

AGNIESZKA PLUTA-KUBICA, JACEK DOMAGAŁA, ROBERT GAŚSIOR,
KRZYSZTOF WOJTYCZA

ZWIĄZKI KSZTAŁTUJĄCE BUKIET ZAPACHOWY SERA EMENTALSKIEGO

Streszczenie

Ser ementalski jest produktem spożywczym znanym i cenionym nie tylko w Szwajcarii, skąd pochodzi, ale i poza jej granicami. Obecnie produkowany jest w wielu krajach Europy, jak: Niemcy, Francja, Austria, Finlandia, Holandia i Polska. Konsumenci cenią go przede wszystkim za wyjątkowe właściwości sensoryczne, w tym słodki, orzechowy i owocowy zapach. W niniejszej pracy opisano czynniki wpływające na profil związków lotnych serów ementalskich, a także scharakteryzowano tworzące go grupy substancji. Zwrócono uwagę na alkohole, aldehydy, ketony, estry, węglowodory, laktony, furany, terpeny, substancje zawierające azot czy siarkę, a także kwasy tłuszczowe. Omówiono również pochodzenie związków lotnych w ementalerach i przemiany, jakim podlegają podczas produkcji tych serów. Badania olfaktometryczne wskazują, że tylko niewielka część substancji tworzących profil związków lotnych jest aktywna zapachowo, a spośród nich jeszcze mniejsza grupa istotnie wpływa na kształtowanie charakterystycznego bukietu zapachowego serów. W ostatnich latach opublikowano szereg prac poświęconych analizie związków lotnych i substancji zapachowych w serach ementalskich, jednak brak jest publikacji zawierającej zestawienie odorantów charakterystycznych dla tego rodzaju sera, wskazującej kluczowe związki zapachowe. Z tego względu w pracy przedstawiono wykaz substancji lotnych aktywnych zapachowo w ementalerach. Wśród nich wskazano związki, które uważa się za kluczowe dla zapachu tych serów, tj. 3-metylobutanal, heptan-2-on, 1-okten-3-on, diacetyl, maślan etylu, kapronian etylu, izowalerian etylu, δ -dekalakton, furaneol, homofuraneol, skatol, metional oraz kwas propionowy. Przedstawiono także deskryptory zapachowe, którymi są określane poszczególne związki identyfikowane w serach ementalskich, mające wpływ na ich właściwości zapachowe.

Słowa kluczowe: ser ementalski, związki lotne, deskryptory zapachowe, wykaz związków zapachowych

*Dr inż. A. Pluta-Kubica, prof. dr hab. inż. J. Domagała, Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, dr hab. inż. R. Gąsior, mgr inż. K. Wojtycza, Centralne Laboratorium, Instytut Zootechniki – Państwowy Instytut Badawczy w Krakowie, Aleksandrowice 1, 32-084 Morawica.
Kontakt: a.pluta-kubica@ur.krakow.pl*

Wprowadzenie

Ementaler należy do serów podpuszczkowych długo dojrzewających, produkowanych z wysoko dogrzewanej gęstwy serowej. Historia jego wyrobu sięga XII wieku, a technologia produkcji powstała w Szwajcarii w dolinie rzeki Emme. Obecnie jest on produkowany w wielu krajach Europy, takich jak: Niemcy, Francja, Austria, Finlandia, Holandia i Polska [14, 23]. Zapach tego sera jest określany jako słodki, orzechowy i owocowy [26].

Profil związków lotnych serów ementalnych jest tworzony przez ponad 200 substancji [30]. Można je zaliczyć do takich grup chemicznych, jak: alkohole, aldehydy, ketony, estry, węglowodory, laktony, furany, terpeny, substancje zawierające azot czy siarkę, a także kwasy tłuszczowe. Na podstawie analizy ich profilu możliwe jest określenie geograficznego pochodzenia serów ementalnych [23]. Badania olfaktometryczne wskazują, że tylko niewielka część tych substancji jest aktywna zapachowo. Spośród nich jeszcze mniejsza grupa istotnie wpływa na kształtowanie charakterystycznego bukietu zapachowego tych serów i dzięki temu może je uznać za kluczowe. Dotyczy to wielu rodzajów serów, nie tylko ementalnych [2]. Za zapach ementalera, tak jak serów typu gouda i cheddar, odpowiadają głównie związki lotne będące wynikiem katabolizmu wolnych aminokwasów [29].

Czynniki wpływające na profil związków lotnych

Substancje zapachowe występujące w serach ementalnych pochodzą z surowca lub powstają podczas produkcji. W mleku pojawiają się na skutek naturalnej syntezy w wymieniu bądź przedostają się z paszy oraz z otoczenia.

Wpływ paszy na profil związków przyczyniających się do kształtowania zapachu serów wynika z przedostawania się tych substancji do mleka podczas jego syntezy w wymieniu. W przypadku żywienia pastwiskowego dodatkowe znaczenie mają przemiany enzymatyczne aktywowane przez uszkodzenie tkanek roślinnych. Powodują one rozkład karotenoidów oraz lipidów do różnych związków lotnych. Wypasanie krów na pastwiskach w okresie letnim stwarza zwierzętom możliwość wdychania substancji zapachowych wydzielanych przez rośliny. Związki te są następnie bardzo szybko transportowane do mleka i istotnie wpływają na jego właściwości sensoryczne. Indywidualne cechy genetyczne i fizjologiczne zwierząt mogą również powodować powstawanie specyficznych substancji smakowo-zapachowych podczas syntezy mleka w wymieniu [25].

W czasie produkcji serów ementalnych zachodzi wiele przemian mikrobiologicznych i biochemicznych, w wyniku których powstają związki zarówno bezpośrednio, jak i pośrednio kształtujące ich cechy zapachowe. Najbardziej istotną rolę w formowaniu zarówno zapachu, jak i smaku ementalerów pełnią produkty metabolizmu *Propio-*

nibacterium freudenreichii, tj. gatunku bakterii fermentacji propionowej najczęściej wykorzystywanego w procesie produkcji tych serów. Ich działanie polega na wytwarzaniu związków smakowo-zapachowych w procesie fermentacji mleczanów i asparaginianów, a także poprzez katabolizm wolnych aminokwasów oraz hydrolizę tłuszczu [31]. Wpływ na zapach serów mają również warunki procesu produkcyjnego. Stosowanie pasteryzacji czy termizacji surowca, rodzaj i ilość dodawanej kultury starterowej i dodatkowej, a także czas i temperatura dojrzewania determinują kierunek i tempo procesów fermentacyjnych oraz zmian lipolitycznych i proteolitycznych. Dla profilu związków lotnych w serach długo dojrzewających, takich jak ementaler, szczególnie tych wyprodukowanych z surowego mleka, istotne znaczenie ma również metabolizm prowadzony przez bakterie nie pochodzące z kultur starterowych (NSLAB) i psychrotrofove.

Lotne substancje zapachowe

W tab. 1. przedstawiono związki lotne aktywne zapachowo w ementalerach. Ich wykaz przygotowano na podstawie informacji opublikowanych przez następujących autorów: Curioni i Bosset [12], Richoux i wsp. [26] oraz Taylor i wsp. [30]. Literatura podana w tabeli odnosi się natomiast do źródeł, z których zaczerpnięto informacje na temat deskryptorów zapachowych poszczególnych substancji lotnych. Nazwy związków uznanych za kluczowe dla zapachu serów ementalskich zostały pogrubione.

Aldehydy mogą powstawać w serach w procesie enzymatycznej lub nieenzymatycznej degradacji wolnych aminokwasów [33]. Są one również produktami oksydacji nienasyconych kwasów tłuszczowych. Reakcje utleniania prowadzące do powstawania aldehydów mogą zachodzić nie tylko podczas dojrzewania serów, ale również w mleku przeznaczonym do ich produkcji na skutek pasteryzacji, a nawet w roślinach, którymi są karmione zwierzęta [17, 25]. Mleko pasteryzowane może zawierać więcej związków należących do tej grupy dodatkowo ze względu na indukowane termicznie reakcje spontanicznego rozkładu wodoronadtlenków [38]. Aldehydy należą do związków przejściowych w serach, gdyż szybko ulegają redukcji do alkoholi pierwszorzędowych lub utlenieniu do kwasów czy wodoronadtlenków, które następnie są przekształcane do węglowodorów, alkoholi czy związków karbonylowych [4, 9, 12].

Aldehydy wykazują jednak niskie progi wyczuwalności OT (ang. *odour thresholds*), więc mogą mieć istotny wpływ na zapach serów [28]. Spośród tej grupy związków za aktywne zapachowo w serach ementalskich uważa się dwie substancje, tj. 3-metylobutanal oraz 2-nonenal. Pierwsza z nich należy do związków kluczowych dla zapachu ementalerów i powstaje w wyniku metabolizmu leucyny [33]. Druga natomiast ma najprawdopodobniej pochodzenie paszowe i jest produktem utlenienia nienasyconych kwasów tłuszczowych obecnych w roślinach [25].

Tabela 1. Wykaz związków lotnych aktywnych zapachowo w serze ementalskim

Table 1. List of odour-active volatile compounds in Emmental cheese

Lp. No.	Związek chemiczny Chemical compound	Deskrytory zapachowe Odour descriptors	Literatura References
1	2-Metylopropanal 2-Methylpropanal	Kwiatowy, słodowy Floral, malty	[12]
2	3-Metylobutanal 3-Methylbutanal	Owocowy, słodowy, trawiasty, gryzący, nieczysty Fruity, malty, grassy, acrid, unclean	[2, 12, 27]
3	(E)-2-Nonenal (E)-2-Nonenal	Trawiasty, ogórkowy, kartonowy, zapach kurzu Grassy, cucumber-like, cardboard-like, dust-like	[12, 27, 37]
4	(Z)-2-Nonenal (Z)-2-Nonenal	Tłuszczowy, kartonowy, zapach łożu, zapach siana Fatty, cardboard-like, tallowy, hay-like	[12, 27]
5	Heptan-2-on Heptan-2-one	Owocowy, mleczny, cynamonowy, pikantny, trawiasty, stęchły, mydlany, kwiatowy, zapach gotowania / Fruity, milky, cinnamon, spicy, grassy, musty, soapy, floral, odour of cooking	[1, 2, 12, 27, 37, 38]
6	1-Okten-3-on 1-Octen-3-one	Grzybowy, metaliczny, zapach dymu Mushroom, metallic, smoky	[2, 12, 27]
7	Diacetyl Diacetyl	Maślany, orzechowy, śmietankowy Buttery, nutty, creamy	[2, 12, 19, 20, 27, 30, 38]
8	Maślan etylu Ethyl butyrate	Owocowy (jabłkowy, bananowy, ananasowy, melonowy), słodki, trawiasty, kwiatowy Fruity (apple, banana, pineapple, melon), sweet, grassy, floral	[1, 2, 12, 26, 37]
9	Kapronian etylu Ethyl caproate	Owocowy (melonowy, jabłkowy, bananowy, pomarańczowy, ananasowy), kwiatowy, słodki Fruity (melon, apple, banana, orange, pineapple), floral, sweet	[1, 2, 12, 26, 37]
10	Kaprylan etylu Ethyl caprylate	Owocowy (jabłkowy, pomarańczowy, gruszkowy, morelowy, bananowy, ananasowy), karmelowy, słodki, winny, kwiatowy, ziemisty / Fruity (apple, orange, pear, apricot, banana, pineapple), caramel, sweet, winy, floral, earth	[1, 12, 26, 37]
11	Izowalerian etylu Ethyl isovalerate	Owocowy, serowy, słodki, oliwny Fruity, cheese, sweet, olive	[1, 12, 26, 27, 37]
12	Wanilina / Vanillin	Waniliowy / Vanilla	[12]
13	δ-Dekalakton δ-Decalactone	Kokosowy, słodki, brzoskwiniowy, śmietankowy, gorącego mleka, kwiatowy, zapach selera / Coconut, sweet, peach, creamy, hot milk, floral, celery	[2, 12, 27, 37, 38]
14	δ-Dodekalakton δ-Dodecalactone	Kokosowy, słodki, brzoskwiniowy, serowy, mydlany Coconut, sweet, peach, celery, soapy	[12, 27, 38]
15	6-Dodeken-γ-lakton 6-Dodecen-γ-lactone	Słodki, mydlany, tłuszczowy Sweet, soapy, fatty	[2, 12]

16	Furaneol Furaneol	Karmelowy, słodki, owocowy (truskawkowy), zapach waty cukrowej / Caramel, sweet, fruity (strawberry), cotton candy	[2, 12, 19, 30]
17	Homofuraneol Homofuraneol	Karmelowy, słodki Caramel, sweet	[2, 12, 27]
18	Skatol / Skatole	Fekalny / Fecal	[12]
19	Metional Methional	Zapach ziemniaków (gotowanych, pieczonych), zapach gotowanego mleka Potatoes (cooked, baked), boiled milk	[2, 12, 19, 27, 30, 37]
20	Metanotiol Methanethiol	Zapach siarki Sulphureous	[12]
21	Disiarczek dimetylu Dimethyl disulfide	Cebulowy, kwaśny, kapuściany, zapach siarki Onion, sour, cabbage, sulphurous	[12, 20, 27]
22	Trisiarczek dimetylu Dimethyl trisulfide	Kapuściany, czosnkowy, zapach siarki Cabbage, garlic, sulphurous	[12, 19, 20, 27]
23	Kwas octowy Acetic acid	Kwaśny, ostry, zapach octu Sour, pungent, vinegar	[1, 2, 12, 19, 27, 37]
24	Kwas propionowy Propionic acid	Słodki, orzechowy, ostry, jelki, zapach odpadków Sweet, nutty, pungent, rancid, garbage-like	[2, 12, 27]
25	Kwas masłowy Butyric acid	Kwaśny, serowy, ostry, jelki, zapach potu, zapach wymiocin Sour, cheese, pungent, rancid, sweaty, vomit-like	[1, 2, 12, 19, 27, 30, 37, 38]
26	Kwas izowalerianowy Isovaleric acid	Orzechowy, słodki, serowy, owocowy, jelki, zapach potu / Nutty, sweet, cheese, fruity, rancid, sweaty	[2, 12, 14, 19, 20, 30, 37]

Ketony identyfikowane w serach mogą pochodzić z surowca lub powstawać podczas produkcji. Większość metyloketonów obecnych w mleku powstaje w reakcjach indukowanych przez jego obróbkę termiczną. Należą do nich β -oksydacja nasyconych kwasów tłuszczowych, a następnie ich dekarboksylacja lub dekarboksylacja β -ketokwasów naturalnie występujących w mleku [17]. Aceton oraz butan-2-on pochodzą natomiast z paszy [34]. Pierwszy z wymienionych związków prawdopodobnie jest także syntetyzowany w wymieniu [36]. Podczas dojrzewania serów metyloketony dodatkowo pojawiają się wskutek dekarboksylacji β -ketokwasów powstałych w procesie enzymatycznego utleniania wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) [4]. Dojrzewanie jest również etapem, w którym zachodzi synteza diacetylu. Związek ten może być wytwarzany przez bakterie fermentacji mlekowej należące do rodzaju *Lactococcus*. Substratami do jego produkcji mogą być: laktoza, cytryniany oraz wolny kwas asparaginowy [36]. Diacetyl charakteryzuje się bardzo niskim progiem wyczuwalności (OT = 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ wody) [15] i może ulegać mikrobiologicznym przemianom do 3-hydroksybutan-2-onu [35]. Występowanie acetoiny w serach jest związane nie tylko z redukcją diacetylu, gdyż związek ten powstaje także w wyniku kondensacji dwóch cząsteczek aldehydu octowego [29]. Acetoina po przekształceniu do butano-2,3-diolu

ulega redukcji do butan-2-onu, a następnie do butan-2-olu. Te dwie ostatnie przemiany prawdopodobnie zachodzą dzięki działalności NSLAB [33], a butan-2-ol wykazuje z kolei bardzo wysoki próg wyczuwalności (OT = 17000 µg/kg wody) [15].

Ketony istotnie wpływają na zapach serów, ponieważ cechują się niskimi progami wyczuwalności i charakterystycznymi zapachami [8]. Diacetyl i acetoina najczęściej wprowadzają maślane nuty zapachowe [9, 37, 38]. Redukcja acetoiny skutkuje powstaniem odmiennych zapachów – butano-2,3-diol wykazuje nutę owocową [37], butan-2-on – serową, maślaną lub bulionową [13, 38], natomiast butan-2-ol – alkoholową, słodką bądź owocową [1]. Ketony aktywne zapachowo w serach ementalskich to heptan-2-on, 1-okten-3-on oraz diacetyl. Wszystkie wymienione związki są jednocześnie uważane za kluczowe dla zapachu tego rodzaju serów.

Kolejną grupą aktywnych zapachowo związków chemicznych występujących w serach ementalskich są estry. Substancje te w istotny sposób przyczyniają się do kształtowania zapachu nie tylko serów typu szwajcarskiego, lecz także serów miękkich i serów typu włoskiego. Są to związki powszechnie występujące w tej grupie produktów mleczarskich. Mleko surowe również zawiera pewne ilości estrów, które najprawdopodobniej są kluczowe dla jego zapachu [2]. Związki te najczęściej odpowiadają za występowanie nut owocowych, przez co zwykle korzystnie wpływają na zapach serów. Tak dzieje się m.in. w przypadku ementalerów. Wyjątek stanowią np. sery cheddar, w których zbyt intensywne nuty owocowe powodowane nadmierną ilością estrów etylowych kwasów tłuszczowych o 4 do 10 atomach węgla w cząsteczce uznawane są za wadę [26]. Estry dodatkowo maskują ostry zapach powodowany obecnością wolnych krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych [18]. Mechanizm syntezy estrów w serach nie został w pełni poznany. Uważa się, że związki te mogą powstawać na drodze hydrolizy tłuszczu mlekowego, a następnie estryfikacji kwasów tłuszczowych lub w jednostopniowej reakcji alkoholizy. Przemiany te są katalizowane przez lipazy i esterazy produkowane przez mikroflorę rozwijającą się w serach podczas ich produkcji [11]. Wykazano, że istnieje możliwość modyfikacji rodzaju i ilości estrów występujących w gotowym produkcie poprzez dodatek substratów niezbędnych do ich syntezy (np. etanolu), a także różnych kultur starterowych oraz egzogennych esteraz. Zmiany warunków procesu technologicznego mające na celu powstawanie różnych mono-, diacylogliceroli czy alkoholi również skutkują powstawaniem różnic jakościowych i ilościowych w profilu estrów [11, 26]. Spośród tej grupy związków za aktywne zapachowo w ementalerach uważane są cztery estry etylowe, tj. maślan, kapronian, izowalerian oraz kaprylan. Trzy pierwsze substancje należą do kluczowych dla zapachu tych serów.

Laktony to substancje lotne typowe dla zapachu mleka poddanego obróbce termicznej, np. pasteryzacji, ale również istotnie wpływające na zapach serów [2]. Są to związki cykliczne, które powstają na skutek wewnątrzcząsteczkowej estryfikacji hy-

droksy kwasów [5]. Najczęściej wprowadzają one przyjemne nuty zapachowe określane m.in. jako słodkie czy kokosowe. W serach ementalskich występują trzy aktywne zapachowo substancje z grupy laktonów, tj. δ -dekalakton, δ -dodekalakton oraz 6-dodeken- γ -lakton. Dwie pierwsze z nich są kluczowe dla zapachu tych serów.

Przyjemnym słodkim zapachem, określanym też jako karmelowy, charakteryzują się dwa związki należące do furanów, kluczowe dla zapachu ementalerów, takie jak furaneol oraz homofuraneol. Substancje te zazwyczaj powstają w reakcjach Maillarda na drodze termicznej degradacji fruktozy w obecności amin i aminokwasów [18]. W warunkach *in vitro* wykazano także, że bakterie z gatunku *Lactobacillus helveticus* są w stanie produkować furaneol [12]. Istnieje więc możliwość, że działalność tych mikroorganizmów w pewnym stopniu odpowiada za powstawanie furaneolu podczas produkcji serów.

Spośród substancji zawierających azot czy siarkę kluczowe dla zapachu ementalerów są skatol oraz metional. Pierwszy z wymienionych związków jest pochodną indolu, który z kolei prawdopodobnie powstaje w serach w wyniku degradacji tryptofanu, prowadzonej przez drożdże, mikrokokki lub *Brevibacterium linens* [12]. Innymi związkami zawierającymi azot, które przyczyniają się do tworzenia zapachu niektórych serów twardych, są dimetylopirazyny. Substancje te mogą generować zapach orzechowy w serach typu szwajcarskiego, włoskiego czy angielskiego. Powstają w wyniku kondensacji aminoketonów, których źródłem są reakcje Maillarda i degradacji Streckera [13]. Metional, tak jak większość związków zawierających siarkę identyfikowanych w profilu zapachowym serów, jest produktem metabolizmu wolnych aminokwasów, głównie metioniny i w mniejszym stopniu cysteiny [10]. Inne substancje siarkowe prawdopodobnie mają pochodzenie paszowe i są związane z gatunkami roślin należących do rodziny *Brassicaceae* czy *Liliaceae* [25]. Związki zawierające siarkę mogą również wchodzić w reakcje z wolnymi kwasami tłuszczowymi, tworząc tioestry [21].

Istotną rolę w tworzeniu zarówno cech zapachowych, jak i smakowych wielu rodzajów sera pełnią wolne kwasy tłuszczowe. W niewielkiej ilości mogą one występować w surowcu – tłuszcz mlekowy zawiera ok. 0,1 % tych związków [7]. Powstają jednak głównie podczas produkcji serów, a w szczególności na etapie dojrzewania. Największe znaczenie w kształtowaniu zapachu mają krótko- oraz średniołańcuchowe WKT, natomiast te zawierające powyżej 12 atomów węgla w cząsteczce pełnią znikomą rolę ze względu na stosunkowo wysokie progi wyczuwalności [12]. W ementalerach za aktywne zapachowo uważa się kwasy: octowy, propionowy, masłowy oraz walerianowy. Spośród tej grupy związkiem kluczowym dla zapachu tych serów jest kwas propionowy. Nadaje im słodki i orzechowy zapach, chociaż w zbyt dużych ilościach może wydawać się ostry i jelki. Katabolizm wolnych kwasów tłuszczowych prowadzi do powstawania również innych związków bezpośrednio przyczyniających się do kształtowania zapachu serów ementalskich – ketonów oraz estrów [24].

Związki lotne nieaktywne zapachowo

Do substancji tworzących profil związków lotnych serów ementalskich, które najczęściej nie mają wpływu na ich zapach, należą alkohole, węglowodory i terpeny.

Spośród alkoholi w serach najczęściej dominuje etanol. Związek ten może być produktem metabolizmu laktozy, mleczanów oraz cytrynianów [35], a także wolnych aminokwasów [5]. Jest on również naturalnym składnikiem świeżego mleka, więc jego występowanie w serach nie powinno być wiązane jedynie z działalnością mikroorganizmów [18]. Inne alkohole pierwszorzędowe powstają na skutek redukcji aldehydów, natomiast drugorzędowe – metyloketonów. Metyloalkohole są z kolei produktami metabolizmu wolnych aminokwasów [8]. Mimo że zawartość etanolu w serach typu szwajcarskiego może wynosić nawet 15 mg/kg [26], jego próg wyczuwalności jest wysoki (100 mg/kg wody) [3] i z tego powodu nie ma on wpływu na zapach tych serów. Także np. zawartość 3- oraz 2-metylobutan-1-olu w serach ementalskich nie przekracza progu wyczuwalności. Ementaler zawiera średnio odpowiednio: 94,2 i 272,8 µg/kg tych alkoholi, przy czym ich OT wynoszą 300 ÷ 4750 oraz 5500 µg/kg wody [32].

Węglowodory łańcuchowe oraz aromatyczne mogą pochodzić bezpośrednio z paszy, być syntetyzowane w wymieniu, przedostawać się do mleka i sera z zanieczyszczonego środowiska lub powstawać podczas dojrzewania serów na drodze autooksydacji tłuszczów [4, 8, 22, 34]. Takie związki, jak toluen, etylobenzen oraz *p*-ksylen pochodzą z mleka i są produktami degradacji karotenu [17]. Najprawdopodobniej większość węglodorów nie jest aktywna zapachowo w serach, ponieważ związki te charakteryzują się wysokimi progami wyczuwalności. Należą jednak do prekursorów wielu substancji zapachowych [8]. Związki fenolowe z kolei są aktywne w tym zakresie, a ich zapach zależy od stężenia. W ilościach bliskich progom wyczuwalności wprowadzają przyjemne nuty zapachowe, natomiast w większych stężeniach powodują wady zapachu [12]. Spośród tej grupy związków aktywna zapachowo w ementalerach jest wanilina.

W śladowych ilościach w różnych serach może występować też trichlorometan. Pochodzenie tej substancji jest najprawdopodobniej związane z pozostałością środków czyszczących czy zanieczyszczeniem otoczenia np. pestycydami [4, 6, 39]. Trichlorometan nie ma wpływu na kształtowanie aromatu serów ementalskich, natomiast w serze cheddar bierze udział w tworzeniu tzw. zapachu siana [12].

Terpeny, substancje należące do metabolitów roślinnych, nie powstają podczas dojrzewania serów, lecz są wprowadzane z surowcem, do którego dostają się z paszy [9, 16, 22, 36]. Większość mono- i seskwiterpenów nadaje mleku przyjemną woń, więc prawdopodobnie są one substancjami pozytywnie wpływającymi na zapach serów [25], jednak nie są wymieniane wśród substancji aktywnych zapachowo w ementalerach. Mimo że terpeny nie powstają podczas dojrzewania serów, to mogą wpływać na

kształtowanie się ich zapachu. Duża zawartość terpenów prawdopodobnie hamuje formowanie się związków lotnych zawierających siarkę [9]. Profil jakościowy i ilościowy terpenów może być także wykorzystywany do określania geograficznego pochodzenia serów. Większe stężenie tych związków jest typowe dla serów produkowanych z mleka pozyskiwanego od krów wypasanych na górskich pastwiskach. Ta właściwość pozwala je odróżnić od serów pochodzących z terenów nizinnych [23]. Świeża pasza i siano są ponadto lepszym źródłem terpenów niż kiszonki [16]. Różnorodność oraz zawartość związków należących do tej grupy jest również związana z kompozycją gatunkową roślin tworzących pastwiska, co jest z kolei powiązane z klimatem panującym w danym regionie oraz z okresem wegetacji roślin [22].

Podsumowanie

Zapach serów ementalskich jest tworzony głównie przez 26 związków lotnych. Należą one do aldehydów, ketonów, estrów, związków fenolowych, laktonów, furanów, substancji zawierających azot i siarkę, a także kwasów tłuszczowych. Wśród nich za związki kluczowe dla zapachu tych serów można uznać 3-metylobutanal, heptan-2-on, 1-okten-3-on, diacetyl, maślan etylu, kapronian etylu, izowalerian etylu, δ -dekalakton, furaneol, homofuraneol, skatol, metional oraz kwas propionowy. Substancjom aktywnym zapachowo przypisuje się wiele deskryptorów, ponieważ ich zapach zależy od stężenia, w jakim występują [26].

Publikacja została sfinansowana z dotacji DS-3705/KPPZ/2017 przyznanej przez MNiSW na działalność statutową.

Literatura

- [1] Abilleira E., Schlichtherle-Cerny H., Virto M., de Renobales M., Barron L.J.R.: Volatile composition and aroma-active compounds of farmhouse Idiazabal cheese made in winter and spring. *Int. Dairy J.*, 2010, 20, 537-544.
- [2] D'Acampora Zellner B., Dugo P., Dugo G., Mondello L.: Gas chromatography – Olfactometry in food flavour analysis. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1186, 123-143.
- [3] Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P.: *Food Chemistry*. 4th ed. Springer, Berlin 2009, p. 341.
- [4] Berard J., Bianchi F., Careri M., Chatel A., Mangia A., Musci M.: Characterization of the volatile fraction and of free fatty acids of "Fontina Valle d'Aosta", a protected designation of origin Italian cheese. *Food Chem.*, 2007, 105, 293-300.
- [5] Bertolino M., Dolci P., Giordano M., Rolle L., Zeppa G.: Evolution of chemico-physical characteristics during manufacture and ripening of Castelmagno PDO cheese in wintertime. *Food Chem.*, 2011, 129, 1001-1011.
- [6] Bianchi F., Careri M., Mangia A., Musci M.: Retention indices in the analysis of food aroma volatile compounds in temperature-programmed gas chromatography: Database creation and evaluation of precision and robustness. *J. Sep. Sci.*, 2007, 30, 563-572.

- [7] Bonczar G., Pustkowiak H., Domagała J., Najgebauer-Lejko D., Sady M., Walczycka M., Wszolek M.: Zawartość cholesterolu i profil kwasów tłuszczowych w śmietance i śmietanie z mleka trzech ras krów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2016, 2 (105), 81-94.
- [8] Bontinis T.G., Mallatou H., Pappa E.C., Massouras T., Alichanidis E.: Study of proteolysis, lipolysis and volatile profile of a traditional Greek goat cheese (Xinotyri) during ripening. *Small Ruminant Res.*, 2012, 105, 193-201.
- [9] Bovolenta S., Romanzin A., Corazzin M., Spanghero M., Aprea E., Gasperi F., Piasentier E.: Volatile compounds and sensory properties of Montasio cheese made from the milk of Simmental cows grazing on alpine pastures. *J. Dairy Sci.*, 2014, 97, 7373-7385.
- [10] Bustos I., Martínez-Bartolomé M.A., Achemchem F., Peláez C., Requena T., Martínez-Cuesta M.C.: Volatile sulphur compounds-forming abilities of lactic acid bacteria: C-S lyase activities. *Int. J. Food Microbiol.*, 2011, 148, 121-127.
- [11] Coolbear T., Crow V., Harnett J., Harvey S., Holland R., Martley F.: Developments in cheese microbiology in New Zealand – Use of starter and non-starter lactic acid bacteria and their enzymes in determining flavour. *Int. Dairy J.*, 2008, 18, 705-713.
- [12] Curioni P.M.G., Bosset J.O.: Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry. *Int. Dairy J.*, 2002, 12, 959-984.
- [13] Frank D.C., Owen C.M., Patterson J.: Solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2004, 37, 139-154.
- [14] Hartmann K.I., Dunkel A., Hillmann H., Hansen D., Schieberle P., Hofmann T., Hinrichs J.: Identification of physical properties and volatile and non-volatile compounds for discrimination between different Emmental-type cheeses: A preliminary study. *Dairy Sci. Technol.*, 2015, 95, 701-717.
- [15] Jeleń H., Majcher M., Ginja A., Kuligowski M.: Determination of compounds responsible for tempeh aroma. *Food Chem.*, 2013, 141, 459-465.
- [16] Kalač P.: The effects of silage feeding on some sensory and health attributes of cow's milk: A review. *Food Chem.*, 2011, 125, 307-317.
- [17] Li Y., Zhang L., Wang W.: Heat-induced changes in volatiles of milk and effects of thermal processing on microbial metabolism of yogurt. *J. Food Biochem.*, 2013, 37, 409-417.
- [18] Majcher M.A., Goderska K., Pikul J., Jeleń H.: Changes in volatile, sensory and microbial profiles during preparation of smoked ewe cheese. *J. Sci. Food Agric.*, 2011, 91 (8), 1416-1423.
- [19] Majcher M.A., Jeleń H.: Key odorants of oscypek, a traditional Polish ewe's milk cheese. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59 (9), 4932-4937.
- [20] Majcher M.A., Myszka K., Kubiak J., Jeleń H.H.: Identification of key odorants of fried cottage cheese and contribution of *Galactomyces geotrichum* MK017 to the formation of 2-phenylethanol and related rose-like aroma compounds. *Int. Dairy J.*, 2014, 39, 324-329.
- [21] McSweeney P.L.H.: Biochemistry of cheese ripening. *Int. J. Dairy Technol.*, 2004, 57, 127-144.
- [22] Palencia G., Ibargoitia M.L., Fresno M., Sopelana P., Guillén M.D.: Complexity and uniqueness of the aromatic profile of smoked and unsmoked Herreño Cheese. *Molecules*, 2014, 19, 7937-7958.
- [23] Pillonel L., Ampuero S., Tabacchi R., Bosset J.O.: Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: Volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, 216, 179-183.
- [24] Pokora M., Niedbalska J., Szołtyś M.: Wpływ enzymów drożdży *Yarrowia lipolytica* na wybrane cechy jakościowe dojrzewających serów niskotłuszczowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 5 (72), 146-158.
- [25] Rapisarda T., Pasta C., Belvedere G., Schadt I., La Terra F., Licitra G., Carpino S.: Variability of volatile profiles in milk from the PDO Ragusano cheese production zone. *Dairy Sci. Technol.*, 2013, 93, 117-134.
- [26] Richoux R., Maillard M.-B., Kerjean J.-R., Lortal S., Thierry A.: Enhancement of ethyl ester and flavour formation in Swiss cheese by ethanol addition. *Int. Dairy J.*, 2008, 18, 1140-1145.
- [27] Smith T.J., Campbell R.E., Jo Y., Drake M.A.: Flavor and stability of milk proteins. *J. Dairy Sci.*, 2016, 99, 4325-4346.

- [28] Sulejmani E., Hayaloglu A.A.: Influence of curd heating on proteolysis and volatiles of Kashkaval cheese. *Food Chem.*, 2016, 211, 160-170.
- [29] Szołtysik M., Żelazko M., Dąbrowska A., Połomska X., Wojtatowicz M., Chrzanowska J.: Porównanie profili związków zapachowych serów handlowych i wytwarzanych z udziałem drożdży *Yarrowia lipolytica*. *Acta Sci. Pol., Biotechnologia*, 2007, 6 (3), 33-43.
- [30] Taylor K., Wick C., Castada H., Kent K., Harper W.J.: Discrimination of Swiss Cheese from 5 different factories by high impact volatile organic compound profiles determined by odor activity value using selected ion flow tube mass spectrometry and odor threshold. *J. Food Sci.*, 2013, 78 (10), 1509-1515.
- [31] Thierry A., Deutsch S.-M., Falentin H., Dalmasso H., Cousin F.J., Jan G.: New insights into physiology and metabolism of *Propionibacterium freudenreichii*. *Int. J. Food Microbiol.*, 2011, 149, 19-27.
- [32] Thierry A., Maillard M.-B., Hervé C., Richoux R.: Varied volatile compounds are produced by *Propionibacterium freudenreichii* in Emmental cheese. *Food Chem.*, 2004, 87, 439-446.
- [33] Vélez M.A., Perotti M.C., Wolf I.V., Hynes E.R., Zalazar C.A.: Influence of milk pretreatment on production of free fatty acids and volatile compounds in hard cheeses: Heat treatment and mechanical agitation. *J. Dairy Sci.*, 2010, 93, 4545-4554.
- [34] Villeneuve M.P., Lebeuf Y., Gervais R., Tremblay G.F., Vuilleumard J.C., Fortin J., Chouinard P.Y.: Milk volatile organic compounds and fatty acid profile in cows fed timothy as hay, pasture, or silage. *J. Dairy Sci.*, 2013, 96, 7181-7194.
- [35] Vítová E., Mokáňová R., Babák L., Zemanová J., Sklenářová K.: The changes of flavour and aroma active compounds content during production of Edam cheese. *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendel. Brun.*, 2011, LIX (1), 255-262.
- [36] Wolf I.V., Perotti M.C., Bernal S.M., Zalazar C.A.: Study of the chemical composition, proteolysis, lipolysis and volatile compounds profile of commercial Reggiano Argentino cheese: Characterization of Reggiano Argentino cheese. *Food Res. Int.*, 2010, 43, 1204-1211.
- [37] Zabaleta L., Gourrat K., Barron L.J.R., Albisu M., Guichard E.: Identification of odour-active compounds in ewes' raw milk commercial cheeses with sensory defects. *Int. Dairy J.*, 2016, 58, 23-30.
- [38] Zhang S., Yang R., Zhao W., Hua X., Zhang W., Zhang Z.: Influence of pulsed electric field treatments on the volatile compounds of milk in comparison with pasteurized processing. *J. Food Sci.*, 2011, 76 (1), 127-132.
- [39] Ziino M., Conduro C., Romeo V., Giuffrida D., Verzera A.: Characterization of "Provola dei Nebrodi", a typical Sicilian cheese, by volatiles analysis using SPME-GC/MS. *Int. Dairy J.*, 2005, 15, 585-593.

COMPOUNDS FORMING ODOUR OF EMENTAL CHEESE

Summary

Emmental cheese is a food product well known and valued not only in Switzerland, where it comes from, but also beyond its borders. Currently, it is manufactured in many European countries, such as Germany, France, Austria, Finland, Netherlands, and Poland. Consumers appreciate it, primarily, for its exceptional organoleptic features, including sweet, nutty, and fruity odour. In this review, the factors were characterized to impact the profile of volatile compounds of Emmental cheese as well as the groups of substances forming it. Attention was drawn to alcohols, aldehydes, ketones, esters, hydrocarbons, lactones, furans, terpenes, nitrogen and sulphur-containing substances, as well as fatty acids. Furthermore, the origin of volatile compounds in Emmental cheese was discussed as were the changes they underwent during manufacturing. The olfactometric studies indicate that only a small part of the profile-forming volatiles is odour-active and, amongst them, even a smaller group significantly impact the development of typical odour of the cheese. In recent years, a number of papers dealing with the analysis of volatile and odour-active compounds in Emmental cheese were published; however, there is no review published containing

a compendium of odourants typical for this type of cheese and pointing out the key odour-active volatiles. Therefore, in this paper was presented a list of odour-active volatile compounds in Emmental cheese. Among them, there were highlighted the substances considered as key odourants in this type of cheese, i.e.: 3-methylbutanal, heptan-2-one, 1-octen-3-one, diacetyl, ethyl butyrate, ethyl caproate, ethyl isovalerate, δ -decalactone, furaneol, homofuraneol, skatole, methional, and propionic acid. Moreover, there were depicted the odour descriptors descriptive of particular odour-active compounds identified in Emmental cheese.

Key words: Emmental cheese, volatile compounds, odour descriptors, list of odour-active compounds ☒



Polskie Towarzystwo Technologów Żywności

we współpracy z

Katedrą Technologii Mięsa Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu

zapraszają na

V Międzynarodową Konferencję Naukową z cyklu:

“MEAT IN TECHNOLOGY AND HUMAN NUTRITION” –

“MEAT AS A FUNCTIONAL AND PRO-HEALTHY PART OF OUR DIET”

Tarnowo Podgórne k. Poznania, 27 – 29 czerwca 2018 r.

Główne sesje konferencji:

1. Produkcja mięsa w zmieniającym się świecie
2. Mięso – źródło bioaktywnych związków i jego funkcjonalne właściwości
3. Innowacje w nauce o mięsie i jego przetwarzaniu
4. Postęp w ocenie jakości mięsa, bezpieczeństwa zdrowotnego i autentyczności żywności

Zgłoszenie uczestnictwa i tytułu prezentacji – **do 15.01.2018 r.**

Informacje: www.up.poznan.pl/meat2018

Kontakt: dr inż. Mirosława Krzywdzińska-Bartkowiak

e-mail: meat2018@up.poznan.pl; tel. 61 848 72 54