSING METHOD ON THE COMPOSITION OF THE OBTAINED WATER-ALCOHOL EXTRACTS

*К. В. Резниченко, М. В. Антоненко
Г. Ю. Алейникова, О. П. Антоненко
Е. В. Глоба*

*K. V. Reznichenko M. V. Antonenko
G. Y. Aleynikova, O. P. Antonenko
E.V.Globa*

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, РФ

Federal State Budget Scientific Institution «North Caucasian Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture, Wine-making» Krasnodar, Russia

Аннотация. Древесина дуба является уникальной породой для изготовления бочковой тары для вин и коньяков, это определяется не только высокими физико-механическими и прочностными свойствами, но и богатым химическим составом. Без древесины дуба создание коньяка невозможно, так как только в процессе многолетней выдержки дистиллятов формируются типичные свойства напитка. Рассмотрены вопросы подготовки дубовой клёпки для выдержки коньячных дистиллятов, а также регулирования биохимических процессов, происходящих в древесине дуба при её активации различными способами. Проанализированы физико-химические критерии степени влияния способа обработки древесины (щелочного, кислотного, термического и биохимического) на качество получаемых водно-спиртовых экстрактов: концентрация легколетучих компонентов, содержание фенольных альдегидов и кислот, дубильных веществ, уровень pH экстрактов. Установлено, что при термической и биохимической активации дубовой клёпки накапливается больше ароматических альдегидов и фенольных кислот, чем при химических способах обработки. Кислотная обработка в наибольшей степени

Summary. Oak is a unique breed for the manufacture of wooden barrels for wines and cognacs, due to not only high physical, mechanical and strength properties, but also due to rich chemical composition. The creation of cognac is impossible without oak wood, because typical properties of the drink are formed only in the process of long-term aging of distillates.

The article deals with the preparation of oak rivets for aging cognac distillates, as well as the regulation of biochemical processes occurring in oak wood when it is activated in various ways.

The following physical and chemical criteria of the degree of influence of the method of wood processing (alkaline, acid, thermal and biochemical) on the quality of the obtained water-alcohol extracts are analyzed: the concentration of volatile components, the content of phenolic aldehydes and acids, tannins, the pH level of the extracts.

It was found that during thermal and biochemical activation of oak riveting accumulates more aromatic aldehydes and phenolic acids than in chemical methods of treatment. Acid treatment to the greatest extent increases the content of tannins and total extract in water-alcohol extract. It was revealed that the biochemical activation of

повышает содержание дубильных веществ и общего экстракта в водно-спиртовом экстракте. Выявлено, что при биохимической активации дубовой древесины создаются условия, позволяющие оптимизировать состав получаемых водно-спиртовых экстрактов за счет сбалансированного содержания фенольных соединений и компонентов «энантиомерного эфира».

oak wood creates conditions that allow to optimize the composition of the resulting water-alcohol extracts due to the balanced content of phenolic compounds and components of «enantiom ether».

Ключевые слова: древесина дуба, способы обработки, состав экстрактов

Keywords: oak wood, processing methods, composition of extracts

DOI: 10.32904/2412-9836-2019-10-132-140

Введение. Древесина дуба является уникальной породой для изготовления бочковой тары для вин и коньяков, это определяется не только высокими физико-механическими и прочностными свойствами, но и богатым химическим составом. Без древесины дуба создание коньяка невозможно, так как только в процессе многолетней выдержки дистиллятов формируются типичные свойства напитка.

Подготовка дубовой клепки для выдержки коньячных дистиллятов является длительным процессом, в результате которого происходит созревание древесины. Работы отечественных ученых последних лет показывают, что в результате предварительной обработки дубовой клепки в древесине дуба происходит образование ряда соединений и обогащение состава ее компонентов, экстрагируемых из древесины дуба при выдержке коньяков [1-5]. При этом направленное регулирование биохимических процессов, проходящих в древесине является особо перспективным направлением исследований.

Объекты и методы исследований. Объектом исследований являлась дубовая клепка из древесины лемузенского дуба, а также водно-спиртовые экстракты, выдержанные на обработанной разными способами дубовой клепке.

Термическую обработку древесины проводили путем нагревания дубовых кусочков при температуре 140°C в течение 45 часов [6]. Химическую обработку проводили 0,3% растворами соляной кислоты (HCl) и гидроксида натрия (NaOH) [7]. Биохимический способ заключался в обработке древесины суспензией ферментного препарата, обладающего целлюлолитической активностью. При выборе дозировок

руководствовались рекомендациями по обработке мезги в винодельческом производстве [8].

Обработанную кислотным, щелочным, термическим и биохимическим способами клепку экстрагировали водно-спиртовым раствором с объемной долей этилового спирта 60% об. из расчета удельной поверхности 150 см²/л и выдерживали в герметично закрытой таре объемом 3 дм³ в течение 1 месяца [9].

В качестве физико-химических критериев степени влияния способа обработки древесины на качество получаемых экстрактов были выделены следующие показатели: концентрация легколетучих компонентов в экстрактах, содержание фенольных альдегидов и кислот, дубильных веществ, уровень pH экстрактов.

Определение легколетучих компонентов проводили газохроматографическим методом (газовый хроматограф «Кристалл 2000», Россия) [10]. Содержание дубильных веществ определяли титриметрическим методом, массовую концентрацию общего экстракта методом выпаривания и сушки до постоянного веса. Идентификацию ароматических альдегидов и фенольных кислот проводили методом капиллярного электрофореза (прибор Капель-105, Россия) [11]. Уровень pH определяли потенциометрическим методом с использованием pH-метра «pH-150 МИ», оснащенного комбинированным pH-электродом ЭСК-10603/7.

Обсуждение результатов. При исследовании группы легколетучих компонентов были выявлены следующие особенности: содержание ацетальдегида в исследуемых образцах варьировало в достаточно широком диапазоне от 49,0 до 101,5 мг/дм³. Сводные данные по содержанию легколетучих компонентов в экстрактах древесины дуба представлены в табл. 1.

Каприновый альдегид, обладающий плодовым ароматом, идентифицирован практически во всех исследуемых образцах в концентрациях выше пороговой, однако самое высокое содержание данного альдегида, способного облагораживать аромат и вкус продукции, установлено в экстрактах древесины, прошедшей биохимическую обработку.

Из альдегидов фуранового ряда в исследуемых образцах были идентифицированы фурфурол и 5-метилфурфурол, обладающие схожим ароматом «ржаной корочки». В образцах с щелочной и кислотной обработкой древесины, содержание данных компонентов было ниже пороговой концентрации. В более высоких концентрациях фурфурол

был обнаружен в экстрактах с термической и биохимической обработкой древесины – до 15,5 мг/дм³.

Таблица 1. Легколетучие компоненты водно-спиртовых экстрактов при различной предварительной обработке дубовой клепки из лемузенского дуба, мг/дм³

Наименование компонента	Предварительная обработка дубовой клепки			
	щелочная	кислотная	термическая	биохимическая
Ацетальдегид	62,0	49,0	72,5	101,5
Коричный альдегид	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	3,5
Каприновый альдегид	6,7	0,0	4,3	57,6
Ацетоин	менее 0,1	1,1	2,4	7,9
5-метилфурфурол	менее 0,1	менее 0,1	2,4	1,1
Фурфурол	2,9	1,5	15,5	11,0
2,3-бутиленгликоль	1,1	1,3	1,3	1,6
Метилацетат	2,4	8,9	42,1	19,2
Этилацетат	227,6	110,7	186,1	186,6
Этилформиат	1,4	0,5	0,9	4,1
Этилбутират	менее 0,1	менее 0,1	3,1	4,3
Этилвалериат	0,2	0,5	0,7	0,2
Изоамилацетат	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1
Метилкаприлат	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1
Этилкаприлат	0,6	менее 0,1	0,9	1,6
Этилацеталь	28,2	5,9	10,6	10,8
Метанол	139,3	101,5	101,1	130,8
2-пропанол	2,6	1,0	3,2	2,6
2-бутанол	13,7	7,7	11,1	менее 0,1
1-пропанол	90,1	51,4	64,8	111,2
Изобутанол	84,5	49,1	69,2	179,3
1-бутанол	16,7	5,5	7,8	4,7
Изоамиловый	373,7	218,7	312,2	1189,5
1-амилол	0,7	менее 0,1	0,8	1,2
1-гексанол	18,5	10,2	16,9	18,0
Фенилэтанол	4,1	0,2	4,9	9,2
Уксусная кислота	52,2	32,4	63,7	60,5
Пропионовая кислота	3,6	менее 0,1	0,3	менее 0,1
Изомасляная кислота	0,3	менее 0,1	2,8	менее 0,1
Масляная кислота	1,8	0,7	2,6	5,0
Изовалериановая кислота	0,3	менее 0,1	1,0	1,8
Капроновая кислота	0,7	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1

Коричный альдегид, обладающий приятным ванильным арома-

том, был идентифицирован только в экстрактах биохимически обработанной древесины, в концентрации 3,5 мг/дм³.

Анализ состава средних эфиров в исследуемых образцах показал, что основными представителями данной группы являются этилацетат, его содержание составляет от 110,7 до 227,6 мг/дм³, и метилацетат, его концентрация варьировала в интервале от 2,4 до 42,1 мг/дм³. В небольших концентрациях этилацетат обладает фруктовым ароматом, а в высоких концентрациях может негативно сказаться на аромате напитка. Наиболее высокий уровень концентрации этилацетата установлен в экстрактах с щелочной обработкой древесины.

Этилбутират и этилвалериат в наиболее высоких концентрациях были идентифицированы в вариантах термической обработки лемузенской древесины дуба.

Этилформиат в концентрациях намного ниже пороговой был обнаружен во всех образцах, при этом самое высокое содержание данного эфира было отмечено при биохимической обработке древесины.

Наиболее ценными с точки зрения влияния на органолептические показатели коньячной продукции являются компоненты «энантового эфира» - эфиры кислот с числом углеродных атомов 8,10,12. Наиболее интенсивным ароматом из этих эфиров обладает этилкаприлат. При сравнении различных обработок древесины в самых высоких концентрациях этилкаприлат был обнаружен в экстрактах с биохимической обработкой древесины – 1,6 мг/дм³.

Количественный состав высших спиртов, которые могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на аромат и вкус продукции, также различен. Изоамиловый и изобутиловый спирты составляют наибольшую долю группы компонентов высших спиртов. Самый высокий уровень концентраций изоамилового и изобутилового спиртов, обладающих сивушным оттенком, был отмечен в экстрактах с биохимической обработкой древесины.

Среди компонентов группы высших спиртов в исследуемых образцах также были идентифицированы: 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол.

1-Амилол и 1-гексанол, обладающие приятным фруктовым ароматом, были также обнаружены, однако концентрации данных спиртов были ниже пороговой.

Алифатические кислоты могут оказывать существенное влия-

ние на органолептические свойства продукции. Уксусная кислота, обладающая резким запахом при любом разбавлении, в наибольших концентрациях была идентифицирована в экстрактах с термической обработкой древесины.

Масляная и изовалериановая кислоты, обладающие характерным маслянисто-цветочным тоном, в самых высоких концентрациях – до 5,0 мг/дм³ и 1,8 мг/дм³ соответственно – были обнаружены в экстрактах биохимически обработанной древесины. Однако уровень концентраций данных кислот был ниже пороговой.

В процессе анализа ароматические альдегиды и фенольные кислоты были идентифицированы во всех исследуемых образцах. При сравнении способов предварительной обработки дубовой древесины были выявлены следующие особенности (рис.1).

Рисунок 1. Уровень массовой концентрации ароматических альдегидов и кислот в исследуемых экстрактах (NaOH – щелочная обработка, HCl – кислотная обработка, t° – термообработка, био – биохимическая обработка)

Кислотная обработка дубовой клепки способствовала невысокому накоплению фенольных компонентов. В экстракте дубовой клепки из лемузенского дуба, среди всех фенольных компонентов превалировала галловая кислота в концентрации 7,1 мг/дм³. Концентрация ароматических альдегидов была более высокой, чем при щелочной обработке. Сиреневый альдегид идентифицирован в количестве

2,8 мг/дм³, ванилин – 2,0 мг/дм³, синаповый – 1,9 мг/дм³, конифериловый – 0,6 мг/дм³. Отношение концентраций сиреневого альдегида и ванилина составило 1,4. Концентрация сиреновой кислоты (2,1 мг/дм³) превысила концентрацию ванилиновой кислоты (1,0 мг/дм³) практически в 2 раза.

Термическая обработка дубовой клепки привела к более высокому накоплению ароматических компонентов в экстрактах по сравнению с химическими способами обработки древесины (щелочным и кислотным).

В результате биохимической обработки древесины кавказского и лемузенского дуба в экстрактах был установлен самый высокий уровень концентраций ароматических альдегидов и фенольных кислот. Биохимическая обработка древесины привела к более высокому накоплению ароматических альдегидов в сравнении с содержанием фенолкарбоновых кислот в образцах. Среди альдегидов в наибольших концентрациях были идентифицированы синаповый и сиреневый альдегиды в количестве 11,7 мг/дм³ и 10,6 мг/дм³ соответственно. Ванилин был идентифицирован в количестве 7,7 мг/дм³, содержание кониферилового альдегида составило 5,9 мг/дм³. Отношение концентраций сиреневого альдегида и ванилина составило 1,38. Ароматические кислоты были представлены в данном образце в основном галловой кислотой – 7,3 мг/дм³, содержание сиреновой кислоты составило 5,5 мг/дм³, феруловой – 4,9 мг/дм³, ванилиновой – 3,4 мг/дм³.

При сравнении четырех способов обработки древесины наиболее высокая концентрация общего экстракта была отмечена при обработке лемузенского дуба кислотным способом – 5,6 г/дм³, менее интенсивно экстрактивные вещества накапливались при обработке щелочным и термическим способами – 2,9 и 3,0 г/дм³ соответственно. При обработке дубовой клепки биохимическим методом содержание экстрактивных веществ отмечено на уровне 2,1 г/дм³.

При исследовании накопления дубильных веществ в зависимости от способа предварительной обработки дубовой клепки были выявлены особенности, наглядно представленные на рис. 2.

При обработке древесины лемузенского дуба кислотным способом наблюдалось значительное увеличение концентрации дубильных веществ (5,5 г/дм³) и общего экстракта (5,58 г/дм³).

Рисунок 2. Уровень массовой концентрации дубильных веществ, общего экстракта и значение pH в исследуемых экстрактах (NaOH – щелочная обработка, HCl – кислотная обработка, t° – термообработка, био – биохимическая обработка)

Менее высокие концентрации дубильных веществ наблюдались в экстрактах древесины, обработанной термическим и щелочным способом – 2,7 и 2,8 г/дм³ соответственно. Биохимическая обработка древесины способствовала наименьшей экстракции дубильных веществ – 1,9 г/дм³.

Следует отметить, что при обработке древесины химическими методами общий экстракт на 90-99% был представлен дубильными веществами. При термической обработке массовая доля дубильных веществ в общем экстракте была не более 94%. В результате биохимической обработки лемузенского дуба дубильные вещества составляли 64% общего экстракта. При этом в контрольных образцах доля дубильных веществ в составе экстракта составляет от 30 до 34%.

При установлении особенностей изменения уровня pH экстрактов в зависимости от способа обработки дубовой клепки перед закладкой на выдержку было отмечено, что щелочная обработка закономерно приводит к увеличению уровня pH экстрактов (4,59). При кислотной и термической обработке клепки значение pH экстрактов было практически одинаковым 3,52 – 3,53. Самый низкий уровень pH среди экстрактов был отмечен в образцах с биохимической обработкой древесины – 3,14.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено влияние различных типов предварительной обработки древесины лемузенского дуба на физико-химические показатели водно-спиртовых экстрактов. При термической и биохимической активации дубовой клепки накапливается больше ароматических альдегидов и фенольных кислот, чем при химических способах обработки. Кислотная обработка в наибольшей степени повышает содержание дубильных веществ и общего экстракта в водно-спиртовом экстракте. Выявлено, что при биохимической активации дубовой древесины создаются условия, позволяющие оптимизировать состав получаемых водно-спиртовых экстрактов за счет сбалансированного содержания фенольных соединений и компонентов «энантового эфира».

Литература

1. Коровин В.В., Оганесянц Л.А. Дуб в лесоводстве и виноделии. М: ДеЛи принт, 2007. 480 с.
2. Хорькова Ю. Сырье и готовая алкогольная продукция. Основные тренды // Индустрия напитков. 2011. № 3. С. 32-35.
3. Резниченко К.В., Оселедцева И.В., Гугучкина Т.И. Особенности динамики компонентов древесины дуба // Настоящи изследвания и развитие -2012. Экология. Химия и химически технологии. Селско хозяйство. Ветеринарна наука. Том 18: Материали за VIII международна научна практична конференция, 17-25 января 2012, София, Р. България. С.82-84.
4. Panakhov T.M. Prospects of using oak wood integrated processing products in wine-making, dealing wish shortcomings on the base of implementing oak wood derivative products-Indian Journal of Science and Technology. 2016. Т. 9. № 22. С. 95553.
5. Оселедцева И.В. Теоретические и практические аспекты контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков. Краснодар, 2016. 295 с.
6. Кухно А.И. Оптимальные режимы обработки дубовой древесины в производстве крепких спиртных напитков // Известия вузов. Пищевая технология. 1995. № 5-6. С. 48-49.
7. Оганесянц Л.А., Джанаева О.В. Определение оптимальных параметров обработки древесины дуба для использования в производстве крепких спиртных напитков // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. 2004. № 4. С. 40-41.
8. Технологические правила виноделия. В 2 томах / под ред. Г.Г. Валуйко и В.А. Загоруйко. Симферополь: Таврида, 2006. Т1: Общие положения. Тихие вина. С. 217.
9. Скурихин И.М. Химия коньяка и бренди. М: ДеЛи принт, 2005. 296 с.
10. СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом».
11. СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза».