Влияние меди в различных частях перегонных кубов для солодового виски на состав и аромат свежего дистиллята

Барри Харрисон, Оливье Фаньен, Фрэнсис Джек и Джеймс Броснан*

АННОТАЦИЯ

J. Inst. Brew. 117(1), 106–112, 2011

В производстве шотландского солодового виски использование меди для изготовления перегонных кубов считается важным фактором, влияющим на аромат виски. Во время перегонки в медных кубах медь способствует уменьшению сернистых тонов в получаемом спирте за счёт снижения уровней сернистых соединений, таких как диметилтрисульфид (DMTS). В данной работе показано, что в некоторых частях перегонных кубов медь выполняет эту роль эффективнее, чем в других. Эта информация может быть использована, чтобы помочь дистилляторам поддерживать или, напротив, изменять аромат свежего дистиллята. Также было отмечено, что, помимо DMTS, значительный вклад в сернистые ароматы вносят и другие, пока не идентифицированные соединения, поэтому будущие исследования должны быть направлены на их установление.

Ключевые слова: медь, диметилтрисульфид, перегонные кубы, виски.

ВВЕДЕНИЕ

Важность меди в производстве шотландского виски давно установлена6. В производстве солодового виски перегонные кубы, используемые для дистилляции, обычно полностью изготавливаются из меди, и присутствие этой меди во время перегонки считается оказывающим положительное влияние на аромат виски. Этот положительный эффект в основном связывают со снижением содержания сернистых соединений1. При высоких концентрациях такие соединения обычно обладают неприятными и потому нежелательными овощными, тухлояичными, газовыми или резиновыми запахами. Однако в более низких концентрациях сернистые соединения могут вносить положительный вклад в сложность аромата виски.

Одним из сернистых соединений, представляющих особый интерес в производстве солодового виски, является диметилтрисульфид (DMTS)2. Аромат DMTS описывается как запах тухлых овощей. Анализ порога обнаружения, проведённый в Scotch Whisky Research Institute, показал, что DMTS имеет очень низкий порог восприятия (33 ppt в 20%-ном этаноле), поэтому, хотя в виски он присутствует лишь в очень малых количествах, он всё же может влиять на аромат. Считается, что при производстве виски DMTS образуется из метантиола и сероводорода, которые, в свою очередь, происходят соответственно из аминокислот метионина и цистеина4.

Ранее было показано, что медь может как снижать, так и повышать уровни сернистых соединений3,4,8–10. В опытах с лабораторными стеклянными кубами, имитирующими перегонку солодового виски, при добавлении солей меди в модельные растворы было установлено, что медь способствует образованию DMTS из метионина в ходе дистилляции4. Другие лабораторные исследования показали, что добавление медной ваты в стеклянные кубы приводит к снижению уровня DMTS в дистилляте, полученном из браги солодового виски8. Следовательно, роль меди в изменении уровней DMTS во время перегонки не является однозначной. В зависимости от условий медь может как повышать, так и снижать уровень этого соединения.

В различных частях кубов медь контактирует с жидкостями и парами разного состава и температуры. Если бы было установлено, что в одних частях кубов медь удаляет сернистые соединения лучше, чем в других, это помогло бы дистилляторам при поиске причин дефектов свежего дистиллята и позволило бы управлять его ароматом, изменяя степень контакта с медью в аппаратах. Эта информация также была бы важна в случае необходимости уменьшить количество меди в дистилляционной системе, чтобы снизить экологическую нагрузку, связанную с содержанием меди в барде первой перегонки (pot ale) и отработанном остатке второй перегонки (spent lees)5. Кроме того, если окажется, что в некоторых частях аппарата медь особенно эффективна, то знание характеристик жидкости или пара, с которыми она взаимодействует в этих точках, может помочь объяснить механизмы

Scotch Whisky Research Institute, Riccarton, Edinburgh, EH14 4AP, UK.

* Автор для корреспонденции. E-mail: barry.harrison@swri.co.uk

Номер публикации: G-2011-0218-1104

© 2011 The Institute of Brewing & Distilling

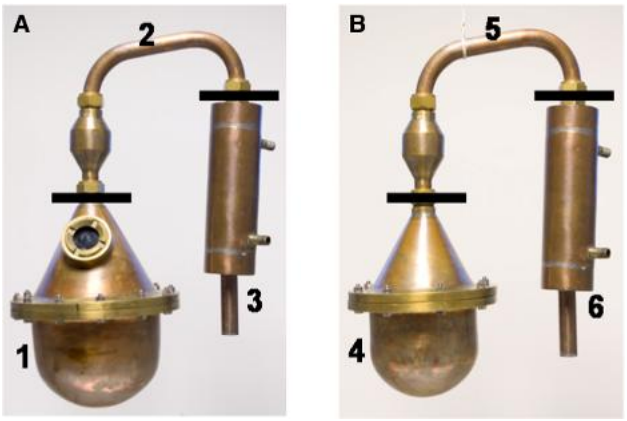


Рис. 1. (A) Медный бражный куб. (B) Медный спиртовой куб. Цифры 1–6 обозначают отдельные секции для размещения меди.

реакций между медью и сернистыми соединениями. Более глубокое понимание точных механизмов реакций между медью и сернистыми соединениями позволило бы лучше контролировать качество свежего дистиллята и сохранять индивидуальный стиль конкретной винокурни.

В данной работе использовались лабораторные медные перегонные кубы, сконструированные так, чтобы обеспечивать более репрезентативный контакт с медью во время дистилляции, чем в предыдущих исследованиях, а также идентичные кубы из нержавеющей стали — для изучения важности меди в различных частях кубов с точки зрения её влияния как на аромат, так и на состав свежего дистиллята.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Химические реактивы и растворители

Были приобретены стандартные образцы следующих сернистых соединений: диметилсульфид (DMS), диметилдисульфид (DMDS), диметилтрисульфид (DMTS), метил-2-метил-3-фурилдисульфид (MMFDS), тионафтен (все — Sigma-Aldrich Company Ltd.), тиофен, S-метилтиоацетат и диэтилдисульфид (DEDS) (все — Alfa Aesar).

Этанол был приобретён у McQuilkin & Co. Вода ультравысокой чистоты (UHQ) получалась с использованием системы очистки ELGA LabWater Purelab UHQ 11 (ELGA LabWater Global Operations).

Лабораторные перегонные кубы

Лабораторные бражные и спиртовые кубы были изготовлены как из меди, так и из нержавеющей стали компанией Forsyths Ltd, одним из основных производителей дистилляционного оборудования для шотландской виски-индустрии. На рис. 1 показаны лабораторные медные бражный и спиртовой кубы

Таблица I. Коды образцов свежего дистиллята, полученных при размещении меди в различных секциях кубов

Код образца	Материал конструкции куба[a]	Положение секции из нерж. стали[b]	Положение секции из меди[b]
C	C		
S	S		
S1	S	1	
S2	S	2	
S3	S	3	
S4	S	4	
S5	S	5	
S6	S	6	
C1	C		1
C2	C		2
C3	C		3
C4	C		4
C5	C		5
C6	C		6

[a] C = медь, S = нержавеющаяя сталь.
[b] См. рис. 1 для расшифровки цифровых обозначений

(кубы из нержавеющей стали были изготовлены по той же спецификации). Объём бражных кубов составлял 2 л, а спиртовых кубов — 1 л.

Первоначальные исследования включали сравнение свежих дистиллятов, полученных двойной перегонкой (перегонка браги, за которой следовала перегонка спирта-сырца) с использованием полностью медных и полностью нержавеющих кубов. Затем, чтобы определить, какие участки кубов наиболее важны с точки зрения контакта с медью и её влияния на аромат и состав свежего дистиллята, медь помещали в различные секции кубов из нержавеющей стали (обозначенные цифрами 1–6 на рис. 1; коды образцов приведены в табл. I). Свежие дистилляты, полученные при этих различных конфигурациях, сравнивали с дистиллятами, полученными в полностью медных и полностью нержавеющих кубах.

Перегонки

Перед каждой экспериментальной перегонкой для очистки кубов проводили кондиционирующую перегонку с использованием 100%-ного этанола. Все перегонки проводили на браге из одной и той же партии, полученной с типичной солодовой винокурни. Брагу хранили в морозильной камере при –20°C, а перед использованием оставляли на лабораторном столе на ночь для оттаивания. Все перегонки проводили как минимум в трёх повторностях.

В бражные кубы загружали 1,65 л браги и 0,5 мл пеногасителя (эмульсия Y-30, reagent molecular biology, Sigma-Aldrich Company Ltd.). В каждый куб добавляли несколько тефлоновых кипелок. Для обеспечения одинакового нагрева при каждой перегонке использовали изомантии. Температуру холодильника поддерживали на уровне 5°C для каждой перегонки. Из каждой загрузки 1,65 л браги собирали 550 мл спирта-сырца (low wines). Для второй перегонки использовали аликвоту 500 мл этого спирта-сырца.

В спиртовые кубы загружали 500 мл low wines. В каждый куб добавляли несколько тефлоновых кипелок. Для обеспечения одинакового нагрева при каждой перегонке использовали изомантии. Температуру холодильника поддерживали на уровне 5°C для каждой перегонки. Из каждых 500 мл low wines собирали форшоты (25 мл), свежий дистиллят (100 мл) и фейнты (160 мл).

Сенсорный анализ

Для оценки аромата свежих дистиллятов использовали количественный дескриптивный анализ. Оценки проводились сенсорной панелью Scotch Whisky Research Institute — обученной и опытной группой дегустаторов, обладающих большим опытом в оценке виски, свежих дистиллятов и родственных образцов. Испытания проводили в контролируемых условиях, в индивидуальных кабинах; данные собирали с использованием сенсорного программного обеспечения Compusense C4 v4.0 (Compusense Inc.).

Из повторных образцов готовили объединённые образцы после предварительного сенсорного скрининга, чтобы убедиться в отсутствии необычных образцов в любом из наборов. Затем эти образцы разбавляли водой до 20% об. и подавали дегустаторам в прозрачных 120-мл дегустационных бокалах. Бокалы накрывали часовыми стёклами и кодировали случайными трёхзначными числами. Оценка основывалась на аромате свежих дистиллятов; дегустаторы выставляли интенсивности отдельных признаков по линейной шкале от 0 до 3.

При сенсорном сравнении полностью медной и полностью нержавеющей систем использовали следующую лексику: резкий, фейнтовый, зерновой, зелёный/травянистый, цветочный, свежие фрукты, с запахом растворителя, мыльный, сладкий, маслянистый, кислый, сернистый, мясной, затхлый и чистый. Этот набор терминов был выбран из дескрипторов, включённых в колесо вкусоароматических характеристик шотландского виски7, на основе предшествующих знаний о наиболее важных характеристиках свежего дистиллята. Последующая сенсорная работа, сравнивавшая размещение меди в конкретных секциях кубов, была сосредоточена на уровнях сернистого и мясного аромата в свежих дистиллятах. Средние оценки рассчитывали по всей панели.

Анализ сернистых соединений

Приготовление стандартов. Для калибровки отклика прибора был приготовлен ряд разведений смешанных калибровочных стандартов для DMS, DMDS, DMTS, MMFDS, тиофена, тионафтена и S-метилтиоацетата. Смешанные калибровочные стандартные растворы готовили в этаноле. Раствор внутреннего стандарта (DEDS) также готовили в этаноле.

В 22-мл виалу для анализа равновесного парового пространства вносили 0,4 мл смешанного калибровочного стандарта и доводили до 20%-ного этанола с помощью 1,6 мл воды UHQ. Затем добавляли 50 мкл раствора внутреннего стандарта и виалы немедленно укупоривали, чтобы свести к минимуму потери летучих веществ.

Подготовка образцов. В 22-мл виалу для анализа равновесного парового пространства вносили 0,55 мл образца и доводили до 20%-ного этанола с помощью 1,45 мл воды UHQ. Затем добавляли 50 мкл раствора внутреннего стандарта и виалы немедленно укупоривали, чтобы свести к минимуму потери летучих веществ.

Аналитическое оборудование. Использовали автосамплер для анализа паровой фазы Perkin Elmer Turbomatrix 40 trap headspace совместно с газовым хроматографом Perkin Elmer Clarus 500 (GC) и серным хемилюминесцентным детектором Sievers 355.

Печь автосамплера для анализа паровой фазы была настроена на выдерживание каждой виалы при 70°C в течение 12 мин. Затем виалу подвергали давлению 30 psi с использованием газа-носителя (гелия), подаваемого через иглу автосамплера, поддерживаемую при 110°C. Виалу выдерживали под давлением 1 мин, после чего в течение 1,5 мин содержимое её паровой фазы под давлением пропускали через ловушку (Tenax TA), начальная температура которой составляла 35°C. Этот цикл прессуризации и сброса повторяли дважды, после чего аналиты, сорбированные на ловушке, десорбировали нагреванием ловушки до 280°C. Десорбированные аналиты через линию переноса (Hydroguard FS, внутренний диаметр 0,32 мм, Restek), поддерживаемую при 200°C, поступали на колонку ГХ.

Использовали ГХ-колонку RTX-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной 5 мкм (Restek). Температуру термостата ГХ удерживали на уровне 40°C в течение 1 мин, затем повышали со скоростью 10°C/мин до 200°C; финальная выдержка составляла 5 мин. Давление на входе в колонку контролировалось автосамплером и поддерживалось на уровне 11 psi.

Температура плазменной горелки составляла 800°C. Расход воздуха в горелке составлял 40 мл/мин, а расход водорода — 100 мл/мин.

Количественное определение. DMS, DMDS, DMTS, MMFDS, тиофен, тионафтен и S-метилтиоацетат количественно определяли методом калибровки по внутреннему стандарту, сопоставляя отношения откликов образца с калибровочными зависимостями, построенными для каждого соединения. Концентрации откалиброванных соединений выражали в ppb в 20%-ном этаноле. Пики, обнаруженные на хроматограммах, для которых идентичность соединения была неизвестна, выражали в виде отношений отклика (площадь пика/площадь пика внутреннего стандарта). Неизвестные соединения обозначали



Рис. 2. Сенсорные профили свежих дистиллятов, полученных с использованием медных и нержавеющих кубов. * Показывает признаки, уровни которых статистически значимо различались в двух образцах ($p < 0,05$).

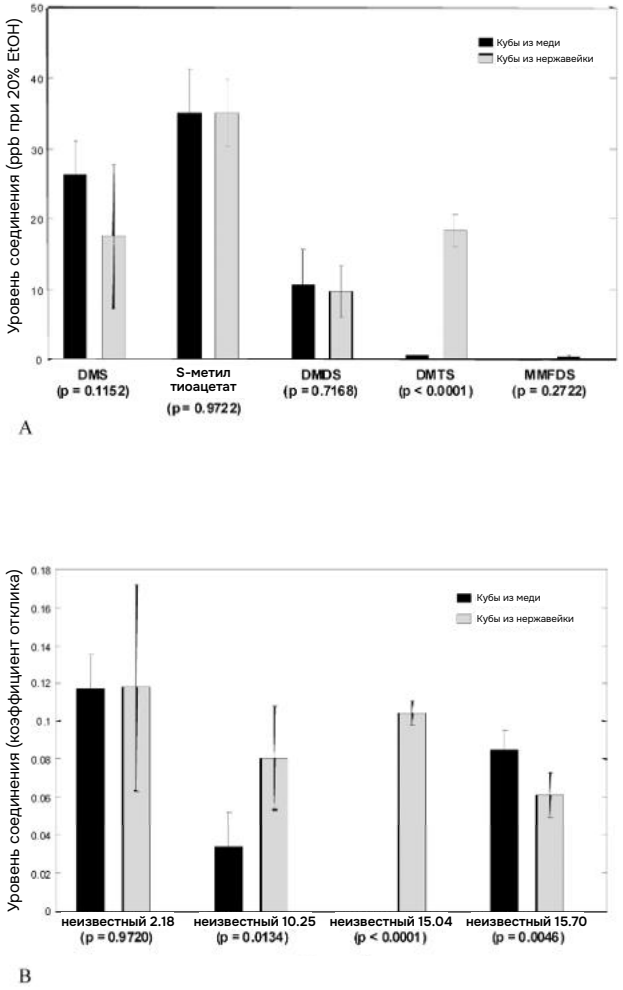


Рис. 3. (A) Уровни известных сернистых соединений в свежем дистилляте, полученном в медных и нерж. кубах. (B) Уровни неизвестных сернистых соединений в свежем дистилляте, полученном в медных и нержавеющих кубах (показаны только неизвестные соединения с отношением отклика 0,10 или выше хотя бы в одной повторности).

по времени удерживания в минутах.

Обработка данных. Для определения того, какие сенсорные или композиционные показатели, если таковые имеются, статистически значимо различались между образцами, применяли дисперсионный анализ (ANOVA) (Unistat version 5.0, Unistat Ltd.). Значения p менее 0,05 считали статистически значимыми. Для сопоставления аналитических и сенсорных данных рассчитывали коэффициенты корреляции, чтобы установить степень линейной зависимости между двумя переменными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замена меди на нержавеющую сталь

Сенсорный анализ. Сенсорные профили свежих дистиллятов, полученных с использованием полностью медных и полностью нержавеющих кубов, показаны на рис. 2.

Этот анализ показал влияние использования кубов из нержавеющей стали вместо медных. Сенсорными признаками, наиболее характерными для свежего дистиллята из медных кубов, были зерновой, фейнтовый, резкий и чистый. Использование нержавеющей стали приводило к тому, что свежий дистиллят описывался как значительно менее чистый. Это, как и следовало ожидать, было связано со значительным повышением уровней сернистого и мясного ароматов при использовании нержавеющей стали.

Сернистые соединения. Свежие дистилляты, полученные с использованием полностью медных и полностью нержавеющих кубов, сравнивали по уровням сернистых соединений (рис. 3). На рис. 3A показаны уровни известных сернистых соединений. Из них только DMTS продемонстрировал статистически

значимое различие между медными и нержавеющими кубами. Это соединение присутствовало на значительно более высоких уровнях в свежем дистилляте, произведённом с использованием кубов из нержавеющей стали. Если учитывать порог обнаружения по запаху (33 ppt в 20%-ном этаноле), DMTS был обнаружен на уровнях, вероятно оказывающих прямое влияние на аромат свежего дистиллята. Это позволяет предположить, что DMTS вносил вклад в повышенные уровни сернистого и мясного ароматов в свежем дистилляте из нержавеющих кубов.

В полученных свежих дистиллятах также были обнаружены несколько неизвестных сернистых соединений. Уровни четырёх наиболее значимых из них по количеству показаны на рис. 3B. Было установлено, что три из этих неизвестных соединений присутствовали на статистически значимо различных уровнях в свежих дистиллятах, полученных в медных и нержавеющих кубах. Неизвестное соединение 15.70 обнаруживалось на более высоком уровне в свежем дистилляте из медных кубов, тогда как неизвестные соединения 10.25 и 15.04 обнаруживались на более высоких уровнях в свежем дистилляте из нержавеющих кубов. Следовательно, неизвестные 10.25 и 15.04 с большей вероятностью вносили вклад в сернистый и мясной ароматы, характерные для свежего дистиллята из нержавеющих кубов.

Размещение меди

Сенсорный анализ. Медь по отдельности размещали в секциях 1–6 кубов из нержавеющей стали. Уровни сернистого и мясного ароматов в каждом из полученных свежих дистиллятов показаны на рис. 4. Уровень сернистого аромата был особенно высок, когда медь размещали только в холодильнике спиртового куба (S6). Более того, в этом случае уровень сернистого аромата был сходен с таковым у свежего дистиллята из полностью нержавеющих кубов. Когда медь размещали в секциях 1–5 кубов из нержавеющей стали, было установлено, что присутствие меди в любой одной из этих секций давало свежий дистиллят с более высоким уровнем сернистого аромата, чем в полностью медных кубах, хотя и не таким высоким, как у образцов S или S6.

Для мясного аромата вариабельность была несколько ниже, чем для сернистого аромата, при сравнении образцов с медью в секциях 1–6 (рис. 4). Как и в случае сернистого аромата, свежий дистиллят S6 имел уровень мясного аромата, сходный с таковым у полностью нержавеющих кубов. Также, как и в случае сернистого аромата, хотя размещение меди в какой-либо одной секции не позволяло воспроизвести эффект полностью медных кубов, присутствие меди в любой из секций 1–5 в целом снижало уровень мясного аромата по сравнению с полностью нержавеющими кубами. Однако в случае меди в секции 1 это снижение было лишь незначительным.

Сернистые соединения. Затем образцы свежего

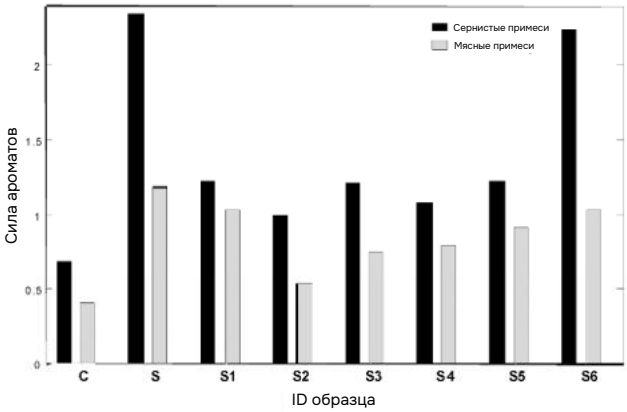


Рис. 4. Средние сенсорные оценки сернистого ($p < 0{,}0001$) и мясного ($p < 0{,}0001$) ароматов в свежих дистиллятах.

дистиллята, полученные в кубах из нержавеющей стали с медью, по отдельности размещённой в секциях 1–6, были проанализированы на содержание сернистых соединений. Это позволяло показать, в каких именно секциях кубов медь оказывала наибольшее влияние на уровень сернистых соединений в свежем дистилляте. Здесь рассматривались только те соединения, которые в свежем дистилляте из полностью нержавеющих кубов присутствовали на статистически значимо более высоких уровнях, чем в свежем дистилляте из полностью медных кубов, поскольку именно они, вероятнее всего, вносили вклад в сернистый и мясной ароматы (рис. 5).

Общее влияние присутствия любой меди во время перегонки заключалось в снижении уровней DMTS в свежем дистилляте (рис. 5A). Однако было установлено, что расположение меди в кубах существенно влияло на способность меди уменьшать уровень DMTS в свежем дистилляте, и размещение меди только в одной секции не могло воспроизвести эффект полностью медных кубов. В бражном и спиртовом кубах были обнаружены противоположные тенденции. В бражном кубе сам котёл (S1) был наименее эффективен в снижении DMTS, тогда как холодильник (S3) был наиболее эффективен. В спиртовом кубе, напротив, сам котёл (S4) был наиболее эффективен, а холодильник (S6) — наименее эффективен. Следовательно, наиболее эффективными секциями для снижения уровня DMTS были холодильник бражного куба и котёл спиртового куба (S3 и S4).

Для неизвестного соединения 15.04 была обнаружена та же закономерность, что и для DMTS (рис. 5B). И вновь холодильник бражного куба и котёл спиртового куба (S3 и S4) были наиболее эффективны в удалении этого соединения. Причина, по которой DMTS и неизвестное 15.04 более эффективно удалялись в этих секциях, может быть связана с тем, что холодильник бражного куба и котёл спиртового куба являются участками, где на промышленных кубах известно относительно высокое коррозионное воздействие на медь. Следовательно, либо реакции между сернистыми соединениями и медью особенно активно протекают именно в этих секциях, вызывая усиление

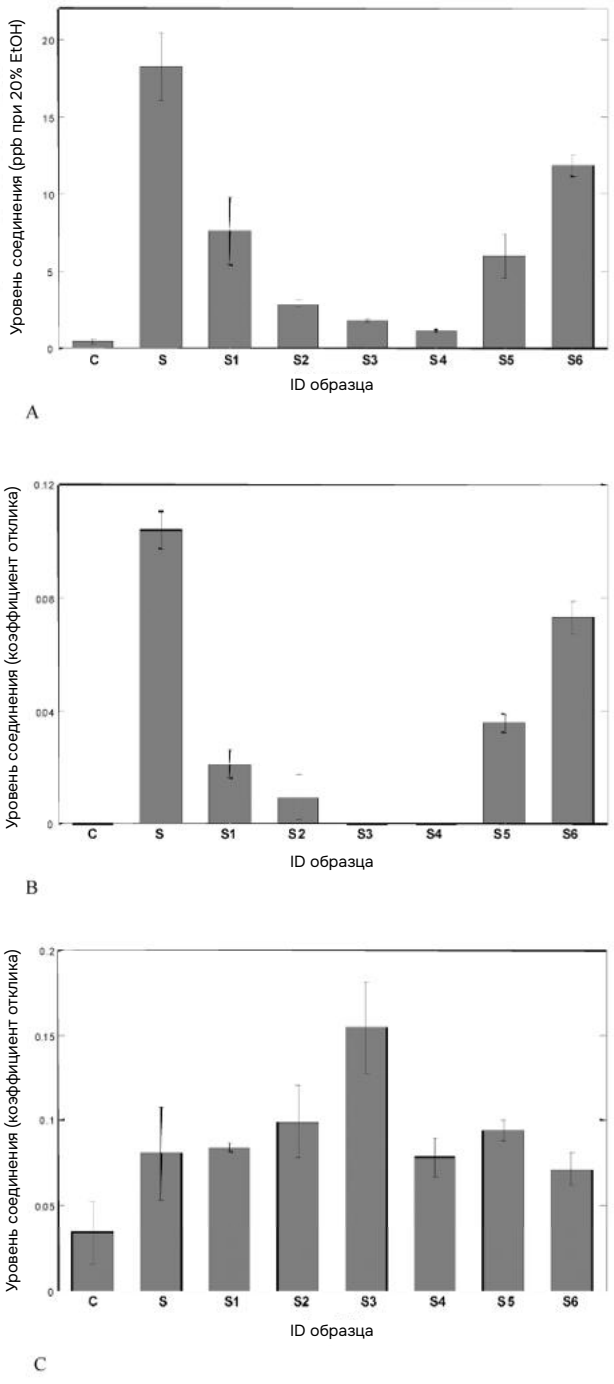


Рис. 5. Уровни сернистых соединений в образцах свежего дистиллята. (A) DMTS ($p < 0{,}0001$), (B) неизвестное 15.04 ($p < 0{,}0001$), (C) неизвестное 10.25 ($p < 0{,}0001$).

коррозии, либо медь, подвергшаяся коррозии по другим механизмам, более активна в отношении удаления сернистых соединений. Ранее было показано, что подкисление модельных растворов сернистых соединений является важным фактором, способствующим удалению этих соединений медью при дистилляции8. Поэтому возможно, что среда в этих конкретных секциях делает их сравнительно более восприимчивыми к кислотной коррозии, что, в свою очередь, повышает их способность удалять сернистые соединения. В этом отношении эксплуатация кубов может влиять на способность меди удалять сернистые соединения. При первом использовании лабораторные медные кубы давали спирт с относительно выраженным сернистым и мясным ароматом. До начала данного эксперимента потребовалось провести несколько повторных перегонок, чтобы ослабить этот аромат, что позволяет предположить, что для «активации» меди, возможно, требовалась некоторая степень её коррозии. Однако фактический механизм удаления сернистых соединений ещё предстоит выяснить.

Неизвестное соединение 10.25 не следовало той же закономерности, что и два других соединения (рис. 5C). В данном случае различие в уровнях в свежих дистиллятах, полученных в полностью медных и полностью нержавеющих кубах, было относительно небольшим. Размещение меди только в одной секции не снижало уровень этого соединения по сравнению с нержавеющими кубами, и, за исключением слегка повышенного уровня в свежем дистилляте S3, это соединение обнаруживалось на сходном уровне независимо от того, в какой секции размещали медь. Это позволяет предположить, что для удаления данного соединения важна не какая-либо конкретная локализация меди, а её общая площадь поверхности.

Корреляция между сенсорными данными и данными по сернистым соединениям

Чтобы определить, насколько хорошо данные по сернистым соединениям могут объяснить сенсорные данные, были рассчитаны коэффициенты корреляции между сернистым и мясным ароматами и аналитическими данными по DMTS, неизвестному 10.25 и неизвестному 15.04 (табл. II).

Таблица II. Корреляция между сенсорными данными и данными по сернистым соединениям. (коэффициенты корреляции рассчитаны с использованием данных для свежих дистиллятов C, S и S1–S6)

Соединение	Сернистый	Мясной
DMTS	0.93	0.84
Неизвестное 10.25	0.02	0.13
Неизвестное 15.04	0.94	0.78

И DMTS, и неизвестное 15.04 показали сильную положительную корреляцию с сернистым ароматом и, в несколько меньшей степени, с мясным ароматом. Это позволяет предположить, что эти соединения могли вносить вклад в данные ароматы. Неизвестное 10.25 плохо коррелировало с сернистым и мясным ароматами, поэтому вероятность того, что оно вносило вклад в эти ароматы, была ниже. Тот факт, что DMTS и неизвестное 15.04 обнаруживались на высоких уровнях в свежем дистилляте из нержавеющих кубов и из нержавеющих кубов с медным холодильником спиртового куба (S6), может объяснять, почему эти свежие дистилляты обладали высоким уровнем сернистого и мясного ароматов. В свежих дистиллятах S1–S5 уровни DMTS были выше, чем в полностью медных кубах, но ниже, чем в S6 и полностью нержавеющих кубах. Это в определённой степени коррелирует

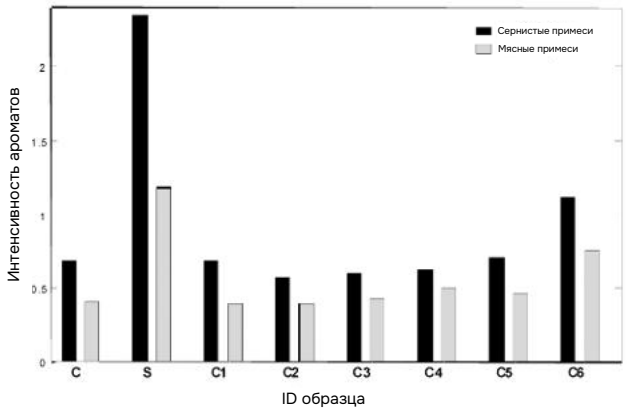


Рис. 6. Средние сенсорные оценки сернистого ($p < 0{,}0001$) и мясного ($p < 0{,}0001$) ароматов в свежих дистиллятах.

с уровнями сернистого и мясного ароматов в этих свежих дистиллятах, которые также оказались промежуточными между двумя крайними вариантами.

Холодильник спиртового куба

Было установлено, что уровни DMTS и неизвестного 15.04 в целом хорошо коррелировали с сернистым и мясным ароматами. Высокие уровни этих соединений — DMTS и неизвестного 15.04 — и высокие уровни сернистого и мясного ароматов в свежем дистилляте из нержавеющих кубов с медью только в холодильнике спиртового куба (S6) указывали на то, что медь в этой секции относительно неважна для контроля уровней сернистых соединений и, следовательно, сернистого и мясного ароматов. Однако замена меди на нержавеющую сталь именно в холодильнике спиртового куба в медных кубах (C6) вызывала увеличение сернистого и мясного ароматов по сравнению с полностью медными кубами (C) или кубами, где медь была заменена в любой другой секции (C1–C5) (рис. 6).

Это происходило несмотря на то, что уровни DMTS или неизвестного 15.04 в свежем дистилляте C6 не были статистически значимо выше (рис. 7). Похоже, что медь в холодильнике спиртового куба контролирует сернистый и мясной ароматы посредством дополнительного механизма, отличного от простого удаления сернистых соединений, и этот дополнительный механизм эффективен только тогда, когда медь, присутствующая в кубах до холодильника спиртового куба, уже обеспечила значительное снижение уровней сернистых соединений.

Тот факт, что замена меди на нержавеющую сталь в каждой из секций 1–6 очень мало влияла на уровни сернистых соединений и, за исключением случая C6, на сернистый и мясной ароматы, позволяет предположить, что замена любой одной из этих секций в промышленных кубах могла бы быть осуществлена с минимальным влиянием на аромат свежего дистиллята. Однако более низкое отношение площади поверхности к объёму в промышленных кубах означает, что

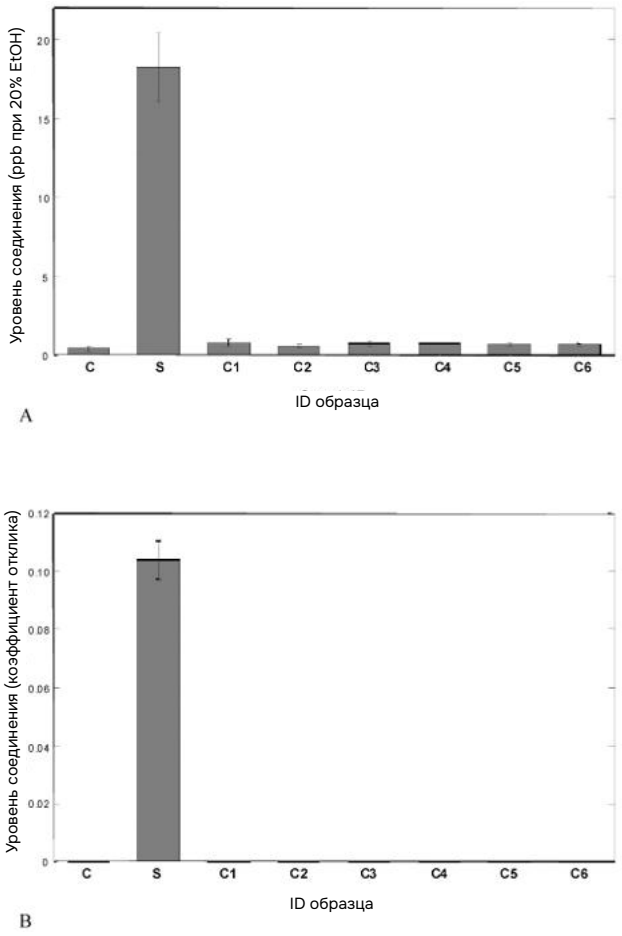


Рис. 7. Уровни сернистых соединений в образцах свежего дистиллята. (A) DMTS ($p < 0{,}0001$), (B) неизвестное 15.04 ($p < 0{,}0001$).

общий уровень контакта с медью в них будет сравнительно ниже, поэтому замена одной медной секции на нержавеющую сталь, вероятно, окажет большее влияние, чем в лабораторных кубах.

Влияние DMTS на аромат

В целом уровни DMTS и неизвестного 15.04 хорошо коррелировали с сернистым и мясным ароматами. Поэтому представляло интерес установить, в какой степени такие соединения вносили вклад в эти ароматы. Для этого в свежий дистиллят с низким уровнем сернистого и мясного ароматов (C) вносили DMTS таким образом, чтобы концентрация этого соединения была повышена до уровня свежего дистиллята с высоким уровнем сернистого и мясного ароматов (S6). Очевидно, это нельзя было сделать для неизвестного 15.04, поскольку его природа пока не установлена. В качестве образца с высоким уровнем использовали S6, а не S, чтобы учесть возможное влияние контакта с медью в холодильнике спиртового куба. Затем обогащённые и необогащённые свежие дистилляты оценивали по уровням сернистого и мясного ароматов; результаты приведены на рис. 8.

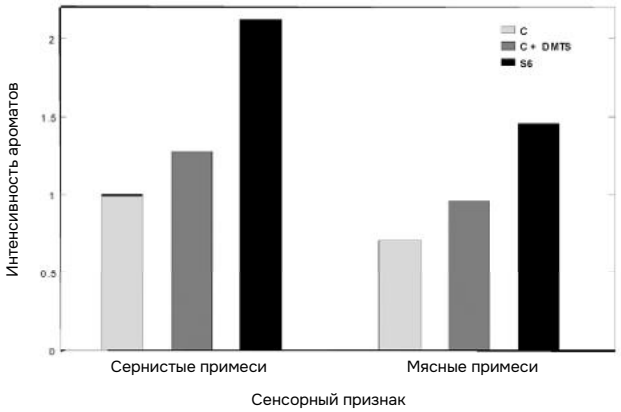


Рис. 8. Уровни сернистого и мясного ароматов в обогащённых и необогащённых свежих дистиллятах.

Из рис. 8 видно, что добавление DMTS в свежий дистиллят С действительно приводило к увеличению сернистого и мясного ароматов. Однако, учитывая, что свежий дистиллят S6 всё же оставался более сернистым и мясным, чем обогащённый DMTS дистиллят С, очевидно, существовал дополнительный вклад в сернистый и мясной ароматы из другого источника. Природа этого источника пока не ясна, однако, по-видимому, существуют ароматически активные соединения, помимо DMTS, на которые влияет контакт с медью в ходе дистилляции. Хотя в данном случае показано, что DMTS является хорошим маркером сернистого аромата, выявление дополнительных ароматически активных соединений, вносящих вклад в этот признак, позволит ещё лучше контролировать и направленно изменять сернистый и мясной аромат свежего дистиллята. Неизвестное 15.04 представляется хорошим кандидатом на роль такого соединения, поскольку сильно коррелирует как с уровнями DMTS, так и с сернистым и мясным ароматами.

ВЫВОДЫ

Было подтверждено, что присутствие меди в перегонных кубах важно для контроля сернистого и мясного ароматов в свежем дистилляте, а уровни DMTS хорошо коррелировали с этими ароматами. В данных лабораторных перегонках было установлено, что медь наиболее эффективно снижает уровень этого соединения, когда размещена в холодильнике бражного куба или в котле спиртового куба. Для улучшения контроля этого соединения необходимо выяснить, почему именно эти участки кубов эффективнее других в снижении DMTS. Также оказалось, что медь в холодильнике спиртового куба играет роль в контроле сернистого и мясного ароматов, однако механизм этого эффекта пока остаётся неясным. Эти результаты позволяют предположить, что удаление меди из любой из этих секций в промышленных кубах, вероятно, окажет наиболее значительное влияние на аромат свежего дистиллята. Кроме того, было отмечено, что, хотя DMTS вносит значительный вклад в сернистый и мясной ароматы, важную роль играют и другие, пока неизвестные соединения, и будущие исследования должны быть направлены на их идентификацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berry, D. R. Физиология и микробиология производства шотландского виски. Prog. Ind. Microbiol., 1981, 19, 199–243.
2. Beveridge, J. L. Исследование вкусоароматических характеристик солодовой винокурни. В: Труды Третьей конференции в Эйвиморе по соложению, пивоварению и дистилляции, Institute of Brewing: London, 1996, pp. 449–453.
3. Chin, H. W. and Lindsay, R. C. Опосредование аскорбатом и переходными металлами окисления метантиола до диметилдисульфида и диметилтрисульфида. Food Chem., 1994, 49, 387–392.
4. Furusawa, T. Образование и реакции сернистых соединений в ходе дистилляции. PhD Thesis, Heriot-Watt University, UK, 1996.
5. Hunter, S. Удаление меди из отработанного остатка второй перегонки. Ferment, 1997, 10, 330–332.
6. Reaich, D. Влияние меди на характер солодового виски. В: Труды Пятой конференции в Эйвиморе по соложению, пивоварению и дистилляции, Institute of Brewing: London, 1998, pp. 141–152.
7. Shortreed, G. W., Rickards, P., Swan, J. and Burtles, S. Терминология вкуса и аромата шотландского виски. Brew. Guardian, 1979, November, 2–6.
8. Thulasidas, S. Влияние меди на отдельные сернистые соединения в ходе дистилляции. MSc Thesis, Heriot Watt University, UK, 2007.
9. Walker, M. D. Влияние ионов металлов на концентрации ароматически активных сернистых соединений, измеренные в пиве методом динамического анализа паровой фазы. J. Sci. Food Agric., 1995, 67, 25–28.
10. Watts, S. H. Тиамин: потенциальный предшественник ароматически активных соединений в шотландском солодовом виски. PhD Thesis, Heriot Watt University, UK, 2005.

(Рукопись принята к публикации в октябре 2010 г.)