

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОНЬЯКА И БРЕНДИ

П.А. АКСЕНОВ, *зав. лабораторией каф. селекции, генетики и дендрологии МГУЛ*,  
В.В. КОРОВИН, *проф. каф. селекции, генетики и дендрологии МГУЛ, д-р биол. наук*

*acsenov@mgul.ac.ru*

Древесина дуба является важнейшим элементом в технологической цепи производства коньяка и бренди. Органолептические особенности выдержанных крепких алкогольных напитков в основном определяются химическими компонентами древесины. «Букет» коньячных спиртов образуется в результате длительного (часто более 20 лет) контакта коньячного виноматериала (продукта фракционной перегонки сухого виноградного вина) с древесиной дуба в присутствии кислорода при заданных внешних условиях. В процессе длительной выдержки протекает газообмен между окружающей атмосферой и содержимым тары через бочарную клепку, что приводит к уменьшению объема жидкости, понижению концентрации этанола и окислению ряда органических веществ. Скорость этих процессов зависит в большей мере от макро- и микроструктуры древесины бочарной клепки, а также от особенностей технологии изготовления бочки. Продолжительно протекающие многочисленные взаимодействия между первичным виноматериалом, содержащим небольшое количество летучих органических соединений (низшие спирты (кроме этилового), эфиры, ацетали и пр.), и химическими компонентами древесины в присутствии растворенного кислорода медленно формируют органолептическую основу будущего коньяка. При этом проходит экстракция ряда компонентов древесины, деструкция и гидролиз (гидроэтаноллиз) лигнина и полисахаридов клеточных стенок с образованием низкомолекулярных ароматических соединений и растворимых углеводов. Помимо гидролиза и этанолиза протекают реакции декарбоксилирования, дегидратации, изомеризации, окислительно-восстановительные реакции между веществами, выделившимися из древесины, летучими соединениями первичного виноматериала, кислородом и древесиной в спиртоводной среде. Продуктами

комплекса физико-химических взаимодействий веществ в процессе выдержки коньячного спирта являются десятки, а в случае длительной выдержки – сотни органических соединений, присутствующих в органолептически значимых концентрациях, то есть определяющих аромат и вкусовые качества коньячных спиртов.

Важно отметить, что каждое из присутствующих в коньячном спирту соединений привносит в органолептику напитка индивидуальный вклад, зависящий, прежде всего, от концентрации и степени связанности этого соединения.

Из вышеизложенного ясно, что изучение химического состава древесины дуба и ее спиртоводных экстрактов имеет большой научный и практический интерес, особенно при дифференцированном использовании древесины дуба в виноделии. Владея данными о химическом составе предполагаемой к использованию в коньячном производстве партии древесины, можно с определенной точностью прогнозировать характерные органолептические черты будущего напитка.

В изучение химизма дубовой древесины наибольший вклад внесен виноделами. Это направление исследований довольно молодое, однако уже достигнуты заметные успехи [12, 15, 18–20].

Химический состав древесины дуба варьирует в зависимости от вида, географического происхождения, условий роста, возраста древесины, продолжительности созревания заготовок клепки, технологии изготовления бочки и множества других, часто неучитываемых, факторов.

По данным Н.И. Никитина (1962), средний по территории бывшего СССР состав древесины дуба следующий (%): целлюлоза – 35,74, пентозаны – 20,07, метилпентозаны – 0,47, галактан – 0,12, уроновые кислоты – 5,29, дубильные вещества – 7,3, вещества,

растворимые в воде (без дубильных веществ) – 3,61, лигнин – 21,51, вещества, растворимые в эфире – 0,22.

Изменение химического состава древесины дуба в зависимости от условий произрастания (типа лесорастительных условий) рассмотрены в работах Н.И. Никитина с соавторами [11].

Эти показатели относительны, так как химический состав подвержен значительным колебаниям в зависимости от многих факторов. Содержание основных компонентов в абсолютно сухой древесине варьирует (%): целлюлоза – 23–50; гемицеллюлоза – 17–30; лигнин – 17–30; дубильные вещества – 2–10; смолистые вещества – 0,3–0,6. Малое содержание смолистых веществ является, наряду с другими составляющими, важной характеристикой дубовой древесины [12].

Характерная ядровая древесина американского белого дуба, идущего на изготовление бочкотары, состоит из 50 % целлюлозы, 22 % гемицеллюлозы, 32 % лигнина, 2,8 % ацетильных групп и 5–10 % веществ, экстрагируемых горячей водой [23].

Состав древесины дуба, произрастающего во Франции (в среднем): целлюлоза – 40–45 %, гемицеллюлоза – 20–25 %, лигнины – 25–30 %, танин – 8–15 % [30].

**Целлюлоза.** Одним из основных компонентов стенки клеток древесины является целлюлоза. В клеточной оболочке она образует каркас, погруженный в матрикс из нецеллюлозных углеводов, лигнина и пектиновых веществ (Эзау, 1980).

Регулярность строения цепи макромолекулы и значительное внутри- и межмолекулярное взаимодействие делают целлюлозу химически инертным соединением, трудно выделяемым из древесины и не претерпевающим каких-либо значительных изменений в процессе выдержки крепких спиртных напитков.

При выдержке коньячных спиртов в дубовой таре целлюлоза не деградирует до низкомолекулярных соединений, способных переходить в экстракт.

**Гемицеллюлозы (полиозы).** В древесине и других растительных тканях, кроме целлюлозы, присутствуют другие полисахариды, называемые полиозами или гемицеллюлозами.

Полиозы отличаются от целлюлозы составом звеньев моносахаридов, меньшей длиной цепей и разветвленным строением цепных молекул. Звенья моносахаридов (ангидросахара), входящие в состав полиоз, подразделяют на пентозы, гексозы, гексуриновые кислоты и дезоксигексозы. Продукты окисления глюкозы – глюконовая и глюкаровая кислоты – также входят в состав некоторых полиоз. Главная цепь полиозы может состоять из одинаковых звеньев (гомополимер), например у ксиланов, или из двух или более моносахаридов (гетерополимер), например у глюкоманнанов. Некоторые из звеньев образуют боковые ответвления главной цепи, например звенья 4-О-метилглюкуроновой кислоты, галактозы.

Полиозы, как и моносахариды, содержат асимметрические атомы углерода, и поэтому в растворе обладают оптическим вращением.

В классической классификации полиозы разделяются на пентозаны, гексозаны и полиурониды. Однако это грубая классификация, которая не учитывает, что большинство полисахаридов смешанные, т.е. построенные из звеньев моносахаридов, принадлежащих к разным группам. Другая классификация основана на поведении полиоз при их отделении от целлюлозы. Полиозы, которые можно извлечь из холоцеллюлозы, называют нецеллюлозными гликозанами, а остающиеся в холоцеллюлозе – целлюлозными гликозанами. Целлюлозные гликозаны подразделяют на целлюлозу и неглюкозные целлюлозные гликозаны. Наиболее распространена классификация по главному составляющему моносахариду полиоз. В этой системе полиозы подразделяются на ксиланы, арабинаны, маннаны, глюканы, галактаны и т.д. [22].

В полиозах лиственных, в отличие от полиозов хвойных пород, большую долю составляют звенья ксилозы, а также ацетильные группы и меньшую – звенья маннозы и галактозы.

**Ксиланы** – полиозы, обычно имеющие гомополимерную главную цепь, состоящую из звеньев ксилозы, соединенных гликозидными связями  $\beta$ -(1→4). В древеси-

не лиственных пород к цепям ксилана через нерегулярные промежутки присоединены гликозидными связями  $\alpha$ -(1→2) боковые ответвления звеньев 4-О-метилглюкуроновой кислоты. Большинство ОН-групп у  $C_2$  и  $C_3$  в звеньях ксилозы ацетилировано. Массовая доля глюкуроноксилана в древесине лиственных пород доходит до 20–30 %.

*Маннаны* древесины характеризуются гетерополимерной главной цепью, состоящей из звеньев маннозы и глюкозы, т.е. маннаны древесины следует рассматривать как глюкоманнаны. Глюкоманнаны древесины дуба состоят только из звеньев маннозы и глюкозы, образующих слегка разветвленные цепи. Звенья маннозы и глюкозы связаны гликозидными связями  $\beta$ -(1→4). Соотношение звеньев маннозы и глюкозы составляет примерно от 1,5:1 до 2:1 для большинства лиственных пород. Степень полимеризации глюкоманнанов древесины лиственных пород около 60–70. Массовая доля маннанов в древесине лиственных пород составляет от 1 % (в древесине березы) до 3–4 % в древесине других пород.

*Глюканы.* Кроме целлюлозы в древесине существуют и другие полисахариды, состоящие из звеньев глюкозы. Среди них наиболее важным резервным полисахаридом, присутствующим также в плодах, семенах и прочих запасующих тканях является крахмал. В древесине крахмал содержится в основном в паренхимных клетках радиальных лучей. В древесине дуба в осенне-зимний период возрастает содержание «запасного» крахмала, активно используемого в начале вегетационного сезона.

Крахмал состоит из нескольких компонентов, различающихся по молекулярной массе и молекулярному строению. В нем присутствуют линейные амилозы А, В, V и разветвленный амилопектин. В амилозах звенья глюкозы соединены гликозидными связями  $\alpha$ -(1→4); в амилопектине дополнительно существуют связи  $\alpha$ -(1→6) [1].

Связи  $\alpha$ -гликозидные легко расщепляются, что имеет важное значение для процессов гидролиза. Крахмал существует только в виде гранул, а не фибрилл. Массовая доля крахмала в древесине лиственных пород составляет 2–5 %. При длительной выдержке

в спиртоводной среде крахмал подвергается гидролизу до глюкозы.

Другой глюкан в древесине – каллоза. Каллоза известна прежде всего как вещество, присутствующее в ситовидных трубках флоэмы, но она является также и компонентом паренхимных клеток ксилемы. Здесь она образует защитные слои на мембранах полокаймленных пор, которые, по-видимому, изолируют поры для отделения плазматического содержимого клеток от водопроводящих сосудистых клеток. Каллоза состоит из звеньев глюкозы, соединенных гликозидными связями  $\beta$ -(1→3). Молекулы каллозы способны объединяться в фибриллярные структуры.

*Галактанами* называют полисахариды, макромолекулы которых построены главным образом из звеньев галактозы. Галактаны сравнительно широко распространены в природе, но в древесине они содержатся в небольших количествах (массовая доля 0,5–3 %) как в хвойных, так и в лиственных породах. Галактаны в общем имеют высокую степень разветвления. Для галактанов древесины лиственных пород характерно присутствие звеньев рамнозы. Галактаны древесины дуба в настоящее время остаются малоизученными. Повышенное содержание галактанов находят в сжатой и тяговой древесине. В поздней древесине дуба на поперечных срезах хорошо различимы отдельные волокна или группы волокон либриформа, имеющие желатинозный слой, частично отделившийся от внутренней части клеточной стенки. Желатинозный слой (G-слои) либриформа дуба представляет собой модифицированный слабо или совсем не лигнифицированный  $S_2$ -слой клеточной стенки, состоящий преимущественно из арабиногалактана, пектинов и целлюлозы. Желатинозные слои древесины дуба хорошо прокрашиваются генцианвиолетом и рутением красным, не обладают оптической активностью при поляризационном микроскопировании и отвечают на ультразвуковое воздействие радиальным растрескиванием.

*Арабинаны* – это полисахариды, макромолекулы которых построены главным образом из звеньев арабинозы. Звенья арабинозы соединены связями  $\alpha$ -(1→5). К главной цепи присоединены боковые звенья араби-

нозы связями  $\alpha$ -(1→3). Арабинаны широко распространены в природе и в больших количествах присутствуют в частях растения, богатых пектиновыми веществами. Вероятнее всего, арабинан в пектиновых веществах химически связан с другими компонентами, но сравнительно легко от них отщепляется.

*Пектиновые вещества (пектины)* – комплекс углеводов веществ кислого характера, содержащий в качестве главного компонента пектиновую кислоту (галактуронан), а также арабинан и галактан. Пектиновые вещества широко распространены в природе, содержатся в лигнифицированных тканях древесных растений. В древесине (тканях зрелой ксилемы) содержание пектиновых веществ невелико. Их массовая доля обычно составляет 0,5–1,5 %.

Пектиновые вещества в древесине входят в состав сложной срединной пластинки и в зрелых тканях вместе с лигнином обеспечивают соединение смежных клеток. Пектины находятся также в торусах мембран окаймленных пор. Во время развития клетки и растения в целом пектиновые вещества непрерывно изменяются. В молодых растениях и тканях они обеспечивают необходимую прочность и эластичность. Гидрофильные свойства пектинов в период роста растений, по-видимому, играют важную роль в водном обмене. Связанная пектиновыми веществами вода не замерзает и трудно испаряется, поэтому пектины придают молодым растениям и тканям устойчивость к заморзанию и засухе [22].

Основным компонентом всех пектиновых веществ служит пектиновая кислота. Она является гетерогалактуронаном – рамногалактуронаном. Макромолекула рамногалактуронана построена из звеньев  $\alpha$ -D-галактуронової кислоты в пиранозной форме, соединенных гликозидными связями  $\alpha$ -(1→4), и включают звенья  $\alpha$ -L-рамнопиранозы. Звенья рамнозы соединены с соседними звеньями галактуронової кислоты связями  $\alpha$ -(1→2) и  $\alpha$ -(1→4). Между этими фрагментами находятся линейные участки гомогалактуронана из 6–12 звеньев галактуронової кислоты. В среднем 75 % карбоксильных групп метилированы.

Вопрос о связи между пектиновой кислотой и входящими в комплекс пектиновых

веществ арабинанами и галактанами окончательно еще не выяснен. По всей вероятности, между цепями рамногалактуронанов, арабинанов и галактанов существуют химические связи. Допускают присоединение цепей арабинана или галактана (а, возможно, и арабиногалактана) к звеньям рамнопиранозы в главной цепи с образованием сильно разветвленной структуры. Часть водородных атомов свободных карбоксильных групп цепей галактуронанов может быть замещена на кальций или магний. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  образуют поперечные мостики между цепями пектиновой кислоты, лишая пектины тем самым растворимости в воде [1].

В спиртоводных средах (коньячных спиртах, коньяках, в спиртах для производства бренди и виски) полиозы постепенно гидролизуются до соответствующих моносахаридов: глюкозы, галактозы, маннозы, левулезы, рамнозы, ксилозы, фруктозы, арабинозы и т.д. Процесс гидролиза значительно ускоряется при повышении температуры и понижении pH среды. По данным В.И. Личева (1977), количество сахаров в процессе 16-летней выдержки коньячного спирта в дубовых бочках увеличивалось с 0,23 г/л до 2,18 г/л. При этом спирты приобретали мягкость, полноту, гармоничность. В старых армянских спиртах сахара составляли 51–58 % от общего экстракта [17].

В течение длительной выдержки коньячных спиртов в дубовых бочках моносахариды претерпевают различные химические изменения (Личев, 1977; Оселедцева, 1999; [5]). Протекают процессы дегидратации с образованием фурфурола (2-фуральдегида), метилфурфурола (5-метил-2-фуральдегида), гидроксиметилфурфурола (5-гидроксиметил-2-фуральдегида), метилциклопентенолона (2-окси-3-метил-2-циклопентен-1-она) (Малтабар, Фертман, 1971; [13]), сахароаминные реакции и т.д.

При предварительной термической обработке древесины дуба (обжиге бочки) распад гемицеллюлоз и дегидратация моноз значительно активизируется. Образующиеся при этом фурановые альдегиды обогащают букет и вкус коньяков тонами каленого орешка, поджаренной корочки ржаного хлеба и т.д.

**Лигнин.** В растительном мире среди природных полимеров лигнин занимает второе место по количеству после целлюлозы.



Возникновение лигнина в клеточных стенках растений дало им возможность выйти наружу. Лигнин значительно увеличивает механические свойства растительных тканей, благодаря чему могут существовать деревья высотой более 100 м. Количество лигнина в различных растениях довольно сильно варьирует: древесные растения содержат от 20 до 40 % лигнина. Распределение лигнина в различных частях ствола дерева неравномерно. Большая доля лигнина характерна для самой нижней, самой высокой и внутренней частей ствола [22].

Внедрение лигнина в полисахаридный каркас клеточной стенки рассматривается как конечная фаза процесса дифференциации клеток вторичной ксилемы. Лигнин придает клеточным стенкам прочность, плотность и оказывает влияние на их набухание. Лигнин отлагается сначала в углах клетки, когда увеличение поверхности клетки уже закончилось (перед началом утолщения вторичной стенки ( $S_1$ )). Затем протекает лигнификация межклеточного вещества и первичной стенки (P), начинаясь в тангентальных стенках и распространяясь по направлению к центру. Лигнификация сложной срединной пластинки (P + M + P) продолжается при дифференциации слоев  $S_1$  и  $S_2$ , вплоть до образования третичной стенки T. Сначала лигнификация слоев вторичной стенки идет медленно, а затем ускоряется и заканчивается после утолщения третичной стенки.

В настоящее время лигнификация рассматривается как процесс, контролируемый индивидуальной клеткой, т.е. как внутриклеточный процесс.

Известно, что лигнин дуба – сложный гетерополимер, состоящий из фенилпропановых структурных единиц: гваяцилпропановых, сирингилпропановых и в небольших количествах пара-оксифенилпропановых. В составе макромолекулы содержатся различные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, метоксильные группы) и присутствуют связи разного типа с другими единицами, в результате чего лигнин имеет высокую степень структурной неоднородности.

Предшественниками всех лигнинов – первичными структурными звеньями – являются транс-гидроксикоричные спирты:

транс-пара-кумаровый, транс-конифериловый и транс-синаповый, биосинтез которых можно представить в виде следующей схемы: глюкоза → шикимовая кислота → префеновая кислота → фенилаланин и тирозин → кумаровая, феруловая и синаповая кислоты → гидроксикоричные спирты.

Общепринято представление о том, что лигнин в клеточной стенке не просто отлагается между полисахаридами, а связан и ассоциирован, по крайней мере, с частью полисахаридов. Тесную ассоциацию между полисахаридной и лигнинной частями клеточной стенки называют лигнин-полисахаридным комплексом (ЛПК), или лигнин-углеводным комплексом (ЛУК).

Из многочисленных экспериментальных фактов стало очевидным, что наряду с другими возможными типами ассоциации (водородными связями, силами Ван-дер-Ваальса, хемосорбцией) существуют химические связи между лигнином и полисахаридами.

М.С. Бардинская и К.Б. Пятикрестовская (1956) различают в древесине три фракции лигнина:

- простейшие ароматические соединения, легко извлекаемые органическими растворителями, такие как конифероловый, синаповый спирты, а также продукты их окисления – ванилин и сиреневый альдегид и т.д.; в свободном виде они присутствуют в древесине в незначительных количествах и представлены в основном гликозидами, такими как кониферин и сирингин;

- небольшая часть низкомолекулярного лигнина, не связанная с гемицеллюлозами и извлекаемая щелочью и водой;

- наиболее устойчивая фракция лигнина, имеющая трехмерную сетчатую структуру и прочно связанная с углеводными компонентами древесины дуба.

В процессе этанолиза лигнина в присутствии 2–3 % соляной кислоты при температуре 90–100 °C происходят следующие реакции: конденсация спирта с лигнином с образованием спиртового лигнина, спиртовое расщепление с частичной деградацией до мономеров с последующей конденсацией некоторых из них со спиртом, а также внутренняя конденсация лигнина [3].

Алкоголизом называют мягкий сольволиз лигнина под действием спиртов (в частности метанолиз или этанолиз) в присутствии соляной кислоты. Основной реакцией деструкции лигнина при этанолизе является расщепление связи  $\beta$ -0-4, но в дополнение к кетонам I-IV образуются этоксилированные соединения V, VI. Все кетоны вместе (I-VI) называют кетонами Гибберта. При этанолизе древесины лиственных пород, кроме гваяцильных, образуются сирингильные соединения [22].

Результаты исследований И.А. Егорова и Р.Х. Егофаровой [6], В.И. Личева (1977), А.Д. Лашхи [8], J.-L. Puech [28–30], И.М. Скурихина и Б.Н. Ефимова (1972, 1972а) показали, что при многолетней выдержке коньячных спиртов в дубовой таре протекают похожие процессы.

Так, по данным В.И. Личева (1977), в течение первого года выдержки в коньячном спирте преобладает процесс образования этаноллигнина, представляющего собой конденсированные нелетучие ароматические соединения, на третьем году темп образования этаноллигнина снижается, при этом увеличивается количество ароматических альдегидов. При дальнейшей выдержке процесс образования ароматических альдегидов ускоряется, в результате чего в коньячном спирте накапливаются ванилин; пара-оксибензальдегид; сиреневый, кумаровый, кониферилловый, синаповый альдегиды (последние три объединены в группу коричных альдегидов), а также другие продукты деградации лигнина. Образовавшиеся соединения, обладая специфическим ароматом, ответственны за создание ароматических свойств напитков. В свою очередь, продукты конденсации лигнина, предположительно, влияют на их вкусовые достоинства [8].

По предположению Ж.Л. Пуэша [28, 29], образование этаноллигнина и последующее окисление его до ароматических альдегидов и кислот может происходить как в водно-спиртовой среде, так и в самой древесине, с последующей экстракцией образующихся ароматических соединений в коньячный спирт. По имеющимся литературным данным, процесс деградации лигнина усиливается с увеличением спиртуозности и уменьшением значения pH коньячного спирта [20].

По мнению другой группы ученых – К. Нишимуры с соавторами [26], Д.М. Коннера с соавторами (Conner J.M. et al, 1992) – только очень незначительная часть лигнина (около 4 % от общего количества) способна экстрагироваться спиртом во время выдержки. Это объясняется тем, что  $\beta$ -эфирные связи, являющиеся основным видом связи в лигнине, стойки к воздействию спирта, не разрушаются при длительном кипячении и для их деструкции требуется либо присутствие сильной кислоты, либо термолиз при температуре 170–220 °С.

Авторы склонны предполагать, что разрушение этих связей в лигнине происходит при обжиге дубовой тары. В дальнейшем образовавшиеся ароматические соединения экстрагируются в спирт и обуславливают характерные букет и вкус крепких спиртных напитков.

Другие исследователи ([29]; Puech et al., 1984) определяли продукты распада лигнина в 5–30-летнем арманьяке. Концентрация ванилина, сиреневого, кониферилового и синапового альдегидов варьировала в следующих пределах: 0,25–1,3 мг/дм<sup>3</sup>, 0,5–2,0 мг/дм<sup>3</sup>, 0,05–1,1 мг/дм<sup>3</sup> и 0,07–0,21 мг/дм<sup>3</sup>. Причем, в процессе выдержки в результате окислительных процессов доля коричных альдегидов в общем количестве ароматических альдегидов уменьшалась.

Что касается ароматических кислот, то первые годы выдержки коньячных спиртов эти кислоты накапливаются преимущественно за счет экстрагирования из древесины дуба (пара-оксибензойная, ванилиновая, сиреневая, пара-кумаровая, феруловая, синаповая кислота). В дальнейшем, при замедлении экстракционных процессов, возрастают масштабы реакций гидролиза и окисления, что, с одной стороны, понижает концентрацию таких кислот, как пара-оксибензойная и феруловая, а с другой – способствует дополнительному накоплению в спирте ванилиновой и сиреневой кислот [10].

При созревании коньячных спиртов из ванилиновой, феруловой и пара-кумаровой, синаповой кислот образуются: гваякол (орто-метоксифенол), пара-винилгваякол, ванилин, пара-этилфенол, пара-винилфенол, пара-оксибензальдегид, эвгенол (пара-аллилгваякол),

пара-этилгваякол, сириггол (2, 6-диметокси-фенол), 2-фенилэтанол (фенилтиловый спирт), (2-фенилэтил)ацетат и пр. (Писарницкий и др., 1979). Летучие фенолы, в том числе эвгенол, активно участвуют в образовании сложного букета коньяков, придавая им ванильно-ореховые, карамельные, пряно-гвоздичные оттенки (Оганесянц, 1997, [12]). В настоящее время по содержанию эвгенола судят о качестве коньячного спирта.

По данным Н.Н. Коноваловой [7], в процессе глубокой деградации лигнина при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочонках в раствор переходят (в органолептически значимых концентрациях), кроме вышеперечисленных соединений, этилгваякол, сириггол, фенилэтилацетат, диметилбензальдегид, фенилэтиловый спирт, пропиогваякон, крезолы.

Последние два соединения входят в состав невыдержанных коньячных спиртов, где они представлены в основном за счет дрожжей. В процессе выдержки концентрация производных фенилэтилового спирта увеличивается.

**Экстрактивные вещества.** В ядровой древесине дуба, кроме веществ, образующих лигнин-полисахаридный комплекс («физико-химический остов клеточной стенки»), присутствуют соединения, которые можно извлекать из древесины полярными и неполярными растворителями, т. е. соединения, растворимые в воде и органических растворителях (диэтиловый эфир, этанол, петролейный эфир, толуол, бензол, метанол, ацетон и др.). Водорастворимые углеводы и неорганические соединения также принадлежат к экстрагируемым веществам. Экстрактивные вещества древесины дуба концентрируются в клетках лучевой и аксиальной паренхимы, в меньших количествах их также находят в срединной пластинке, межклетниках и клеточных стенках трахеид и волокон либриформа. Протопласты тил также содержат значительный, возможно основной, объем экстрактивных веществ. В процессе образования ядра оболочки тил частично разрушаются и их содержимое, в том числе и экстрактивные вещества, откладываются на окружающих клеточных стенках трахеальных элементов ксилемы, пропитывая их.

В ядровой древесине дуба содержится до 15 % экстрактивных веществ.

Содержание и состав экстрактивных веществ варьируют в зависимости от породы дерева (вида дуба), но в пределах породы также существуют колебания, связанные с географическим местопроизрастанием и сезоном (Dahm, 1970, Snajberk, K and Zavarin, E. 1976, Su et al, 1981, Swan, 1968). Состав экстрактивных веществ можно использовать для определения древесных пород, трудно различаемых по анатомическим признакам (Seikel et al, 1965).

Некоторые древесные породы содержат экстрактивные вещества, токсичные для бактерий, грибов и термитов. Другие экстрактивные вещества придают древесине цвет и запах. Несмотря на эти свойства, существует мнение (Sandermann, 1966), что большинство экстрактивных веществ не участвует в жизни клеток и не имеет существенного значения.

По химическому составу [1] в экстрактивных веществах древесины выделяют следующие основные классы соединений: углеводороды (главным образом терпеновые); спирты (многоатомные, высшие алифатические, циклические, в том числе терпеновые и стеринны) свободные и связанные; альдегиды и кетоны (относящиеся к терпеноидам и др.); кислоты высшие жирные и их эфиры (жиры и воски); смоляные кислоты (производные дитерпенов); углеводы (моно- и олигосахариды, водорастворимые полисахариды, полиуронины) и их производные (гликозиды и др.); фенольные соединения (танины, флавоноиды, лигнаны, гидрокси-стильбены и др.); азотсодержащие соединения (белки, алкалоиды и др.); соли неорганических и органических кислот.

В зависимости от метода выделения экстрактивных веществ их подразделяют на три группы: летучие с водяным паром (эфирные масла); растворимые в органических растворителях (камеди, смолы, смоляные и жирные кислоты, нейтральные вещества); растворимые в воде (катехиновые танины, эллаго- и галлотанины, моносахариды, олигосахариды, пектиновые вещества, гликозиды, белки и т.д.).

*Терпены и терпеноиды* входят в состав эфирных масел. Некоторые «тяжелые» терпе-

ноиды (такие как ситостерины) не летучи и экстрагируются органическими растворителями. К летучим терпенам древесины дуба относятся: линалоол, цис- и транс-транс-фарнезол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -йонон и др. Фарнезол обладает приятным ароматом и оказывает ювенилгормональное (омолаживающее) действие [18]. К тритерпеноидам – бетулин, фриделин, тараксерол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -амирины и др. [4]. К стеролам (стеринам), также имеющим тритерпеновый скелет, относятся:  $\beta$ -ситостерол, стигмастерол, кампестерол ( $\Delta^5$ -24 $\alpha$ -метилстерол), дигидро- $\beta$ -стерол (следы) и др. (Aggamon et al., 2003; [2, 22]).  $\beta$ -ситостерол находится в древесине в количестве 0,0007 % и переходит в раствор при экстракции в гликозидной форме. Этот гликозид вызывает помутнение коньячных спиртов и виски.

Всего выделяют более 30 различных соединений изопреноидного ряда. Большинство их содержится в древесине дуба в очень малых, органолептически не значимых, концентрациях.

*Высшие кислоты* в древесине дуба обнаружены в незначительных количествах (в основном – олеиновая, линолевая, линоленовая) кислоты ненасыщенного ряда и пальмитиновая (гексадекановая) кислота жирного насыщенного ряда. Они присутствуют как в свободном виде, так и в виде триглицеридов и сложных эфиров с высшими спиртами (воски), гидролизующихся при выдержке алкогольных напитков.

Как отмечают многие авторы, одним из положительных качеств древесины дуба является низкое содержание высших кислот и их производных, относящихся к смолистым веществам. (Писарницкий, 1976; Masuda, Nishimura, 1971; Otsuka et al., 1974; [9, 27, 23, 31]).

*Лактоны* оксикислот в ядровой древесине дуба содержатся в малом количестве – до 0,4 %. При этом они обладают очень низкими пороговыми органолептическими концентрациями и вносят значительный вклад в букет выдержанных коньячных спиртов.

М. Марше и Е. Жозеф (1975) показали в составе дубовой древесины наличие определенных количеств разных видов кумаринов. И чем старше древесина, тем больше количество новых соединений. Кроме того,

во время длительной естественной сушки древесины под воздействием энзиматической этерификации такое соединение, как эскулетин, преобразуется в скополетин, который во время выдержки накапливается в коньячном спирте и участвует в формировании тона «старости» коньяка.

А.Ф. Писарницкий (1976) и другие показали, что в древесине дуба содержится от 0,2 до 13 г/кг  $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактонов. Содержание изомерных форм окталактонов в спиртоводных экстрактах древесины зависит от вида дуба и продолжительности «естественной» сушки древесины.  $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактон имеет аромат кокосового ореха и присутствует в древесине в цис- и транс-формах. Пороговая концентрация транс-формы в 10 раз ниже по сравнению с цис-формой, а аромат цис-формы более благоуханный [12]. Идентифицирован предшественник  $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактонов в древесине – это 3-метил-4-(3,4-диокси-5-метоксибензо)-октановая кислота [27]. Гидролизуясь, он преобразуется в «душистый» лактон.

В очень малых количествах в древесине дуба присутствуют нона- и декалактон. Вследствие низких концентраций они почти не оказывают влияния на букет выдержанного коньячного спирта.

*Низкомолекулярные фенолы* содержатся в экстрактивных веществах древесины дуба. Некоторые из них представляют собой продукты деградации соединений, которые могут гидролизироваться при экстрагировании древесины [22]. В спиртоводных экстрактах из древесины дуба обнаружен ряд фенолов, среди которых были идентифицированы синаповый, кониферилловый, сиреневый альдегиды, ванилин, пара-гидроксibenзальдегид, пропиогваякон и др. Летучая фракция из древесины дуба содержит фенол, крезолы, гваякол, пара-этилфенол, эвгенол, и др. (см. продукты деградации лигнина в разделе «лигнин»).

В древесине дуба (в органолептически незначительных количествах) обнаружены производные 1,4-фенолов – хиноны (например, наиболее распространенный – 2,6-диметоксибензохинон).

*Лигнаны (дидигнолы)* – это фенилпропаноидные димеры. У них ( $C_6-C_3$ )-единицы



соединены между собой связями С–С между средними атомами углерода боковых цепей (Гудвин, Мерслер, 1986). В древесине дуба (в органолептически мало значимых количествах) обнаружены лигнаны: сиригарезинол, лионирезинол, томасовую и томасидиновую кислоты (Rowe et al, 1972. Seikel et al, 1971). Некоторые из них связаны в виде гликозидов с рамнозой и ксилозой. Гликозиды лигнанов гидролизуются при выдержке алкогольных напитков. Наибольшие концентрации лигнанов обнаруживаются в заболони дуба.

**Флавоноиды.** Весьма распространенной группой растительных фенольных соединений, экстрагируемых из древесины, являются флавоноиды (фенольные нетаниды). Это группа родственных фенольных соединений, молекулы которых состоят из двух бензольных колец, соединенных пропановой цепочкой ( $C_6-C_3-C_6$ )–фенилпропановая структура.

Наиболее распространенные флавоноиды имеют в основе структуру флавана, в которой пропановая цепь участвует в образовании шестичленного кислородного гетероцикла. Эти соединения классифицируют по структуре гетероцикла и входящим в него функциональным группам. Флавоноиды могут конденсироваться друг с другом с образованием бифлавоноидов (проантоцианидинов) и других олигомеров, в частности конденсированных танинов. Пирокатехиновые или пирогаллольные В-циклы придают флавоноидам свойства антиоксидантов.

Строение некоторых флавоноидов можно вывести из флавана, который рассматривают как 2-фенилбензопирон. Производные флавоноидов, содержащие цикл гидратированного пирана, называют флаванами. Другие производные основной структуры флавана – флаваноны и изофлавоны. Структуры, содержащие раскрытый цикл пирана, называют хальконами, а структуру с циклом фуранона – аурунами. Представителей большинства этих производных флавана находят в древесине различных пород. В образовании конденсированных танидов участвуют только флавоноиды типа флаван-3-ола и флаван-3,4-диола (Roux et al, 1975).

Содержание флавоноидов в древесине сильно изменяется в зависимости от стадии

онтогенеза и действия факторов внешней среды. Флавоноиды заболони представлены в основном гликозидными формами (с  $\alpha 1/\beta 1 \rightarrow 3\text{ОН}$ –гликозидной связью), тогда как ядровая древесина содержит преимущественно агликоны. Древесина дуба содержит небольшое количество флавоноидов (менее 0,2 %). Но при длительной выдержке коньячных спиртов в дубовой таре в экстракт переходят органолептически значимые количества флавоноидов, прежде всего в процессе окисления и деградации конденсированных танидов. В коньячных спиртах обнаруживаются флаванолы катехиновой подгруппы, обладающие специфическим вяжущим вкусом. В небольших концентрациях в раствор переходят флавонолы, имеющие антиоксидантную (Р-витаминную) активность.

Из ядровой древесины дуба извлекаются спиртовой смесью ряд флавонолов: кверцетин и его гликозид – изокверцитрин, кемпферол с гликозидной формой – астрагалином и др.

Наиболее важные флаванолы, экстрагируемые (образующиеся) в процессе выдержки спиртов – флаван-3-олы (катехины (катехин, (+/–) – эпикатехин, галлокатехин, катехингаллат, галлокатехингаллат)) и флаван-3,4-диолы или лейкоантоцианидины (лейкоцианидин, лейкокоробинетинидин (5-дезоксифлаван-3,4-диол)).

**Таниды (танины)** Среди экстрактивных веществ наиболее важную роль при выдержке и созревании алкогольных напитков в дубовой таре играют танины дуба. Их присутствие и трансформации, протекающие с участием различных окислительно-восстановительных процессов, необходимы для получения высококачественной винодельческой продукции (Оганеснц, 1994; Прида, Пуэш, 2002, 2003; Marinov, Pascaleva, 1997; Marinov et al., 1997; Vinot et al., 1993; Vivas, Glories, 1996; [12, 14, 18]).

Танины – это гетерогенная группа фенольных производных с молекулярной массой от 500 до 3000, содержащих большое количество гидроксильных групп (одну–две на 100 единиц молекулярной массы) и способных образовывать прочные связи с белками и другими биополимерами [4].

Танины присутствуют в запасующих элементах древесины, накапливаются в лучевой и осевой паренхиме. Протопласты тил также содержат большое количество таннидов. Ядровая древесина дуба содержит до 15 % таннидов. В заболонной древесине дуба обнаруживаются незначительные количества танина. Основная масса таннидов синтезируется в процессе ядрообразования. Образовавшиеся танниды накапливаются в паренхимных клетках и частично откладываются в стенках прозенхимных клеток. При разрушении протопластов паренхимы ядровой древесины дубильные вещества пропитывают клеточные стенки окружающих трахеальных анатомических элементов. При этом наблюдается резкое повышение ряда физико-механических свойств и «биологической» стойкости ядровой древесины в сравнении с заболонью.

Танины вследствие способности связывать белки ингибируют многие ферментные системы, однако, по-видимому, в живых клетках это их свойство не проявляется, поскольку танины находятся в органеллах, отделенных от цитоплазмы. Однако их способность ингибировать ферменты может иметь значение в отмирающих и отмерших клетках, в частности именно этой способностью может объясняться особенно высокая устойчивость таких клеток по отношению к грибам и другим патогенным организмам. Показано, что танины подавляют рост многих грибов и, хотя из этого нельзя сделать вывод, что именно танины определяют устойчивость растений к болезням, не исключено, что они могут вносить определенный вклад в создание устойчивости, подавляя развитие патогенных организмов, особенно в ядровой древесине [2].

Танины дуба можно разделить на две группы: гидролизуемые и негидролизуемые (конденсированные).

Ядром гидролизуемых таннинов является полиоксиалкоголь; обычно (если не всегда) глюкоза, этерифицированная или галловой (3,4,5-триоксибензойной) кислотой с образованием галлотанинов, или гексагидроксидифеновой кислотой с образованием эллаготанинов (эллагиновых танинов). Однако, согласно последним данным, эллаготаннин – это артефакт, образующийся в ре-

зультате лактонизации гексагидроксидифеновой кислоты. Следовательно, и само название «эллаготанин» неправомерно [4].

В ядровой древесине дуба обнаружены следующие гидролизуемые гексогидроксидифеновые (эллагиновые) танины: вескалагин и его аномер – вескалин, касталагин и его аномер – касталин, грандинин, робурин Е и димерные формы: робурин А, робурин Д, робурин В, робурин С. Во фракции таннинов древесины дуба скального вескалагин и касталагин составляют до 44 %. (Puech et al., 1999, Mayer et al., 1967a, 1967b, 1969; [24]). В заболонной и ядровой древесине *Quercus alba* и *Q. rubra* найдены галлотанины (например, гамамелитаннин (Seikel et al, 1971)). Сложноэфирная связь в данных соединениях легко подвергается кислотному, щелочному, а также ферментативному гидролизу с выделением соответствующих кислот [22].

Экстрагирование всех форм эллаготанинов происходит одновременно и зависит лишь от условий проведения экстракции и первоначального содержания их в древесине (Marinov et al., 1997). При выдержке коньячного спирта галло- и эллаготанины гидролизуются с образованием соответствующих кислот, а также подвергаются окислению. Их трансформация приводит к положительному изменению цвета, букета, вкуса крепких напитков – коньяки приобретают мягкость, полноту, маслянистость и т.д. Неокисленные гидролизуемые танины придают коньячным спиртам горькие тона.

Конденсированные танины имеют отличную от гидролизуемых таннинов структуру, их молекулы лишены углеводных структур, содержат от 3 до 8 и более флавоноидных единиц, соединенных С–С связями. Единственными составляющими конденсированных таннинов являются катехины (флаван-3-олы) и лейкоантоцианидины (флаван-3,4-диолы). Первой ступенью реакции конденсации является образование бифлавоноидов (проантоцианидинов). Эта группа природных соединений широко распространена в различных тканях растений (Bate-Smith, 1975, Foo, and Porter, 1980, Thompson et al, 1972). Истинные конденсированные танины состоят из трех– восьми флавоноидных единиц. Выде-

лены также и танины с более высокой молекулярной массой (более 3000), соответствующей 10–11 единицам флавоноидов (Roux et al., 1975). При обработке гидролитическими агентами конденсированные танины не дают сколько-нибудь значительных количеств низкомолекулярных соединений; наоборот, они имеют тенденцию полимеризоваться (особенно в кислоте) с образованием аморфных, часто окрашенных в красный цвет соединений, называемых флобафенами [4].

Экстракты конденсированных танинов дуба имеют горький, сильно вяжущий вкус. В процессе созревания коньячного спирта конденсированные танины способны окисляться с получением нерастворимых соединений – флобафенов.

Содержание эллагиновых танинов в древесине дуба значительно превышает концентрацию катехиновых (Scalbert et al., 1989). По данным Л.А. Оганесянца [12], концентрация катехиновых танинов в древесине дуба, произрастающего в Краснодарском крае и Республике Адыгея, составляет 0,39–0,7 мг/г, а эллагиновых – 4,2–12,1 мг/г. Автором установлено, что при выработке коньяка и подобных ему продуктов необходимо, чтобы в древесине дуба, используемого для изготовления бочек, содержание катехиновых и эллагиновых танинов было не менее 0,5 мг/г каждого типа.

При естественной «биологической» выдержке дубовой клепки в течение 2–3 лет происходит потеря основной массы всех типов таннидов за счет процессов деградации (прежде всего гидролиза галлотаннидов) и вымывания.

Среди азотистых соединений древесины дуба идентифицированы белки, аминокислоты, продукты сахароаминных реакций – меланоидины, аминсахара, соли аммония, производные пиразина и пиридина и др. (Петросян, 1975). Эти компоненты находятся в древесине дуба в невысоких концентрациях (содержание общего азота в пределах 0,1–0,2 %), но играют очень важную роль при созревании вин, коньяков и т.д. Так, например, аминокислоты способны образовывать альдегиды, высшие и ароматические спирты, переходящие в дальнейшем в ацетали и эфиры, взаимодействовать с углеводами и в зави-

симости от их природы образовывать различные продукты сахароаминных реакций.

Общее содержание минеральных соединений в древесине дуба составляет 0,1–1,0 %. Микроэлементы (кальций, калий, магний, натрий, железо, медь, молибден и т.д.), а также их соединения в процессе выдержки коньячного спирта могут проявить себя как катализаторы окислительно-восстановительных реакций, в результате которых происходит созревание крепких алкогольных напитков (Ханамирян, 1972; Карякин, 1972; Глonti и др., 1991; [9]).

### Библиографический список

1. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров. Учебник для вузов. / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская / – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Биохимия растений. Пер. с англ. Под ред. чл.-корр. РАН В.Л. Кретовича. – М.: Мир, 1968. – 624 с.
3. Браунс, Ф.Э. Химия лигнина: Пер. с англ. / Ф.Э. Браунс. – М.: Лесная пром-сть, 1964. – 864 с.
4. Гудвин, Е. Введение в биохимию растений: Пер. с англ. Т. 2 / Е. Гудвин, Э. Мерсер. – М.: Мир, 1986. – 312 с.
5. Джанполадян, Л.М. Превращения углеводов древесины дуба в спиртовой среде / Л.М. Джанполадян, Е.Л. Мнджоян, Р.Г. Саакян и др. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1969. – № 7. – С. 13–16.
6. Егоров, И.А. Лигнин древесины дуба и его роль в коньячном производстве / И.А. Егоров, Р.Х. Егфарова // Биохимические основы коньячного производства. – М.: Наука, 1972. – С. 43–47.
7. Коновалова, Н.Н. Установление оптимальных режимов комбинированной обработки древесины дуба ультразвуком и теплом для ускорения созревания коньячных спиртов при их резервуарной выдержке: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Н. Коновалова. – М.: 2004. – 25 с.
8. Лашхи, А.Д. Образование букета коньячного спирта / А.Д. Лашхи // Биохимические основы коньячного производства. – М.: Наука, 1972. – С. 83–87.
9. Личев, В.И. Научные основы технологии коньячного производства Болгарии: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В.И. Личев. – М.: МТИП, 1978. – 58 с.
10. Мартыненко, Э.Я. Фенолкарбоновые кислоты продуктов коньячного производства / Э.Я. Мартыненко // Виноград и вино России. – 2000. – № 3. – С. 31–32.
11. Никитин, Н.И. Химический состав древесины дуба разных типов леса и географических областей / Н.И. Никитин, Т.И. Руднева, А.Ф. Зайцева и др. // Труды института леса АН СССР, 1950. – Т. III. – С. 145–157.

12. Оганесянц, Л.А. Дуб и виноделие / Л.А. Оганесянц. – М.: Пищевая промышленность, 1998. – 256 с.
13. Писарницкий, А.Ф. О-гетероциклические соединения в аромате винодельческой продукции / А.Ф. Писарницкий // Виноделие и виноградарство. – 2002. – № 3. – С. 22–23.
14. Прида, А. Исследование дуба как материала для винодельческой тары / А. Прида // Материалы международной научно-практической конференции. – Кишинев, 2003. – С. 110–113.
15. Скурихин, И.М. О химических процессах, происходящих при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках / И.М. Скурихин // Виноделие и виноградарство СССР. – 1960. – № 1. – С. 8–15.
16. Скурихин, И.М. Обработка древесины дуба теплом, кислотами и щелочами для резервуарной выдержки коньячных спиртов / И.М. Скурихин // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. – 1966. – № 5. – С. 35–37.
17. Скурихин, И.М. Превращение лигнина, дубильных и редуцирующих веществ при созревании коньячных спиртов / И.М. Скурихин // Виноделие и виноградарство СССР. – 1962. – № 2. – С. 17–22.
18. Скурихин, И.М. Химия коньяка и бренди / И.М. Скурихин. – М.: Де Ли принт, 2005. – 296 с.
19. Скурихин, И.М. Химия коньячного производства / И.М. Скурихин. – М.: Пищевая пром-сть, 1968. – 255 с.
20. Скурихин, И.М. Ароматические альдегиды коньячных спиртов / И.М. Скурихин, Б.Н. Ефимов // Биохимические основы коньячного производства. – М.: Наука, 1972. – С. 147–155.
21. Скурихин, И.М. О механизме распада лигнина в коньячном спирте / И.М. Скурихин, Б.Н. Ефимов // Биохимические основы коньячного производства. – М.: Наука, 1972. – С. 59–66.
22. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.
23. Maga G. The contribution of wood to the flavor of alcoholic beverages // Food Rev. Int., 1989, Vol. 5, № 1, pp. 39–66.
24. Mayer W. Ann. Chem / Mayer W., Kuhlmann, F. and Schilling, G., Liebigs 1971., 747, 51–59
25. Nimz H., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13. 1974, 313–321
26. Nishimura K. Reactions of wood components during maturation / Nishimura K., Ohnishi M., Masuda M. In Flavour of Distilled Beverages. / Masuda M., Kogs K., Matsuyama R. // Origin and development, 1983, pp. 241–255.
27. Otsuka K. Structure of a  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalacton, an aging flavour compound of distilled liquors / Otsuka K., Sato K., Jamasite T. J. // Fermentat. Technol., 1980, Vol. 58, pp. 395–398.
28. Puech J –L. Characteristics of oak wood and biochemical aspects of armagnac aging // Am. J. Enol. Vitic., 1984, Vol. 35, № 2, pp. 77–81.
29. Puech J –L. Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak // Am. J. Enol. Vitic., 1981, Vol. 32, № 2, pp. 111–114.
30. Puech J.-L. Apport du bois de chene au cours du vieillissement des eaux-de-vie. – Le bois et la qualite des vines des eaux-de-vie, 1987, pp. 151–162.
31. Sefton M.A. Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation / Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J. // J. Agric. Food Chem., 1990, Vol. 38, pp. 2045–2049.