

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ДУБА И КЛЕНА В ВИНОДЕЛИИ

О.Н. Урсул, К.А. Алексанян, С.В. Ризевский*, В.П. Курченко*

РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», Минск, Республика Беларусь, vino@belproduct.com

**Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

Введение

Винодельческая продукция, выдержанная в контакте с древесиной дуба, обладает отличительными органолептическими характеристиками и пользуется повышенным спросом. К основным группам такой продукции относят коньяки, кальвадосы, марочные вина. Формирование типичных тонов выдержки в данной продукции основано на экстрактивных компонентах древесины. В качестве источника экстрактивных компонентов традиционно используется древесина дуба различных видов из Франции, России и Украины. Однако запасы древесины дуба ограничены, что вызывает необходимость расширения сырьевой базы древесины для виноделия (новые экотипы древесины дуба, новые виды древесины).

Республика Беларусь обладает достаточно обширной сырьевой базой древесины дуба (около 4% лесных насаждений). Сопутствующим видом в дубравах является клен, из некоторых видов которого экстрактивные компоненты используются в пищевой промышленности. Отсутствие исследований древесины белорусского происхождения не позволяет ее использовать для выдержки алкогольных напитков. Необходимо изучение особенностей структуры и компонентного состава древесины дуба и клена белорусского происхождения для использования в виноделии с целью расширения ассортимента и формирования уникальных органолептических характеристик выдержанной в контакте с древесиной национальной алкогольной продукции.

Качество выдержанной алкогольной продукции зависит от выбора сырьевых ресурсов древесины для выдержки. Отбор осуществляют по ботаническому виду, структурно-анатомическим характеристикам и физико-химическим показателям [1–3]. Физико-химические показатели древесины определяются структурными особенностями ее основных полимеров (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин).

Лигнин является основным источником ароматобразующих компонентов. В древесине он запасается в слое гемицеллюлоз между целлюлозными волокнами [4]. Лигнин представляет собой макромолекулярные глобулы, связанные в прочный лигноуглеводный (лигно-целлюлозный) комплекс водородными связями. Воздействие на водородные связи способствует высвобождению полимеров комплекса. Поскольку лигнин и целлюлоза являются термодинамически несовместимыми биополимерами, то влияние температуры позволит направленно регулировать изменение структуры отдельных полимеров комплекса. Помимо температуры, подвижности лигноуглеводного комплекса способствует этиловый спирт, который воздействует на водородные связи и за счет усиления диффузионных процессов обеспечивает возможность процесса экстракции производных лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы [4–6].

В результате гидроэтанолиза лигно-целлюлозного комплекса через ряд промежуточных продуктов последовательных реакций образуются важнейшие компоненты ароматического ряда, влияющие на формирование тонов выдержанной винодельческой продукции, среди которых выделяют фенольные производные – ароматические альдегиды и кислоты [3].

Целью данной работы было проведение сравнительного исследования особенностей термодеструкции лигнина древесины дуба и клена и оценка возможности их использования в виноделии.

Методы исследования

Образцы древесины и их краткая геоботаническая характеристика

Объектами исследования являлась щепка древесины белорусского происхождения ботанических видов дуб черешчатый *Quercus robur* L. и клен остролистный *Acer platanoides* L.

Дуб черешчатый является ядровой кольцесосудистой породой. Древесина белорусского дуба имеет четко выраженное ядро желтовато-коричневого цвета и узкую желтовато-белую заболонь (около 10% от ядра). Ширина заболони колеблется в пределах 5–8 слоев в связи с особенностью увлажнения почв республики и увеличивается с увеличением влажности. Годичные слои хорошо выражены. Сердцевинные лучи широкие, хорошо выражены. Ранняя зона годичного слоя имеет крупные сосуды, темная поздняя зона – мелкие сосуды. Структура белорусского дуба черешчатого мелкозернистая в связи с особенностями умеренного климата.

Клен остролистный является безъядровой (заболонной) рассеяннососудистой породой. Древесина белорусского клена имеет соломенно-желтый цвет. Годичные слои хорошо выражены. Сердцевинные лучи узкие, хорошо выражены. Сосуды мелкие, незаметные.

Термическая обработка и водно-спиртовая экстракция древесины

Образцы древесины дуба и клена были подвергнуты термической обработке в сушильном шкафу продолжительностью 60 мин при температуре от 100°C до 260°C с шагом в 20°C (9 режимов).

Высушенные под действием различных температур навески щепы древесины дуба и клена массой по 5 г заливали водно-спиртовым раствором с объемной долей этилового спирта 60% в количестве 100 мл. Полученные водно-спиртовые растворы со щепой направляли на экстрагирование в термостат при температуре 60°C. Отбор водно-спиртовых экстрактов древесины для исследования компонентного состава осуществляли после 1 суток инкубации.

Анализ фенольных компонентов

Разделение компонентов водно-спиртовых экстрактов древесины дуба и клена выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1200 (США) на колонке с обращенной фазой (ZORBAX SB-C18 (Agilent Technologies, США)) в градиенте элюирования ацетонитрилом, метанолом и 0,05% трифторуксусной кислотой. Идентификацию фенольных компонентов проводили по временам удерживания и спектрам поглощения с использованием диодно-матричного детектора при двух длинах волн 280 нм и 320 нм. Количественное содержание компонентов определяли методом внутренних стандартов с пределом измерений методики 0,1 мг/дм³ для всех определяемых компонентов. Результаты выражали в мг/г сухой древесины.

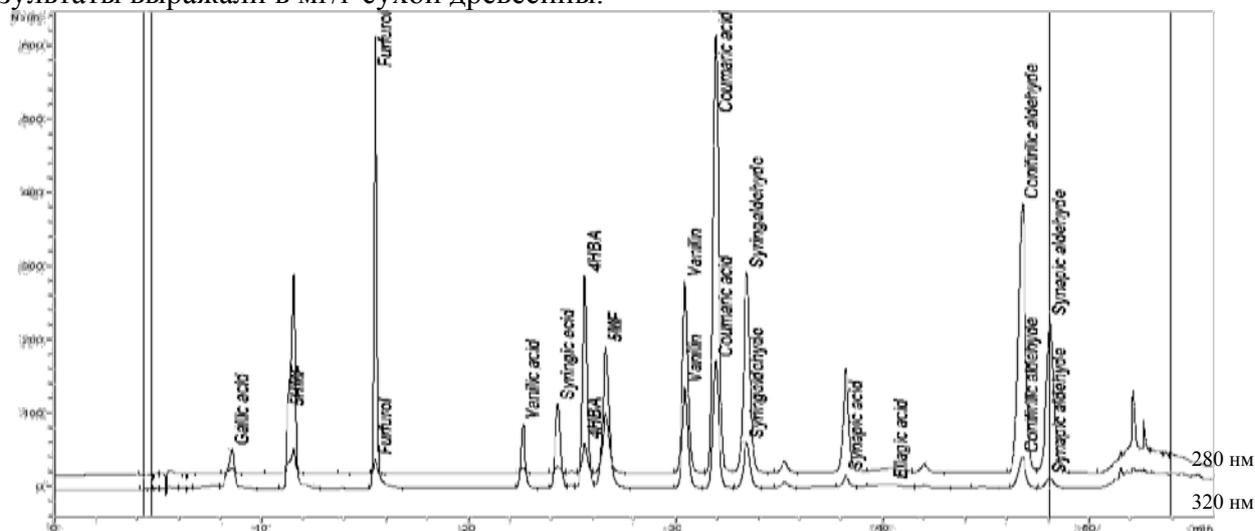


Рисунок 1 – Профиль ВЭЖХ раствора стандартных фенольных и фурановых компонентов

На рисунке 1 приведена типичная хроматограмма раствора стандартных компонентов, определяемых по методике. Приведенный хроматографический профиль демонстрирует четкое разделение смеси компонентов при 280 нм и 320 нм по предложенной методике.

Результаты и обсуждение

Особенности термодеструкции лигнина древесины дуба и клена

В водно-спиртовых экстрактах древесины дуба и клена исследовали влияние термической обработки древесины на формирование фенольных производных лигнина.

Обоснование формирования продуктов термической деструкции лигнина исходит из его сложной комплексной структуры. Лигнин в своей структуре содержит 3 структурные единицы (H – пара-оксифенильное, G – гваяцильное и S – сирингильное кольца) на основе кониферилового, синапового и p-кумарового спиртов [1]. Гипотетическая схема деструкции лигнина древесины дуба до производных гваяцилового и сирингилового рядов представлена на рисунке 2.

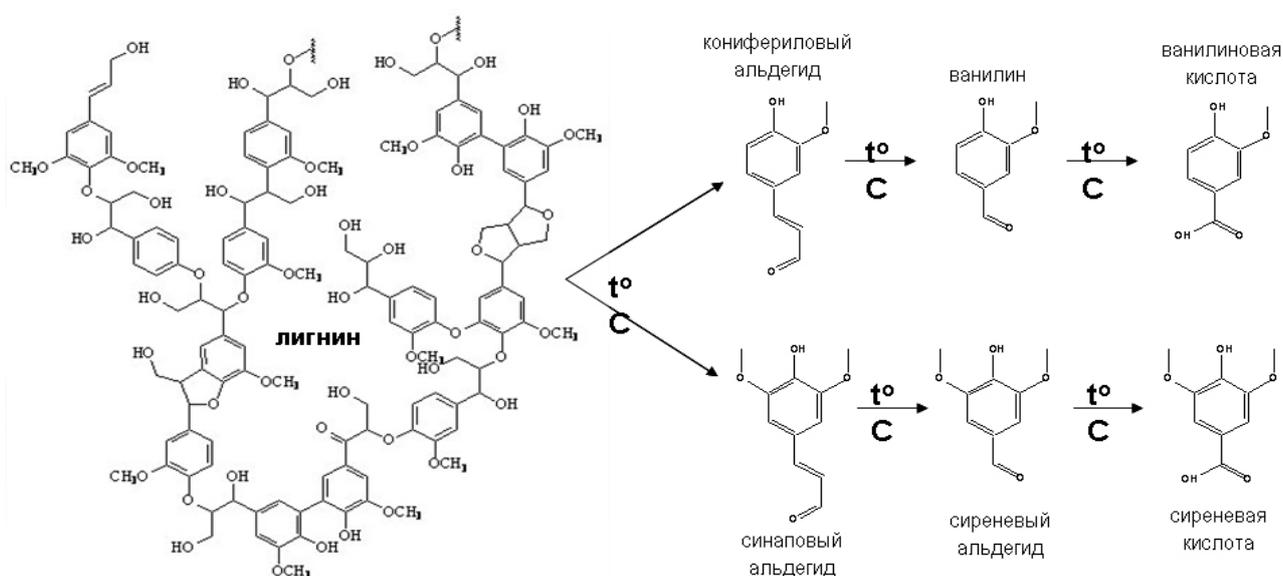


Рисунок 2 – Гипотетическая схема термодеструкции лигнина древесины дуба

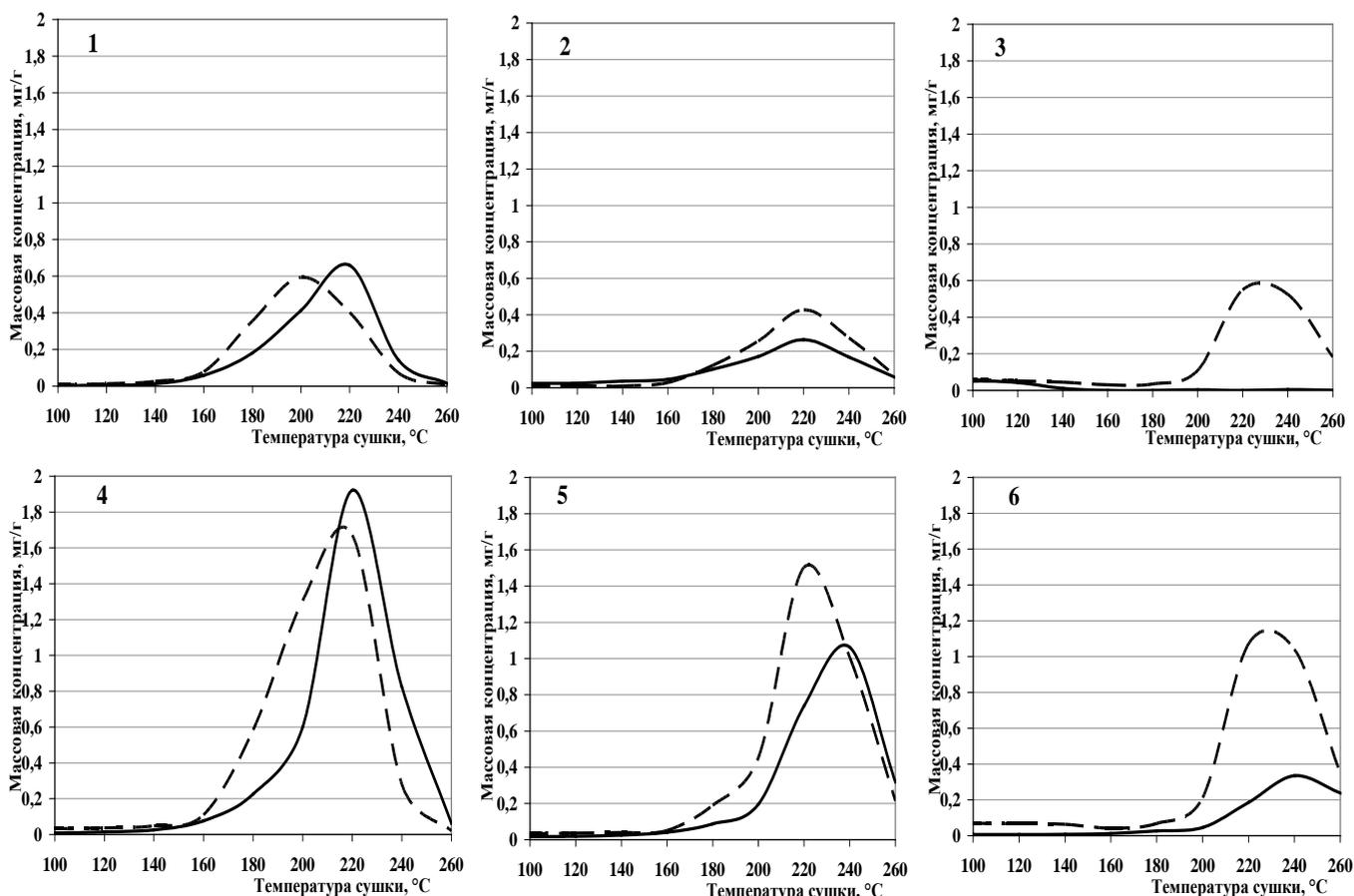
В результате термодеструкции лигнина образуются производные лигнинового комплекса. Под термином «лигниновый комплекс» подразумевают все нелетучие соединения, содержащие метоксильные группы [7].

На рисунке 2 показаны продукты термодеструкции лигнина гваяцилового (кониферильный альдегид, ванилин, ванилиновая кислота) и сирингилового (синаповый и сиреневый альдегиды, сиреневая кислота) рядов. Кониферильный и синаповый альдегиды являются коричными, а ванилиновый и сиреневый альдегиды – бензойными альдегидами. Ароматические кислоты образуются из соответствующих альдегидов в эквимолекулярных соотношениях [7].

В данной работе исследовали влияние температуры на изменение концентрации отдельных компонентов лигнинового комплекса. Диапазоны температур были выбраны, исходя из литературных данных. Известно [5], что древесина химически устойчива к нагреванию до температуры 100°C. В интервале температур от 100°C до 250°C происходит изменение физических показателей древесины и термодеструкция ее полимеров, однако структура древесины при этом сохраняется. Полная термодеструкция лигнина происходит до 270°C [5, 6].

Таким образом, изменение концентрации отдельных компонентов лигнинового комплекса древесины дуба и клена проводилось в температурном диапазоне от 100°C до

260°C. На рисунке 3 отражены зависимости массовой концентрации компонентов лигнинового комплекса древесины дуба и клена от термического воздействия.



1 – кониферилловый альдегид; 2 – ванилин; 3 – ванилиновая кислота; 4 – синаповый альдегид; 5 – сиреневый альдегид; 6 – сиреневая кислота

Рисунок 3 – Влияние температуры на содержание продуктов термодеструкции лигнина древесины дуба (- - -) и клена (—)

Из данных рисунка 3 следует, что действие различных температур влияет на содержание компонентов лигнинового комплекса в конечных экстрактах. Отмечено, что кривые зависимостей отдельных компонентов сходны в обоих типах древесины.

Зависимости изменения концентраций компонентов от уровня термического воздействия отражают степень их термостабильности. Анализ рисунка 3 позволяет предположить, что производные сирингильного кольца лигнинового комплекса по отношению к производным гваяцилового типа являются более термочувствительными в связи с их более высокой концентрацией. Однако этот факт требует подтверждения, так как исходное содержание компонентов сирингильного кольца в древесине дуба может быть выше исходного содержания компонентов гваяцилового кольца.

Данные рисунка 3 также демонстрируют различную степень деструкции лигнинового комплекса в древесине дуба и клена. Так, содержание коричных альдегидов в древесине клена несколько выше, чем в древесине дуба. Дальнейшее окисление коричных альдегидов до бензойных в древесине дуба происходит интенсивнее, чем в древесине клена. Формирование ароматических кислот из бензойных альдегидов в древесине дуба уже значительно превышает их содержание в древесине клена. Таким образом, из данных рисунка 3 можно сделать вывод о более низком проценте окислительной деструкции лигнинового комплекса под действием температуры в древесине клена, чем в древесине дуба.

Из данных рисунка 3 следует, что максимальное накопление ароматических альдегидов и кислот проходило под действием температуры от 200°C до 240°C. Из литературных источников известно, что обжиг древесины дуба в данном температурном диапазоне в течение 10–15 минут способствует формированию ванильно-шоколадных тонов за счет накопления ароматических альдегидов [2].

Ароматические компоненты лигнинового комплекса придают определенные тона во вкусе и аромате выдержанной продукции. С целью направленного формирования заданных органолептических свойств продукции необходимо регулировать содержание ароматических компонентов. Из данных рисунка 3 следует, что возможно регулирование их содержания путем термического воздействия.

Исходя из полученных зависимостей действия температуры на формирование отдельных компонентов лигнинового комплекса, установлены температуры максимального накопления ароматических компонентов (таблица).

Таблица – Температура максимального накопления отдельных компонентов лигнина в древесине дуба и клена

Наименование компонента	Температура, °С		Массовая концентрация, мг/г сухой древесины	
	дуб	клен	дуб	клен
Кониферилловый альдегид	200	220	0,59	0,66
Ванилин	220	220	0,43	0,26
Ванилиновая кислота	230	100	0,56	0,05
Синаповый альдегид	220	220	1,67	1,92
Сиреневый альдегид	220	240	1,50	1,06
Сиреневая кислота	230	240	1,17	0,33

По данным рисунка 3 и таблицы установлено, что компоненты лигнинового комплекса древесины клена более термостабильны, чем древесины дуба (температура деструкции выше в среднем на 20°C), что может быть связано с более высоким содержанием целлюлозы и структурно-анатомическими особенностями, такими как ширина сосудов.

Известно, что соотношение бензойных (ванилиновый и сиреневый) к коричневым (кониферилловый и синаповый) альдегидам зависит от вида древесины, в которой был выдержан продукт, и степени обжарки древесины [8–10]. По данным рисунка 3 и таблицы 1 установлено, что в исследованных видах древесины содержание компонентов сирингилового ряда выше, чем компонентов гваяцилового ряда более, чем в 3 раза. Так, в древесине дуба отношение массовой концентрации конифериллового альдегида к синаповому составляет 1:2,8, в древесине клена – 1:2,9. По литературным данным содержание в клене ванилина составляет 10,5 % от общего содержания продуктов окисления лигнинового комплекса, сиреневого альдегида – 34,3 % [6]. По полученным результатам отношение ванилина к сиреневому альдегиду составляет в древесине дуба 1 : 3,5, в древесине клена – 1:4,0, что согласуется с литературными данными. Отношение ванилиновой кислоты к сиреневой кислоте в древесине дуба составляет 1:2,1, в древесине клена – 1:6,5.

Выводы

Древесина дуба и клена белорусского происхождения может быть использована на этапе выдержки винодельческих продуктов. Это подтверждается полученными данными. Исследованы особенности влияния температуры на формирование отдельных ароматических компонентов. В зависимости от вида древесины и уровня термического воздействия происходит различное накопление бензойных и коричневых альдегидов и соответствующих кислот. В древесине клена процесс термического окисления лигнина происходит менее интенсивно, что позволяет использовать данный тип древесины при длительной выдержке.

Древесина дуба является более термочувствительной (максимум накопления компонентов при 220°C), чем древесина клена (максимум накопления компонентов при

240°C), что может быть связано со структурно-анатомическими особенностями (ширина сосудов) и прочностью древесины.

Таким образом, особенности структуры полимеров древесины различных видов древесины белорусского происхождения определяют ее химический состав и органолептические свойства продукции в процессе выдержки. Рассмотренные зависимости накопления компонентов позволяют научно обосновать режимы термической обработки различных видов древесины перед закладкой на выдержку в зависимости от термостабильности отдельных компонентов.

Список литературы

1. Скурихин, И.М. Химия коньяка и бренди / И. М. Скурихин – Москва: ДеЛи Принт, 2005. – 296 с.
2. Оганесянц, Л.А. Дуб и виноделие / Л.А. Оганесянц – Москва: Пищ. пром-ть, 1998. – 256 с.
3. Аксенов, П.А. Отбор дуба для использования его древесины в виноделии: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук: 06.03.01 / П.А. Аксенов; ФГБОУ ВПО «Московский госуд. ун-т леса». – Москва, 2012. – 24 с.
4. Кожевников, А.Ю. Влияние этанола на функционализацию лигнина в процессе щелочной делигнификации древесины: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / А.Ю. Кожевников; Архангельский госуд. техн. ун-т. – Архангельск, 2007. – 20 с.
5. Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Г.Н. Кононов. – Москва: МГУЛ, 1999. – 247 с.
6. Sarkanen, K.V. Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions / K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig. – Wiley Interscience, 1975. – 632 с.
7. Дустбоев, М.Н. Динамика летучих и экстрагируемых веществ из дубовой древесины при выдержке коньячного спирта: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / М.Н. Дустбоев; Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – Душанбе, 2006. – 21 с.
8. Evaluation of wine brandies authenticity by the relationships between benzoic and cinnamic aldehydes and between furanic aldehydes / S. Canas [et al.] // *Ciencia Tech. Vitiv.* – 2004. – Vol. 19, № 1 – P. 13–27.
9. Chemical compounds released from five different woods used to make barrel for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols / M. De Rosso [et al.] // *J. of Wood Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, № 5. – P. 375 – 385.
10. Raman-spectroscopy-based noninvasive microanalysis of native lignin structure / P.N. Perera [et. al] // *J. of Anal. and Bioanal. Chemistry.* – 2012. – Vol. 402. – P. 983 – 987.

THERMAL DESTRUCTION OF OAK AND MAPLE WOOD LIGNIN IN WINEMAKING

O.N. Ursul, K.A. Aleksanyan, S.V. Rizevsky*, V.P. Kurchenko*

Scientific-Practical Center for Foodstuffs NAS of Belarus, RUE, Minsk, Belarus

**Belarusian State University, Minsk, Belarus*

Formation of the organoleptic characteristics of aged alcohol drinks depends on the raw material for aging. Belarus has a wide resource base of oak and maple. Possibility of using oak and maple wood for the production of Belarusian origin aged alcoholic beverages is promising. In this paper, a comparative analysis of the thermal characteristics of oak and maple in the temperature range from 100°C to 260°C was performed. It was shown that lignin derivatives of siringil type are more heat sensitive than the derivatives of guayacil type. The temperature of maximum accumulation of aromatic components, depending on the type of wood, was revealed. Oak wood is more temperature-sensitive (220°C), than maple wood (240°C).