

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jib.103

# Происхождение воспринимаемого орехового характера спирта нового солодового виски

Эмили Бутройд,<sup>1</sup> Роберт С.Т. Линфорт,<sup>1</sup> Фрэнсис Джек<sup>2</sup> и Дэвид Дж. Кук<sup>1\*</sup>

Новые солодовые спирты были получены на 35 отдельных заводах по производству шотландского виски, а их органолептические характеристики были оценены обученной комиссией с использованием описательного анализа. Отобранные образцы (с высоким или низким воспринимаемым ореховым характером) были проанализированы с использованием газовой хроматографии-ольфактометрии для определения областей полученных хроматограмм и основных соединений, которые были связаны с ореховым, орехово-злаковым или орехово-масляным характером. Концентрации 19 «кандидатов» ореховых соединений были впоследствии проанализированы во всех 35 образцах спирта, и их аналитические концентрации были смоделированы как факторы по сравнению с оценками органолептической панели для «ореховых», «маслянистых», «вкусных» и «злаковых» характеристик. Модель орехового характера спирта включала положительный вклад 2,5-диметилпиразина, 2-фуранметанол и этилбензоат и отрицательная корреляция с концентрацией  $\gamma$ -ноналактона. Анализ образца спирта, изготовленного с использованием шоколадного солода и известного своим ореховым характером, подтвердил вероятное значение соединений пиразина для орехового вкуса спирта. Концентрация фурфурола положительно коррелировала с воспринимаемыми зерновыми, маслянистыми и вонючими характерами. Между четырьмя сенсорными признаками была очевидна некоторая корреляция, что может указывать на то, что они имеют сходное происхождение. В качестве альтернативы они могут не быть четко отделены друг от друга с сенсорной точки зрения, или могут иметь место сложные взаимодействия с другими ароматами спирта, которые аналогичным образом маскируют или усиливают эти четыре атрибута. Это подчеркивает вероятную сложность ореховых (и других связанных с Майяром) характеристик солодового спирта. Copyright © 2013 Институт пивоварения и винокурения

Ключевые слова: солодовый виски; новодел дух; ореховый аромат; реакция Майяра; перегонка

## Введение

С годовым экспортом более 3 миллиардов фунтов стерлингов шотландский виски на сегодняшний день является крупнейшим источником дохода от экспорта в британском секторе продуктов питания и напитков. Ореховые вкусы являются важной частью как зрелого виски, так и свежеперегнанного солодового спирта, о чем свидетельствует наличие категории «ореховый» на колесе вкусов шотландского виски Исследовательского института шотландского виски (SWRI) (1). Однако происхождение этих ароматов плохо изучено. Лии другие. (2)использовали многофакторный хемометрический анализ, чтобы различить ароматические характеристики 40 купажированных шотландских виски, от «делюкс» до «многократных розничных брендов». Анализ основных компонентов использовался для определения наиболее значимых органолептических характеристик, по которым различались сорта виски; «чокнутый» был одним из таких примеров. Кроме того, как «ореховый», так и «солодовый» атрибуты считались характеристиками, в основном воспринимаемыми в роскошных смесях, что указывает на то, что эти особенности виски высоко ценятся.

Во время как ореховость является признанной органолептической характеристикой новоиспеченных спиртных напитков, которая оценивается обученными сенсорными экспертами, использование термина «ореховый» может быть плохо определено. В недавнем исследовании сенсорных свойств орехов в разных категориях продуктов Миллер и другие. (3)определили пять ореховых понятий, которые они нашли между собой, чтобы адекватно описать ореховость в более чем 200 пищевых продуктах. Это были: «общий ореховый», «орехово-бобовый», «орехово-маслянистый», «орехово-зерновой» и «орехово-древесный». Тот факт, что одного термина было недостаточно для описания орехового признака этих продуктов, намекает на сложность этого органолептического термина, а подразделения, полученные в ходе исследования, демонстрируют, что «ореховый» может приобретать разные характеристики в разных пищевых системах, что может ассоциироваться с маслянистым характером («орехово-маслянистый»), зерновым («орехово-зерновой»), древесным или земляным

(«орехово-бобовые») характеристики. Поэтому, когда обученная сенсорная панель оценивает «сумасшествие», на что они на самом деле реагируют в духе? В настоящее время эталонными образцами, используемыми для обучения экспертов в этом отношении, являются образцы спирта, которые демонстрируют характеристику, известную в отрасли как «ореховая».

Полезно кратко рассмотреть некоторые детальные исследования, в которых изучалось химическое происхождение сенсорной ореховости в других пищевых системах. Трессли другие. (4)обсудили липидные продукты и продукты Майяра, которые они назвали соединениями, ответственными за ореховый вкус солода. В частности, они приписали ореховый вкус азотистым гетероциклическим соединениям с пяти- или шестичленной кольцевой структурой и различными боковыми цепями, включая ацетильные или алкильные группы. Они отметили структурное сходство между ореховыми ароматическими соединениями и соединениями, ответственными за зерновые и хлебные ароматы, что может лежать в основе некоторого совпадения орехового вкуса с другими сенсорными характеристиками (например, орехово-злаковый). Эти наблюдения очень важны для настоящего исследования, поскольку они основаны на исходном материале для производства солодового виски.

\* Переписка с: Дэвидом Дж. Куком, Отдел науки о пивоварении, Отдел пищевых наук, Ноттингемский университет, кампус Саттон-Бонингтон, Лафборо, Лестершир, LE12 5RD, Великобритания. Электронная почта: david.cook@nottingham.ac.uk

<sup>1</sup>Секция пивоварения, Отдел пищевых наук, Университет Ноттингем, кампус Саттон-Бонингтон, Лафборо, Лестершир LE12 5RD, Великобритания

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт шотландского виски, здание трастового фонда Робертсона, Риккартон, Эдинбург EH14 4AP, Великобритания

Акиямаи другие. (5) охарактеризовали летучие соединения, присутствующие при помолке обжаренных кофейных зерен. Зарегистрировано четыре «орехово-жареных» соединения, три из которых пиразины (гетероциклические соединения азота). Авсари другие. (6) стремились определить характеристики орехового вкуса молодых и зрелых сыров чеддер. Экстракты сыров с ореховым вкусом и без него анализировали с помощью динамической парофазной газовой хроматографии-ольфактометрии (ГХ-О). Из пяти летучих веществ с ореховым вкусом, идентифицированных в нейтральной/основной фракции ореховых экстрактов сыра чеддер, четыре представляли собой пиразины: тетраметилпиразин («ореховый»), 2-изопропил-3-метоксипиразин. ('грязный, ореховый»), 2,3-диэтил-5-метилпиразин («сладкий, ореховый») и 2-изобутил-3-метоксипиразин («ореховый»).

В подробном исследовании ароматических соединений обжаренного какао Бонвехи (7) смог идентифицировать несколько соединений с ореховым вкусом. Из более чем 100 ароматических соединений, идентифицированных в исследовании, восемь были связаны с характеристиками орехового аромата, включая пиррол («ореховый, сладкий»), 2-ацетил-5-метилфуран («сильный, ореховый»), 2-ацетилпиррол и 2-ацетил-1-метилпиррол («хлеб, грецкий орех, лакрица»), 2,3-диэтилпиразин («ореховый, лесной орех, зерновой, мясной»), 3-гидрокси-2-метил-4-пирон и пиррол-2-карбокисальдегид («солод, жареные орехи»). Из этого списка видно, что ароматические соединения, описываемые как имеющие ореховый характер, часто также описываются как обладающие злаковыми или солодовыми характеристиками.

В данной работе органолептический и инструментальный анализы были объединены, чтобы лучше понять происхождение орехово-ароматического характера свежеприготовленного солодового спирта. В исследование также были включены потенциально связанные сенсорные характеристики «злаковых», «маслянистых» и «изысканных» ароматов. Изысканный характер солодового виски — это термин, используемый для описания аромата «тяжелых» сивушных соединений, которые выходят из перегонного куба в конце дистилляции, также известных как финты.

В предварительной работе (8), фиПять образцов солодового спирта были получены в промышленности, один из которых был «без орехового» контроля, в то время как остальные четыре были оценены обученной сенсорной комиссией как демонстрирующие различную степень орехового вкуса. Ароматические соединения были извлечены из образцов спирта с использованием методов жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) и твердофазной экстракции (ТФЭ). Газовая хроматография-ольфактометрия экстрактов использовалась для определения областей хроматограммы, где участники дегустации генерировали дескрипторы запаха, относящиеся к ореховому восприятию. Затем метод ТФЭ был использован для извлечения летучих веществ из 35 новых образцов спирта, полученных с ликероводочных заводов по всей Шотландии.

## Материалы и методы

### Материалы

SWRI поставил 35 спиртов нового производства с заводов по производству солодового виски по всей Шотландии. Эти спирты представляли собой типичную промышленную продукцию и демонстрировали широкий спектр вкусовых характеристик. Этот набор включал пять образцов спирта, использованных в предварительной работе GC-O. Также был исследован еще один экспериментальный образец спирта с характерным «ореховым» характером. Этот спирт также производился на заводе по производству шотландского виски, но при его изготовлении использовалась значительная доля шоколадного солода в засыпку.

### Анализ образцов спирта нового производства

Жидкостно-жидкостная экстракция ароматических соединений. В свежеприготовленный спирт (100 мл) добавляли внутренний стандарт (2-ацетилтиазол; 10 мкг/мл), разбавляют водой (400 мл) и дважды экстрагируют дихлорметаном (200 мл). Два экстракта объединяли и концентрировали до 1 мл в токе азота.

Твердофазная экстракция ароматических соединений. Образцы спирта экстрагировали с использованием метода ТФЭ, разработанного для селективного извлечения присутствующих относительно полярных гидрофильных ароматических соединений. Считалось, что эта селективность поможет в характеристике ореховых ароматов спирта с помощью ГХ-О в присутствии больших концентраций других основных компонентов свежеприготовленного спирта, таких как этиловые эфиры. Метод адаптирован из метода Феррейры и другие. (9), которые использовали аналогичный протокол для извлечения высокополярных соединений сотолон, мальтол и фуранол из вина.

Свежий спирт (5 мл) разбавляли водой (25 мл). Добавляли внутренний стандарт (для достижения концентрации 0,1 мкг/мл).-13-гептанон) и смесь встряхивали и оставляли для уравнивания минимум на 4 часа. Колонки LiChrolut EN для ТФЭ (Merck KGaA, Дармштадт, Германия; слой сорбента 500 мг) помещали на вакуумный коллектор для ТФЭ (Phenomenex, Торранс, Калифорния, США), кондиционировали 8 мл метанола и уравнивали 8 мл водного этанола (крепость 12%). Образцы спирта загружали в отдельные колонки и позволяли полностью насытить слой сорбента в течение 1 мин, после чего применяли вакуум. После того, как образец был загружен, были приняты меры, чтобы слой не высыхал до окончания этапа промывки, во время которого через картридж пропускали воду (5 мл). Затем слой сорбента сушили, применяя вакуум (10 кПа) в течение 30 мин. Ароматические соединения элюировали из картриджа дихлорметаном (6 мл). Таким образом, каждый образец спирта экстрагировали в трех повторностях и в произвольном порядке.

ГХ-МС анализ спиртовых экстрактов. Экстракты аромата в дихлорметане анализировали с использованием ThermoScientific Trace GC Ultra с масс-спектрометром DSQ II и автоматическим пробоотборником AS 3000 (Thermo Electron Corporation). Соединения разделяли на колонке Zbron ZB-WAX (30 м × внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 1,0 мкм; Phenomenex, Macclesfield, Великобритания), начиная с температуры термостата 40 °C (выдержка 1 мин), с последующим линейным повышением температуры до 250 °C при 8 °C/мин.-1. Скорость потока газ-носителя гелия составляла 1,5 мл/мин.-и ввод (1 мкл, температура 240 °C) был без разделения. Линия передачи от печи к масс-спектрометру поддерживалась при 250 °C. Масс-спектрометр работал в режиме полного сканирования в диапазоне м/з 35–250.

Идентификацию и количественный анализ соединений проводили с использованием приложений Qual и Quan Browser программного обеспечения Xcalibur (Thermo Electron Corporation, Altrincham, Чешир, Великобритания). Идентификация была основана на: (а) сопоставлении библиотеки EI-MS; (b) измерение и подтверждение по литературным источникам линейного индекса удерживания (LRI) по отношению к алканам; и, по возможности, (c) подтверждение времени удерживания аутентичного стандарта в идентичных хроматографических условиях.

Концентрации соединений рассчитывали после нормализации по внутреннему стандарту (0,1 мкг/мл).-13-гептанон) и, по возможности, использование индивидуальных относительных коэффициентов отклика, рассчитанных по введению внешних стандартных растворов

известная концентрация. Подлинными внешними стандартами, использованными для калибровки (чистота всех >99%), были: 2-фуранметанол, фурфурол, 2-метилпирозин, 2,5-диметилпирозин, этилоктаноат, бензальдегид и 1-октен-3-ол.

ГХ-О спиртовых экстрактов. Для исследования ГХ-О использовали подмножество из пяти новых образцов спирта с известным и различной степенью орехового характера. Экстракты образцов (LLE и SPE) были проанализированы с помощью ГХ-О, чтобы идентифицировать ключевые активные области запаха на хроматограмме с характеристиками запаха, связанными с орехами или злаками. Из-за сложности «орехового вкуса» как органолептического атрибута диапазон сенсорных дескрипторов, считающихся релевантными, был весьма разнообразным, например, включая характеристики, связанные с орехами, такие как «маслянистый» или «злаковый».

На конце колонки ZB-WAX (30 м × 0,25 мм, толщина пленки 1,0 мкм; Phenomenex, Macclesfield, Великобритания) был установлен сплиттер, так что примерно половина потока направлялась в «отверстие для обнаружения запаха» через капилляр из плавленного кварца, проходящий внутри нагретой линии передачи, установленной на температуру 180 °С. В предварительных прогонах ГХ-О линейное изменение температуры печи составляет 8 °С/мин. Было сочтено слишком быстрым, чтобы различать запахи, поэтому 4 °С/мин. вместо него использовалось. Поскольку прогоны длились 52 минуты, для обнуления каждой хроматограммы использовались два эксперта, которые менялись местами на полпути, чтобы избежать утомления. Каждый участник группы провел две оценки ГХ-О каждого образца спирта.

Оценщиков попросили записать время удерживания, при котором они воспринимали запах, соответствующий дескриптор, интенсивность этого запаха (по шкале от 1 до 3) и его продолжительность. Эти данные были записаны на бумаге под соответствующими заголовками столбцов. Для работы ГХ-О использовалась группа из семи оценщиков (пять мужчин, две женщины, в возрасте от 20 до 50 лет). Они были членами группы по исследованию вкуса, имели опыт проведения ГХ-О, но не знали заранее ни о природе проб, которые они нюхали, ни о том, какие запахи можно ожидать.

Сенсорная оценка. Ароматы 35 образцов спирта были оценены экспертной сенсорной комиссией SWRI, которая имеет большой опыт в оценке виски и сопутствующих спиртных напитков. Образцы были разбавлены до 20% ABV и 30 мл представлены в прозрачных носовых очках, закрытых часовыми стеклами. Участников дискуссии попросили оценить интенсивность «орехового», «зернового», «маслянистого» и «изысканного» ароматов в каждом образце по шкале от 0 до 3. Комиссия ранее была обучена распознавать эти атрибуты, используя ряд производственных образцов, спирт с ключевыми вкусовыми характеристиками и, где это возможно, отдельные вкусовые соединения. Органолептические оценки проводились в течение нескольких сеансов, в каждом из которых участвовало не менее 10 экспертов. Средние панельные баллы рассчитывались для каждого атрибута.

Таблица 1. Детали идентификации газовой хроматографии-ольфактометрии (ГХ-О) и средние концентрации 19 летучих соединений, проанализированные в 35 новых образцах спирта. Шестнадцать из этих соединений находились в областях хроматограммы ГХ-О, связанных с дескрипторами аромата «ореховый/злаковый»; остальные три были этиловыми эфирами с длинной цепью, которые были включены в моделирование сенсорных признаков спирта.

Дескрипторы ГХ-О в области хроматограммы	Главный пик (и) (количественно) в области хроматограммы	Линейное удержание индекс (LRI) (ZB-воск; алканы)	Средняя (± стандартное отклонение) концентрация через 35 дух образцы (мкг/мл-1)
Солодовый, сольвентный, фруктовый, цветочный, ореховый, шоколадный, алкогольный	Этилбутират	1055	2,29 ± 0,74
Солодовый, алкогольный, сольвентный, ореховый, миндальный/марципановый	Пентан-1-ол	1263	6,96 ± 1,76
<b>бисквит</b>	тиазол	1286	0,36 ± 0,09
	2-метилпирозин	1297	0,08 ± 0,03
Жареный, ореховый попкорн, ореховый запеченный, пикантный Жирный,	2,5-диметилпирозин	1353	0,04 ± 0,03
фекальный, сернистый, ореховый/жареный, ореховый,	2-нонанон	1412	1,14 ± 0,50
<b>карамель, мясистая сера</b>			
Жареный, теплый ячмень, грецкий орех, попкорн, ореховый,	1-октен-3-ол	1461	0,84 ± 0,21
<b>грибы/масло</b>			
Солод/солодовники, пикантные, запеченные, овсяные, маслянистые,	Фурфурол	1498	12,4 ± 4,4
арахис, жирный жареный/жженный, ореховый.			
Сырой орех, сникерс, зеленый овощ, землистый, ореховый	2-ацетилфуран	1542	1,40 ± 0,67
финт, альдегид, марципан/миндаль, растворитель,	Бензальдегид	1575	0,33 ± 0,11
маслянистый, растворимый, сладкий			
Огуречный, зеленый, мятный, металлический, цветочный, ореховый, зеленый	5-метилфурфурол	1612	0,80 ± 0,28
<b>листья, лук, мшистый/торфяной, кокос</b>			
—	Этил деканоат	1663	77,0 ± 29,5
Попкорн, носки/затхлый, землистый, ноги	2-фуранметанол	1682	0,69 ± 0,25
Мясной, дрожжевой экстракт, пикантный, ореховый, землистый, солодовый,	Этилбензоат	1708 г.	2,47 ± 1,15
жирный, альдегидный			
Дрожжевой, хлебопекарный, зеленый, солодовый/пшеничный, картофельный,	Метионол	1746	0,53 ± 0,28
—	Этил додеканоат	1869 г.	52,5 ± 23,2
Каштаны, торт, миндаль, корица Сладкий/	2-фенетиловый спирт	1961 г.	680,46 ± 191,70
попкорн/карамель, восковой/кокосовый	γ-ноналактон	2088	1,35 ± 0,60
—	Этиловый гексадеканоат	2198	2,95 ± 1,16

Аналитические данные представляют собой среднее значение трех повторных определений для каждого образца спирта.

Моделирование сенсорных данных в сравнении с ароматическим составом нового спирта

Данные были введены в программу экспериментального проектирования (Design Expert, версия 7.0, Stat-Ease, Миннесота, США) с использованием D-оптимального факторного пространства планирования. Средние панельные баллы для каждого из 35 образцов спирта для маслянистых, ореховых, зерновых и вкусных привкусов были введены в виде четырех ответов, каждый из которых был смоделирован с учетом 19 факторов, представляющих собой аналитические концентрации соединений, перечисленных в таблице 1. Моделирование продолжалось путем прогрессивного сокращения факторов, последовательно удаляя факторы, которые были наименее значимыми в производных моделях, до тех пор, пока не получится значимая модель с факторами, каждый из которых был значимым ( $p < 0,05$ ), а модель — максимальной.

## Результаты и обсуждение

### ГК-О

Идентификация «активной области запаха» основывалась на частоте и/или интенсивности аромата, сообщаемых в течение определенного времени удерживания. Используя LLE ароматических соединений, на полученных хроматограммах GC-О было идентифицировано 17 активных областей запаха с дескрипторами, относящимися либо к ореховому, орехово-злаковому, либо к орехово-масляному восприятию. Однако при использовании метода извлечения SPE это число было увеличено до 23. Это могло просто отражать различия в эффективности панели при создании соответствующих дескрипторов в каждом эксперименте. Однако мы полагаем, что это, скорее всего, было результатом повышенной селективности картриджа LiChrolut EN к ароматическим соединениям, отвечающим за орехово-злаковые ароматические характеристики. Метод очистки ТФЭ не привел к увеличению извлеченных концентраций многих соединений. Тем не менее,

Сгенерированные дескрипторы GC-О (таблица 1) сильно различались как для соединения, так и для оценщика.

Следует отметить, что, хотя разделение ГК было максимально оптимизировано, ограничения общего времени работы на утомляемость оценщика в сочетании со сложной смесью летучих соединений в свежем спирте означали, что неизбежно не все ароматы и лежащие в их основе пики были полностью разделены. Это становится очевидным при рассмотрении дескрипторов запаха в таблице 1, где довольно разные сенсорные дескрипторы (например, маслянистый, фекальный, серный, ореховый/жареный, ореховый, карамельный, мясистый серный) были отмечены в одной и той же области хроматограммы и, по-видимому, являются результатом присутствия, по меньшей мере, двух активных соединений запаха (т.е. соединения с запахом мяса/серы/фекалий и соединения с ореховым/жареным/карамельным запахом). Более того, ни одна из ароматических групп не соответствует известным ароматическим свойствам количественно значимого пика в этой области хроматограммы, 2-нонана («горячее молоко», «воск», «зеленый»). 19 соединений, перечисленных в таблице 1, были соединениями, выбранными для моделирования по сенсорным данным. Из них 16 были выбраны, потому что они были количественно основными пиками в областях хроматограммы, где комиссия постоянно отмечала сильные ореховые/злаковые/масляные запахи. Остальные три соединения представляли собой этиловые эфиры с различной длиной цепи, которые были включены в модель из-за предшествующего интереса к физико-химическим воздействиям этиловых эфиров с длиной цепью на распределение ароматических соединений в солодовых спиртах (19 соединений, перечисленных в таблице 1, были соединениями, выбранными для моделирования по сенсорным данным. Из них 16 были выбраны, потому что они были количественно основными пиками в областях хроматограммы, где комиссия постоянно отмечала сильные ореховые/злаковые/масляные запахи. Остальные три соединения представляли собой этиловые эфиры с различной длиной цепи, которые были включены в модель из-за предшествующего интереса к физико-химическим воздействиям этиловых эфиров с длиной цепью на распределение ароматических соединений в солодовых спиртах (10).

Моделирование сенсорных данных в сравнении с аналитическими концентрациями соединений-кандидатов

Средние баллы панели для каждого оцениваемого атрибута 35 спиртных напитков показаны в таблице 2. Количественно преобладающие соединения в каждой из активных областей орехового/злакового запаха на хроматограммах ТФЭ считались «кандидатами» на орехово-злаковые конгенеры. Тем не менее, признано, что лежащие в основе «следовые» пики с низким порогом запаха, скорее всего, ответственны за некоторые из «непостоянных» ароматов, отмеченных по сравнению с соединениями, перечисленными в таблице 1. Концентрации каждого пика-кандидата были проанализированы в трех повторах для всех 35 образцов спирта и средние концентрации конгенов затем моделировались в соответствии с сенсорными показателями спирта «орехового», «зернового», «маслянистого» и «вкусного». Концентрации конгенов рассматривались как факторы в пространстве D-оптимального плана эксперимента, по которым моделировались органолептические оценки. значение было максимальным, и все факторы модели были

Таблица 2. Средние оценки органолептической панели для остроты, зерновых, ореховых и маслянистых ароматов в 35 новых образцах спирта.

Дух образец	Финти счет	Зерновой счет	Чокнутый счет	жирный счет
1	0,77	0,45	0,26	0,63
2	0,97	0,96	0,38	0,54
3	1,30	0,99	0,61	0,66
4	0,72	0,61	0,52	0,55
5	0,94	0,48	0,35	0,67
6	1,16	0,95	0,45	0,80
7	1,08	0,60	0,57	0,66
8	1,28	0,84	0,74	0,95
9	0,94	0,68	0,31	0,77
10	0,83	0,62	0,38	0,71
11	0,94	1,12	0,58	0,94
12	1,06	0,53	0,62	0,70
13	0,77	0,51	0,42	0,81
14	1,03	0,91	0,66	0,95
15	1,15	0,79	0,35	0,79
16	1,16	0,95	0,51	1,10
17	1,26	0,88	0,35	0,99
18	0,98	0,82	0,55	0,73
19	1,06	0,86	0,48	0,75
20	0,66	0,55	0,17	0,49
21	0,78	0,55	0,25	0,58
22	0,74	0,41	0,29	0,57
23	1,51	1,11	0,65	1,27
24	1,64	1,31	0,78	1,25
25	1,63	1,18	0,54	1,07
26	1,36	1,12	0,65	1,04
27	1,20	1,10	0,82	0,92
28	1,10	0,88	0,94	0,89
29	1,29	0,94	0,72	0,80
30	1,04	0,76	0,69	0,85
31	0,69	0,37	0,51	0,54
32	1,52	1,17	0,58	0,70
33	0,73	0,69	0,22	0,75
34	0,95	0,75	0,62	1,09
35	1,09	0,97	0,88	0,98

значимо на уровне 95% ( $p < 0,05$ ). Значимые термины модели для органолептических оценок «ореховый», «злаковый», «маслянистый» и «вкусный» приведены в таблице 3. Если соединение было значимым фактором в модели, указанное значение указывает на значимость фактора ( $p < 0,05$ ), а «±» указывает на направленность воздействия на воспринимаемый сенсорный признак; например, 2,5-диметилпиразин был важным фактором в модели восприятия алкогольного опьянения ( $p = 0,0003$ ), а увеличение концентрации соединения усиливало ощущение ореховости (+, положительная корреляция).

Прежде чем продолжить обсуждение значимых факторов в каждой модели (табл. 3), стоит отметить, что значимость термина в таких моделях означает только то, что в наборе данных наблюдалась значимая корреляция ( $n = 35$ ); очевидно, что это не подтверждает наличие причинно-следственной связи между фактором (ароматическим соединением) и конкретной органолептической характеристикой — они могли просто совместно варьироваться в пространстве дизайна. Происхождение эффектов в таких исследованиях может быть сложным, особенно потому, что воспринимаемые ароматические характеристики таких продуктов, как виски, обычно являются результатом взаимодействия нескольких соединений.

Модель орехового характера свежеприготовленного спирта включала концентрации 2,5-диметилпиразина, 2-фуранметанола и этилбензоата в качестве значимых факторов, которые положительно коррелировали с воспринимаемым ореховым вкусом, в то время как  $\gamma$ -ноналактон оказывал отрицательное влияние на органолептический вкус (таблица 3). Сообщалось, что соединение 2,5-диметилпиразин способствует возникновению орехового запаха в других пищевых системах [7, 11, 12], что согласуется с текущим выводом. Соединение 2,5-диметилпиразин также было положительным фактором в модели воспринимаемой маслянистости спиртных напитков; Интересно отметить этот переход между связанными понятиями орехового и маслянистого вкуса.

Соединение 2-фуранметанол представляет собой продукт реакции Майяра с «жженым» органолептическим характером, который вполне может быть связан с ощущением жареного ореха. В качестве альтернативы возможно, что концентрации 2-фуранметанола в образцах спирта являются маркером степени присутствия других продуктов Майяра и что некоторые из этих других соединений вносят особый вклад в ореховый характер. Этилбензоат не является соединением, которое обычно ассоциируется с ореховым привкусом в продуктах питания и напитках.

Его характер описывают как цветочный, фруктовый или сельдереевый.

Соединение  $\gamma$ -ноналактон является основным компонентом синтетического аромата кокоса. Отрицательная корреляция здесь противоречит здравому смыслу и трудно объяснима. Однако может показаться, что этот кокосовый привкус отличается от привкуса виски, оцениваемого как ореховый, до такой степени, что он может маскировать или отвлекать внимание от восприятия орехового привкуса спирта.

Модели для других характеристик аромата спирта (зернового, маслянистого и острого) имеют некоторые общие черты, а именно то, что концентрации фурфурола положительно коррелируют с каждым характером, тогда как  $\gamma$ -ноналактон оказывает отрицательное влияние на эти органолептические показатели, аналогично влиянию, отмеченному выше, для чувственного орехового характера. Когда сенсорные оценки зерновых, маслянистых и вкусных были нанесены на график в зависимости от сенсорной ореховости (рис. 1), стало очевидно, что между этими сенсорными характеристиками существует слабая корреляция. В случае орехово-злаковых и орехово-масляных это совпадение согласуется с отчетами о восприятии орехов из других исследований [3]. Причудливый характер виски, как и ореховость, может быть плохо определен и иметь сложное происхождение, поскольку это характер

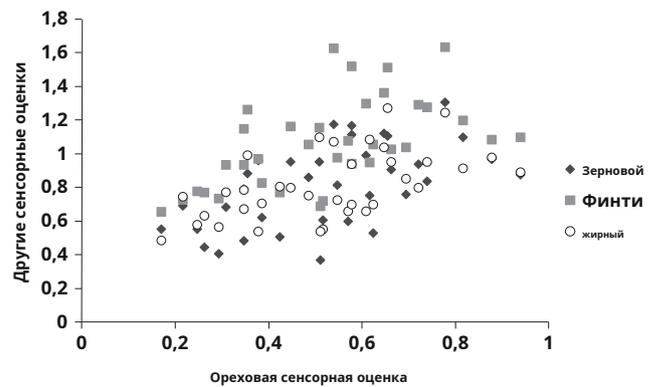


Рисунок 1. Точечная диаграмма, показывающая положительную корреляцию между сумасшедшим характером свежего спирта и хлопьев, ароматный и маслянистый характер (данные о средней органолептической интенсивности для 35 образцов спирта,  $n = 13$ ).

Таблица 3. Ароматические соединения, аналитические концентрации которых оказались важными факторами в моделях, разработанных для прогнозирования «орехового», «зернового», «маслянистого» или «изысканного» характера свежего спирта. Там, где соединение было значительным фактором, цитируемое значение указывает на значимость фактора ( $p < 0,05$ ), а «±» указывает на направленность воздействия на воспринимаемый сенсорный характер

Ароматическое соединение	Модель сенсорных данных			
	Чокнутый	Зерновой	жирный	Финти
Пентан-1-ол	—	0,0169+	—	0,0031+
Тиазол	—	0,0037-	—	—
2,5-диметилпиразин	0,0003+	—	0,0004+	—
2-нонанон	—	—	0,0246-	—
Фурфурол	—	0,0098+	0,0008+	<0,001+
2-ацетилфуран	—	0,0018+	—	—
Бензальдегид	—	—	—	0,0021-
Этил деканоат	—	0,0371-	—	<0,0001-
2-фуранметанол	0,0007+	—	—	—
Этилбензоат	0,0234+	—	—	—
$\gamma$ -ноналактон	0,0003-	0,0024-	<0,0001-	0,032-
Модель <sub>2</sub>	0,57	0,53	0,55	0,66
Значение модели (вероятность > Ф)	<0,0001	0,0003	<0,0001	<0,0001

Таблица 4. Гетероциклические соединения азота, обнаруженные в экстрактах особо «орехового» солодового спирта, изготовленного с использованием шоколадного солода.

Сложный	LRI (экспериментальный) ZB-Wax	ЛРИ (литература) <sup>a</sup>	Дескрипторы аромата
2-метилпиразин	1297	1288	Ореховый, попкорн <sup>b</sup>
2,5-диметилпиразин	1353	1347	Жареный орех <sup>b</sup>
2-Этил,6-метилпиразин 2-	1415	1411	Жареный картофель, жареный фундук <sup>c</sup>
Этил,5-метилпиразин 2-	1422	1419	Кофейный, ореховый
Этил-3-метилпиразин 2,6-	1435	1432	Ореховый, арахисовый, затхлый <sup>c</sup>
Диэтилпиразин	1464	1463	Ореховый, фундук <sup>c</sup>
3-Этил-2,5-диметилпиразин	1473	1474	Подгоревший, попкорн <sup>e</sup>

Идентификация соединения проводилась на основе сопоставления библиотеки масс-спектров EI и путем сравнения экспериментального линейного индекса удерживания (относительно алканов) по сравнению с литературными значениями для ZB-Wax или аналогичных колонок с фазами.

<sup>a</sup>Санс и др. (19) работа с колонкой HP-Wax (60 м × 0,25 мм × толщина пленки 0,5 мкм).

<sup>b</sup>www.flavornet.org

<sup>c</sup>http://www.thegoodscentcompany.com

связаны с конечной точкой отсечения для сбора спирта и, как таковые, будут связаны с менее легко перегоняемыми компонентами различной химической природы. Корреляция здесь с ореховым характером может указывать на то, что соединения, ответственные за ореховый характер, имеют сходную летучесть с соединениями, отвечающими за ароматный характер, то есть поздней перегонки. Истинные маркеры вкусного характера, возможно, не были включены в настоящее исследование, потому что соединения-кандидаты были выбраны на основе работы GC-O, сосредоточенной на орехово-злаковых или орехово-маслянистых признаках. Тем не менее, производная модель ловкого характера была значимой и имела значение 0,66, что позволяет предположить, что этот признак положительно коррелирует с концентрациями пентан-1-ола и фурфуролового спирта. Соединения, оказывающие негативное влияние на вкусовые качества (бензальдегид, этилдеканонат, γ-ноналактон), могут в той или иной степени маскировать вкусовые качества.

Анализ нового спирта с сильным ореховым вкусом, изготовленного с использованием шоколадного солода.

Конечный спирт, проанализированный в этом исследовании, был произведен с использованием значительной доли шоколадного солода и представлял особый интерес благодаря своему характерному ореховому характеру. Шоколадный солод представляет собой жареный солодовый продукт, который производится путем нагревания светлого солода в жарочном барабане при температуре до 230 °C. (13). Этот процесс генерирует много летучих ароматических соединений в результате химической реакции Майяра (14,15). В частности, при таких высоких температурах отделки образуются гетероциклические соединения азота и серы, придающие продукту аромат, несколько напоминающий жареный кофе или какао-бобы (16).

ГХ-МС анализ шоколадного солодового спирта показал, что он содержит ряд соединений, которые либо отсутствовали, либо присутствовали в меньших количествах в 35 стандартных образцах спирта нового производства. В таблице 4 перечислены соединения, идентифицированные в экстракте шоколадного солодового спирта, которые элюировались с индексами удерживания, совпадающими с использованием дескрипторов орехового вкуса группой GC-O, как указано в таблице 1. Все эти соединения являются пиразинами, только два из которых (2-метилпиразин и 2,5-диметилпиразин) присутствовали в достаточных количествах в 35 стандартных образцах спирта, чтобы их можно было регулярно анализировать и использовать в качестве факторов в моделирующем эксперименте. Мы считаем, что некоторые из дескрипторов орехового запаха, о которых сообщили участники дискуссии в работе GC-O (таблица 1), скорее всего, произошли от пиразинных соединений,

Таблица 1. Например, ореховые ароматы в области 2-нонанона (таблица 1, LRI 1412) могли быть вызваны следовыми количествами 2-этил-6-метилпиразина (LRI 1415) или его позиционных изомеров (2-этил-5-метилпиразин, LRI 1422; 2-этил-3-метилпиразин, LRI 1435). Этил-метилпиразины (диапазон LRI 1415–1435) связаны с запахом жареного, орехового и ирисочного запахов (17) и имеют гораздо более низкие пороги запаха, чем их диметилловые аналоги, поэтому они, вероятно, будут влиять на общий аромат, даже если присутствуют в следовых количествах. (18). Точно так же 1-октен-3-ол (LRI 1460) был ответственен за грибовидный аромат, о котором сообщалось во время GC-O (таблица 1), однако ореховые ноты, о которых сообщали несколько участников одновременно, теперь, вероятно, были внесены 2, 6-диэтилпиразин (LRI 1464; «фундук») или 3-этил, 2,5-диметилпиразин (LRI 1473; «картофель жареный») (19)).

## Выводы

Ореховые и злаковые оттенки виски имеют сложное происхождение и, вероятно, связаны с присутствием нескольких конгенов в синергетической смеси. Представленная здесь работа подтверждает мнение о том, что гетероциклические соединения азота, и в частности пиразины, играют важную роль в воспринимаемом ореховом характере свежесолодового спирта. Было обнаружено, что не все соединения, которые были связаны с ореховыми областями хроматограмм GC-O, коррелируют с оценками сенсорной панели для орехового вкуса или соответствующими маслянистыми и зерновыми характеристиками. В некоторых участках хроматограммы количественно значимые соединения вряд ли могли быть источником орехового аромата. Однако их присутствие препятствовало попыткам чувствительного анализа низких концентраций совместно элюирующихся соединений с низкими порогами запаха. Кроме того, некоторые соединения (например, 2-фуранметанол), чьи аналитические концентрации положительно коррелируют с ореховым вкусом спирта, могут вносить синергетический вклад в ореховый характер спирта. С другой стороны, они могут быть маркерами и коррелировать с уровнями других продуктов Майяра (таких как пиразины), которые фактически определяют воспринимаемую ореховую интенсивность.

Ореховый аромат виски имеет сложный органолептический характер как потому, что родственные ему соединения связаны с производством семейств соединений, образующихся в результате реакций Майяра, так и потому, что ореховое восприятие переходит в родственные признаки, такие как «зерновые» или «маслянистые». В отдельных публикациях мы продемонстрировали, что уровни промывных липидов (20) и аналитические концентрации длинноцепочечных эфиров (10) также, по-видимому, играют роль в

воспринимаемая ореховость духов. Высокие уровни промывочных липидов изменяют спектр продуктов реакции Майяра, образующихся во время дистилляции, и усиливают действие некоторых соединений, которые подчеркивают орехово-масляный характер, классифицируемый Миллером как орехово-масляный и другие. (3). Влияние длинноцепочечных эфиров (10) был сделан вывод о физико-химическом эффекте, при котором образование агломератов при высоких концентрациях селективно включает гидрофобные ароматические соединения. Это приводит к повышенному «акценту» сенсорного характера относительно полярных гидрофильных соединений (таких как пиразины) в свободном пространстве виски. Вырисовывающаяся картина сложна, но предлагает способы, с помощью которых процесс контроля ореховости может быть улучшен, и предлагает лучшее понимание сенсорной природы воспринимаемой ореховости в солодовых спиртах и соответствующем зрелом виски.

## Благодарности

Мы благодарим Исследовательский институт шотландского виски (SWRI) и EPSRC за финансовую поддержку этого исследования. Мы благодарим членов SWRI, предоставивших новые образцы спирта в связи с этим исследованием.

### использованная литература

1. Джек Ф.Р. (2012) Виски: состав, органолептические свойства и органолептический анализ, в кн. Алкогольные напитки: сенсорная оценка и потребительские исследования, (Piggott, JR Ed.), стр. 379–392, Вудхед, Кембридж.
2. Lee, KYM, Paterson, A., Piggott, JR, and Richardson, GD (2001) Сенсорная дискриминация купажированного шотландского виски из разных категорий продуктов, Качество еды. Предпочтение 12, 109–117.
3. Миллер А.Э., Чемберс Э., Дженкинс А., Ли Дж. и Чемберс Д.Х. (2013) Определение и характеристика «орехового» атрибута в категориях продуктов питания, Качество еды. Предпочтение 27, 1–7.
4. Трессл, Р., Бахри, Д., и Хелак, Б. (1983) Ароматы солода и других злаков, в Вкус дистиллированных напитков, (Piggott, JR Ed.), стр. 9–32, Эллис Хорвуд, Чичестер.
5. Акияма М., Мураками К., Отани Н., Ивацуки К., Сотояма К., Вада А., Токуно К., Ивабути Х. и Танака К. (2003) Анализ летучих соединений, выделяющихся при помоле обжаренных кофейных зерен методом твердофазной микроэкстракции, Дж. Агрик. Пищевая хим. 51, 1961–1969.
6. Авсар Ю.К., Карагул-Юсир Ю., Дрейк М.А., Сингх Т.К., Юн Ю. и Кадвалладер К.Р. (2004) Характеристика орехового вкуса сыра Чеддер, Дж. Молочная наука. 87, 1999–2010 гг.
7. Бонвехи Дж. (2005) Исследование ароматических соединений в обжаренном какао-порошке. Евро. Еда Рез. Технол. 221, 19–29.
8. Бутройд, Э.Л. (2013) Исследование конгенеров, ответственных за орехово-зерновые ароматические характеристики в солодовом виски новой марки, докторская диссертация, Ноттингемский университет, с. 178.
9. Феррейра В., Хараута И., Лопес Р. и Качо Дж. (2003) Количественное определение сотолона, мальтола и свободного фураноола в вине методом твердофазной экстракции и масс-спектрометрии с газовой хроматографией с ионной ловушкой. Ж. Хроматогр. А 1010, 95–103.
10. Boothroyd, EL, Linforth, RST, and Cook, DJ (2012) Влияние агломерации этилового эфира на концентрации летучих в свободном пространстве над водно-этанольной системой, Дж. Агрик. Пищевая хим. 60, 9959–9966.
11. Асена, Л., Вера, Л., Гуаш, Дж., Бусто, О., и Местрес, М. (2010) Сравнительное исследование двух методов экстракции для получения репрезентативных ароматических экстрактов для анализа с помощью газовой хроматографии-ольфактометрии: Применение к аромат жареных фисташек, Ж. Хроматогр. А 1217, 7781–7787.
12. Такеока Г., Фелькер Д., Прокопуик Д. и Дао Л. (2008 г.) Летучие компоненты стручков мескитового дерева (*proscopis*), в Пищевой вкус: химический состав, органолептическая оценка и биологическая активность (Tamura, H. Ed.), стр. 98–108, Американское химическое общество, Вашингтон, округ Колумбия.
13. Бленкинсон, П. (1991) Производство, характеристики и использование специальных солодов, Тех. Q. Мастер пивоварения. доц. Являюсь. 28, 145–149.
14. Coghe, S., Gheeraert, B., Michiels, A., and Delvaux, FR (2006) Развитие характеристик, связанных с реакцией Майяра, во время обжарки солода, СО Пивоварение 112, 148–156.
15. van Boeckel, MA (2006) Формирование вкусовых соединений в реакции Майяра, Биотехнолог. Доп. 24, 230–233.
16. Грубер, М.А. (2001) Вкусовые качества продуктов, подвергнутых обжигу и обжариванию, в стилиях готового пива, Тех. Q. Мастер пивоварения. доц. Являюсь. 38, 227–233.
17. Форс, С. (1988) Органолептические свойства летучих продуктов реакции Майяра и родственных соединений, в Реакция Майяра в пищевых продуктах и питании (Waller, GR and Feather, MS Eds.), стр. 185–286, ACS, Вашингтон, округ Колумбия.
18. Бил, А.Д., и Моттрам, Д.С. (1994) Соединения, способствующие характерному аромату ячменного солода, Дж. Агрик. Пищевая хим. 42, 2880–2884 гг.
19. Санс С., Ансорена Д., Белло Дж. и Сид С. (2001) Оптимизация отбора проб по температуре и времени в свободном пространстве для идентификации летучих соединений в молотом обжаренном кофе арабика, Дж. Агрик. Пищевая хим. 49, 1364–1369 гг.
20. Бутройд, Э.Л., Кук, Д.Дж., Джек, Ф., и Харрисон, Б. (2011) Влияние повышенного уровня промывных жирных кислот на орехово-злаковый аромат летучих составов нового солодового спирта, в Материалы Всемирной конференции по крепким спиртным напиткам, стр. 167–173, издательство Ноттингемского университета, Глазго.