

## ВЫДЕРЖКА СПИРТОВ ВИСКИ В БОЧКАХ НЕТРАДИЦИОННОГО ОБЪЕМА

Джон Д. Э. Джеффри

При выдержке спиртов виски дубовые бочки служат сосудами для хранения, которые являются полупроницаемыми для спирта и наружного воздуха. Древесина бочки сама по себе обеспечивает экстрактивные вещества, полученные из структурных полимеров, которые были разрушены во время изготовления бочки. Эти экстрактивные вещества оказывают кумулятивное воздействие на вкусовые характеристики выдерживаемого спирта.

Традиционная бочка для выдержки спиртных напитков колеблется в пределах 52-60 американских галлонов. Недавний рост в американской крафтовой индустрии дистиллированных спиртов увеличил использование бочек уменьшенного объема в пределах от 2-30 американских галлонов. Эти небольшие бочки обеспечивают более быструю экстракцию и в некоторой степени более быстрое созревание.

Текущее исследование отслеживало скорость извлечения 5 фенольных компонентов из 2, 3, 5 и 10 галлонных баррелей, подтверждая, что скорость извлечения связана с отношением площади поверхности к объему (SA/V). Также отслеживалась потеря объема и скорость потери объема, привязанная к соотношению SA/V с большими потерями в бочках меньшего объема. Были исследованы экстракты из дубовых спиралей, и было обнаружено, что различные спирали могут давать профиль экстракции, сравнимый с бочковым экстрактом, и что почти полная экстракция была достигнута за 10 дней.

1. Виски.....	1
2. Виски Дистилляции.....	5
3. Старение Дистиллятов.....	8
4. Виски вкус и химсостав ароматов.....	12
5. Белый Дуб.....	16
6. Дубовые Бочки.....	19
7. Дубовые экстракты и добавки в аромат и вкус.....	
.8. Старение.....	26
9. аналитические методы исследования дубовых экстрактов.....	28
текущее исследование	
10. обоснование исследований и их целей.....	30
Материалы и методы.....	33
11. Виски и бочки.....	33
12. Анализ.....	34
Результаты и их обсуждение.....	36
13. Летучие соединения.....	37
14. Абсорбция.....	43
15. извлечение экстрактов из бочонка.....	45

16. извлечение экстрактов из Спирали .....	50
17.Порог чувствительности.....	56
18. Потери Объема.....	60
19. площадь поверхности бочек и спиралей.....	64
20. Дополнительные Соединения.....	65
Выводы.....	67
Приложения.....	71
21. Приложение 1.....	71
22. Графики процессов GC на рисунках 3 и 4	
23. Приложение 2.....	73
таблицы, Графики , откуда данные рис. 6-13 извлечены	
24. Приложение 3.....	76
графики из которых взяты данные абсорбации и экстракции из бочек	
25. Приложение 4.....	77
Экстракция из бочки в течение 202 дней	
26. Приложение 5.....	82
Летучие соединения и данные экстракции дуба из спиралек	
27. Приложение 6.....	85
объем барреля и данные по доле Ангела	
28. Приложение 7.....	89
стандартные кривые для дубовых экстрактов	
29. Приложение 8.....	91
Концентрация летучих конгенов в виски подвергнутых воздействию дубовых спиралей в пирексовых сосудах в течение 25 дней	
Таблица 1.....	14
некоторые общие летучие соединения, тип ферментации и субстрат, из которого они производятся в спиртах виски, а также общие вкусовые идентификаторы	
Таблица 2.....	22
подтвержденные фенольные компоненты, извлеченные из белого дуба спиртами и модели спиртов или вин	
Таблица 3.....	38
выбранный соединения увеличивается на баррель с 0-го по 202-й день.	
Таблица 4.....	47

концентрации фенольных компонентов [г/л], Как сообщалось в опубликованных исследованиях и в текущем исследовании (CS), в бочках объемом 2, 3, 5 и 10 галлонов

Таблица 5.....57

Известные пороговые значения вкуса и аромата для некоторых соединений, в мг/л

Таблица 6.....5

7 день, когда концентрация в бочках наивысшая

Таблица 7.....64

соотношение Sa/V бочек, использованных в данном исследовании, как производное от приведенного выше уравнения и фактических объемов, в см<sup>2</sup>/литр

Таблица 8.....66

жирные кислоты идентифицированы с помощью библиотеки NIST и времени их удерживания, некантифицированные результаты.

Таблица 9.....66

этиловые эфиры, идентифицированные с помощью библиотеки NIST, и время их удерживания, подтвержденные результаты

Таблица 10.....66

другие соединения, идентифицированные с помощью библиотеки NIST и времени их удерживания,

Таблица 11.....71

концентрации летучих соединений при дистилляции Бурбона, из которых взяты данные для рисунков 3 и 4

Таблица 12.....72

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 2.1

Таблица 13.....72

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 2.2

Таблица 14.....72

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 3.1

Таблица 15.....73

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 3.2

Таблица 16.....73

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 5.1

Таблица 17.....73

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 5.2

Таблица 18.....74

развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 10,1	
Таблица 19.....	74
развитие Летучих соединений в течение 202 дней в барреле 10,2	
Таблица 20.....	76
данные по абсорбации из всех бочек напромежутке А520 в течение 202 дней	
Таблица 21.....	77
данные по извлечению гваякола из всех баррелей за 202 дня	
Таблица 22.....	78
Данные по извлечению метокси-4-метилфенола из всех бочек за 202 дня	
Таблица 23.....	79
данные по извлечению эвгенола из всех баррелей за 202 дня	
Таблица 24.....	80
данные по извлечению ванилина из всех бочек за 202 дня	
Таблица 25.....	81
данные по извлечению Сирингальдегида из всех бочек за 202 дня	
Таблица 26.....	82
отслеживание летучих компонентов с легка обожженной спирали в зерновом виски в течение 600 часов	
Таблица 27.....	82
отслеживание летучих компонентов в средне обожженной спирали в зерновом виски в течение 600 часов	
Таблица 28.....	82
летучие соединения в сильно обожженной спираль в зерновой виски более 600 часов	
ix	
Таблица 29.....	83
отслеживание летучих компонентов с обугленной спиралью в зерновом виски более 600 часов	
Таблица 30.....	83
отслеживание экстракции дуба для слегка обожженной спирали в зерновом виски в течение 600 часов, рисунок 20-24	
Таблица 31.....	83
отслеживание экстракции дуба для среднеобжженной спирали в зерновом виски в течение 600 часов, рисунок 20-24	
Таблица 32.....	84

отслеживание экстракции дуба для сильно обожженной спирали в зерновом виски в течение 600 часов, таблицы 20-24

Таблица 33.....84

отслеживание экстракции дуба по обугленной спирали в зерновом виски в течение 600 часов, таблицы 20-24

Таблица 34.....84

конечные концентрации экстракции для спиралей и бочек, рис. 25-26

Таблица 35.....85

расчеты экстракции из рис. 27

Таблица 36.....85

данные до и после заполнения для барреля 2.1 на день 270

Таблица 37.....85

данные до и после заполнения для барреля 2.2 в день 270

Таблица 38.....86

данные до и после заполнения для барреля 3.1 в день 270

Таблица 39.....86

данные до и после заполнения для барреля 3.2 в день 270

Таблица 40.....86

данные до и после заполнения для барреля 5.1 на день 270

Таблица 41.....87

данные до и после заполнения для барреля 5.2 в день 270

Таблица 42.....87

данные до и после заполнения для барреля 10.1 на день 270

Таблица 43.....87

данные до и после заполнения для барреля 10.2 на день 270

Таблица 44.....88

доля Ангела в процентах объема, этанола и потери воды и процент доли Ангела, потерянной в виде воды и этанола

Таблица 45.....88

другие расчеты, связанные с долей ангела, используемые при расчете вышеуказанных данных

#### СПИСОК РИСУНКОВ

Рис. 1.....2

переработка зерна схема

Рисунок 2.....	7 ,
аламбическая винокурня	
Рисунок 3.....	9
концентрации головных соединений с течением времени при дистилляции Бурбона	
Рисунок 4.....	10
концентрации распространенных высших спиртов при дистилляции Бурбона	
Рисунок 5.....	26
химическое строение фенольных компонентов, выбранных для настоящего исследования	
Рисунок 6.....	39
концентрации отдельных соединений в барреле 2.1 в течение 202 дней	
Рисунок 7.....	40
концентрации отдельных соединений в барреле 2.2 в течение 202 дней	
Рисунок 8.....	40
концентрации отдельных соединений в барреле 3.1 в течение 202 дней	
Рисунок 9.....	41
концентрации отдельных соединений в барреле 3.2 в течение 202 дней	
Рисунок 10.....	41
концентрации отдельных соединений в барреле 5.1 в течение 202 дней	
Рисунок 11.....	42
концентрации отдельных соединений в барреле 5.2 в течение 202 дней	
Рисунок 12.....	42
концентрации отдельных соединений в барреле 10.1 в течение 202 дней	
Рисунок 13.....	43
концентрации отдельных соединений в барреле 10.2 в течение 202 дней	
Рис. 14.....	44
усредненные удвоения данных оптической плотности для всех бочек, с 0 до 202дня измеряется при 520 Нм	
XII	
Рисунок 15.....	48
усредненные удвоения концентрации гваякола за 202 дня во всех бочках	
Рисунок 16.....	48
усредненные удвоения концентрации 2-метокси-4-метилфенола за 202 дня во всех бочках	
Рисунок 17.....	49

усредненные удвоения концентрации эвгенола за 202 дня во всех бочках	
Рисунок 18.....	49
усредненные удвоения концентрации ванилина за 202 дня во всех бочках	
Рисунок 19.....	50
усредненные удвоения концентрации сирингальдегида за 202 дня во всех бочках	
Рисунок 20.....	51
концентрация гваякола, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, более 600 часов (25 дней)	
Рисунок 21.....	52
концентрации 2-метокси-4-метилфенола, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, в течение 600 часов (25 дней)	
Рисунок 22.....	52
концентрация эвгенола, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, более 600 часов (25 дней)	
Рисунок 23.....	53
концентрация ванилина, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, более 600 часов (25 дней)	
Рисунок 24.....	54
конечные концентрации 4 соединения извлекаемые из дубовых спиралей спиртами виски	
Рисунок 25.....	55
концентрация 4 соединений, извлеченных из дубовых спиралей, по сравнению с концентрациями, извлеченными из 5-и 10-галлонных бочек	
Рисунок 26.....	56
концентрации 4 соединений, извлеченных из дубовых спиралей, объединены и скорректированы в соответствии с рекомендуемой производителем по сравнению с концентрациями, извлеченными из 10-галлонных бочек	
Рис. 27.....	60
в сочетании концентрациях 5 фенольных соединений в 2, 3, 5, и 10 галлонов баррелей за 70 дней	
XIII	
Рисунок 28.....	62
доля Ангела в процентах объема потерянного от разнообразия баррелей за 270 дней	
Рисунок 29.....	62
Доля ангелов показывает процент потерь этанола и воды в течение 270 дневного периода	
Рисунок 30.....	63
доля Ангелов, как потеря этанола по объему	

Рисунок 31.....	64
соотношение SA/V по объему,	
Рисунок 32.....	89
стандартная кривая GCMS для концентрации гваякола	
Рисунок 33.....	89
стандартная кривая GCMS для концентрации эвгенола	
Рисунок 34.....	90
стандартная кривая GCMS для концентрации ванилина	
Рисунок 35.....	90
стандартная кривая GCMS для 2-метокси-4-метилфенола	
Рисунок 36.....	91
концентрация летучих соединений в Пирексовых сосудах при воздействии легкого обжига дубовой спирали	
Рисунок 37.....	91
концентрация летучих соединений в сосудах Pyrex при воздействии средне обожженной спирали в течение 25 дней	
Рисунок 38.....	92
концентрация летучих соединений в контейнерах Pyrex при воздействии сильно обожженной спирали в течение 25 дней	
Рисунок 39.....	92
концентрация летучих соединений в Пирексовых сосудах при воздействии обугленной спирали в течение 25 дней	

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### ВИСКИ

Спирты виски определяются как спирты, дистиллированные из ферментированного сусла зерна при содержании менее 95% спирта по объему (ABV), имеющие вкус, аромат и характеристики, обычно приписываемые виски, и разлитые в бутылки при содержании не менее 40% спирта по объему (1). Различные стили виски имеют документально подтвержденную историческую родословную, восходящую к первой зарегистрированной коммерческой сделке с участием виски (шотландское написание) между бенедиктинским монастырем и аббатством Линдорес в Файфе и двором короля Якова IV в Холируде, Эдинбург, в 1494 году (2). Индивидуальные стандарты идентичности устанавливаются в Соединенных Штатах налоговым и торговым бюро по алкоголю и табаку в соответствии с разделом 27 Кодекса федеральных правил. Она публикует руководство по алкоголю для напитков (BAM), которое устанавливает юридическую идентичность спиртных напитков, методы их производства и выдержки, а также правила розлива и маркировки (2,4).

### ПЕРЕРАБОТКА ЗЕРНА

Первоначальная обработка зерна перед ферментацией и дистилляцией известна как затирание. Это представляет собой процесс варки, в котором физическая структура зерна нарушается,

крахмалы высвобождаются в водную смесь, крахмалы ферментативно гидролизуются, а сусло дополняется питательными веществами для получения здоровой среды брожения дрожжей. Экстракция и гидролиз крахмала происходят в соответствии с процессом, показанным на рис. 1 (2,4,5,6).



Фильтрование-это процесс, обычно используемый в пивоварении, который используется в производстве шотландского виски и некоторых американских виски (2,4,5,6).

1. Дробление проводится с использованием роликовых или молотковых мельниц. Методы, используемые позже в процессе затириания, определяют тип мельницы и диаметр частиц. Разрушение зерновой структуры способствует растворению и последующему гидролизу крахмалов. Недостаточное измельчение может привести к пониженному выходу из-за отсутствия экстракции крахмала (5).

2. перенос и смешивание: измельченное зерно (солод) обычно переносится в бочку для затора с помощью шнеков. По мере того как зерно вводится в сосуд, оно смешивается с водой. Именно в водной смеси (сусле) происходит экстракция крахмала и инициируется ферментативная активность.

3. Клейстеризация: молекулы крахмала размещены в гранулированных структурах, которые восприимчивы к разрыву при воздействии водной среды. повышенные температуры. Геометрия гранул варьируется в зависимости от разнообразия зерен, как и температура клейстеризации, но во всех случаях термическая обработка вызывает набухание гранул по мере поступления в них воды и в конечном итоге разрушение структуры, высвобождая крахмал в водную среду, что делает его доступным для активности гидролитических ферментов (4,5,6).

4. ферментативный гидролиз: дрожжи не способны метаболизировать крахмал, но могут потреблять мономеры глюкозы, димеры (мальтозу) и тримеры (мальтотриозу), последние известны как мальтодекстрины. Ферменты, используемые в процессе затириания, включают:  $\alpha$ -амилазу,  $\beta$ -амилазу, глюкоамилазу, предельную декстриназу и протеазу. Альфа-и  $\beta$ -амилазы, глюкоамилаза и предельная декстриназная активность способствуют расщеплению длинных неферментируемых полимеров крахмала до глюкозы и мальтодекстринов. Альфа-и бета-амилазы работают случайным образом на  $\alpha$ -1,4 связях в основном линейной молекулы амилозного крахмала, случайным образом гидролизуя полимер до декстринов различной длины от 2-глюкозы (мальтозы) до 5-глюкозы (мальтопентаозы). Глюкоамилаза гидролизует  $\alpha$ -1,4 связи на

редуцирующих концах короткоцепочечных декстринов с образованием глюкозы, а также обладает разветвляющей активностью на  $\alpha$ -1,6 боковых ветвях сильно разветвленного амилопектинового крахмала. Предельная декстриназа-это разветвляющий фермент, активность которого расщепляет  $\alpha$ -1,6 связи на боковых ветвях амилопектина. Эти ферменты являются эндогенными для солодового ячменя, который часто используется в производстве виски, но также доступны в коммерческих целях в виде изолятов и добавляются в сусло независимо. Многие виски производятся без солодового ячменя, и поэтому необходимо добавлять ферменты (4,5,6

5. Фильтрация сусла-это процесс фильтрации, при котором сусло распределяется по сетчатому слою в сосуде, известном как бочка лаутера. Жидкость проходит через зерновой слой и экран снизу и рециркулируется над верхней частью зернового слоя. Этот процесс создает полу-равномерный слой твердых частиц зерна, который действует как фильтр для удаления мелких твердых частиц. Как только жидкость достигает удовлетворительного уровня чистоты, она отводится из бочки лаутера в другую емкость для хранения. Этот метод используется в производстве шотландского виски, а также используется в американском виски, где процесс затираания проводится на пивоваренном заводе. Когда сусло отфильтровывается и все твердые частицы извлекаются оно названо мытым. Многие американские винокурни сбрасывают виски без удаления твердых зерен.

6. охлаждение, добавление сусла, дрожжей: зерно используется в качестве источника моно-, ди-и трисахаридов для дрожжевого брожения, а также обеспечивает некоторые аминокислоты и липиды, необходимые для здорового жизненного цикла дрожжей. Однако часто бывает так, что некоторые микроэлементы, соли и свободный азот добавляются для облегчения более высокого выхода. Поскольку процесс затираания проводится при повышенных температурах, сусло необходимо охладить перед введением дрожжей (дрожжевой пек). Это достигается введением холодной воды, охлаждающими рубашками, содержащими воду или гликоль, или пропуском сусла/промывки через теплообменную систему. Именно сразу после охлаждения в сусло добавляют такие добавки, как дрожжевые питательные вещества и дрожжи. Дрожжи часто поставляются в обезвоженном виде и регидратируются с использованием теплой воды и/или части сусла, прежде чем они будут введены в

ферментационный сосуд (4,5,6). Выбор дрожжей может оказать сильное влияние на спирт, и некоторые винокурни поддерживают свои собственные культуры

7. ферментация: многие специализированные винокурные и пивоваренные дрожжи доступны для производства различных стилей виски. Эти дрожжи устойчивы при более высоких температурах, чем дикие штаммы, и были оптимизированы для получения высоких долей алкоголя и вкусовых профилей, подходящих для производства виски. Брожение может продолжаться от 96 до 168 часов. Именно в это время этиловый спирт и большое разнообразие спиртов, альдегидов, сложных эфиров и кислот, которые составляют вкусовые качества сырого виски, производятся дрожжами (4,5,6,7,8,9).

## ДИСТИЛЛЯЦИЯ ВИСКИ

Традиционно виски перегоняли в двойном или тройном процессе периодического действия, в так называемых перегонных кубах (английских) или аламбиках (французских) перегонных кубах (11). Первые перегонные кубы можно проследить еще в 12 веке, когда лекарственные и растительные экстрактивные растительные вещества перегонялись в монастырях монахами, которые стали основателями ранних медицинских наук и наук о пивоварении и дистилляции (10). Современные перегонные кубы изготавливаются из меди и во многом напоминают традиционные перегонные кубы.

При перегонке в перегонный куб сброженный продукт вводится в котел (Рис. 2 А), где он нагревается до кипения, образуя пары, которые проходят через шлем (Рис.2 Б). 2В), и к конденсатору (рис. 2D) через спиртовую трубку (рис. 2С).

продукт этой первой дистилляции известен как низкое вино, а начальная дистилляция называется как зачистка. Ожидается Из ферментированного субстрата 7-10% , производимые низкие вина будут иметь процент спирта по объему (%ABV) в диапазоне 20-35%. Низкие вина вновь вводят в дистиллер и повторно дистиллируют до конечного %ABV 60-79%ABV в зависимости от желаемых вкусовых качеств спирта (10,11,12). Продуктом второй дистилляции является сырой виски-спирт, а окончательная дистилляция известна как финишный прогон или финишная дистилляция. В некоторых случаях этот дистиллят разбавляют водой и повторно дистиллируют для уточнения вкусового профиля. Это самый простой и традиционный стиль дистилляции виски, но не единственный метод. Более крупные предприятия используют непрерывные дистилляционные колонны и другие технологии для увеличения концентрации спирта или увеличения пропускной способности, но поскольку эта работа в основном сосредоточена в кустарной промышленности, метод аламбической дистилляции является наиболее актуальным (12,13,14).

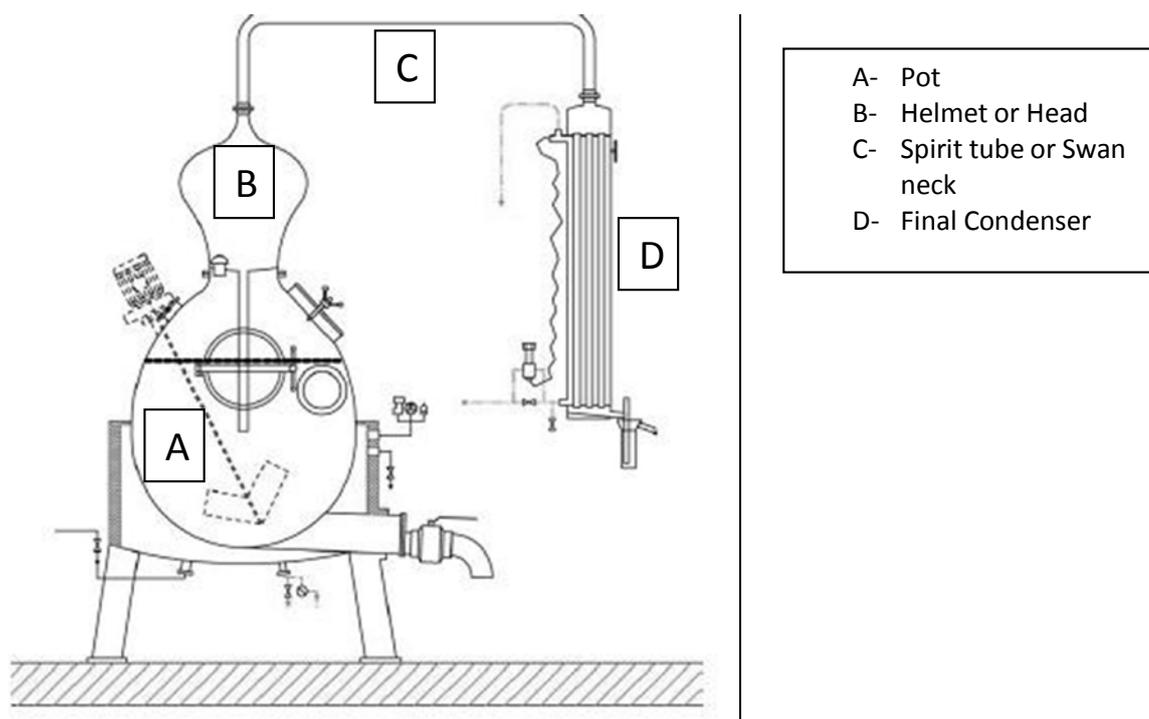


Рисунок 2: аламбическая винокурня (рисунок воспроизведен любезно Кристианом Карлом Ингом. Гмбх)

Процесс периодического действия характеризуется прогрессирующим последовательным фракционированием в ходе финишной перегонки (14). Наблюдаются три первичные фракции. Они известны как головы, сердца (тело) и хвосты. Из них только сердца составляют пригодный для питья спирт. Головы и хвосты состоят в основном из этанола и воды, но также содержат высокие концентрации спиртов, сложных эфиров, жирных кислот и альдегидов, которые могут вызывать неприятные вкусовые качества и/или вызвать головокружение. Эти соединения в совокупности известны как конгенеры, а высококипящие соединения, обнаруженные в хвостах, известны как высшие спирты или сивушные спирты. Головы и хвосты либо утилизируют либо в некоторых случаях повторно дистиллируют для извлечения некоторого количества этанола

(12,13,14). Головная фракция может варьироваться от 85 до 95% ABV в зависимости от динамики дистилляции и потенциально может быть использована в качестве топливной добавки после удаления воды.

## Невыдержанный ДИСТИЛЛЯТ

Тело (также известный как базовый спирт, белый виски или сырой виски) состоит в основном из этанола и воды, но также содержит много других летучих соединений, которые способствуют сложному вкусу готового спирта.

1. Низкокипящая фракция/головные компоненты (Рис. 3) состоят из спиртов, альдегидов и сложных эфиров, температура кипения которых ниже, чем у этанола (78,6 °C), и присутствуют в первой части перегонки. В первую очередь это ацетальдегид, ацетон, этилацетат и метанол. Во время отделения голов большая часть этих соединений удаляется, но некоторые концентрации сохраняются в теле, где они способствуют окончательным вкусовым качествам спирта (10,11,13,14,15). Как показано на рис. 3, начальная часть погона характеризуется чрезвычайно высокими концентрациями этих соединений, которые быстро снижаются. На этом рисунке тело начинается примерно с 15-й минуты.

A

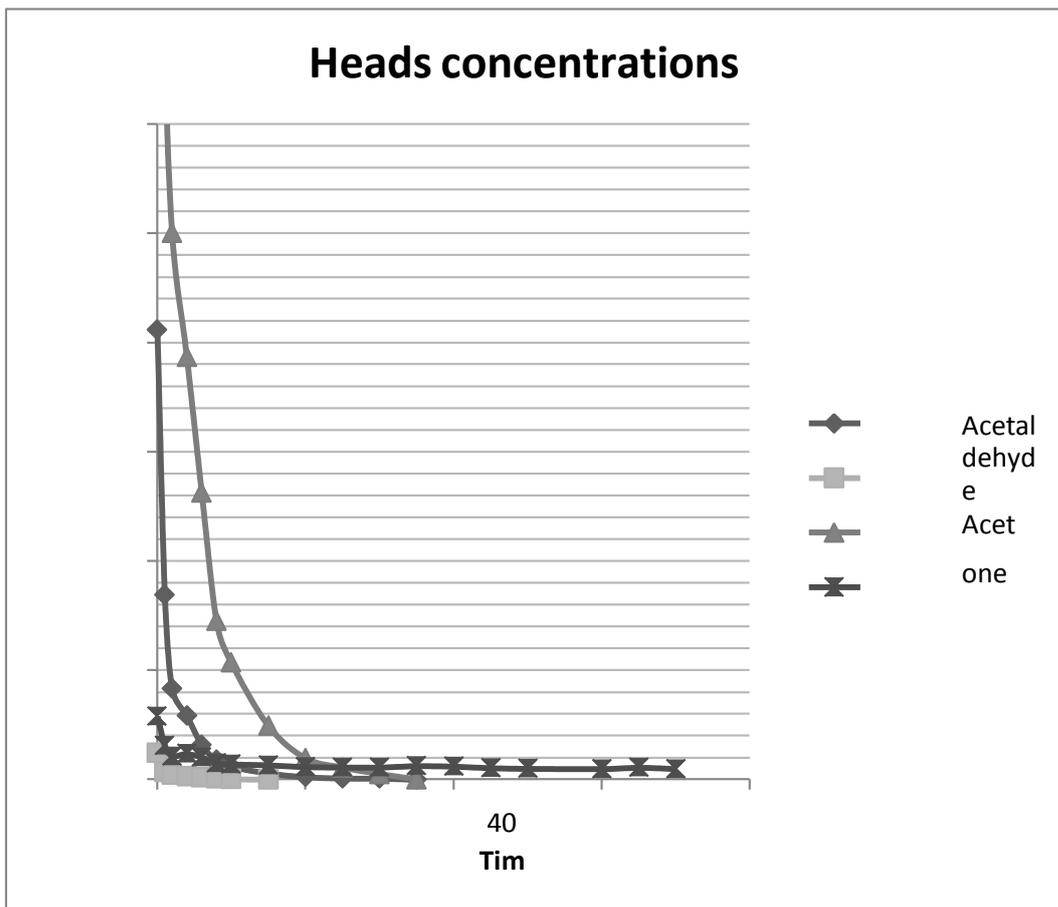


Рисунок 3: показывает концентрацию головок соединений с течением времени при дистилляции Бурбона

2. высококипящие фракции/хвосты компонентов/высшие спирты/сивушные спирты (Рис.4) образуются в результате катаболизма глюкозы и аминокислот, присутствующих в сусле или промывке, и имеют более высокие температуры кипения, чем у этанола. К ним относятся: пропанол, изобутанол, изоамил и активные амиловые спирты, которые присутствуют как во фракции тела, так и позже во фракции хвостов. При чрезвычайно высоких концентрациях эти соединения оказывают неприятное вкусовое воздействие, но в концентрациях, обнаруженных в спирте, они необходимы для характерного вкуса и аромата

виски, и их присутствие необходимо для получения достаточного созревания в выдержанных виски (10,11,13,14).

и тетрадекановый. Хотя температура кипения многих из этих кислот значительно превышает температуру в котле во время перегонки, они растворимы в смеси вода/этанол и проходят через процесс перегонки с паром. Они не только вносят непосредственный вклад в характер спирта, но и обеспечивают реакционный субстрат при производстве вкусовых эфиров в процессе старения (15,16,17,18).

4. сложные эфиры образуются дрожжами во время брожения и из вышеупомянутых жирных кислот и спиртов во время старения. Поскольку этиловый спирт находится в самой высокой концентрации, наиболее распространенными эфирами являются этиловые эфиры жирных кислот. Они встречаются в более высоких концентрациях, где фильтрование не происходит, поскольку дрожжи производят более высокие уровни конгенов в сусле с более высоким содержанием твердых веществ (65). Примеры сложных эфиров, обычно встречающихся в виски, включают: этилацетат (этанол и уксусная кислота), этилбутират (этанол и масляная кислота), этилгексаноат и т. д. Основные этиловые, изобутиловые и изоамиловые эфиры короткоцепочечных жирных кислот имеют фруктовый аромат (15,16,19).

5. бактериальные ферментационные соединения производятся местной флорой, которая присутствует на зерне, когда его приносят в винокурню. В ремесленных масштабах производства виски сусло редко кипятят, поэтому стадия пастеризации не происходит, и полностью приготовленное сусло обеспечивает благоприятную среду для микробиологического брожения. Некоторые бактериально продуцируемые соединения, такие как масляная и молочная кислоты, могут положительно влиять на вкус, в то время как другие, такие как акролеин и бутанол, могут производить едкие горькие ароматы, которые нежелательны. Наиболее часто встречающимися видами микроорганизмов являются молочнокислые бактерии (LAB), и их побочные продукты ферментации считаются важным компонентом в производстве виски. Некоторые производители виски намеренно молочнокислые бактерии в бродильню, чтобы контролировать вторичное брожение, и этиллактат обычно встречается в таких виски (20,21,22).

#### АРОМАТИЗАТОР ВИСКИ И ХИМИЯ ВКУСА

Вкус и аромат виски можно разделить на несколько химических категорий в зависимости от происхождения, вкусовых эффектов и/или химического состава. Для целей настоящей работы они будут рассмотрены в химических категориях, которые в значительной степени отражают их происхождение. Источниками вкуса и аромата являются зерно, ферментация, стиль дистилляции, дубовая древесина и процесс созревания. Основными категориями химических соединений, ответственных за вкус, аромат и общий характер виски-спиртов являются спирты, альдегиды, летучие и нелетучие кислоты, сложные эфиры, фенолы и лактоны более 1300 летучих компонентов были идентифицированы в алкогольных напитках с 1960-х годов, и будут

обсуждаться только основные категории и специфические соединения, имеющие значение для этой работы (66).

Летучие соединения (табл. 1), включая спирты, альдегиды и кетоны, составляют высоколетучую фракцию в спиртах виски. Они получены в результате ферментации сахаров и аминокислот и являются побочными продуктами биосинтеза и выделения тепла в нормальном гликолитическом метаболизме (14,17,52,62). Эти соединения в значительной степени считались наиболее важными для вкуса и аромата спиртных напитков до того, как достижения в области аналитических методов показали, что, хотя они играют важную роль, особенно в профиле свежедистиллированных спиртов, они являются лишь одной из многих важных категорий вкусовых и ароматических активных соединений (17,66). Спирты, температура кипения которых превышает температуру кипения этанола, известны в промышленности как высшие или сивушные спирты и образуются путем метаболизма аминокислот, присутствующих в среде (механизм Эрлиха), или путем синтеза из углеводов (66,68). Хотя многие дескрипторы, используемые для описания вкусовых свойств этих соединений, кажутся отталкивающими (см. таблицу 1), они важны в контексте спиртных напитков для хорошо округленного вкуса и аромата. Пороги запаха для этих соединений широко варьируются от 5,0 мг/л (бутанол) до 720 мг/л (пропанол), как это было исследовано в модельном виски, и обнаруживаются значительно превышающими эти пороги во многих спиртах виски (52).

Таблица 1: некоторые общие летучие соединения, тип ферментации и субстрат, из которого они производятся в спиртах виски, а также общие вкусовые дескрипторы (40,52,68,69).

Соединение	Тип сбраживания	субстрат	описание
ацетальгидид	дрожжи	Аланин глюкоза	Сольвент фруктовый
ацетон	дрожжи	глюкоза	сольвент
Glycerol	дрожжи, Bacterial	Серин глюкоза	сладость
1-пропанол	дрожжи	2-аминомасляная кислота	Сольвент химический
1-бутанол	Bacterial	N/A	Хим сольвент
2-метил-1-бутанол	дрожжи	Изолюцин глюкоза	Solvent, chemical
3-метил-1-бутанол	дрожжи	Люцин глюкоза	Solvent, chemical
изоамил,	дрожжи	Люцин глюкоза	Solvent, chemical, antiseptic

Кислоты, такие как спирты, альдегиды и кетоны, в основном образуются при брожении. Кислоты делятся категорически на короткоцепочечные или летучие кислоты (уксусная, пропионовая, масляная) и длинноцепочечные или жирные кислоты (гексановая, октановая, декановая, додекановая, тетрадекановая и более длинные). В ходе исследований было установлено, что концентрации этих кислот относительно постоянны во многих напитках независимо от субстрата брожения (52,64,68). Эти работы были проведены для изучения предположения о том, что более высокие уровни жирных кислот будут обнаружены при брожении зерна из-за зерновых масел, по сравнению с патокой или фруктами (виски против коньяка или рома), но эта гипотеза оказалась ложной (52,64,68). Уксусная, октановая и декановая кислоты, как известно,

Фенолы и лактоны, оба получают из древесины дуба во время выдержки спиртов. Они имеют большое значение для характера спиртов, которые требуют периода созревания, и далее следует обсуждение их происхождения и значения.

## БЕЛЫЙ ДУБ

Традиционно дубовые выдержанные спиртные напитки, такие как виски, темный ром, скотч и бренди, выдерживаются в бочках из белого дуба различных пород, причем наиболее распространенными являются *Quercus alba* (американский дуб) и *Quercus robur* (французский дуб) (23,24). Среди используемых видов американского дуба Альба считается наиболее качественной, но используются по меньшей мере десять других видов, включая: *Q. prinu*, *Q. bicolor*, *Q. muehlenbergii*, *Q. stellata*, *Q. macrocarpa*, *Q. lyrata* и *Q. durandii*. Среди европейских или французских дубов Робур считается самым качественным с *Q. sessilis*, *Q. petraea* и *Q. sessiflora* также широко используется (23,24,25).

Белый дуб особенно полезен для хранения жидкости из-за некоторых уникальных анатомических структур (25,26). Первый-это образование тайлозов, которые представляют собой “пузырьковые” структуры, частично перекрывающие вертикальную жидкостную проводящую систему древесины. Они образуются во время отмирания деревьев и необходимы для предотвращения протечек с торцов клепки в собранном барике (27). В большинстве других твердых пород древесины образование тилозы недостаточно для предотвращения этой утечки, и поэтому бочки из таких пород древесины не являются герметичными для жидкости.

Еще одной уникальной особенностью белых пород дуба является наличие многослойных сложных медуллярных лучей (25). Медуллярные лучи функционируют как часть

боковая жидкостная проводящая система живого дерева. Они непроницаемы для жидкости снаружи и из-за геометрии поперечной резки при производстве бочек предотвращают потерю жидкости с боков клепки. В то время как сами медуллярные лучи не уникальны, сложная многослойная (охватывающая несколько клеточных слоев) природа лучей белого дуба является уникальной особенностью и очень важна для удержания жидкости в спиртах и винных бочках (23,28,29). В белом дубе лучи очень плотно упакованы, и молекула жидкости, мигрирующая из внутренней части ствола наружу, встретила бы в среднем 5 или более крупных лучей на прямом пути из внутренней части ствола наружу (28).

Другие особенности, которые важны при рассмотрении древесины для бондарного производства, включают гибкость древесины и содержание экстрактивных веществ. Белый дуб подходяще сгибается для придания формы днищу бочки (выпуклый центр формы бочки). Многие породы древесины становятся хрупкими после выдержки, что затрудняет или делает невозможным формирование бочки(23,25,28).

Американский дуб и Европейский дуб имеют сходную структуру, состоящую из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы (29,30,31). Ни один из этих структурных полимеров не является ни экстрагируемым, ни растворимым в своих нативных формах. Термическая обработка во время изготовления бочки деполимеризует эти соединения, делая их более мелкие субкомпоненты доступными для экстракции. Более 100 экстрагируемых летучих компонентов были идентифицированы из термообработанной древесины дуба Нисимурой и др. (1983). Среди этих компонентов: 35 алифатических соединений, 54 ароматических соединения, фураны и терпены. Также было идентифицировано по меньшей мере 7 жирных кислот (16,24,25).

Для изготовления бочек используется только сердцевина дерева. Сердце американского белого дуба состоит из 49-52% целлюлозы, 31-33% лигнина, 22% гемицеллюлозы и 7-11% фракции, экстрагируемой горячей водой или этиловым эфиром (30). Целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы в значительной степени нерастворимы без какой-либо обработки, но экстрагируемая фракция состоит в основном из фенольных экстрактивных веществ, полученных из эллагитанинов, которые обладают вяжущими вкусовыми свойствами (32,33). Целлюлоза считается каркасом древесины, гемицеллюлоза-матрицей, а лигнин-затвердевающим инкрустантом (25). Целлюлоза-это полимер

глюкозы. Древесные гемицеллюлозы являются полимерами пентоз и гексоз среди других сахаров и кислот. Они образуют полиозы, которые могут состоять из одной единицы (гомополимер), такой как ксиланы, или двух или более единиц (гетерополимер), таких как глюкоманнаны (глюкозо-маннозный димер) (30,31).

Лигнин представляет собой трехмерную гидрофобную полимерную структуру, которая сильно разветвлена. Его структурные предшественники (Р-кумаровый спирт, синапиловый спирт, хвойный спирт и другие) собираются из глюкозы по метаболическому пути шикимовой кислоты (31).

Полимеризация является случайной и спонтанной, что приводит к уникальной гетерогенной природе молекулы лигнина, не имеющей повторяющегося структурного основания (31). По мере образования лигнина он вынужден заполнять пространство между другими структурными элементами клеточной стенки, где он придает прочность и плотность (28,30,31). Ни целлюлоза, ни гемицеллюлоза, ни лигнин не обладают способностью непосредственно влиять на вкус или аромат вина или спиртных напитков в их нативных формах, поскольку они нерастворимы. Дегградация структурных полимеров при производстве бочек приводит к появлению большого разнообразия вкусовых и ароматических активных компонентов, которые в значительной степени ответственны за

характерные ароматы, ароматы и цвета, обнаруженные в выдержанных дубовых спиртах (23-26,28,32,33).

#### ДУБОВЫЕ БОЧКИ

Многие стандарты идентичности спиртных напитков требуют минимального времени выдержки в дубовых бочках, которое колеблется от 1-3 лет, но может длиться до 12-25 лет по усмотрению производителя (24). Дубовые бочки придают вкус, аромат и цвет спиртам, которые полностью прозрачны во время дистилляции и лишены многих наиболее привычных и желательных вкусовых качеств выдержанных спиртов. Свежедистиллированный виски может иметь некоторые неприятные характеристики, которые требуют времени созревания, чтобы умерить некоторую их остроту и приобрести многие традиционные ароматы, которые желательны в зрелом продукте (33). Бутилированные спиртные напитки часто представляют собой купажи из бочек, выдержанных в течение установленного законом минимального периода времени, и тех, которые выдерживались в течение более длительных периодов времени.

Бочки для выдержки спиртных напитков сооружаются из клепок поперечного среза и радиально распиленных из зрелых белых дубов. В американском бондарном производстве клепки затем сушат в печи, укладывают на открытом воздухе и подвергают воздействию стихии в процессе отверждения, который занимает до 3 лет (34). Во время выдержки на открытом воздухе клепки подвергаются воздействию стихии, которые оказывают различные эффекты. Воздействие дождя и солнца приводит к структурной дегградации, что позволяет смыть нативную экстрагируемую фенольную фракцию древесины, удаляя вяжущие ароматы, а структурные повреждения делают древесину более проницаемой для жидкости (53-56). Это также было

реакции за слоем обугливания. Последующая дегградация структуры древесины способствует проникновению жидкости и ее извлечению из этих более глубоких слоев (24). Было установлено, что некоторые желательные компоненты находятся в самых высоких концентрациях на глубине до 6 мм под слоем обугливания (28).

Последствия обугливания были классифицированы следующим образом:

1. Получение слоя обугливания с адсорбирующими свойствами, который может удалять нежелательные вкусовые конгенеры и катализировать реакции;

2. под слоем обугливания образуется тепловой градиент, который представляет собой различные виды термообработки из-за разницы температур в разных слоях при тепловом воздействии. В этом слое лигнин термически разлагается, высвобождая вкусовые/ароматические активные компоненты, такие как ванилин, и делая их доступными для экстракции;

3. Общий полифенольный экстракт увеличивается из-за нарушения структуры древесины и последующего увеличения площади поверхности, а содержание фенола увеличивается по мере образования определенных соединений (36,41).

Разложение целлюлозы и гемицеллюлозы, в частности образование фурфурола, часто сопровождается образованием других компонентов, которые отличаются своими карамельными и поджаренными ароматами (43,44,45). Было также показано, что побочные продукты реакции Майяра могут быть факторами, способствующими вкусовым профилям выдержанного спирта дуба в сочетании с побочными продуктами пиролиза сахара (40,43).

Для целей настоящего исследования наибольший интерес представляют компоненты деградации лигнина. Следующие четыре пути происхождения лигнина

продукты разложения были установлены и проверены (24), хотя были предложены и другие (46,47,26,42,48):

1. деградация лигнина до ароматических фенолов в результате термической обработки клепок (обугливание/поджаривание);
2. извлечение компонентов деградации лигнина и лигнина из древесины;
3. высвобождение ароматических веществ путем этанолиза лигнина;
4. дальнейшее превращение соединений, присутствующих в спирте (24);

Таблица 2: подтвержденные фенольные компоненты, извлеченные из белого дуба спиртами и модельными спиртами или винами

<b>соединение</b>	<b>описание</b>
Vanillin	vanilla
Acetovanillone	vanilla
Eugenol	spice, parsley
Isoeugenol	spice, parsley
Guaiacol	clove
Ethylguaiacol	sweet, medicinal
Vinylguaiacol	clove, smokey, spicy
<i>Trans</i> - $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone	nutty, smoke, astringent
<i>Cis</i> - $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone	nutty, smoke, coconut, woody
Cinnamaldehyde	cinnamon
Syringaldehyde	sour
Coniferaldehyde	
Sinapaldehyde	
Syringic acid	
p-coumaric acid	balsamic
Benzoic acid	
Cinnamic acid	Honey floral

Где Ванилин ваниль

Ацетованиллон ваниль

Эвгенол

пряный, петрушка

Isoeugenol

специи, петрушка

Гвоздика гваякола

Этилгиакол

сладкий, лекарственный

Винилгиакол

гвоздика, смоки, спайси

Транс-β-метил-γ-окталактон

ореховый, дымный, вяжущий

Цис-β-метил-γ-окталактон

ореховый, дымчатый, кокосовый, древесный

Циннамальдегид корица

Сиреневого альдегида

кислый

Coniferaldehyde

Синапальдегид

Сиринговая кислота

п-кумаровая кислота бальзамическая

Бензойная кислота

Коричная кислота

Мед цветочный

Помимо получения желательных экстрактивных компонентов, термическая обработка отвечает за устранение некоторых неприятных вкусовых качеств.

транс-2-ноненал в необработанной древесине, вероятно, побочный продукт автоокисления линолевой кислоты, как было обнаружено, дает прогорклый аромат опилок спиртам, подвергнутым воздействию необработанного дуба (49). Это качество почти полностью устраняется после поджаривания или обугливания.

#### ДУБОВЫЕ ЭКСТРАКТЫ И ВКЛАДЧИКИ В АРОМАТ И ВКУС

Еще в 1960 году российские исследователи начали выявлять и устанавливать значение некоторых ароматических соединений, обнаруженных в дубовых выдержанных спиртах, и их связь с дубовым лигнином. Первыми идентифицированными компонентами были ванилин, сиригальдегид, хвойный альдегид и п-гидроксибензальдегид в бренди, все компоненты деградации лигнина (24). Baldwin et al. (1967) смогли выделить те же компоненты в виски. С тех пор сотни компонентов были выделены и исследованы из различных спиртов.

Традиционная бочка, используемая для выдержки, колеблется от 52 до 59 галлонов. Отношение площади поверхности к объему этого бочонка рассчитано примерно на уровне 90 см<sup>2</sup>/литр (28). Однако это число учитывает только поверхность и недооценивает трехмерную миграцию в древесину ствола и из нее. Граница раздела баррель-спирт является местом экстракции фенольных компонентов и миграции этанола и воды из барреля, и было высказано предположение, что процесс созревания может быть ускорен в меньших бочках (28,34,36).

Работа, проведенная Conner et. al., показала, что шотландский виски, выдержанный в шестилитровых бочках, не только быстрее экстрагирует фенольные компоненты, но и

сам спирт показал признаки старения за меньшее время. Было выдвинуто предположение, что сокращение времени созревания происходит из-за увеличения экстракции древесины и большего окисления при более высоком воздействии кислорода из-за большего пространства над спиртом. Отчасти это было связано с тем, что в небольших бочках происходит большее испарение, но также и с тем, что большие объемы проб, взятых из небольших бочек, приводили к уменьшению объема заполнения быстрее, чем естественная миграция из бочки (50). Аналитические методы, использованные в исследовании, требовали больших объемов проб, и это влияло на условия в небольших бочках. В случае этого исследования было сочтено, что меньшие бочки не подходят для производства шотландского виски. Важно отметить, что использованные в этом случае бочки не подвергались термической обработке, и известно, что сырой дуб не идеален для выдержки спиртов (39,41). Это единственная опубликованная на сегодняшний день работа по альтернативным размерам бочек.

Миграция кислорода в бочку является важным компонентом созревания спиртов, подпитывая важные реакции окисления, и было установлено, что миграция происходит в так называемом уллаге, или головном пространстве над спиртом (28,50). По мере того как происходит испарение и уровень заполнения уменьшается, дуб, не соприкасающийся с жидким спиртом, высыхает, сжимается и становится более пористым для входа наружного воздуха (28). Кислород, присутствующий в бочке, питает окислительные реакции, которые необходимы для производства зрелых спиртов. Именно по этой причине бочки для спиртных напитков редко бывают заполнены до верха, как и винные бочки. Кроме того, концентрация ароматизаторов, которая является следствием испарения, является важным фактором созревания. Средняя потеря объема от традиционной 52-55gal

баррелей составляет 5% в год с некоторым отклонением от условий окружающей среды (26,28,50).

Несмотря на то, что была проведена большая работа по оценке эффектов старения и созревания в дубовых спиртах, она не смогла обеспечить поддающиеся количественной оценке стандарты

качества, поскольку многие компоненты присутствуют в очень низких концентрациях и действительно многие действуют синергетически, производя комбинированные вкусовые эффекты, которые нелегко поддаются количественной оценке. На самом деле наличие низких концентраций различных фенольных экстрактивных веществ часто вызывает вкусовые эффекты, которые столь же выражены, как и при относительно более высоких концентрациях, например, этиловых эфиров жирных кислот. Эти факторы в совокупности создают большие трудности при производстве так называемых стандартов качества для дубовых выдержанных спиртов (40,33,50,51,52).

Однако известно, что присутствие определенных компонентов необходимо для их индивидуального вклада в аромат и через концентрации, достаточные для поддержания реакций. Экстрактивные вещества, которые в прошлых работах были количественно оценены и исследованы на предмет вкусового порога, были установлены в различных исследованиях, чтобы быть важными для отделки духов (32,33,40,41,50). Для целей настоящего исследования были выбраны 5 из этих компонентов (ванилин: 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид, эвгенол: 4-аллил-2-метоксифенол, гваякол: 2-метоксифенол, 2-метокси-4-метилфенол и сирингальдегид: 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид). Вещества были выбраны на основе данных, представленных в предыдущей работе, и относительной простоты количественной оценки на имеющемся оборудовании. Ацетованиллон и изоэвгенол также были исследованы на предмет возможного отслеживания, как и обе конформации лактона дуба, но ни с одним из этих соединений это не было так

возможно достижение адекватного разделения пиков с использованием метода, разработанного для целей данной работы.

## СТАРЕНИЕ

Хотя механизмы старения были изучены, они не были полностью выяснены, и поэтому не существует надежного химического или физического показателя, на который можно было бы положиться, чтобы предсказать зрелость или точно проследить процесс созревания. Условия окружающей среды в бочкохранилищах (стеллажах) не контролируются, что приводит к различиям в эффектах старения в различных климатических условиях.

27

условия, в которых выдерживается виски (24,36,34). вкусовые качества, полученные в процессе созревания, варьируются в зависимости от следующих факторов:

1. сорт виски выдерживается в бочках при различных концентрациях спирта в пределах 55-75% АБВ, что влияет на профиль экстракции и процесс испарения (23,24,28,26,34).
2. существуют вариации в самой древесине из-за факторов изменения окружающей среды, что приводит к различиям в концентрации и структуре лигнина, а следовательно, к фенольной концентрации и различиям в пористости из-за изменения плотности древесины. Медленно растущая древесина с более высокой плотностью имеет более высокую концентрацию лигнина (48,51,53-55).
3. некоторые страны-производители виски используют бочки, ранее использовавшиеся для выдержки виски или вина, в то время как другие по закону обязаны использовать новые бочки (23).
4. доступно большое разнообразие термических обработок бочек, включая различные уровни обугливания (используется для американских виски), темного, среднего и легкого обжига

(используется для некоторых американских виски, для вина и для многих виски Британских островов) (33).

5. условия окружающей среды, такие как температура и влажность, оказывают большое влияние на процесс старения внутри ствола (33,34,35).

В то время как крупные производители могут свести к минимуму вариации, смешивая виски из многих бочек, мелкие ремесленники-производители подвержены сезонным вариациям зерна и древесины.

Период старения отвечает за большую долю характерных вкусовых качеств, которые ищут в старых спиртах. Он также характеризуется потерей стойкости при испарении этанола через древесину и последующим уменьшением общего объема (33). Бочонок действует как полупроницаемая мембрана, которая позволяет испаряться из бочонка и миграции воздуха в бочонок, из-за своей пористой структуры. Изменения в спирте во время старения дуба были классифицированы Нисимурой и Мацуямой на 7 категорий таким образом (24):

1. прямое извлечение древесных компонентов;
2. разложение макромолекул, образующих каркас древесины, таких как лигнин, целлюлоза и гемицеллюлозы, с последующим элюированием в спирты;
3. реакции компонентов древесины с компонентами неагрегированных дистиллятов;
4. реакции, включающие только извлеченные древесные материалы;
5. реакции, включающие только компоненты дистиллята;
6. испарение низкокипящих соединений через древесину бочки;
7. образование стабильных молекулярных кластеров этанола и воды;

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ ДУБА

Аналитические методы, которые были использованы в предыдущих работах для изучения старения дуба, включают высокоэффективную жидкостную хроматографию

(ВЭЖХ), ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией (ЛХМС), газовой хроматографией с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-фид), ГХ-масс-спектрометрией (ГХ-МС) и Спектрофотометрией. Эти методы использовались для изучения различных компонентов, и за последние десятилетия произошла некоторая стандартизация некоторых методов.

ВЭЖХ и ЖК полезны для анализа нелетучих соединений (71,72). Они часто используются в анализе суслу и ферментации, поскольку эти методы обнаружения чрезвычайно эффективны для сахаров, кислот и растворителей в концентрациях не менее 0,1-0,5 г/л. Они реже используются в анализе свежедистиллированных спиртов, поскольку основные компоненты спиртов, будучи летучими, лучше подходят для анализа GC или GCMS. Однако после выдержки в бочках ряд нелетучих соединений растворяется в спирте, и такие соединения, как ванилин, ванильная кислота, галловая кислота и синрингальдегид, обнаруживаются с помощью ВЭЖХ/ЖК после экстракции и концентрирования (71,72).

ГХ-фид является основным методом анализа спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, жирных кислот, сложных эфиров и фенолов (73,74). При ГХ-анализе образцы улетучиваются перед введением в разделительную колонну и поэтому подходят для анализа летучих соединений. Для целей настоящего исследования был использован ГХ-анализ для изучения конгенерных соединений, которые включают ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метанол, 1-пропанол, изобутанол, изоамил и активные амиловые спирты. Активные и изоамиловые спирты извлекаются

одновременно, и поэтому их концентрации сообщаются в совокупности как амиловые спирты. Методы были взяты из литературы.

GCMS был использован для идентификации и количественного определения как соединений, нативных для свежего дистиллята, так и тех, которые накапливаются и образуются в продукте старения. Чувствительность детектирования электронного воздействия позволяет обнаруживать и количественно определять соединения в гораздо более низких концентрациях, чем GC-FID, а соединение с библиотекой Национального института науки и техники (NIST) позволяет проводить предварительную идентификацию без покупки дорогостоящих стандартов. Для целей настоящего исследования GCMS был использован для обнаружения и количественного определения фенольных экстрактивных веществ из дубовых бочек.

## ТЕКУЩЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

### ОБОСНОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Понимание любого процесса требует понимания его основных элементов. Хотя была проделана большая работа по выяснению макропроцесса старения виски и определению субкомпонентов, которые должны присутствовать для получения полностью зрелого спирта, работа в основном была сосредоточена на традиционной промышленности и по большей части проводилась на виски Британских островов. Трудно сравнивать результаты работ, проведенных над этими виски, поскольку они почти исключительно выдерживаются в бочках, которые ранее использовались для выдержки бурбона. Это означает, что многие соединения, которые обычно встречаются в качестве основных факторов, влияющих на вкусовые качества американского виски, отсутствуют или присутствуют в очень низких концентрациях, предварительно экстрагированных в вышеупомянутом Бурбонском спирте

В США и других странах-производителях виски начала развиваться более новая и более мелкая промышленность, чем традиционная модель крупного производства. Одним из результатов развития этой новой индустрии стало использование альтернативных методов, которые пытаются производить спиртные напитки такого же качества, но требуют меньше времени для созревания, чем традиционные. Это происходит из-за давления со стороны требований к стартовому капиталу в здании дистилляционной операции и продолжительности времени, необходимого для того, чтобы созревший спирт можно было разлить по бутылкам и продать.

Цель этого исследования состояла в том, чтобы начать развивать понимание скорости извлечения дуба, поскольку она связана с отношением площади поверхности к объему ( $SA/V$ ), и получить это понимание с помощью типичных для отрасли процессов. Ремесленная промышленность еще не утвердилась как институт и поэтому имеет ограниченные ресурсы для финансирования научных исследований и разработок и использует методы производства, о которых мало что известно.

Как уже говорилось ранее, традиционный размер бочек для спиртных напитков колеблется от 52 до 59 галлонов. В растущей индустрии ремесленных спиртов многие производители стали использовать меньшие бочки и другие альтернативы для более быстрой экстракции за счет более высокого отношения площади поверхности к объему и потенциально более быстрого старения. В то время как существует множество исследований, изучающих процессы старения в традиционных бочках, имеется мало информации об условиях в нетрадиционных бочках и мало или вообще нет информации о фактических скоростях извлечения небольших бочек для конкретных компонентов дуба. Настоящее исследование было предпринято для количественной оценки скорости экстракции для: гваякола, эвгенола, 2-метокси-4-метилфенола, ванилина и синрингальдегид из 2, 3, 5 и 10 галлонных бочек в течение 200 дней. Использовались дубликаты каждого размера бочки.

В попытке отследить экстракцию из другого альтернативного субстрата для дубления были получены спиральи для дубления из промышленного источника, которые были введены в тот же спирт в герметичной стеклянной колбе эрленмейера и исследована экстракция тех же соединений. В рекомендациях производителя отмечается, что полное извлечение происходит в течение 6 недель. Дозировки даны для вина, но не для спиртных напитков, поэтому использовались дозы, которые попадали в диапазон рекомендаций для вина, который составляет 1,3-2,6 см на галлон вина. Дубовые спиральи продаются как альтернатива бочонкам, которые более быстрые и все же сравнимы с бочонками. Они вырезаются из сердцевинного дерева таким же образом, как и бочковые клепки. Спиральи обеспечивают большую площадь поверхности и быстрое проникновение спирта в древесину. Они предлагаются длиной 8, 9 и 48 дюймов для использования в стеклянных сосудах, 50-галлонных отработанных или полностью извлеченных бочках и 1000-галлонных резервуарах соответственно.

Спиральи подвергаются различным термическим обработкам, так как известно, что при термической обработке ствола создается температурный градиент с различными концентрациями соединений, появляющихся в более высоких концентрациях на разных глубинах. Термическая обработка пытается позволить производителю имитировать градиент в стволе и настроить извлечение.

В первоначальном проекте эксперимента четырехкратные бочки должны были использоваться и отслеживаться в течение 500 дней. Дубликаты каждого размера бочки будут заполнены двумя отдельными типами виски, которые будут отслеживаться индивидуально.

В течение периода слежения все образцы из 2х-4х дублированных бочек были разрушены до проведения анализа, и только образцы из первых 200 дней первых двух наборов бочек были неповрежденными. Данные за этот период и выборка представлены здесь.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### ВИСКИ И БОЧКИ

Виски производился из сусла из 79% кукурузы и 21% пшеницы, затирался и дистиллировался с использованием типичных промышленных методов, а затем разбавлялся до 62% спирта по объему водой перед наполнением бочек.

Американские дубовые бочки были приобретены у хорошо известного поставщика для ремесленной спиртовой промышленности. В качестве бочек были выбраны обуглившиеся бочки 3-го уровня, часто используемые при производстве американского виски. Бочки наполнялись водой при температуре 70 ° C и опорожнялись перед введением спирта, как это было рекомендовано производителем. Это привело к тому, что деревянные клепки разбухли, а бочка стала более жидкой, чтобы предотвратить утечку спирта. Дубликаты 2, 3, 5 и 10-галлонных бочек были заполнены 5 июня 2010 года и хранились при температуре окружающей среды на складе без контроля температуры, опять же, как это обычно делается в промышленности. Бочки отбирали через несколько дней 2, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 98, и 202. Для отбора проб из каждой бочки отбирали по два миллилитра, выдерживали во флаконах ГХ при температуре охлаждения (4°C) и анализировали, когда это позволяло наличие оборудования. В попытке свести к минимуму вариации в бочках были отобраны образцы

снимается после легкого перемешивания. Виски и температура окружающей среды регистрировались, но не контролировались. Конечные объемы и %ABV (спирт по объему) были измерены для установления скорости испарения.

### АНАЛИЗ

Для анализа концентраций летучих конгенов использовался газовый хроматограф Shimadzu с автоинжектором и пламенно-ионизационным детектором (FID). Колонку Agilent Stabilwax с капиллярной колонкой из плавленого кремнезема длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм вводили 0,4 мкл инъекции с разделением 20:1, выдерживали при 330С в течение 1 минуты, а затем температуру повышали при 9/мин до 1100С, выдерживали в течение 1 мин и снижали до 330С. В качестве газа-носителя использовался гелий. Были подготовлены внешние стандарты и получена стандартная кривая, которая использовалась для расчета концентраций. Стандарты запускались ежемесячно, чтобы гарантировать, что изменения в ответе столбца были приняты во внимание. Этот метод позволил провести количественный анализ летучих компонентов.

Для анализа экстрактивных веществ дуба использовали ГХ Agilent с автоинжектором и связанный МС в режиме электронной ионизации (ЭИ). Колонку Agilent DB-Wax с тем же вкладышем и размерами, что и перечисленные для GC, вводили с помощью бесщелочной инъекции 5 мкл, выдерживали при 400С в течение 5 мин, увеличивали при 50/мин до 1000С, а затем при 20/мин до 2100С, выдерживали в течение 45 мин и охлаждали до 400С. В качестве газа-носителя использовался гелий с начальным расходом 1,5 мл/мин, давлением 11,93 фунт / кв. дюйм и средней скоростью 44 см/сек. Инжектор держался при 2500С, а линия передачи GC - MS-при 2400С. Продувочный поток 50,0 мл/мин выдерживали в течение 2,0 мин.

14,5-минутная задержка растворителя (задержка сбора данных) была необходима, так как исходные летучие компоненты (этанол и летучие конгены) приводили к снижению общей чувствительности детектора во время работы из-за большого объема впрыска и высоких концентраций. Ионные сигналы регистрировались в диапазоне 10-350, а предварительная идентификация компонентов проводилась с помощью масс-спектральной библиотеки Национального института науки и техники (NIST). Эти идентификации были подтверждены с помощью внешних стандартов класса GC, приобретенных у Sigma Aldrich.

Стандартные кривые были получены с помощью внешних образцов и использованы для расчета концентрации по областям пиков. Стандартные растворы смешивали с использованием каждого аналита индивидуально в 62% ABV и воде (концентрация, при которой были заполнены бочки). Образец смешивали с использованием 20 мг/л каждого аналита и проводили серию разведений из 5 частей, получая концентрации: 0,0001 г/л, 0,0002 г/л, 0,00025 г/л, 0,0005 г/л, 0,002 г/л, 0,005 г/л и 0,02 г/л. Процедура разведения проводилась в трех экземплярах. Четырехточечная кривая был получен с использованием первоначального набора разведений, а затем подтвержден с использованием последующих двух наборов. Там, где имело место любое отклонение выше 0,5%, образцы подвергались смешиванию. Все стандарты хранились ниже 00С, и образец 0,02 мг/л был повторен перед анализом любых образцов, чтобы подтвердить реакцию колонки.

В то время как общепринятая практика в промышленности для анализа GCMS экстрактивных веществ дуба использует экстракцию и концентрацию фенольных компонентов перед анализом, эта методология не была использована, так как она потребовала бы больших объемов пробы (10-1000 мл). В исследованиях эти процессы проводились с целью увеличения

пиковое разделение. Большие объемы пробы значительно повлияли бы на соотношение SA/V внутри бочки, уменьшив объем спирта с течением времени и, следовательно, искусственно уменьшив извлечение. Вместо этого была использована инъекция большого объема в сочетании с относительно медленным температурным профилем для получения необходимого пикового разделения и обеспечения меньших объемов пробы (2 мл). Метод был адаптирован из литературы, чтобы минимизировать объем пробы и, следовательно, влияние отбора проб на объем и, следовательно, взаимодействие спирта с бочонком. Образцы были выбраны для анализа путем последовательного разделения пиков и пиков хорошего качества.

Для получения данных по поглощению использовался спектрофотометр. Пластиковые кюветы были приобретены у Sigma Aldritch с длиной пути 1 см. Адсорбированные образцы собирали с неагрегированным дистиллятом в контрольной ячейке. Неагрегированный дистиллят хранили в Пирексовых контейнерах в темноте. Из каждой бочки вынимали по два миллилитра виски, отмеряли и возвращали в бочку.

Для анализа %АБВ в начале и конце исследования использовался денситометр Антона Паара. Это стандартный в отрасли аналитический метод.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### КЛЮЧЕВЫЕ ДАННЫЕ

Бочки называются по размеру и повторению

Бочонок 2.1: бочонок 2 галлонов, повторение 1

Бочонок 3.1: бочонок 3 галлонов, повторение 1

Бочонок 10.2: бочонок 10 галлонов, повторение 2, etc.

### ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Концентрации некоторых летучих конгенов внутри бочкового спирта увеличивались, в некоторых случаях довольно резко в течение периода исследования (Таблица 3). Изменения видимых концентраций некоторых соединений, вероятно, можно объяснить характером старения в клепке. Там, где наблюдается снижение содержания высших спиртов (около 50-го дня), это может быть связано с образованием сложных эфиров с жирными кислотами, где концентрация спирта, по-видимому, уменьшается по мере его потребления реакцией. Незначительное увеличение к 200-му дню, вероятно, связано с испарением воды и этанола из бочки и концентрацией оставшихся соединений в спирте. Эти два процесса протекают одновременно, так как одно и то же испарение, которое вызывает кажущееся увеличение, позволяет большему количеству воздуха проникать в ствол, подпитывая производство сложных эфиров.

В случае этилацетата наблюдается гораздо более резкое изменение концентрации. Для этого исследования не было возможности количественно определить уксусную кислоту, поскольку она извлекалась во время задержки детекции датчиком. Задержка получения была необходима, потому что некоторые летучие компоненты (этанол, амиловые спирты, уксусная кислота) присутствовали в таких высоких относительных концентрациях, что они подавляли сенсор и снижали чувствительность к соединениям, выделяющимся позже в относительно более низких концентрациях. Датчик не включался до тех пор, пока эти соединения не выделялись. Как с этанолом, так и с ацетатом в этой категории высокой концентрации, увеличение этилацетата может быть объяснено наличием достаточного субстрата для производства полученного сложного эфира. Хотя это вероятное объяснение, не видно четкой

тенденции, связанной с размером бочки нет, хотя наибольшее увеличение наблюдается в бочке объемом 2 галлона, а наименьшее - в бочке объемом 10 галлонов.

Таблица 3: Увеличение количества выбранных конгенов на баррель с 0-го по 202-й день

Barrel	Ethyl acetate	Isobutanol	Amyl alcohols
2.1	130%	27%	28%
2.2	114%	31%	32%
3.1	95%	31%	31%

3.2	118%	29%	28%
5.1	120%	26%	26%
5.2	110%	24%	23%
10.1	76%	23%	23%
10.2	38%	23%	24%

Изменение содержания метанола не так легко объяснить (рис. 6-13). Во всех, кроме баррелей 5.2 и 10.2, тенденции удивительно схожи, с 3-4-кратным увеличением, начинающимся на 84-й день и возвращающимся к первоначальным уровням на 202-й день. Обычно высокие концентрации метанола в фруктовых спиртах обусловлены процессами деметилирования, связанными со структурными полимерами, такими как целлюлоза при брожении. Общие тенденции увеличения содержания конгенов при старении клепок объясняются испарением и концентрацией. Хотя в литературе сообщается о лигнолитической активности этанола, лигнин не метилируется так сильно, как целлюлоза. Сообщалось, что этанолиз целлюлозы вызывает увеличение концентрации углеводов в спиртах виски, что может быть причиной увеличения концентрации метанола в определенных точках во время отслеживания, поскольку целлюлоза сильно метилирована, а дубовая древесина примерно на 50% состоит из целлюлозы.

В этом исследовании концентрация в конце концов вернулась почти к исходной точке. В этом случае неизвестно, каким может быть механизм изменения, если только метиловые эфиры не образуются ближе к концу периода старения, потребляя метанол и снижая кажущиеся концентрации. Возможно также, что по мере повышения концентрации метанола из бочки выходило все больше метанола. Его молекулярная масса (МВт), равная 32, находится между этанолом (МВт: 46) и водой (МВт: 18). Дальнейшее изучение таких тенденций будет иметь неоценимое значение для понимания процесса старения.

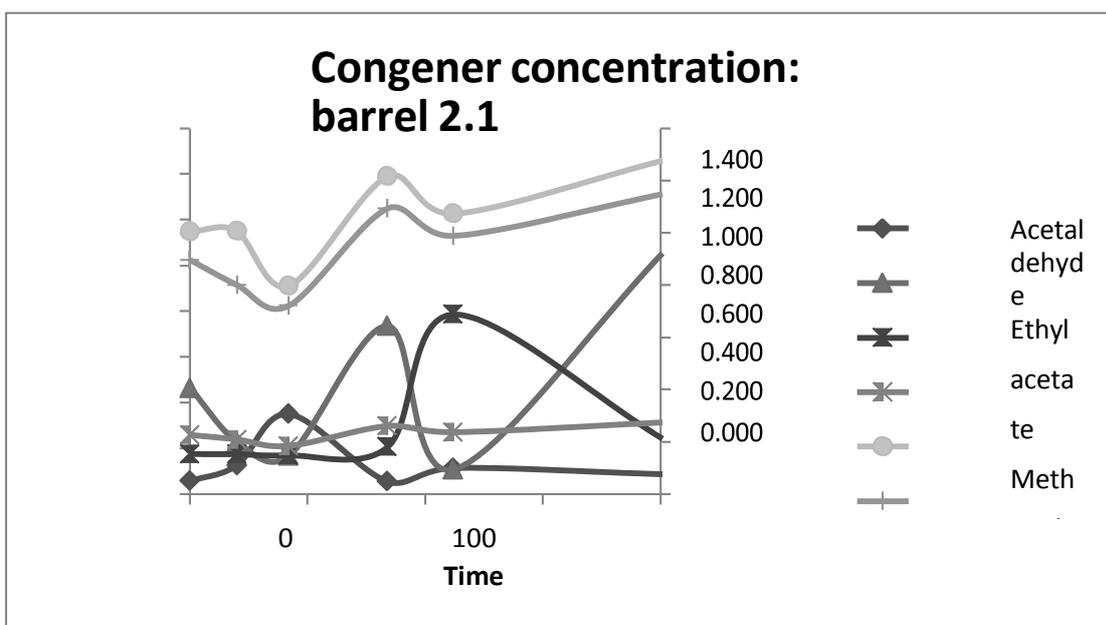


Рис. 6: концентрации отдельных конгенов в бочке 2.1 в течение 202 дней.

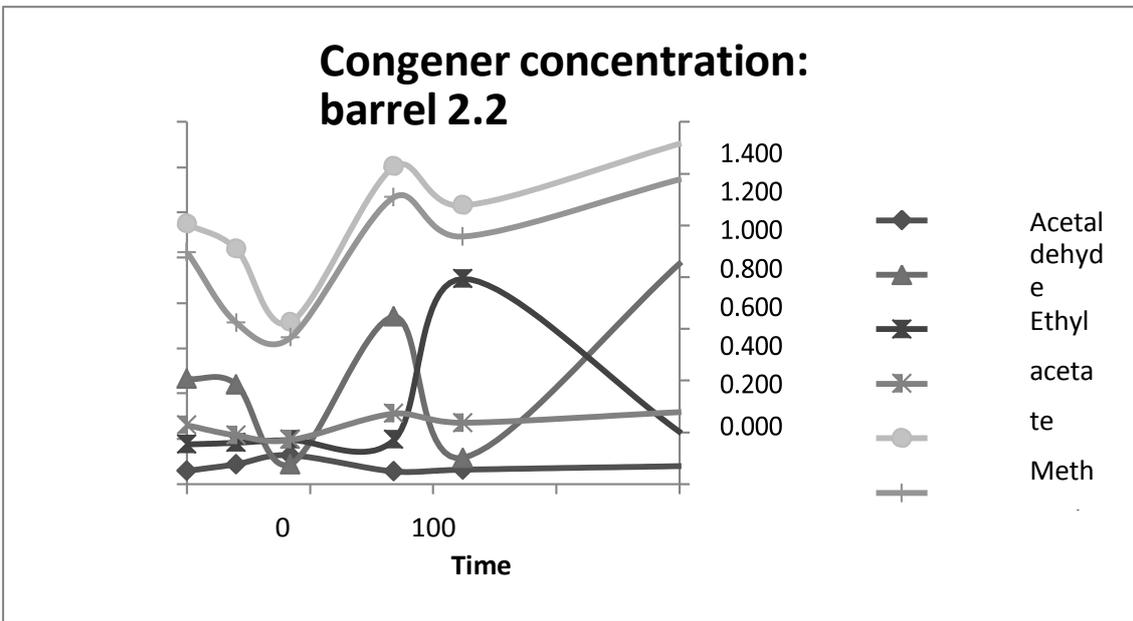


Рисунок 7: концентрации отдельных конгенов в бочке 2.2 в течение 202 дней.

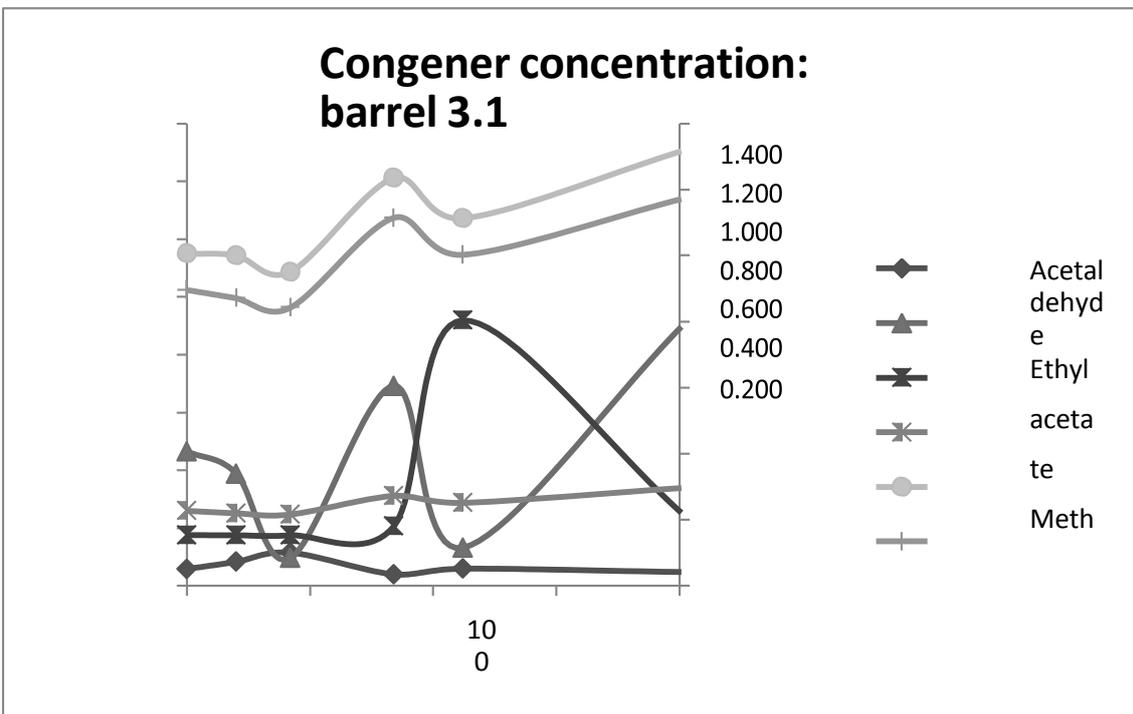


Figure 8: Concentrations of selected congeners in barrel 3.1 over 202 days.

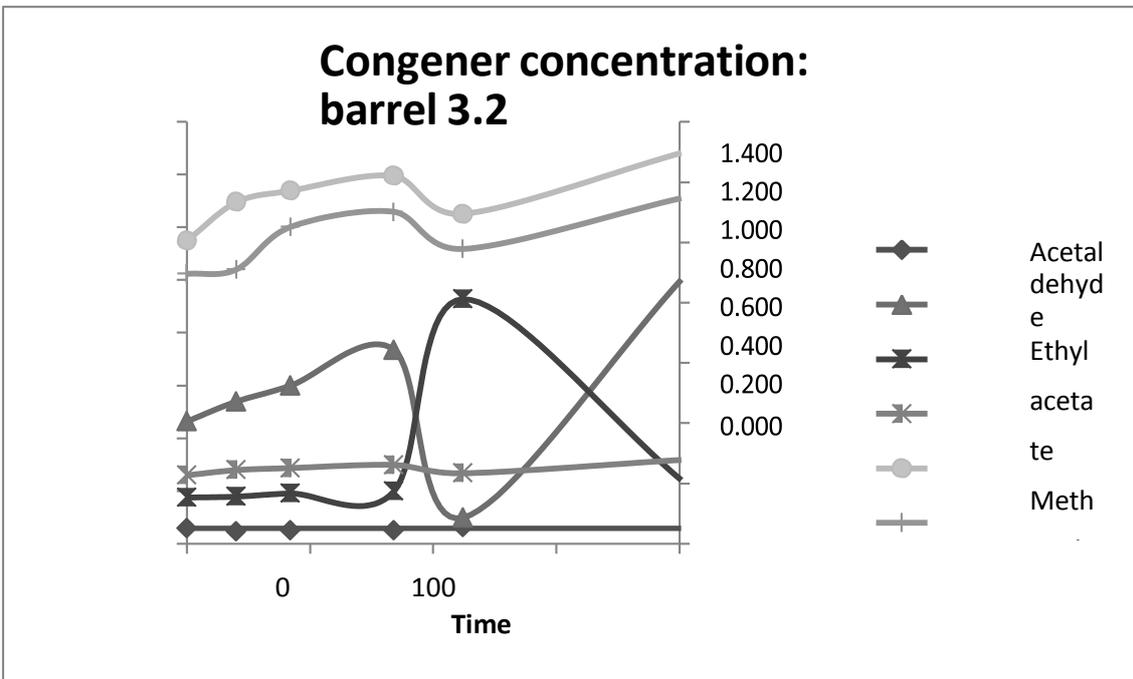


Рисунок 9: концентрации отдельных конгенов в бочке 3.2 в течение 202 дней

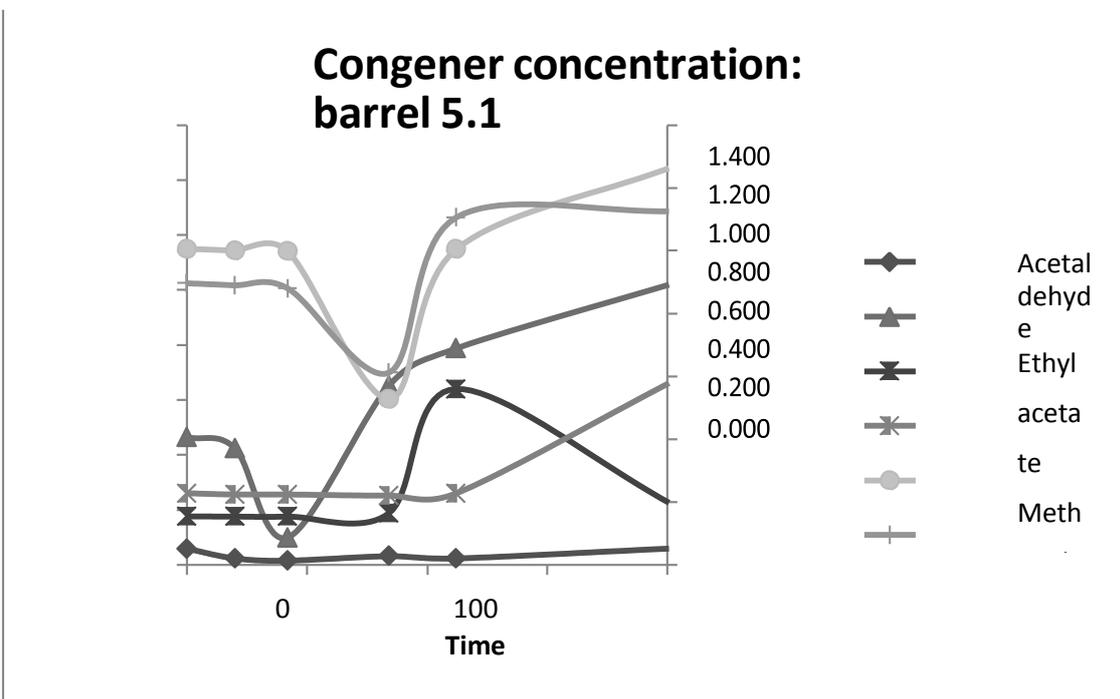


Рисунок 10: концентрации отдельных конгенов в бочке 5.1 в течение 202 дней.

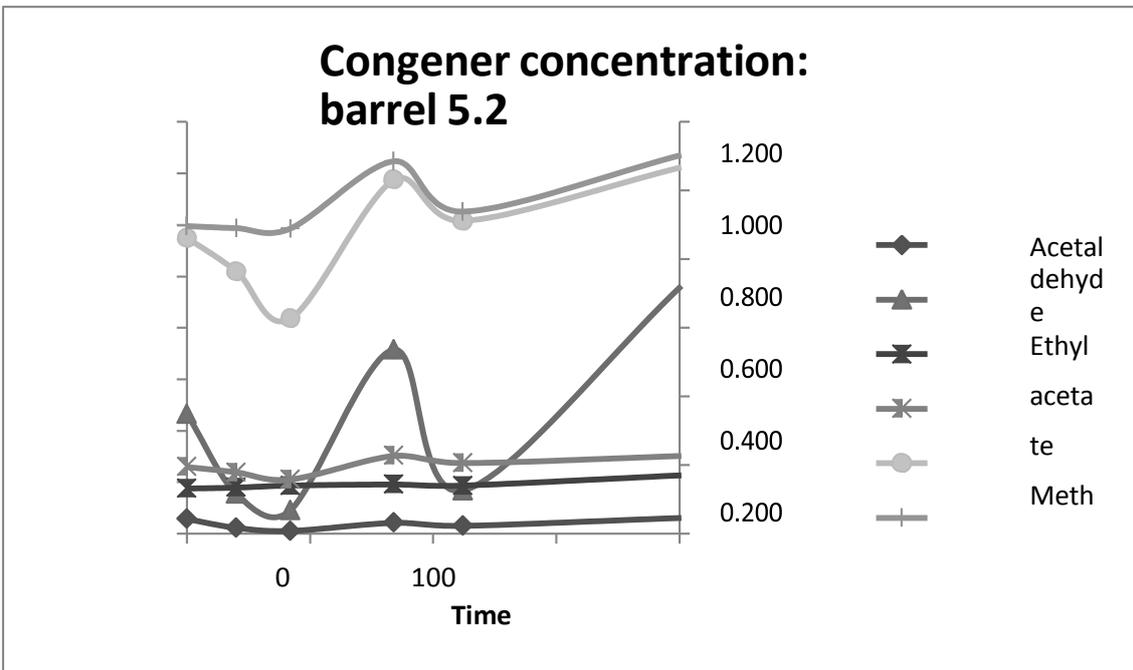


Figure 11: Concentrations of selected congeners in barrel 5.2 over 202 days.

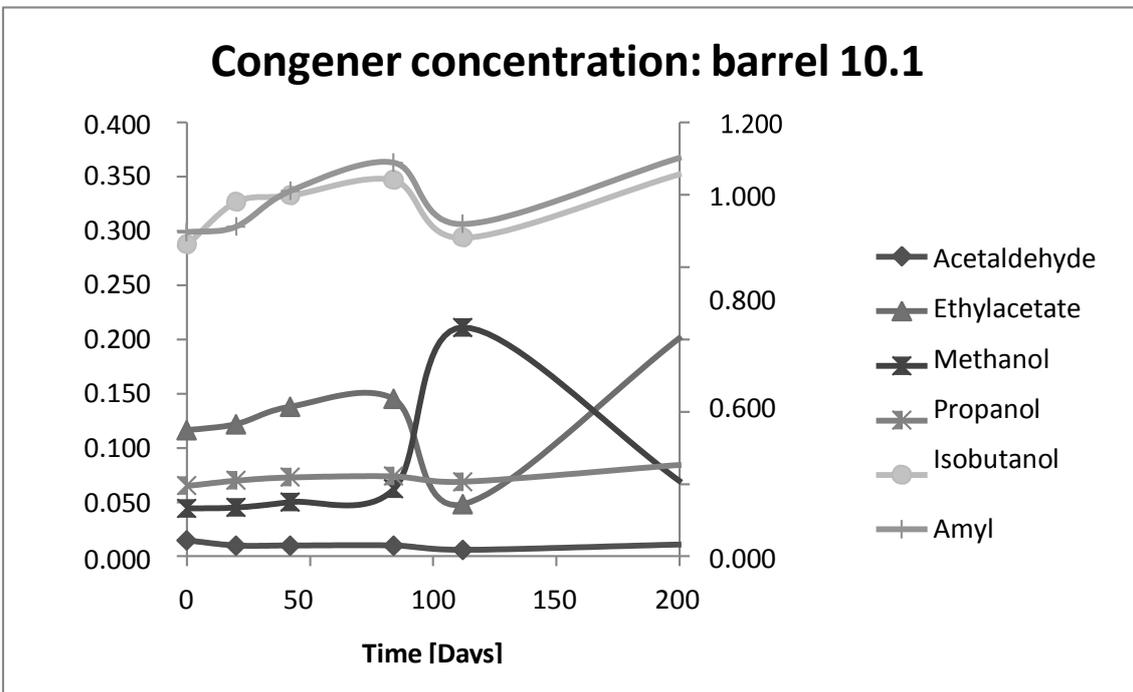


Figure 12: Concentrations of selected congeners in barrel 10.1 over 202 days.

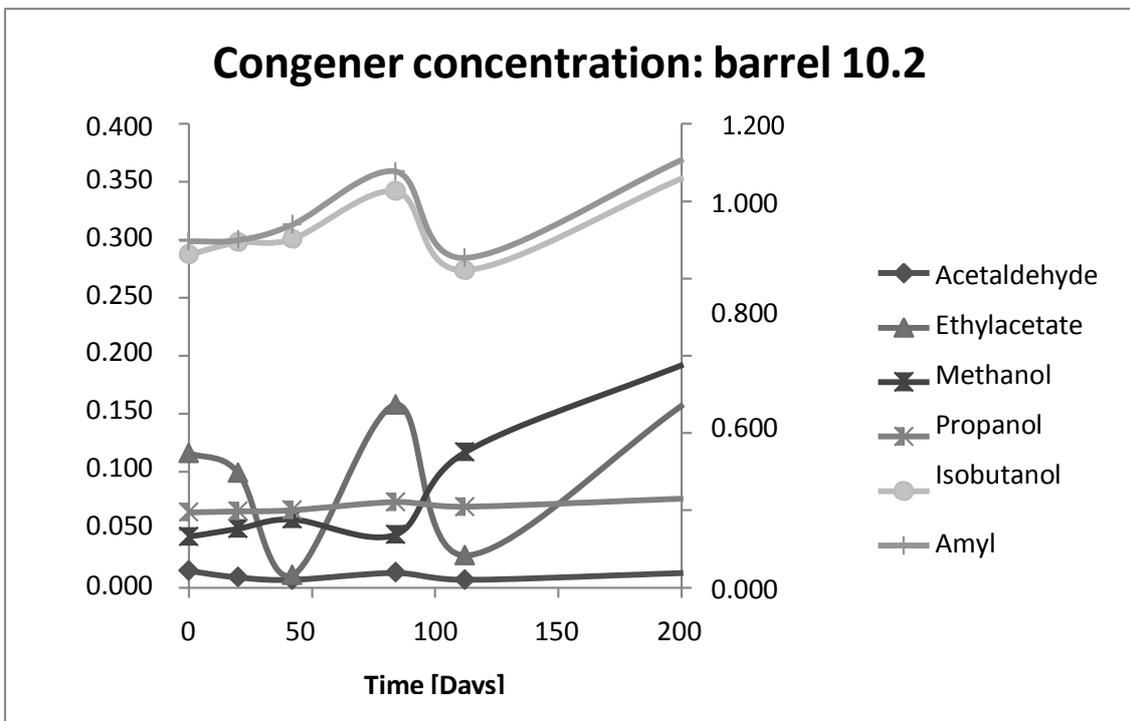


Figure 13: Concentrations of selected congeners in barrel 10.2 over 202 days.

поглощение (абсорбация)

Данные по поглощению имели тенденцию к росту во время исследования для всех клепок. Поглощение на уровне A520 было использовано Макдугаллом при разработке однородной цветовой гаммы для виски. Из данных, представленных на рис. 14, видно, что поглощение может быть полезным для отслеживания экстракции из баррелей. Это может быть сделано в форме эмпирических данных, собранных и используемых в промышленных установках QAQC, но также может потребовать дальнейшего изучения в лабораторных условиях. Эта методология отслеживания клепок не была предложена в литературе и не рассматривалась на предмет ее полезности. С преобладанием доступных и портативных спектрофотометрических приборов это может стать ценной технологией в производственных условиях.

Восходящая тенденция поглощения не следует той же схеме увеличения, которая наблюдалась при экстракции дуба в бочках объемом 2 и 3 галлона (рис. 15-19). Неизвестно, какие компоненты внутри спирта ответственны за поглощение на этой длине волны. Из виски были выделены тысячи ароматических веществ, каждое из которых в совокупности может быть ответственно за этот эффект, и потребуется больше данных, чтобы установить, какую ценность эти данные могут иметь в производстве. Данные по поглощению также были собраны для A350, но к 10-му дню все баррели достигли плато при значении поглощения 2 и поэтому не были продолжены.

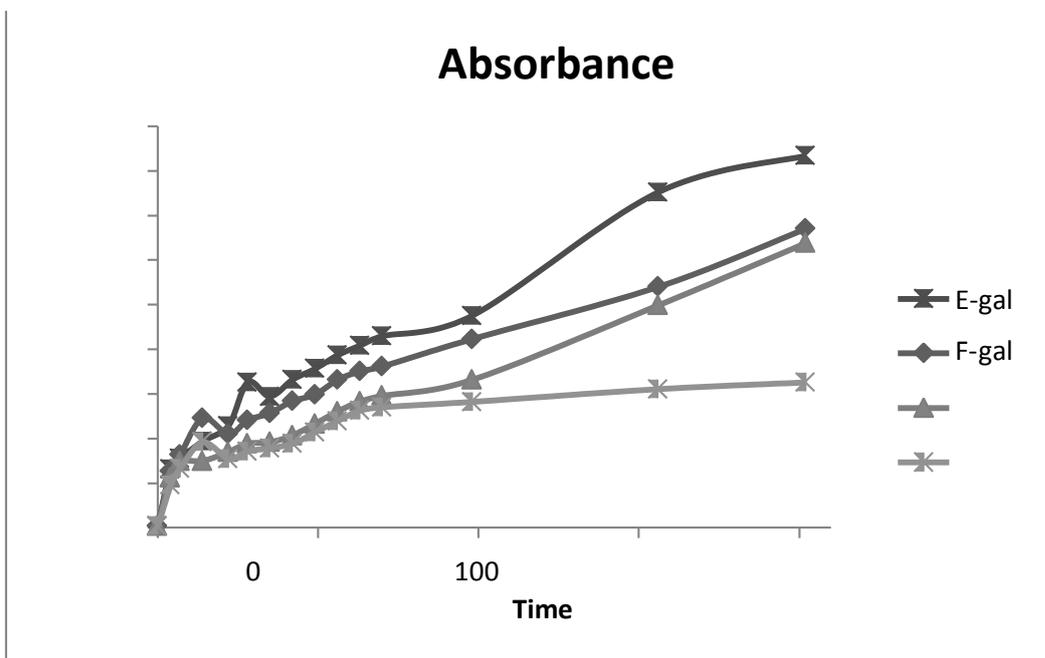


Рис. 14: усредненные дублирующие данные поглощения для всех баррелей, день 0-день 202, измеренные при 520 Нм

#### БАРРЕЛЬ экстракция

Данные по экстракции дуба представлены на рисунках 15-18. Для каждого из анализируемых соединений извлечение происходило быстрее при меньших объемах баррелей. Одним из интересных отмеченных явлений был латентный период экстракции в течение первых 40 дней в 2-х и 3-х галлонных бочках. Между 40 и 60 днями в 2-х и 3-х галлонных бочках наблюдалось быстрое увеличение концентрации каждого фенольного соединения. Неизвестно, почему меньшие бочки демонстрировали бы такую картину, но также интересно отметить, что после этого периода быстрой экстракции аромат спирта можно было бы считать чрезмерно экстрагированным, причем аромат дуба в этих спиртах становился подавляющим. Бочка объемом 5-10 галлонов производила более постепенное и последовательное увеличение концентрации в течение полных 202 дней для всех соединений без латентного периода.

Это известная особенность старения дуба, что спирт мигрирует в и из клепок. Миграция жидкости в древесину ствола и обратно в емкость с солюбилизированными фенольными компонентами является методом экстракции. Толщина стержня клепки становится немного больше по мере увеличения объема клепки, и вполне возможно, что меньшие клепки в бочках объемом 2 и 3 галлона были по-разному затронуты термической обработкой, вызвавшей изменение экстракционной активности. Термическая обработка является неконтролируемым фактором в данном исследовании и поэтому ее влияние на доступное экстрактивное содержание.

При строительстве 55-галлонной бочки клепки изготавливаются из многих деревьев и потенциально нескольких подвидов *Quercus* и средней 50-галлонной бочки

построен из 55 клепок. Эта случайная выборка клепок имеет эффект минимизации специфических эффектов от различных условий роста отдельных деревьев на вкусовые качества спирта. Поскольку в конструкции небольших бочек используется меньше шестов, существует больше возможностей для воздействия индивидуальных условий роста на профиль извлечения виски. Кроме того, в больших производственных условиях виски купажируются из многих бочек, что опять же снижает влияние индивидуальных факторов роста на вкусовые качества виски.

Ремесленник-производитель не имеет доступа к этому большому объему выдержанного продукта для смешивания и может подвергаться большому воздействию отдельных деревьев на вкусовые качества своей продукции.

В таблице 4 приведены конечные концентрации этого исследования по сравнению с концентрациями, собранными в ранее опубликованных исследованиях. Существует очень мало исследований, которые показывают концентрацию нескольких соединений, извлеченных из нового американского дуба в американских виски. В одних случаях эти концентрации были сопоставимы, а в других-значительно выше, чем те значения, которые были найдены в литературе. Опять же, это указывает на отсутствие данных в этой области исследований и необходимость в дополнительных данных.

Большинство опубликованных данных по экстракции было собрано в промышленности шотландского виски, которая использует бочки, ранее использовавшиеся для выдержки Бурбонского виски. Это означает, что многие из соединений, ожидаемых в американском виски, не появятся в шотландском или ирландском, поскольку они были извлечены в предыдущем использовании, и их профили извлечения не могут быть сопоставлены. Кроме того, поскольку стандарты идентичности для некоторых спиртных напитков допускают смешивание с нейтральными спиртами, смешивание спиртов, выдержанных в течение различных периодов времени в бочках и активированных

древесным углем для удаления некоторых соединений даже в рамках категории американских виски трудно определить ценность таких сравнений. Каждая из приведенных ниже ссылок характеризует виски, выдержанные в 55-галлонных бочках.

Таблица 4: концентрации фенольных компонентов [г/л], Как сообщалось в опубликованных исследованиях и в текущем исследовании (CS), в бочках объемом 2, 3, 5 и 10 галлонов

	<b>Guaiacol</b>	<b>Eugenol</b>	<b>Vanillin</b>
Ref. 82	0.00005	0.00024	0.00213
Ref. 83		~0.00033	~0.0042
Ref. 84			0.00094
Ref. 85	0.00005		
Ref. 89	0.003760	0.000583	0.008130
CS 2	0.0048	0.0020	0.0094
CS 3	0.0031	0.0014	0.0084
CS 5	0.0024	0.0013	0.0049
CS 10	0.0021	0.0008	0.0031

\*(Реф 82: характеризуется наличием 3-ур бурбон, порядковый номер 83: характеризуется 10-летних виски, порядковый номер 84: характеризуется американского бурбона, Реф 85 характеризуется американского виски, Реф 89 характеризуется коммерческих ржаной виски).

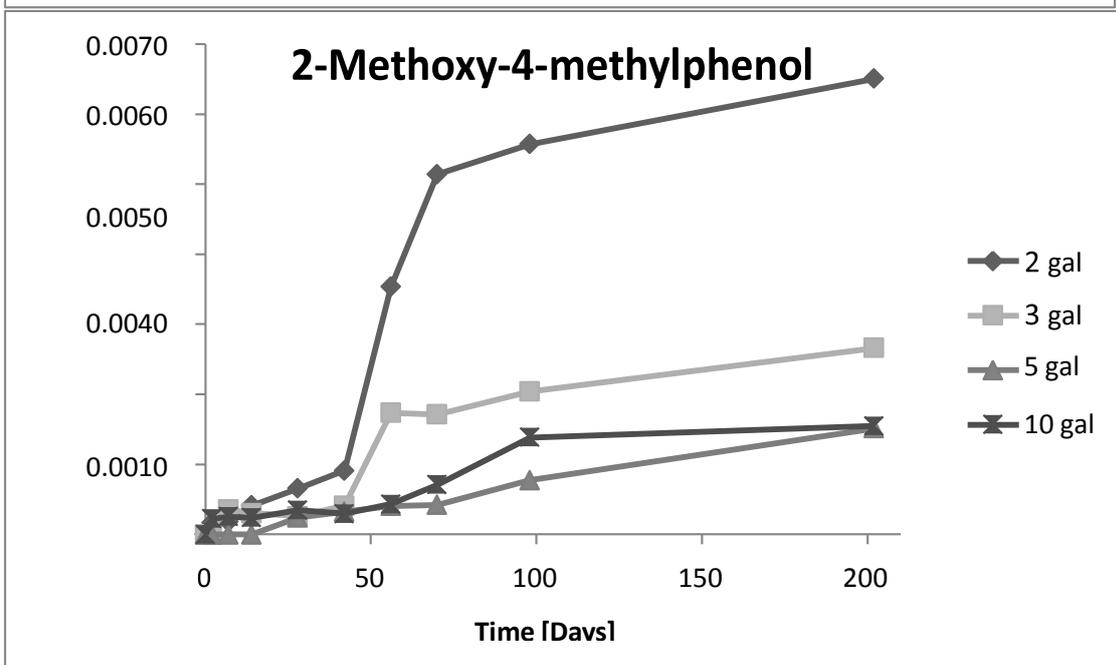
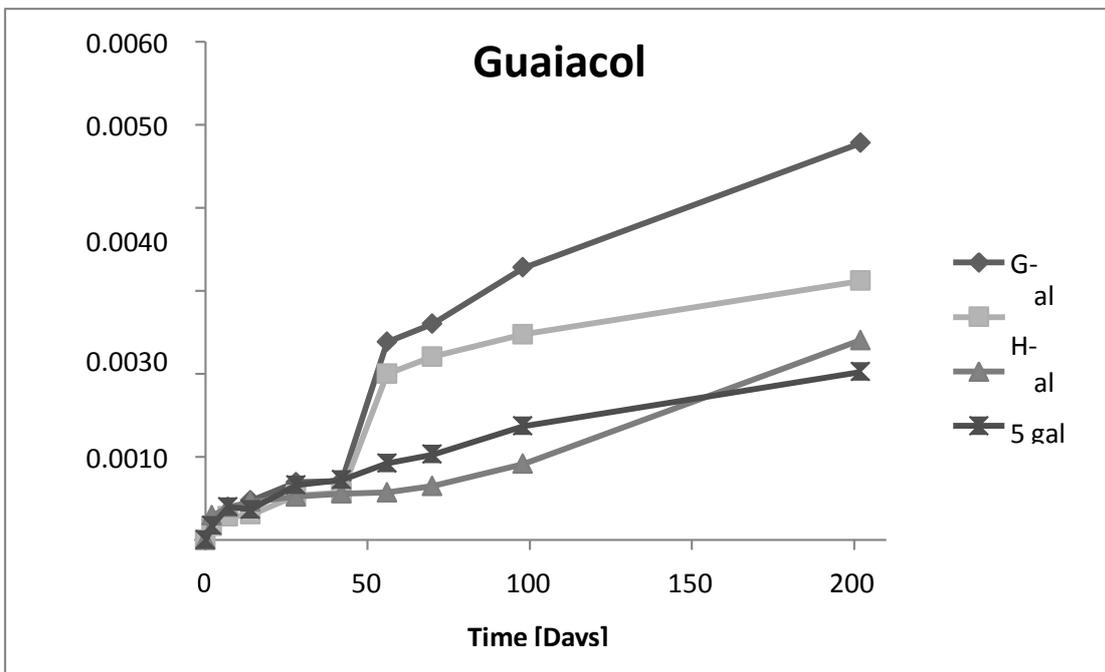


Рис. 15: усредненные двойные концентрации гваякола за 202 дня во всех бочках.

Рис. 16: усредненные двойные концентрации 2-метокси-4-метилфенола за 202 дня во всех бочках

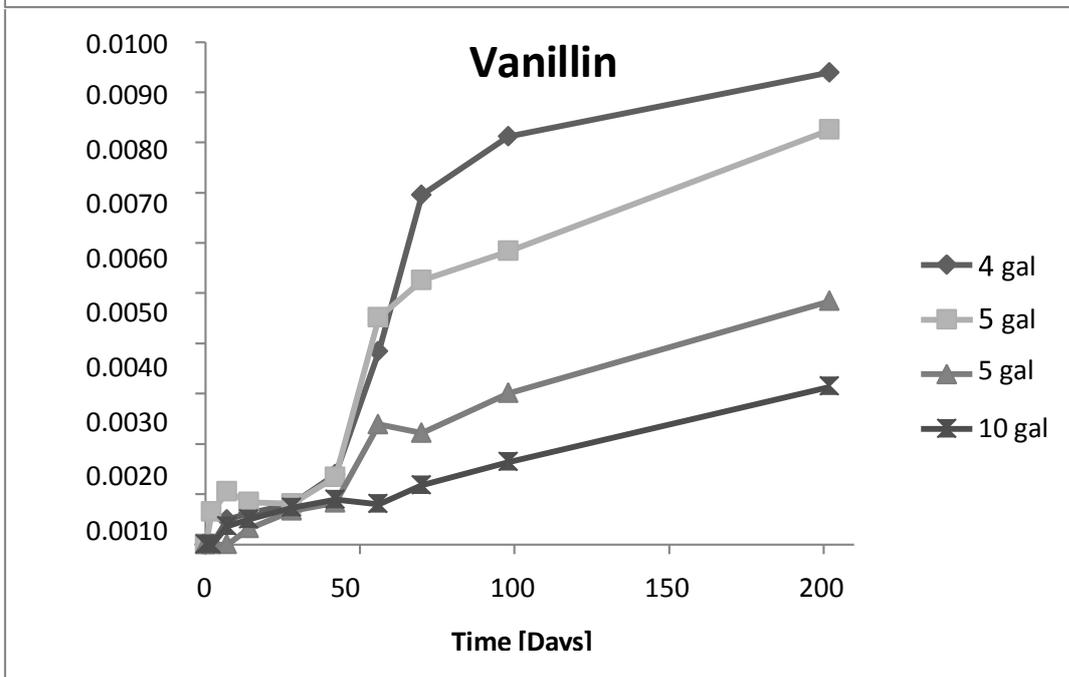
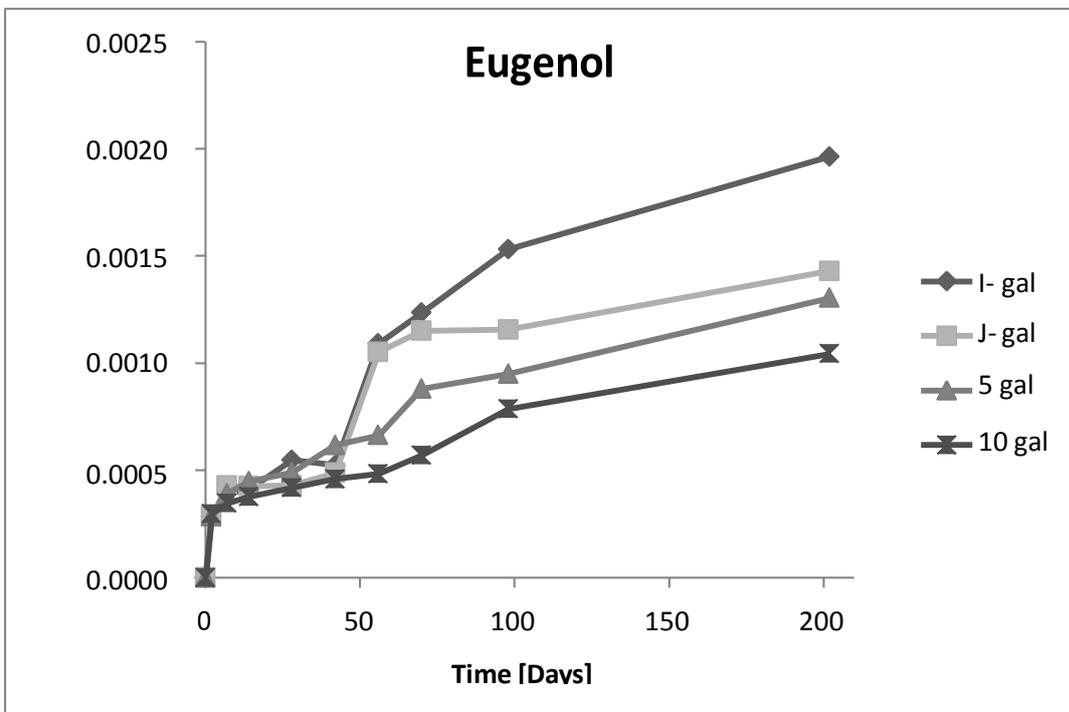


Рисунок 17: усредненные двойные концентрации эвгенола за 202 дня во всех бочках

Рис. 18: усредненные двойные концентрации ванилина за 202 дня во всех бочках

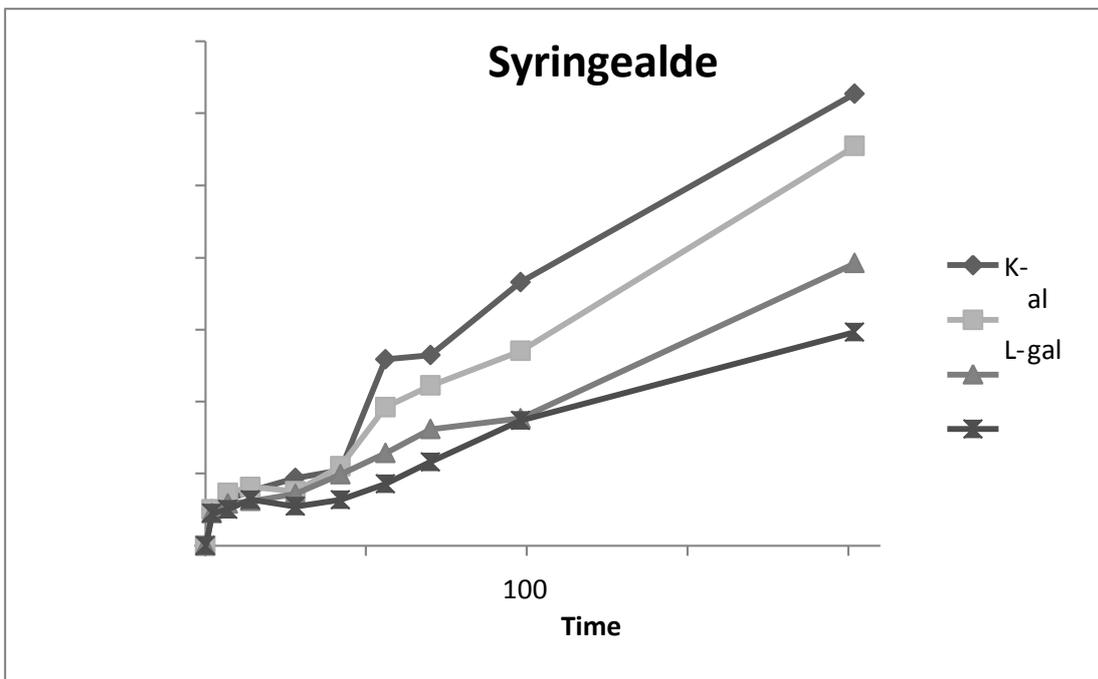


Рисунок 19: усредненный дубликат концентрации сиреневого альдегида в течение 202 дней во всех бочках

#### СПИРАЛЬ экстракция

Производитель заявляет, что полная экстракция достигается с помощью дубовых спиралей в течение 6 недель, но эта рекомендация предназначена для вин. Для испытаний, проведенных в настоящем исследовании, представляется, что время экстракции, необходимое для вина, может быть больше, чем требуется для спиртов, поскольку изменение концентрации от часа 160 (день 7) до часа 600 (день 25) не является значительно большим для любого экстрактивного соединения. Рекомендуемые производителем дозы были рассчитаны как 1,3 - 2,6 см на галлон вина. Никакие дозировки не предлагаются для спиртных напитков, поэтому эта рекомендация по вину была использована при разработке этих испытаний.

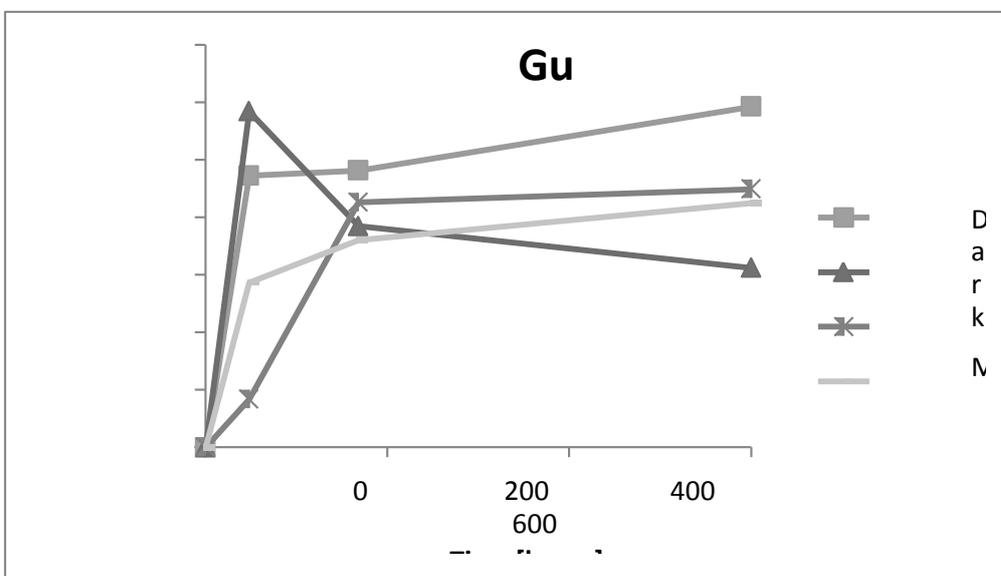


Рисунок 20: концентрация гваякола, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, в течение 600 часов (25 дней)

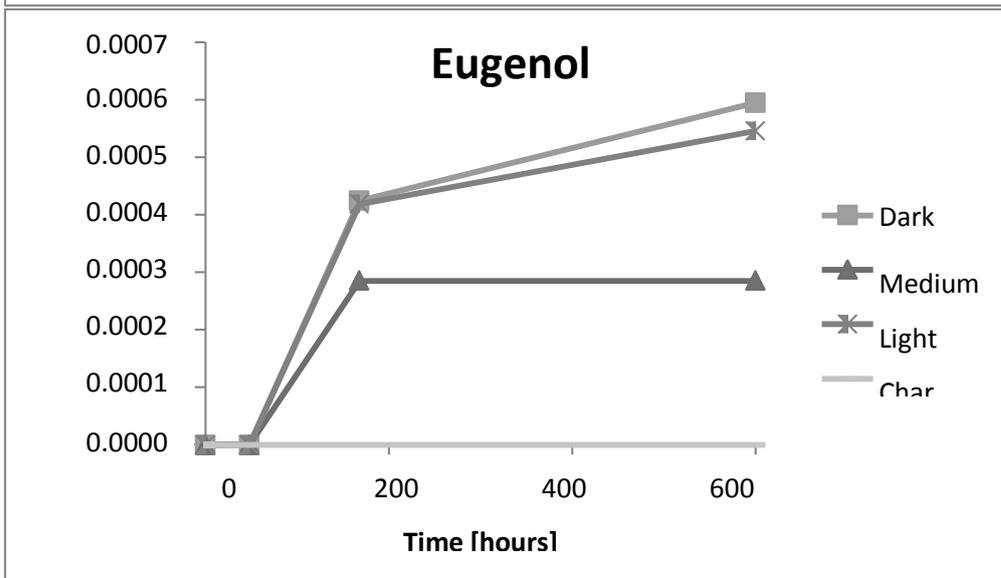
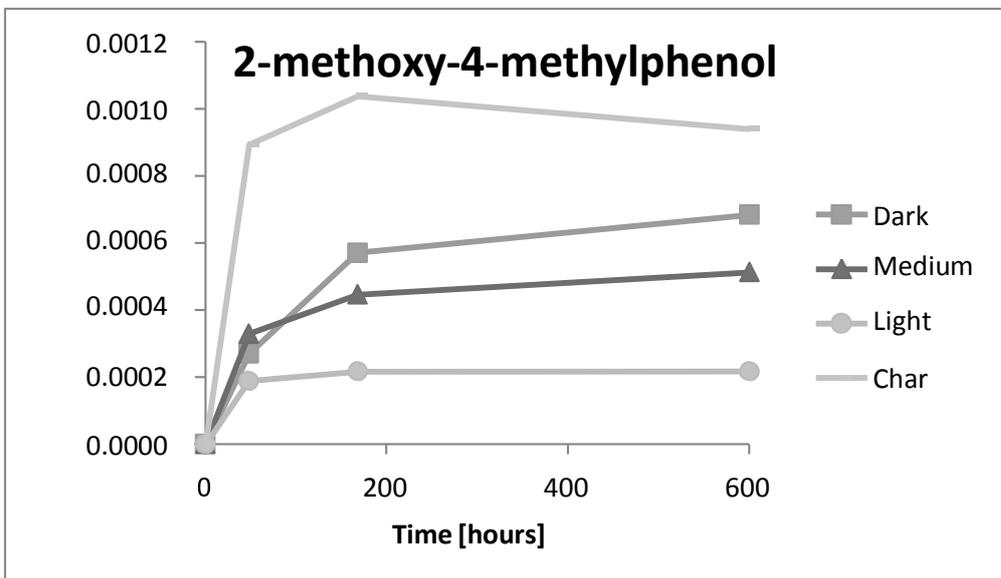


Рис. 21: концентрация 2-метокси-4-метилфенола, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, в течение 600 часов (25 дней)

Рисунок 22: концентрация эвгенола, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, в течение 600 часов (25 дней)

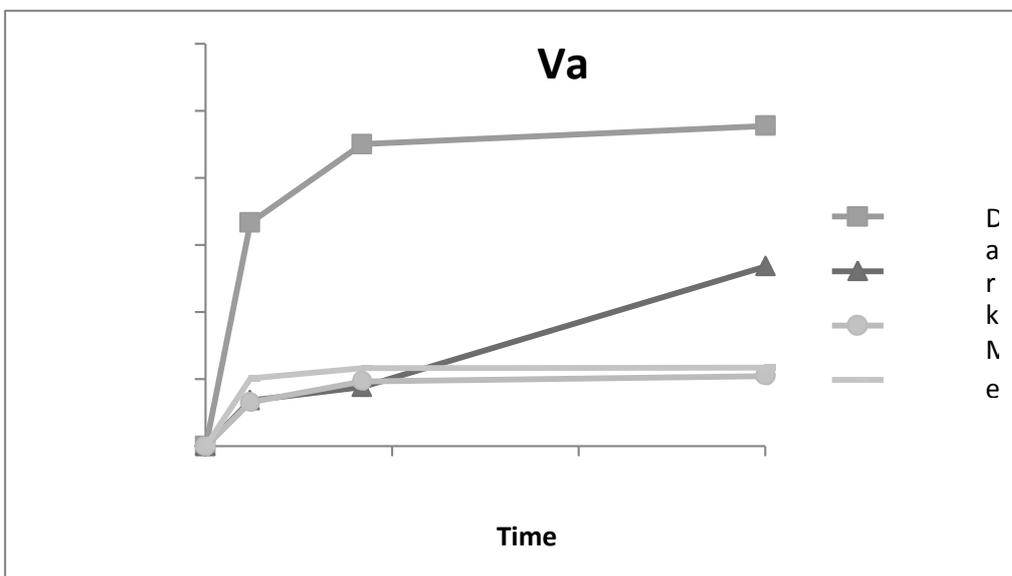


Рисунок 23: концентрация ванилина, экстрагированного из дубовых спиралей спиртом виски, в течение 600 часов (25 дней)

Для испытаний экстракции, показанных выше, доза рассчитывалась индивидуально для каждого типа термообработки и каждый подвергался воздействию в рекомендуемой дозе индивидуально. Рекомендация производителя состоит в том, чтобы дозировать напиток с помощью различных термических обработок для общей дозы дуба, содержащей каждую из обработок. Концентрация соединений в древесине дуба различается при воздействии тепла с разной интенсивностью и временем, и производители утверждают, что могут настроить ароматические экстракты дуба таким образом. В бочке это принимает форму естественного температурного градиента, который образуется в глубине клепки во время обугливания, но со спиралью это должно быть воспроизведено с помощью различных обработок, и спирали должны быть объединены, чтобы имитировать общий экстрактивный профиль бочки

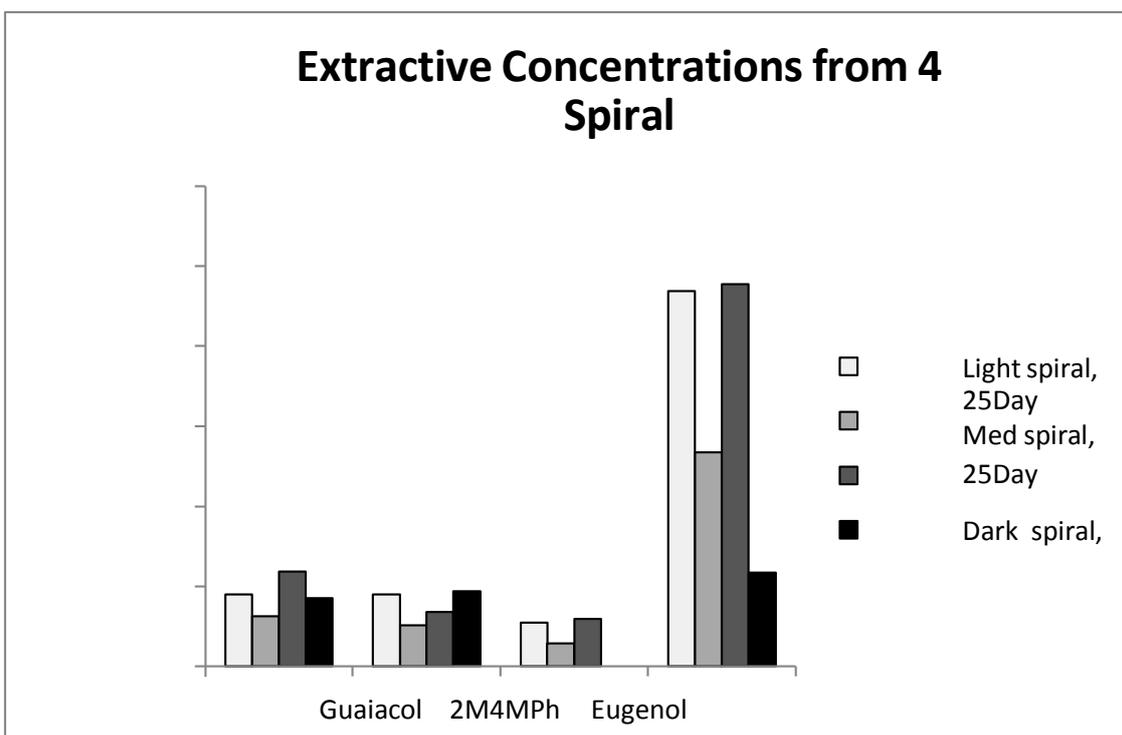


Рисунок 24: конечные концентрации 4 соединений, извлеченных из дубовых спиралей спиртами виски

Когда экстракция из различных спиралей сравнивалась с экстрактивными уровнями в бочках объемом 5 и 10 галлонов, было отмечено, что для гваякола 2-метокси-4-метилфенол и эвгенол были выше из бочек, в то время как экстракция ванилина была сопоставима с некоторыми типами обработки. 5-и 10-галлонные бочки были самыми приятными с точки зрения вкусовых характеристик на 270-й день, и поэтому сравнение с этими продуктами казалось бы разумным. Вкусовые характеристики спиральных экстракций были повсеместно неприятными, поскольку дуб не был интегрирован в спирт и/или его вкусовой и ароматический профиль. Это подчеркивает тот факт что хотя извлечение и важно оно вносит свой вклад в старение и должно быть связано с реакциями происходящими в бочке

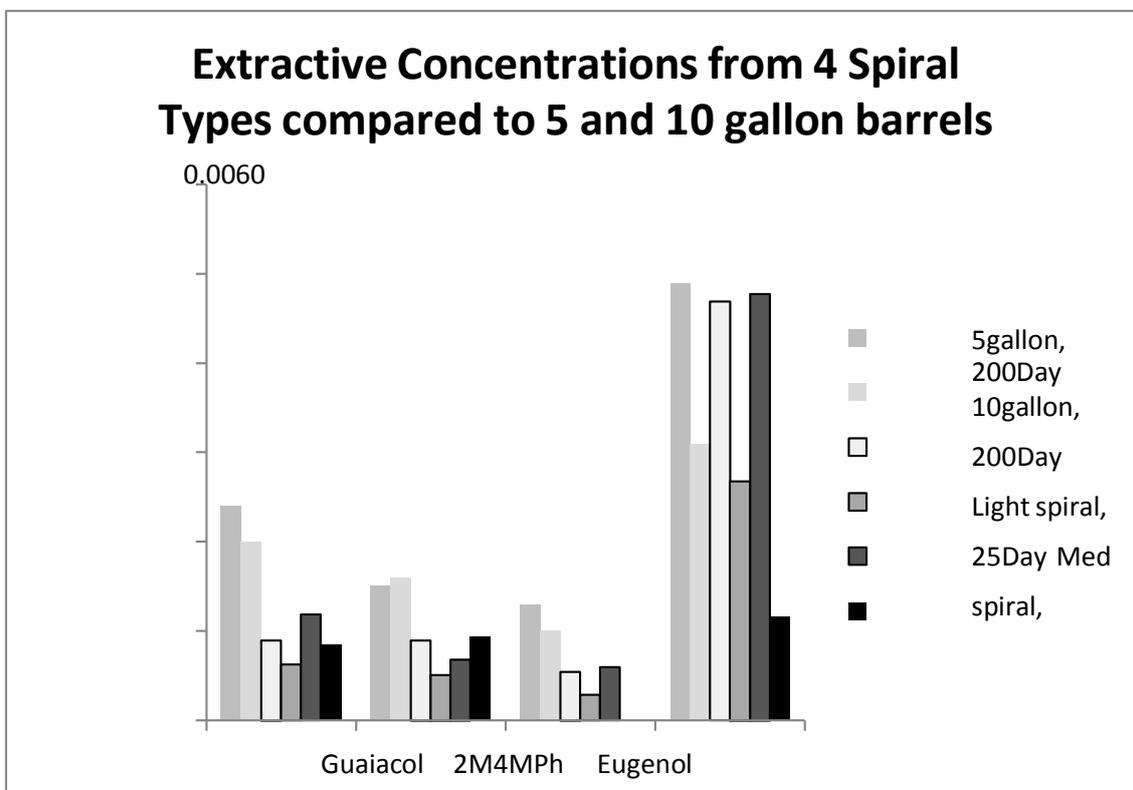


Рис. 25: концентрация 4 соединений, извлеченных из дубовых спиралей, по сравнению с концентрациями, извлеченными из 5-и 10-галлонных бочек

Когда конечные концентрации каждого соединения были разделены на количество доступных термических обработок для имитации экстракции из различных спиралей, общий профиль экстракции более точно напоминал профиль 5-и 10-галлонных бочек, как показано на рисунке 27 ниже. Это, по-видимому, подкрепляет утверждение изготовителя о том, что общая извлечение бочки может быть аппроксимировано с помощью спиралей, если используются все термические обработки. Важно отметить, что присутствие некоторой формы катализатора было бы необходимо для образования необходимых сложных эфиров и других сложных соединений, которые производят зрелость в готовом спирте.

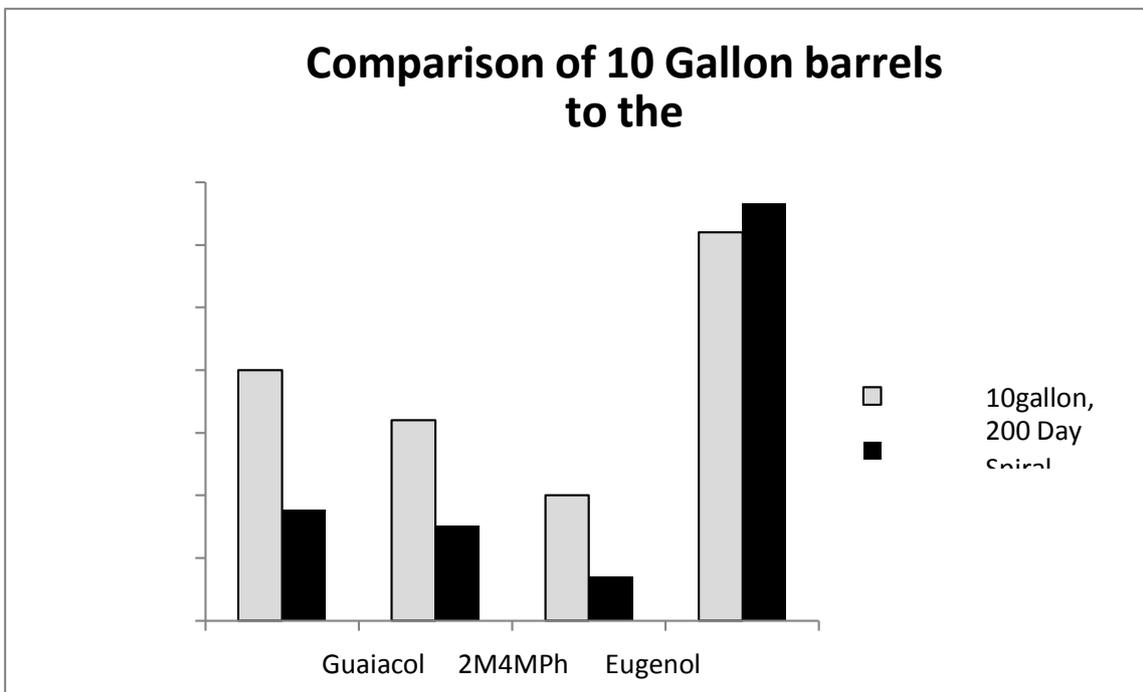


Рис. 26: концентрации 4 соединений, извлеченных из дубовых спиралей, Объединенные и скорректированные с учетом рекомендуемой производителем обработки, по сравнению с концентрациями, извлеченными из 10-галлонных бочек

#### ВКУСОВЫЕ ПОРОГИ

Данные по экстракции ценны, поскольку они вносят свой вклад в совокупность знаний, связанных с чрезвычайно сложными процессами, которые необходимы для производства зрелых и сложных спиртов в системе бочек. Однако также ценно исследовать данные в контексте самого спирта и вкусовых аффектов, которые можно ожидать от извлечения. Таким образом данные экстракции представлены ниже в сочетании с информацией из литературы о вкусовых порогах соединений в таблице смеси этанола и воды

Большая работа была проведена различными исследовательскими группами,

изучающими ароматические и вкусовые пороги в бутилированных спиртах и бочковой крепости (40%ABV и ~60%ABV соответственно). В таблице 5 приведены некоторые из этих литературных сведений. Важно отметить, что для исследованных соединений

пороговые значения аромата, как сообщалось, уже были превышены в течение первой недели выдержки в новых бочках из американского дуба. Lee et al. сообщил

, что порог аромата для ванилина составляет 0,1 мг/л при 40%ABV (40-45% - это диапазон прочности при

какие спиртные напитки обычно разливаются по бутылкам) (40). Спиртные напитки выдерживаются в бочке в 58

62%ABV таким образом, концентрация 0,15-0,2 мг/л требуется в бочке, чтобы

превысить порог вкуса в бутылке, после того как вода была добавлена для достижения бутылочной крепости (40 87 90 91)

достижения прочности розлива (40,87,90,91).

Таблица 5: сообщенные пороговые значения вкуса и аромата для некоторых представляющих интерес соединений,

в мг/л (40, 82, 85, 88, 89, 90, 91)

-	Guaiacol	Eugenol	Vanillin	Syr-aldehyde
Aroma Threshold, 40%	0.0069	0.0071	0.022	
Flavor Threshold	27	50	0.1	15

Таблица 6: день, в который концентрация каждой бочки превышала заявленные пороговые значения вкуса для синрингальдегида (0,02 г/л) и комбинированный порог для ванилина и синрингальдегида (0,003 г/л) с поправкой на концентрацию после разбавления до разливаемого (40% ABV).

Barrel Size	Day to surpass Syringealdehyde Threshold	Day to surpass Syr/Van Threshold
2	56	7
3	70	7
5	150	14
10	202	7

Таблица 6 показывает важность синергетических пороговых значений вкуса, показывая день, в который каждый размер бочки превысил индивидуальный порог вкуса для синрингальдегида, и день, в который бочки превысили синергетические комбинированные пороговые значения для синрингальдегида и ванилина. Только 5 соединений были исследованы в этом исследовании, и индивидуально ни эвгенол, ни гваякол не превышают своих пороговых значений вкуса, в то время как ванилин и синрингальдегид превышают пороговые значения к концу исследования. Известно, что синергически фенольные соединения в комбинации имеют более низкие вкусовые пороги и что комбинированные вкусовые дескрипторы напоминают отдельные компоненты, как это имеет место для синрингальдегида и ванилина (40). Все соединения очень рано превышают свой порог ароматизации.

Следует также отметить, что в случае спиртных напитков, в частности, различие между порогом аромата и вкуса менее ясно, чем в твердой пище. Аромат сам по себе является основным фактором, влияющим на вкусовые ощущения, а содержание спиртных напитков летуче. Ортоназальное ощущение становится главным фактором, влияющим на вкус/аромат, поскольку спирт улетучивается при контакте с поддоном. Нормальная температура человеческого тела превышает температуру кипения этанола, и поэтому испарение спирта во рту и ощущение аромата в ортоназальной полости являются частью вкусового опыта.

С точки зрения уровней экстракции и сравнения вкусовых порогов можно сказать, что наилучшим использованием бочки может быть не наполнение ее и ожидание завершения процесса старения, а наполнение ее и извлечение достаточного количества вкусо-ароматических активных компонентов, чтобы пересечь некоторые вкусовые пороги, а затем перенести спирт в другой

сосуд, и наполните оригинальный бочонок свежим спиртом и снова извлеките до того же вкусового порога. В промышленности существует эмпирическое правило, что для каждой выдержки в бочки требуется вдвое больше времени, чтобы достичь того же уровня добычи. Это может представлять собой более устойчивый и экономически жизнеспособный метод производства, поскольку баррели являются одним из основных источников затрат на производство ликероводочных изделий.

Принимая данные на рис. 27 ниже в контексте синергических вкусовых порогов некоторых фенольных компонентов, становится ясно, что этот вкусовой порог может быть преодолен довольно быстро. Lee et al. сообщается синергетические пороговые значения 2 мг/л ванилина и сиреневого альдегида и 4 мг/л для феруловой кислоты, ванилиновой кислоты, сиринговой кислоты, синаповой кислоты и ванилина. В то время как только первый охватывает соединения, отслеживаемые для этого исследования, второй дает некоторый дополнительный контекст и обеспечивает диапазон. Во всех бочках концентрация, при которой эти пороговые значения были бы достигнуты, даже после разбавления для розлива в бутылки, была достигнута к 14-му дню.

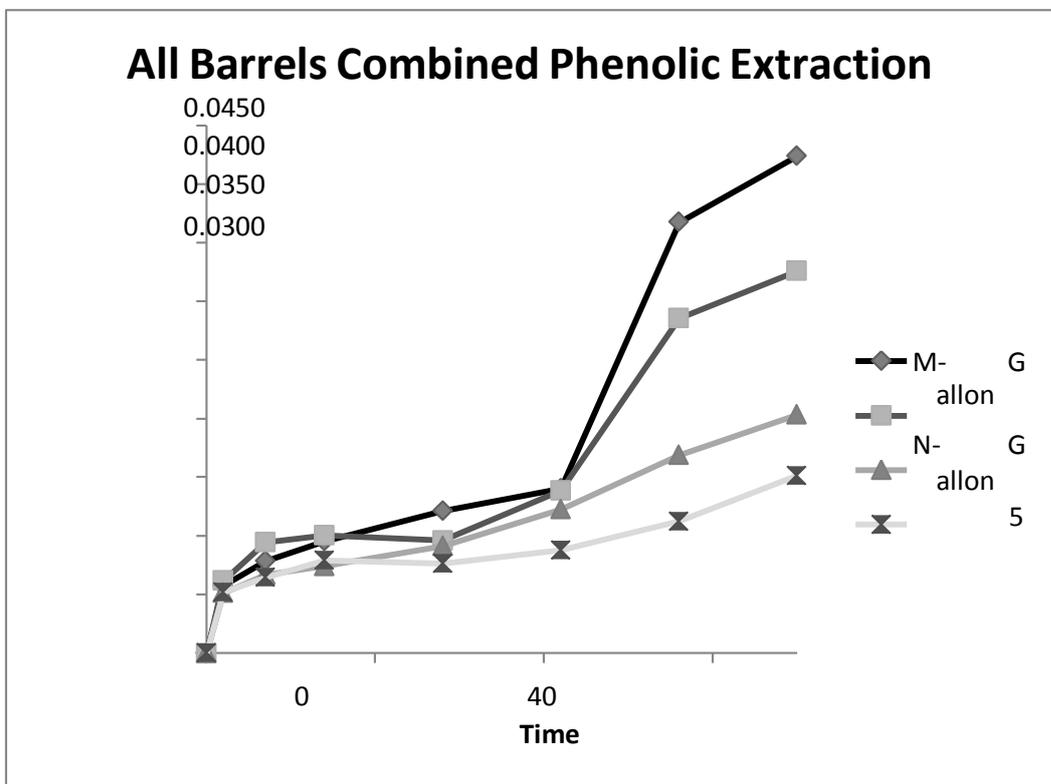


Рисунок 27: суммарные концентрации всех 5 фенольных соединений в 2, 3, 5 и 10 галлонных бочках в течение 70 дней.

#### ПОТЕРИ ОБЪЕМА

Процент потери объема не измерялся в той же конечной точке, где были взяты окончательные данные экстракции. Потеря объема и данные, представленные на нем, были собраны на 270-й день, когда было обнаружено, что образцы были уничтожены.

Доля ангела-это отраслевой термин, используемый для описания процента объема, потерянного из барреля из-за испарения. Доля Ангела росла по мере увеличения соотношения SA/V. Потери объема варьировались от 8% в 10-галлонных баррелях до 28% в 2-галлонных в течение 270-дневного периода. Отмечается, что при сравнении процентов от общего объема, потерянного в виде этанола, было обнаружено, что 2-3 галлонные баррели потеряли 64,96% и

63,67% соответственно, в то время как в 5-10 галлонных бочках 80,54% и 83,21% было потеряно в виде этанола соответственно. Большая часть потерь объема была потеряна в виде этанола в больших бочках. Испарение из бочки зависит от влажности окружающей среды. Общеизвестно, что большая влажность приводит к большим потерям этанола, поскольку вода должна мигрировать против атмосферного осмотического давления. Концентрация этанола в бочке может повышаться, если влажность низкая (вода преимущественно мигрирует наружу), и снижаться, если влажность высокая (этанол преимущественно мигрирует наружу). И вода, и этанол теряются,

но изменение концентрации этанола зависит от относительной скорости потери каждого из них. Вода с молекулярной массой 18 (МВт) диффундирует быстрее, чем этанол или даже воздух. Этанол с его МВт 46 занимает больше времени, чем вода, и фактически, в отличие от воды, не диффундирует против градиента, поскольку атмосфера обычно почти свободна от этанола. В этом исследовании было бы показано, что условия свободного пространства в различных размерах бочек также оказывают влияние на миграцию этанола из бочек.

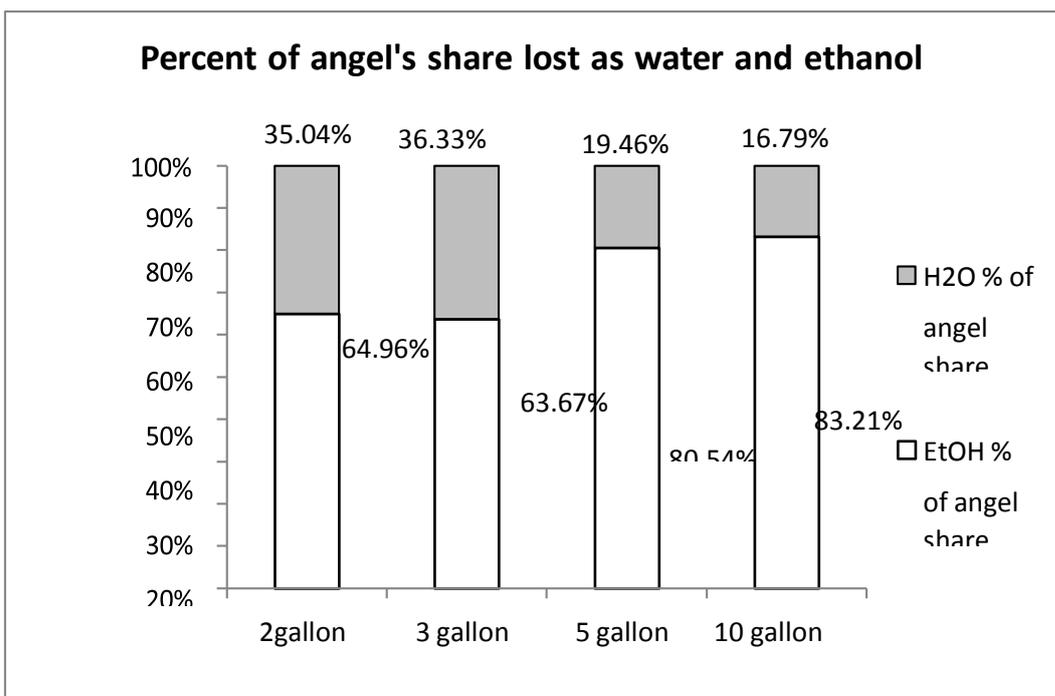
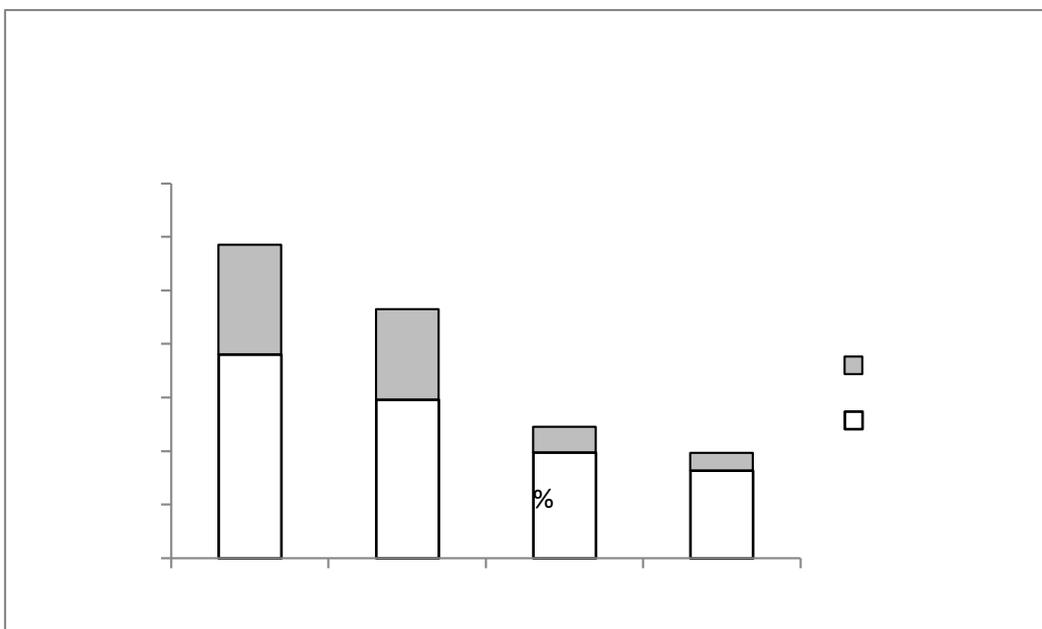


Рисунок 28: доля Ангела, указанная в процентах от объема, потерянного в разных баррелях в течение 270 дней

Рисунок 29: Доля ангелов, показывающая процент потерь этанола и воды в течение 270-дневного периода

Когда объем, потерянный в виде этанола, был нанесен на график объемной емкости барреля, было обнаружено, что полученная кривая показывает расчет испарения этанола из различных

размеров барреля. Важно отметить, что испарение сильно зависит от условий окружающей среды, поэтому такая кривая может быть наиболее полезной для экстраполяции эмпирически измеренных потерь от одного размера бочки до больших или меньших бочек перед использованием в аналогичных условиях окружающей среды. Однако главным моментом здесь является то, что, по-видимому, существует некоторая связь между процентом объема, потерянного в виде этанола, и размером бочки. Это может быть полезным инструментом для производителя, чтобы определить, как размер бочки повлияет на объем виски, доказательство и динамику старения с течением времени.

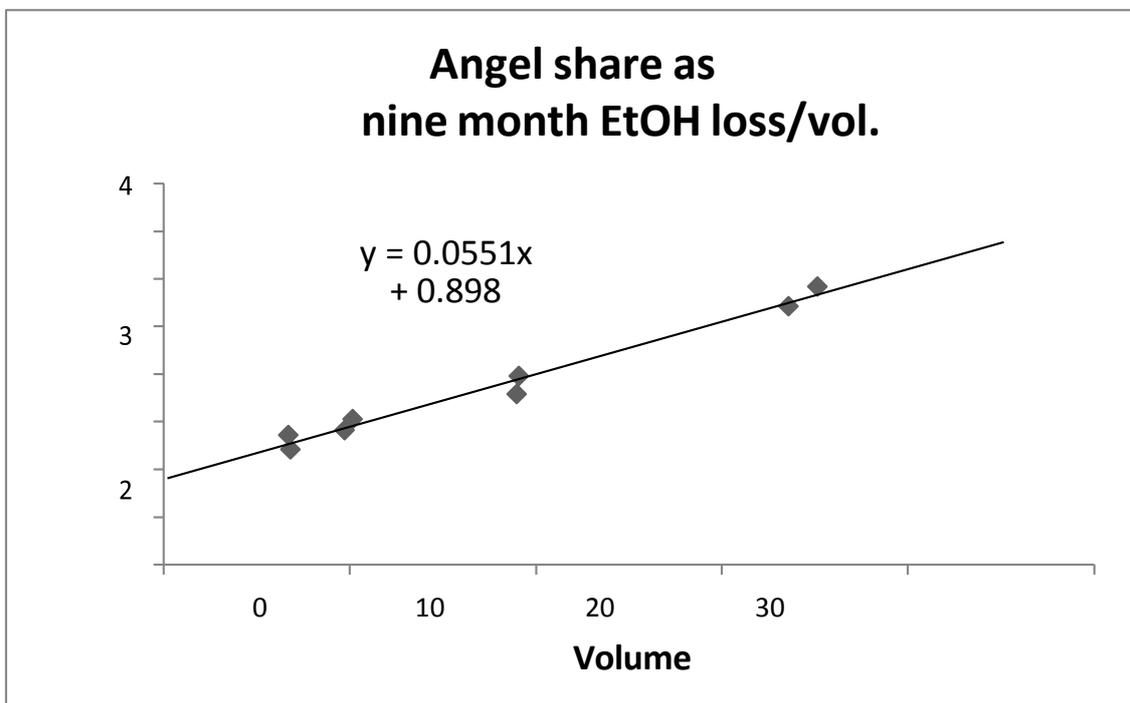


Рисунок 30: доля Ангела, построенная как потеря этанола по объему

#### ОТНОШЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ К ОБЪЕМУ

Вернон синглтон в 1974 году представил некоторые расчеты соотношения SA/V для бочек, основанные на различных геометрических формах, включая куб, сферу, усеченное тело и цилиндр. Данные усеченного конуса приведены ниже в соответствии с его таблицами (28).

Используя уравнение, полученное на основе этих данных, и фактические измеренные объемы бочек, использованных в данном исследовании, SA/V для различных бочек представлен ниже.

Таблица 7: SA/V бочек, использованных в данном исследовании, как это вытекает из приведенного выше уравнения, и

фактические объемы, в см<sup>2</sup>/литр заполнения.

	2 gal	3 gal	5 gal	10 gal	50 gal
<b>SA/V Ratio</b>	280	246	198	163	90

2-мерный вид SA/V ценен в качестве базовой линии, но не учитывает тот факт, что спирт не только контактирует с поверхностью бочки, но и мигрирует в древесину. Это означает, что отношение SA/V будет выше, чем расчеты относительно оценки 2-мерной геометрии. Исследованием

обнаружено , что спирты могут возвращаться в бочку с глубины до 6 мм внутри клепки. Это приведет к увеличению функциональной SA/V. Кроме того, термическая обработка создает физические изменения в структуре древесины. Поверхность древесины, находящаяся в непосредственном контакте с пламенем для обугливания, имеет на себе слой древесного угля. Как и активированный уголь, древесный уголь имеет очень высокую площадь поверхности, хотя этот слой будет иметь более низкие концентрации фенола, и эти факторы также следует учитывать.

Из приведенных выше данных экстракции очевидно, что более высокий SA/V приводит к более быстрой экстракции. Дальнейшее изучение общего 3-мерного SA/V было бы полезно для количественной оценки этого показателя.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В таблицах 5-7 приведены другие соединения, которые были выявлены в бочонках виски в ходе анализа. Эти соединения соответствуют тем, которые были найдены в предыдущих исследованиях, и либо широко известны, что они присутствуют в виски (кислоты и сложные эфиры), либо, по крайней мере, были идентифицированы в других исследованиях (фенолы). Количественная оценка не проводилась ни по одному из следующих соединений

Таблица 8: жирные кислоты, выявленных с использованием библиотеки NIST и время их удержания, результаты не измеренные

Compound	Retention Time
Acetic	12.6
Butanoic	14.376
Formic	13.292
Decanoic	12.814
Dodecanoic	15.553
Octanoic	21.321

Таблица 9: этиловые эфиры жирных кислот (AEE) идентифицированы с использованием библиотеки NIST и время их удерживания

Compound	Retention Time
Decanoic AEE	12.814
Dodecanoic AEE	17.018
Tetradecanoic AEE	21.328
Pentadecanoic AEE	21.832
Hexadecanoic AEE	25.397
Octadecanoic AEE	22.157
Oleic AEE	29.465
Linoleic AEE	29.481
Acetic-2-phenylethyl ester	16.497

Таблица 10: другие соединения, идентифицированные с помощью библиотеки NIST, и время их удерживания,

Compound	Retention Time
Phenol	21.01
Phenylethyl alcohol	19.22
Homovanillyl alcohol	33.507
2-Furanmethanol	14.964
2,6-dimethoxy phenol	25.68
4-Ethyl guaiacol	20.5
4-Vinyl guaiacol	24.448

Butylated hydroxytoluene	17.217
Acetosyringone	49.851
Syringol	
Xylose	14.244
Cis- 3-methyl-4-octanolide	
Trans-3-methyl-4-octanolide	

## ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании начата оценка процесса характеристики извлечения из нетрадиционных размеров бочек. Это представляет собой отправную точку для области исследований, которая должна считаться полезной для сегмента американской индустрии дистиллированных спиртов, использующего эти бочки для производства спиртных напитков вместо традиционных бочек или в дополнение к ним.

Можно сказать о данных экстракции, что подтверждено, что скорость экстракции связана с соотношением SA/V, и что более быстрая, а иногда и большая экстракция возможна по мере увеличения SA/V. Концентрация гваякола была в 100 раз выше, чем в некоторых литературных источниках, и сравнима с другими (82-85,89). Концентрация эвгенола была в 10 раз выше, чем в некоторых литературных источниках, и чуть менее чем в два раза выше, чем в других (82-85, 89). Концентрации ванилина были сопоставимы с некоторыми при размере 10 галлонов и сопоставимы с другими при размере 2 галлона (82-85,89).

Это не только указывает на большие различия в концентрации между стилями виски, но также подчеркивает большие различия между исследованиями и трудности со стандартизацией таких соединений для виски-спиртов. Хотя ясно, что меньшие бочки приводят к более быстрой добыче, а в некоторых случаях и к более высоким концентрациям, трудно установить целевые концентрации. Более обширные знания доступны для шотландской индустрии виски, которая использует бочки, которые когда-то использовались для выдержки бурбона. Используемые бочки приводят к снижению концентрации некоторых дубовых экстрактивных веществ и поэтому не так полезны в контексте американской ремесленной индустрии виски.

Дальнейшие исследования были бы полезны для выяснения общего процесса старения в альтернативных бочках. Для этого может потребоваться использование метода концентрирования и экстракции для изучения концентраций в более длительном масштабе времени. Из-за большой доли ангела из 2-х и 3-х галлонных бочек их следует считать нецелесообразными для использования в промышленности ни для чего другого, кроме быстрого изучения определенных дубовых признаков в пробных виски. Таким образом, бочки объемом 10, 20 и 30 галлонов могут быть исследованы на предмет характера экстракции и выдержки, и в контексте более крупных бочек возможны более крупные образцы, соответствующие экстракции и концентрации. Было бы полезно сравнить их в лабораторных условиях с условиями в традиционных бочках, однако это становится проблематичным, поскольку время, необходимое для проведения таких исследований, измеряется годами. Это может быть основной причиной того, что подобные исследования до сих пор не завершены. В прошлых исследованиях образцы отбирались из бутылок с коммерческими продуктами или из бочек в коммерческих условиях. Это означает, что исследователи мало контролировали процесс старения и отбор проб не проводился в течение долгого времени в отдельных бочках.

Для дальнейшего выяснения общего процесса старения было бы целесообразно отслеживать производство сложных эфиров во время старения. Было отмечено, что летучие соединения увеличиваются и уменьшаются в разные моменты процесса старения. Хотя можно предположить, что это было связано с процессами производства сложных эфиров и испарения, было бы полезно

более внимательно отслеживать эти процессы, чтобы определить, так ли это было. Это обеспечило бы более последовательное понимание процессов, поскольку они связаны друг с другом.

В дополнение к вышеприведенным предположениям, вкусовые данные в сочетании со скоростью извлечения и концентрацией были бы полезны. Было отмечено, что 2-и 3-галлонные бочки были чрезмерно извлечены и их вкусовые качества были плохими. Другие бочки в серии были сверхэкстрагированными в определенных точках, но к концу исследования на 270-й день, как 5, так и 10-галлонные бочки показатели качества и вкуса начали улучшаться до вкуса зрелого виски. Хотя это субъективное суждение автора, образцы были сопоставлены с промышленными продуктами и обнаружили, что у них есть некоторые общие качества, которых не хватало в предыдущие моменты времени. Это важная особенность, поскольку она указывает на тот факт, что, хотя экстракция является важным процессом, требуется время, чтобы включить извлеченные соединения в спирт для получения зрелости. Важно также отметить, что, хотя сверхэкстракция возможна, даже более высокие, чем нормальные концентрации экстрактивных веществ могут быть полностью интегрированы в спирт при наличии достаточного времени.

При дальнейшем изучении можно было бы разработать спектрофотометрическую процедуру, позволяющую производителям оценить общее извлечение в течение периода старения. Это могло бы обеспечить быстрый стандарт, по которому можно было бы сравнить различные бочки для целей смешивания. В настоящее время имеются доступные спектрофотометрические установки, которые можно было бы использовать в производственных условиях для отслеживания экстрактивных веществ. Это может быть связано с определенными маркерами старения, такими как этиловые эфиры и экстрактивные вещества дуба, и использоваться в дополнение к современным методам, которые в значительной степени зависят от сенсорного анализа.

Эту работу следует рассматривать как предварительное исследование чрезвычайно сложной системы. Было проведено много исследований, чтобы определить

категорий соединений, которые вносят значительный вклад в старение, но сам процесс, происходящий в бочке, все еще в значительной степени неизвестен. С появлением в США небольшой, но быстрорастущей индустрии такого рода информация станет ценной для неопытных производителей.