

# Запах и вкус.

*Нос химика-синтетика, работающего в большой лаборатории, ежедневно подвергается серьезным испытаниям. Ведь некоторые вещества уже в ничтожно малых количествах способны выгнать человека из комнаты. Какие же вещества имеют самый неприятный запах и к каким человеческий нос наиболее чувствителен?*



Распространено мнение, что человек более чувствителен к неприятным запахам. Например, свободная масляная кислота, как и все карбоновые кислоты с небольшим числом атомов углерода, обладает резким отвратительным запахом; поэтому, когда масло портится, масляная и другие кислоты выделяются в свободном состоянии и придают ему неприятный (прогорклый) запах и вкус. А вот другой пример. Чеснок и лук резко пахнут потому, что выделяют сернистые соединения: чеснок – в основном диаллилдисульфид ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ) $_2\text{S}_2$  и аллицин (от латинского названия чеснока *Allium sativum*)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , лук – аллилпропилдисульфид  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ . Интересно, что в самих чесноке и луке этих соединений нет, но есть много аминокислоты цистеина с сульфгидрильными группами – SH. При разрезании чеснока или лука эти аминокислоты под действием ферментов превращаются в пахучие дисульфиды. В луке происходит одновременно образование тиопропиональдегид-S-оксида  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ , который является довольно сильным лакриматором (от латинского *lacrima* – слеза), т.е. вызывает слезотечение. Кстати, упомянутые дисульфиды обладают редкой особенностью. Многие замечали, что от запаха лука или чеснока почти невозможно избавиться: не помогает ни чистка зубов, ни полоскание рта. А дело в том, что эти соединения выделяются не изо рта, а из легких! Дисульфиды, проникнув из пищи в стенки кишечника и далее – в кровь, разносятся ею по всему организму, в том числе и в легкие. Там они и выделяются с выдыхаемым воздухом.

Одним из самых неприятных запахов обладают тиолы или меркаптаны с общей формулой R-SH (второе название отражает способность этих соединений связывать ртуть, по-английски это свойство называется *mercury capture*). К природному газу, который горит в плите на кухне (в основном это метан), добавляют ничтожные количества очень сильно пахнущего вещества, например изоамилмеркаптана  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ , что позволяет обнаружить по запаху утечку газа в жилых помещениях: человек способен почувствовать запах этого соединения в количестве двух триллионных долей грамма! Однако изредка встречаются люди (примерно 1 человек из 1000), которые не чувствуют запаха меркаптана. Может быть, этим частично объясняются случаи взрывов при утечке газа? «Запаховый дальтонизм», по-научному anosmia (от греч. *osme* – запах), изредка распространяется на все запахи, чаще – на некоторые определенные (специфическая anosmia). Так, 2% людей не ощущают сладковатого запаха изовалериановой кислоты, 10% не чувствуют запаха ядовитой синильной кислоты, 12% не ощущают запаха мускуса, 36% – солода, 47% – гормона андростерона.

Меркаптаны придают запах крайне зловонному секрету скунса – небольшому зверьку семейства куньих (другое его название – вонючка). Описаны случаи, когда люди теряли сознание, вдохнув выделения этих животных, и даже на следующий день чувствовали головную боль. Когда химики подробно проанализировали выделения скунса, в них обнаружили 3-метилбутантиол (изоамилмеркаптан)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ , транс-2-бутен-1-тиол (кротилмеркаптан)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$  и транс-2-бутенилметилдисульфид  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ . Но бывают, оказывается, запахи и похуже. В знаменитой книге рекордов Гиннеса к самым зловонным химическим соединениям отнесены этилмеркаптан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  и бутилселеномеркаптан  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SeH}$  – их запах напоминает комбинацию запахов гниющей капусты, чеснока, лука и нечистот одновременно. А в учебнике А.Е. Чичибабина Основные начала органической химии сказано: «Запах меркаптанов – один из самых отвратительных и сильных запахов, какие встречаются у органических веществ... Метилмеркаптан  $\text{CH}_3\text{SH}$  образуется при гидролизе кератина шерсти и гниении белковых веществ, содержащих серу. Он находится также в человеческих испражнениях, являясь вместе со скатолом (b-метилиндолом) причиной их неприятного запаха».

От противных запахов обычно избавляются, забывая их более сильным запахом какого-либо дезодоранта, который при частом употреблении сам может стать причиной неприятных ассоциаций. Забавен патент США от 1989 на «шампунь от скунса», в состав которого входит 2%-ный раствор иодата калия  $\text{KIO}_3$ . Это соединение легко окисляет меркаптаны и дисульфиды до сульфоксидов, сульфатов или сульфонов, которые запахом не обладают.

И все же рекорд чувствительности принадлежит соединению с приятным запахом. В Книге рекордов Гиннеса утверждается, что это вещество – ванилин: его присутствие в воздухе можно почувствовать при концентрации 2Ч10–11 г в одном литре. Однако этот рекорд в 1996 был побит. Новый рекордсмен – так называемый винный лактон, производное метилциклогексена с довольно простой формулой  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ; он придает красным и белым винам сладковатый «кокосовый» аромат. Поразительна чувствительность носа к этому веществу: его можно почувствовать при концентрации 0,01 пикограмма (10–14 или одна стотриллионная грамма) в 1 л воздуха. Не менее удивительно, что эта особенность свойственна только одному из пространственных изомеров лактона, тогда как запах его антипода можно почувствовать лишь при концентрации 1 мг/л, что на 11 порядков больше!

Как обычно, есть здесь и своя ложка дегтя. Так, 2,4,6-трихлоранизол  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  придает винам (естественно, не самым качественным) «корковый» запах. Опытные дегустаторы способны обнаружить присутствие этого соединения при содержании 10 нг (наногаммов) в 1 л. К счастью, это на 6 порядков больше, чем у винного лактона. Предполагают, что трихлоранизол действительно образуется в корковой пробке бутылки под действием микроорганизмов. Не исключено, что первоисточником этого вещества являются хлорсодержащие инсектициды, которыми уничтожают насекомых в винных подвалах.

Другие знакомые всем пахучие вещества далеко отстают от рекордсменов. Однако некоторые из них имеют поразительную стойкость. В городе Марракеше в Марокко находится минарет – башня высотой около 70 м, построенная по приказу султана в знак победы над испанцами. Минарет знаменит тем, что его стены пахнут мускусом. Натуральный мускус – ценное благовоние, которое вырабатывают железы самца кабарги

– животного семейства оленей. Запах мускусу придает 3-метилциклопентадеканон-1 (мускон). Оказывался, при строительстве минарета в 1195 в цемент, скрепляющий камни, подмешали около тысячи мешков мускуса. И запах не исчез даже спустя 800 лет...

Если бы для определения рекорсменов по части запаха использовали не только человеческий нос, результаты изменились бы очень сильно. Известно, например, насколько нюх собаки тоньше нашего. Несравнимо более чувствительны органы обоняния насекомых. Сигналом для них являются особые вещества – феромоны (см. МУРАВЬИ). Чувствительность к ним удивительна. Например, муравьи вида *Atta texana* используют метиловый эфир 4-метилпиррол-2-карбоновой кислоты, чтобы метить свои тропы. Всего одного миллиграмма этого соединения достаточно, чтобы пометить тропинку, втрое длиннее земного экватора! Муравью достаточно синтезировать для своих надобностей всего 3 нг этого соединения. Еще более чувствительны к феромонам бабочки – их самцы чувствуют присутствие самок на расстоянии нескольких километров. Некоторые бабочки обнаруживают присутствие феромонов, если в 1 см<sup>3</sup> воздуха содержится одна-единственная молекула! Для сравнения: винный лактон мы чувствуем при концентрации 10–17 г/см<sup>3</sup>, что при молекулярной массе 134 соответствует 45000 молекул/см<sup>3</sup>.

Феромоны обычно имеют молекулярную массу от 100 до 300. Самый же простой по строению «сигнальный агент» – диоксид углерода (углекислый газ). Он служит феромоном для некоторых видов муравьев. Оказавшись далеко от муравейника, рабочие муравьи находят дорогу домой, двигаясь в сторону увеличения концентрации CO<sub>2</sub>, которая максимальна около скопления муравьев. Привлекает этот газ и личинок некоторых червей, питающихся корнями кукурузы. Вылупившись, крошечные личинки способны в поисках пищи пройти путь в земле до 1 метра, руководствуясь «запахом» CO<sub>2</sub>, который выделяют корни растений.

Очень интересны взаимоотношения между смоковницами, их плодами и живущими в них фиговыми осами. Когда инжир созревает, концентрация CO<sub>2</sub> в ягодах повышается на 10%. Этого достаточно, чтобы усыпить осиных самок. Самцы же остаются активными, оплодотворяют самок и вылетают наружу, проделав в ягодах ход. Через эти дырочки избыток CO<sub>2</sub> улетучивается, самки просыпаются и тоже покидают ягоды, заодно унося на своих щетинках пыльцу растения.

Ученые давно пытались понять, почему то или иное вещество пахнет так, а не иначе, однако единой теории запаха до сих пор нет, и для этого есть причины: слишком много человек различает различных запахов (около 10 тысяч), слишком их восприятие индивидуально. Физиологи давно установили, что окончания нюхательных нервов – рецепторы у человека расположены в эпителии (см. ГИСТОЛОГИЯ), выстилающем верхнюю поверхность полости носа. Эти чувствительные клетки передают обонятельные ощущения в сенсорные области головного мозга. Особенно чувствительны к запахам парфюмеры, создающие новые композиции – композиторы духов. Однако не следует думать, что парфюмеру работать – одно удовольствие. Ведь запах многих веществ может сильно зависеть от его концентрации. Все знают, что сероводород пахнет тухлыми яйцами (правильнее сказать, что тухлые яйца пахнут сероводородом). Однако в очень малых концентрациях этот ядовитый газ приятно пахнет свежесваренным яйцом. А вот еще более удивительный пример. При разложении белковых соединений образуется скатол (b-метилендол), одно из производных бензола. Именно это отвратительно пахнущее соединение придает специфический запах испражнениям. Однако в очень малых концентрациях скатол не только имеет приятный запах, но и используется в

парфюмерии для придания изделиям цветочного запаха и как фиксатор. Более того, в небольших количествах скатол добавляют к некоторым пищевым эссенциям!

Приведенный пример – не исключение, а скорее правило. Еще в 19 в. химики обнаружили, что альдегиды молекулы которых содержат длинную цепочку из атомов углерода, являются душистыми веществами. Они могут иметь запах земляники, розы, свежей травы, лимона, апельсиновой корки, мимозы. Причем ощущение запаха зависит от концентрации. Так, кокосовый альдегид имеет, как можно догадаться из названия, запах кокоса, однако в сильно разбавленном состоянии он приобретает совершенно иной запах абрикоса или персика. Анисовый альдегид, в зависимости от концентрации, пахнет либо свежим сеном, либо шиповником, либо цветами боярышника. Вообще в концентрированном виде альдегиды, особенно летучие, имеют довольно резкий и даже раздражающий запах, но при сильном разбавлении у них неожиданно появляется нежный цветочный аромат. Поэтому в малых концентрациях альдегиды – неременная составная часть самых ценных эфирных масел, в том числе розового; они придают парфюмерным композициям особую свежесть и потому без них не обходятся ни одни высококачественные духи.

Одна из теорий запаха исходит из того, что молекула пахучего вещества подходит к обонятельному рецептору в носу, как ключ к замку. В пользу этой теории говорили разные запахи пространственных (оптических) изомеров одного и того же вещества, молекулы которых отличаются как правая рука от левой или как предмет от его зеркального изображения. Такие молекулы называются хиральными (от греческого *heir* – рука). Так, из тмина и кудрявой мяты выделены два изомерных вещества – d-карвон и l-карвон. Каждый согласится с тем, что запах мяты и тмина вовсе не одинаковы. Подобные примеры показывают, что клетки-рецепторы в носу, ответственные за восприятие запаха, также должны быть хиральными.

В отношении вкусов все далеко не однозначно, и это связано с некоторыми физиологическими особенностями вкусовых ощущений. Во-первых, вкус вещества очень часто зависит от запаха. Это особенно заметно, когда у человека сильный насморк: при исключении обоняния самая вкусная еда и лучшие напитки утрачивают для человека всю свою прелесть. Физиологи обнаружили даже, что человек с завязанными глазами и зажатым носом (чтобы не чувствовать запаха пищи) вряд ли сможет отличить яблоко от картошки или даже от лука, красное вино от кофе и т.п. Для обозначения сочетания вкуса и запаха в некоторых языках даже существуют специальные слова (например, *flavour* в английском, что примерно соответствует нашему термину «букет» по отношению к винам).

Во-вторых, вкус одного и того же вещества, оказывается, не является постоянной величиной и может очень сильно отличаться у разных людей. Так, описан случай, когда один пробующий уловил горечь фенилтиомочевины при ее концентрации в растворе всего лишь 0,01 мг/л, в то время как другие не обнаружили то же вещество, когда его было 2,5 г/л, т.е. 250 тысяч раз больше! Бывают еще более удивительные вещества, имеющие для разных людей несколько «разных вкусов». Например, натриевая соль бензойной кислоты ( $C_6H_5COONa$ ) одним кажется сладковатой, другим кислой, третьим горькой, а некоторым вообще безвкусной. Рассказывают о химике-шутнике, который под видом эксперимента давал группе людей попробовать слабый раствор этого вещества (он безвреден и даже используется в качестве консерванта; бензойная кислота, присутствующая в ягодах брусники, не дает ей портиться), а затем просил рассказать о своих ощущениях. Как правило, разгоралась перепалка: люди никак не могли понять, по

какой причине другие говорят неправду.

Наконец, даже для одного человека вкус конкретного вещества может сильно изменяться в зависимости от обстоятельств. Еще в прошлом веке ботаники описали африканский кустарник, красные плоды которого местные жители называли «чудодейственными». У пожевавшего эти плоды человека изменяются вкусовые ощущения – у уксуса появляется приятный винный вкус, а лимонный сок превращается в сладкий напиток. Другие вещества усиливают тот или иной вкус. Некоторые из них специально добавляют в пищу. Например, натриевая соль глутаминовой кислоты ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ) придает мясной вкус различным блюдам, даже если в них вообще нет мяса. Известны и вещества, вообще отбивающие вкусовые ощущения – как у человека, так и у животных. К ним принадлежат, например, некоторые тиолы. Небольшие количества солей меди и цинка возвращают вкус, что не удивительно, так как ионы этих металлов способны прочно связываться с тиолами, образуя солеобразные соединения.

Все эти обстоятельства весьма затрудняют определение «рекордсменов» вкуса. Можно, однако, привести «типичные образцы» вкусов, которых обычно насчитывают четыре: сладкий, соленый, кислый, горький. Все остальные вкусы можно получить комбинацией четырех остальных. (Правда, некоторые физиологи считают, что существует больше четырех основных вкусов, прибавляя к ним, например, жгучий вкус, «металлический», ментоловый и др.). Образцом горького может служить хинин, сладкого – сахароза (обычный свекловичный или тростниковый сахар), соленого – хлорид натрия (поваренная соль), кислого – любая кислота с «безвкусным» анионом.

Чувствительность языка неодинакова к «разным вкусам». На первом месте чаще всего стоят вещества горькие. Это именно тот случай, когда ложка дегтя портит бочку меда. Действительно, вкус таких горьких веществ, как хинин и стрихнин, отчетливо воспринимается при разведении 1:100 000 и более (это примерно чайная ложка вещества, разведенная в полутонне воды!). Хинин – самое распространенное средство от малярии. Описаны случаи, когда после приема хинина в капсулах (чтобы исключить непосредственный контакт лекарства с языком), люди жаловались на горький вкус во рту. Вероятно, это объясняется тем, что, попав в кровь, хинин возбуждает вкусовые нервы «изнутри языка». Однако в очень малых концентрациях горький вкус может быть приятен; так, в некоторые напитки добавляют хинин (обычно в виде сернокислой соли). Обнаружить хинин в тонике можно не только по вкусу, но и по яркому светло-голубому свечению напитка под лучами ультрафиолетовой лампы.

Самым жгучим вкусом обладает, вероятно, одно из производных ванилина – капсаицин (от латинского названия стручкового перца *Capsicum*). Больше всего его в однолетнем перце *Capsicum annuum* – около 0,03%. Если пожевать немного этого перца, потом очень долго трудно избавиться от жгучей боли в языке. Человек может переносить вкус этого соединения в течение 2 минут, если его концентрация не превышает 0,004 мг/л. Капсаицин известен с 1876, а в 1989 был выделен растительный яд ресинифератоксин, который обладает аналогичным физиологическим действием, но в концентрациях, в 10 000 раз меньших!

Чувствительность языка к соленому, кислому и сладкому обычно довольно низка, в чем нетрудно убедиться экспериментально. Так, даже опытный дегустатор может почувствовать присутствие сахарозы в воде лишь при ее концентрации около 3,5 г/л. Фруктоза – самый сладкий из природных сахаров – слаще сахарозы всего в 1,7 раза. Однако бывают и исключительно сладкие соединения. Их поиск стимулировала

необходимость замены природного сахара малокалорийными соединениями, а также сладкими веществами, безвредными для диабетиков. Одним из первых был сахарин – имид о-сульфобензойной кислоты, случайно открытый в 1878 (химик сел обедать, не вымыв тщательно руки после работы). Сахарин слаще сахара примерно в 500 раз.

В 1969 обнаружили, и тоже случайно, что у метилового эфира L-альфа-аспартил-L-фенилаланина  $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$  очень сладкий вкус. Вещество получило известность под торговым названием «аспартам». Аспартам не только слаще сахара (в 180 раз), но и усиливает его сладкий вкус, особенно в присутствии лимонной кислоты.

Опыты с аспартамом показали, что субъективная оценка сладости не увеличивалась плавно с концентрацией раствора: сначала оценка сладости в баллах растет быстро, а затем все медленнее. Объяснить это можно так. По мере роста концентрации аспартама его молекулы связываются со все большим числом вкусовых рецепторов языка, которые отвечают за распознавание сладкого вкуса. Соответственно усиливается ощущение сладости. Но когда аспартама становится достаточно много, почти все вкусовые рецепторы оказываются «заняты», так что дальнейшее увеличение концентрации уже мало отражается на сладости раствора.

Трудно описать, каков вкус у грейпфрута – смесь сладкого, кислого и горького. Но именно из их плодов, переработав 100 л сока, химики выделили в 1982 рекордсмена вкуса. Как ни удивительно, но он оказался меркаптаном, его химическое название – 1-п-ментен-8-тиол. Вкус этого соединения можно почувствовать при концентрации всего 0,02 нг/л. Для получения такой концентрации в огромном танкере со 100 000 тонн воды надо растворить всего 2 мг вещества!

Автор: Илья Леенсон  
Энциклопедия "Кругосвет"