

ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТОБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ СЫЧУЖНЫХ СЫРОВ

Почицкая И.М.,* Лактионова А.П., Рослик В.Л.

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск, Республика Беларусь

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

сыр, аромат, вкус, дескрипторы, твердофазная экстракция, летучие компоненты

Представлены результаты исследования компонентного состава летучих соединений сычужных сыров. Пробоподготовку выполняли, используя твердофазный микроэкстрактор фирмы Supelco, включающий специальный волоконный материал покрытый слоем дивинилбензол-карбоксен-полидиметилсилоксана «DVB/Carboxen/PDMS StableFlesh™». Методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием было обнаружено около 400 ароматобразующих компонентов, среди которых идентифицировано 39 соединений, составляющих основу вкусоароматического профиля сыров. Основными дескрипторами аромата для всех сыров являются: пропионовая, масляная и капроновая кислоты, ацетонин, метиламилкетон, 2-нонанон, лимонен. Установлено, что профиль летучих компонентов для сыров, различного срока созревания имеет существенные отличия. Так, для полутвердых сыров, изготовленных с использованием пропионовокислых микроорганизмов наиболее характерными компонентами являются кислоты — пропионовая и масляная, а также соединения терпенового ряда о-цимен и β-пинен. Для полутвердых сыров голландской группы (формуемых из пласта), со сроками созревания от 20 суток до 3 месяцев, наиболее значимыми являются терпеновые соединения и эфиры, тогда как для сверхтвердых сыров со сроком созревания более года основными компонентами, влияющими на ароматического профиля являются масляная и капроновая кислоты, 2-гептанон и лимонен. Полутвердые и твердые сыры со сроками созревания от 3 до 6 месяцев характеризуются повышенным содержанием кислот — капроновой и масляной, а также наличием таких ароматных веществ, как лимонен и уксусный эфир гексильной кислоты (гексилацетат). Полутвердые сыры, формуемые насыпью, со сроками созревания от 10 суток до 3 месяцев содержат ацетонин, капроновую кислоту, а также в значительных количествах тот же лимонен и гексилацетат.

Original scientific paper

RESEARCH OF AROMA FORMED COMPONENTS OF RENNET CHEESES

Irina M. Pochitskaya,* Anna P. Laktionova, Valentina L. Roslik

The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

cheese, flavor, taste, descriptors, solid phase extraction, volatile components

The results of the study of the composition of volatile compounds of rennet cheeses are presented. Sample preparation was performed using Supelco's solid-phase microextractor, including a special fiber material coated with a layer of divinylbenzene-carboxene-polydimethylsiloxane «DVB / Carboxen / PDMS StableFlesh™». Using gas chromatography with mass-selective detection, about 400 aroma-forming components were detected, among which 39 compounds were identified, which form the basis of the flavor profile of cheeses. The main flavor descriptors for all cheeses are: propionic, butyric, and caproic acids, acetoin, methyl amyl ketone, 2-nonanone, and limonene. It has been established that the profile of volatile components for cheeses various ripening periods, has significant differences. Thus, for semi-hard cheeses made using propionic acid microorganisms, the most characteristic components are acids — propionic and butyric, as well as compounds of the terpene series o-cymene and β-pinene. For semi-hard cheeses of the Dutch group (formed from the layer), with maturities from 20 days to 3 months, the terpene compounds and esters are the most significant, whereas for superhard cheeses with a maturity of more than a year, the main components affecting the aromatic profile are butyric and caproic acids, 2-heptanone and limonene. Semi-hard and hard cheeses with ripening periods from 3 to 6 months are characterized by a high content of caproic and butyric acids, as well as by the presence of such aromatic substances as limonene and acetic acid ethyl acetate (hexyl acetate). Semi-hard cheeses, which are molded in bulk, with maturities from 10 days to 3 months contain acetoin, caproic acid, as well as significant quantities of the same limonene and hexylacetate.

1. Введение

Среди молочных продуктов важное место занимают сыры — продукты, получаемые путем свертывания молока и последующей длительной обработкой полученного сгустка, в ходе которого удаляется влага. Обработка завершается формированием сырной массы и посолкой полученных головок. Свои свойства сыр приобретает только после длительного процесса созревания в сырных подвалах, где созданы условия для накопления сырной массы вкусовых и ароматических веществ.

Популярность сыров объясняется их высокой биологической и питательной ценностью, которая обусловлена удачным сочетанием незаменимых аминокислот, высоким

содержанием кальция и широкой гаммой микроэлементов, легкоусвояемой формой молочного жира, приятным вкусовым букетом [1].

В настоящее время ассортимент вырабатываемых сыров довольно широк. Все многообразие вырабатываемых сыров предлагается классифицировать по следующим признакам: тип исходного сырья и его свойства; состав микрофлоры, участвующей в производстве сыра; параметры и условия проведения технологического процесса; состав и свойства готового продукта. Из всего ассортимента сыров можно выделить две наиболее значимые и распространенные группы сыров: твердые сычужные сыры с высокой

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Почицкая И.М., Лактионова А.П., Рослик В.Л. Исследование ароматобразующих компонентов сычужных сыров. *Пищевые системы*. 2018; 1(4): 19–26. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-19-26

FOR CITATION: Pochitskaya I.M., Laktionova A.P., Roslik V.L. Research of aroma formed components of rennet cheeses. *Food systems*. 2018; 1(4): 19–26. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-19-26

и низкой температурой второго нагревания и полутвердые сычужные сыры.

В Республике Беларусь сыр производят ряд молокоперерабатывающих предприятиях, среди которых можно выделить ОАО «Слуцкий сыродельный комбинат», ОАО «Березовский сыродельный завод», ОАО «Маслосырзавод» г. Кобрин, ОАО «Маслосырзавод» г. Барановичи, ОАО «Брестский молочный комбинат» и многие другие.

В настоящее время, когда на белорусском рынке поставлено значительное количество импортной продукции задачей первостепенной важности является повышение конкурентоспособности отечественных сыров. Решение данной задачи будет способствовать улучшению качества вырабатываемых сыров, увеличению объемов производства, более полному удовлетворению растущих потребностей населения и их потребительских предпочтений [2,3,4].

Несмотря на то, что природа вкуса и запаха различных молочных продуктов имеет одну основу, каждый молочный продукт имеет специфические особенности этих показателей [5].

На формирование аромата и вкуса сыра оказывают влияние следующие факторы [6]:

- химический состав молока и микрофлора, регулирующая процесс созревания (различные ферменты, включая нативные молока) [7,8,9];
- видовой состав культур микроорганизмов закваски (например, молочнокислые закваски, имеющие протолитическую активность) [10], который влияет также на кислотность, pH, содержание общих сухих веществ (в том числе жира, белка и водорастворимых азотистых фракций) и степень созревания сыра [11];
- количество и вид сычужного фермента;
- температура и продолжительность созревания.

Такие компоненты, как белок и жир, составляющие в сыре основу, создают общий вкусовой фон, более или менее одинаковый для всех сыров [12]. С течением времени в сырах увеличивается количество продуктов распада белков сырной массы и органолептические свойства сыров изменяются. Вначале этого процесса сыр приобретает необходимые выраженность и типичность вкуса, характеризующие его зрелость, а затем наступает ухудшение вкуса, запаха, консистенции и других показателей (т.к. по мере созревания сыра концентрация вкусо- и ароматобразующих веществ изменяется).

Некоторые компоненты вкусового букета играют более значительную роль в создании вкуса и аромата сыра, чем остальные вещества. Так, например, в сырах содержатся масляная, валериановая и в небольших количествах капроновая, каприловая и каприновая кислоты. По мере созревания сыров общее количество летучих кислот в них увеличивается. В различных сырах качество и количество летучих кислот продолжает увеличиваться и после полного созревания сыра. Избыточное количество их приводит к ухудшению вкуса сыра.

Цель работы заключалась в исследовании ароматобразующих соединений полутвердых и твердых сычужных сыров для установления наиболее характерных компонентов, ответственных за формирование органолептических свойств сыров, произведенных в Республике Беларусь.

2. Материалы и методы

Исследования проводились в Республиканском контрольно-испытательном комплексе по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию».

Были исследованы 23 образца сыра белорусских производителей с массовой долей жира от 45 до 52 %.

Объекты исследования были разделены на 5 групп, исходя из особенностей производства сыров. Деление на группы представлено в Табл. 1.

Таблица 1

Объекты исследования

№ группы	Характеристика группы	Наименование сыра
1	Полутвердые сыры, изготовленные с использованием пропионовокислых микроорганизмов	Emmental Elite, 45 % Маасдам де люкс, 46 % Фрибуржуа, 50 % Ланбергольд, 52 %
2	Полутвердые сыры голландской группы (формуемые из пласта) (сроки созревания от 20 суток до 3 месяцев)	Голландский, 45 % Гауда, 50 %
3	Полутвердые сыры, формуемые насыпью (сроки созревания от 10 суток до 3 месяцев)	Александрийский, 45 % Беларусь экстра, 46 % Oter cheese, 50 % Владимирский, 50 % Российский особый, 50 % Российский молодой, 50 %
4	Полутвердые и твердые сыры со сроками созревания от 3 до 6 месяцев	Старый Амстердам, 45 % Рочестер, 45 % Пармезан Old, 45 % Пармезан de люкс, 45 % Vilno, 45 % Грювер особый, 50 % Гройцер экстра, 50 % Знатный, 50 % Гройцер зрелый, 50 % Мегард, 50 %
5	Сверхтвердый сыр со сроком созревания более года	Новогрудские Дары, 45 %

Исследование состава сыров на содержание ароматобразующих компонентов осуществляли методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием с использованием системы Agilent Technologies 7010 B / 5975 B. Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке DB-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм. Условия проведения анализа: начальная температура колонки — 40 °C (2 мин); нагревание колонки со скоростью 10 °C/мин до температуры 240 °C; выдержка 8 минут; температура инжекторов — 260 °C; температура детектора 280 °C; скорость потока газа носителя (гелий) — 0,5 мл/мин. Масс-спектры регистрировались в диапазоне 40–500 m/z, энергия ионизации 70 eV, температура ионного источника 200 °C, температура интерфейса 250 °C.

Регистрацию хроматограммы в режиме полного ионного тока начинали после окончания десорбции и 2-минутной задержки для исключения из хроматограммы пиков легколетучих компонентов. После регистрации хроматограмма интегрировалась для определения площадей пиков. Рассчитывалась суммарная площадь всех идентифицированных пиков и для каждого компонента — относительная интенсивность пика (относительно суммы площадей всех пиков). По временам удерживания выбирались точки на хроматограмме, по которым восстанавливались экспериментальные масс-спектры из файла данных для данной хроматограммы. Экспериментальные масс-спектры, восстановленные таким образом для каждого пика хроматограммы, использовались для поиска и их сравнения со спектрами библиотеки масс-спектров и их структурных формул NIST14.L. По совпадению экспериментальных спектров с библиотечными (в пределах 5–10 %) осуществлялась идентификация соединений в паровоздушном пространстве анализируемой пробы, а по относительным площадям пиков хроматограммы оценивалось относительное содержание идентифицированных соединений.

Экстракцию летучих компонентов осуществляли с применением микротвердофазного экстрактора Supelco™, каталожный номер № 57330-U. Пробу сыра предварительно измельченную на кусочки (10 г) помещали в флакон на 40 мл и закрывали крышкой с резиновой мембраной, легко прокалываемой шприцем. Флакон с образцом помещали в термостат, нагретый до 40 °С и выдерживали 10 минут для установления постоянной температуры и равновесного состояния между образцом и паровоздушной фазой над ним. Затем через мембрану в паровоздушное пространство флакона вводили иглу шприца твердофазного микроэкстрактора и выдвигали из неё волокно с адсорбентом таким образом, чтобы оно не касалось поверхности образца и стенок сосуда. Шприц микроэкстрактора с открытым волокном выдерживали во флаконе 30 минут, затем волокно задвигали внутрь иглы шприца и устройство вынимали из флакона.

Для десорбции компонентов шприц твердофазного микроэкстрактора вводили в систему ввода хромато-масс-спектрометра (нагретую до 250 °С), выдерживали в системе ввода 3 минуты до окончания десорбции компонентов, затем волокно задвигали внутрь иглы шприца и вынимали устройство из системы ввода.

3. Результаты и обсуждение

В ходе исследования было выявлено более 400 летучих соединений в исследованных образцах сыра. Из которых 39 соединений вносят основной вклад в формирование ароматического профиля пяти групп исследованных сыров.

В состав вкусового букета сыра входят органические летучие и нелетучие кислоты, спирты, эфиры, амины, фенольные и фурановые соединения и другие вещества [13].

Среднее содержание компонентов по группам сыров представлено на Рис. 1.

Так, например, в сырах содержатся пропионовая, масляная, валериановая, капроновая кислоты и в меньших количествах каприловая и каприновая кислоты. По мере созревания сыров общее количество летучих кислот в них увеличивается. В различных сырах качество и количество летучих кислот продолжает увеличиваться и после полного созревания сыра. Избыточное количество их приводит к ухудшению вкуса сыра.

Максимальное содержание кислот характерно для полутвердых сыров, изготовленных с использованием пропионовокислых микроорганизмов; полутвердых и твердых сыров со сроками созревания от 3 до 6 месяцев и для сверхтвердых сыров со сроком созревания более года, т.е. для

сыров 1, 4 и 5 групп, соответственно. Для первой группы характерно преобладание пропионовой кислоты, в некоторых образцах содержание этой кислоты может достигать до 64 % среди летучих компонентов (Emmental Elite), тогда как масляной содержится в среднем 11,5 % и её содержание в сырах первой группы не превышает 29 % (Фрибуржуа). В то же время для сыров 4 и 5 групп среднее содержание масляной кислоты порядка 30 % (максимальное её содержание в сыре — Мегард — 41 %). Наибольшее содержание капроновой кислоты было обнаружено в сверхтвердых сырах со сроком созревания более года (5 группа) и составило 32 % (Новогрудские Дары). Масляная кислота имеет неприятный и сильный запах, тем не менее, наличие ее в высококачественных зрелых сырах создает, очевидно, в общем комплексе вкусовых и ароматических веществ необходимый букет сыра.

По мнению ряда исследователей [12,14] диацетил в значительной мере определяет вкус и запах пищевых продуктов, полученных в результате ферментации. Он является составной частью вкусовых и ароматических веществ сыра, масляный аромат его вызывается именно диацетилом. В сырах может содержаться также ацетоин. Ацетоин и диацетил образуются при развитии в сыре пропионовокислых и ароматобразующих бактерий, причём, наличие только ацетоина говорит о незавершенности этого процесса.

Исследуемые образцы сыров отличаются незначительным содержанием ацетоина. В образцах сыров первой группы диацетила и ацетоина не обнаружено, следовательно, можно предположить, что пропионовокислые бактерии в первую очередь способствуют образованию в большом количестве пропионовой кислоты (сыры Emmental Elite и Масдам де люкс — средняя концентрация 60 %).

Сыры пятой группы (Реджанито) также не содержат ацетоина и имеют специфический состав, обусловленный долгим сроком созревания (1 год), что находит свое отражение в терпком вкусе.

В сырах второй группы ацетоин обнаружен только в одном образце (Гауда), в других образцах он отсутствует, что, вероятно, вызвано незначительным сроком созревания.

В третьей группе мы наблюдаем обратную картину: лишь один образец (Беларусь экстра) не содержит ацетоин, в то время как все остальные характеризуются высокими показателями содержания этого вещества (до 28 %). Можно говорить о типичной выраженности и специфическом аромате, свойственном полутвердым сырам белорусских производителей.

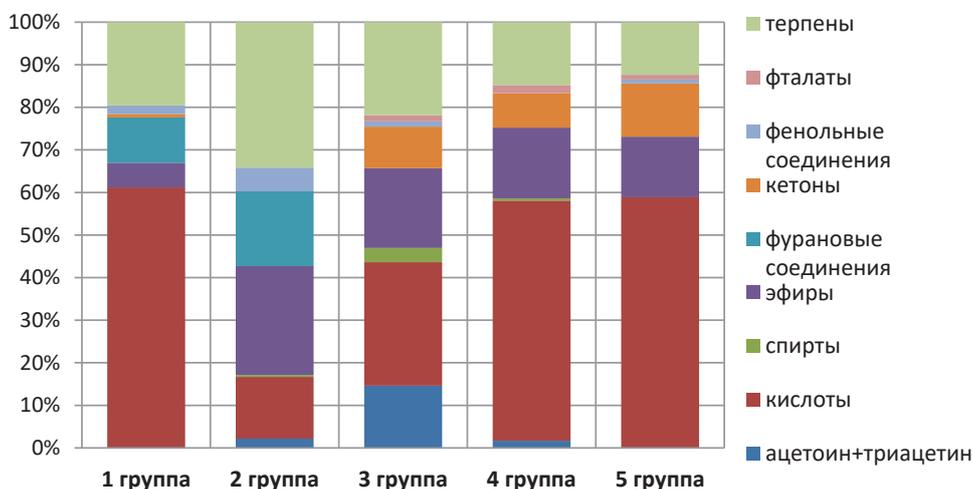


Рис. 1. Содержание компонентов по группам сыров

Из десяти образцов четвертой группы ацетоин обнаружен только в половине, причём в трех из них его содержание составляет меньше 1 %, а в оставшихся двух не превышает 10 %. Полученные данные подтверждаются отсутствием масляного привкуса в этих сырах.

Значительную роль в образовании вкусового букета сыров могут играть продукты глубокого химического превращения молочного жира, в результате которого образуются кетоны и альдегиды. Эти вещества имеют сильно выраженные вкус и запах и могут в значительной мере определять свойства сыров. Минимальное содержание кетонов в исследуемых образцах свидетельствует об их свежести и выражается в отсутствии резкого аромата и особого вкуса, присущего плесневелым сырам, в которых содержание кетонов и альдегидов является преобладающим [15].

Содержание кетонов в исследуемых образцах не превышает 15 % и сильно зависит от срока созревания: чем дольше срок созревания, тем большее количество кетонов обнаружено. Так, максимальное количество кетонов (больше 12,5 %) обнаружено в образцах 5 группы (Реджанино), 4 группы (срок созревания более 6 месяцев — Грювер особый).

В целом, первая и вторая группы характеризуется наименьшим содержанием кетонов — до 1 % (обнаружены только в образцах Маасдам де люкс и Фрибуржуа). Среднее содержание кетонов в третьей и четвертой группах не ниже 3 %. Метиламилкетон и 2-нонанон были обнаружены во всех исследуемых сырах в значимых концентрациях.

Спирты и эфиры в сырах обладают значительной интенсивностью вкуса и запаха. Например, молочный аромат образуется при гармоничном сочетании летучих кислот, ди-ацетила и эфиров. Последние образуются при молочнокислом брожении при наличии спирта и летучих кислот [16,17]. По этой причине особенно сильно выраженный молочный аромат и вкус будет присущ следующим образцам сыров: 2 группа — Голландский и Гауда, 3 группа — Александрийский и Российский особый, 4 группы — Рочестер и Грювер особый, в которых содержание эфиров находится в диапазоне 17 — 42 %. В образовании букета сыра большая роль принадлежит бутилацетату, гексилцетату и этилацетату.

Остаточное количество спиртов свидетельствует о том, что брожение прошло не до конца, и это, вероятнее всего, скажется на вкусоароматическом букете сыров Беларусь экстра и Ламбергольд (3 и 1 группы, соответственно) в сравнении с остальными образцами. Образцы первой и второй групп вообще не содержат спиртов, что является однознач-

ным показателем качества и завершенности процесса брожения [18].

Специфический оттенок копченого вкуса и аромата придает продукту фенольные соединения, терпены и фураны. Отличительная особенность образцов 4 группы состоит в том, что сыры этой группы вообще не содержат фенольных и фурановых соединений, что отражается на исключительно мягком молочном аромате (среднее содержание терпенов 15 %).

Классический вкус и аромат, который характеризуется средним содержанием терпеновых, фурановых соединений (10 — 25 %), и фенольных (до 5 %) соединений, присущ всем образцам 1, 2, 3 и 5 групп.

4. Выводы

Таким образом, исследование ароматообразующих соединений полутвердых и твердых сычужных сыров, произведенных в Республике Беларусь позволило установить наиболее характерные компоненты, ответственные за формирование их органолептических свойств. Всего было установлено более 400 летучих соединений, из которых 39 соединений вносят основной вклад в формирование аромата сыра, такие как пропионовая, масляная и капроновая кислоты, ацетоин, метиламилкетон, 2-нонанон, лимонен.

Так, для полутвердых сыров, изготовленных с использованием пропионовокислых микроорганизмов наиболее характерными компонентами являются кислоты — пропионовая и масляная, а также соединения терпенового ряда α -цимен и β -пинен. Для полутвердых сыров голландской группы (формуемых из пласта), со сроками созревания от 20 суток до 3 месяцев, наиболее значимыми являются терпеновые соединения и эфиры, тогда как для сверхтвердых сыров со сроком созревания более года основными компонентами, влияющими на ароматический профиль являются масляная и капроновая кислоты, 2-гептанон и лимонен. Полутвердые и твердые сыры со сроками созревания от 3 до 6 месяцев характеризуются повышенным содержанием кислот — капроновой и масляной, а также содержанием лимонена и гексилацетата. Полутвердые сыры, формуемые насыпью, со сроками созревания от 10 суток до 3 месяцев содержат ацетоин, лимонен капроновую кислоту и гексилацетат в значительных количествах.

Данные исследования ароматообразующих компонентов полутвердых и твердых сычужных сыров, произведенных в Республике Беларусь, позволят повысить конкурентоспособность отечественной продукции.

1. Introduction

An important place among dairy products is occupied by cheeses — products obtained by coagulating milk and subsequent long-term processing where moisture has been removed resulting in a clot. Processing is ended with formation of cheese mass and salting of obtained wheels of cheese. Cheese gains its properties only after a long-term process of ripening in cheese cellars, where the conditions are created for accumulation of taste and aroma properties of cheese mass.

The popularity of cheeses is due to their high biological and nutritional value, which is due to the successful combination of essential amino acids, high calcium content and a wide range of microelements, easily assimilated form of milk fat, pleasant taste and flavor [1].

Currently, the range of cheeses produced is quite wide. It is proposed to classify all the variety of cheeses produced according to the following criteria: type of raw material and its prop-

erties; the composition of the microflora involved in the production of cheese; parameters and conditions of the process; composition and properties of the finished product. From the entire range of cheeses, two most significant and widespread groups of cheeses can be distinguished: hard rennet cheeses with high and low temperatures of the second heating and semi-hard rennet cheeses.

In the Republic of Belarus, cheese is produced by a number of milk-processing enterprises such as Slutsk Cheese Factory, Berezovsky Cheese Factory, Kobrin Butter and cheese Factory, Baranovichy Butter and cheese Factory, Brest Dairy Plant and etc.

At present time the primary task is to increase the competitiveness of domestic cheeses when a significant amount of imported products are presented on the Belarusian market. The solution of this task will help to improve the quality of the cheeses produced, increase production, more fully meet the growing needs of the population and their consumer preferences [2,3,4].

Despite the fact that the nature of taste and flavor of various dairy products has one basis, each dairy product has specific features of these indicators [5].

The following factors influence the formation of flavor and taste of cheese [6]:

- ❑ chemical composition of milk and microflora which regulates the maturation process (various enzymes, including native milk) [7, 8, 9];
- ❑ the species composition of cultures of starter microorganisms (for example, lactic ferments with protolytic activity) [10] which also affects the acidity, pH, total solids content (including fat, protein and water-soluble nitrogenous fractions) and the degree of cheese maturation [11];
- ❑ amount and type of rennet;
- ❑ temperature and duration of ripening.

Components such as protein and fat form the basis of cheese create a common taste background which is more or less the same for all cheeses [12]. Over the time, the amount of products after the degradation of protein in the cheese mass increases in the cheeses, and the sensory properties of cheeses change. At the beginning of this process, the cheese acquires the required intensity and typicality of taste which characterizes its maturity, and then the deterioration of taste, smell, texture and other indicators has occurred (as the concentration of flavoring and aroma-forming substances changes as cheese matures).

Some components of the flavor bouquet play a more significant role in creating the taste and aroma of cheese than other substances. For example, cheeses contain butyric, valeric and small quantities of caproic, caprylic and capric acids. As the cheese ripens, the total amount of volatile acids increases. In various cheeses the quality and quantity of volatile acids continues to increase even after the cheese has fully matured. Excessive amount of them leads to a deterioration of the taste of cheese.

The aim of the work was to study the aroma compounds of semi-solid and hard rennet cheeses to determine the most characteristic components responsible for the formation of sensory properties of cheeses produced in the Republic of Belarus.

2. Materials and methods

The studies were conducted in the Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus.

23 samples of Belarusian cheese were studied with a fat content from 45 to 52 %.

The objects of study were divided into 5 groups based on the characteristics of the production of cheeses. The division into groups is presented in Table 1.

The study of the composition of cheeses for the content of aroma-forming components was carried out using gas chromatography with mass-selective detection (Agilent Technologies 7010 B / 5975 B system). Components were separated on a DB-5MS capillary column with a length of 30 m, inner diameter of 0.25 mm and film thickness of a fixed phase being 0.25 microns. Conditions for the analysis: the initial temperature of the column is 40 °C (2 min); heating the column at a rate of 10 °C / min to a temperature of 240 °C; exposure 8 minutes; temperature of injectors – 260 °C; detector temperature 280 °C; the flow rate of carrier gas (helium) is 0.5 ml/min. Mass spectra were recorded in the range of 40–500 m/z, ionization energy – 70 eV, ion source temperature 200 °C, interface temperature 250 °C.

The chromatogram registration in the full ion current mode was started after the end of desorption and a 2-minute delay in order to exclude peaks from the chromatogram of volatile components. The chromatogram was integrated to determine the

peak areas after the registration. The total area of all identified peaks and the relative intensity of the peak for each component were calculated (relatively to the sum of all peaks areas). The retention points were selected on the chromatogram which were restored from the data on experimental mass spectra. The experimental mass spectra thus were reconstructed for each peak of the chromatogram and used to search and compare them with the mass spectra and their structural formulas NIST14.L. By coincidence of the experimental spectra with the control ones (within 5–10 %) the compounds were identified in the vapor-space of the sample being analyzed, and the relative content of the identified compounds was evaluated from the relative peak areas of the chromatogram.

Table 1

Objects of study		
N ^o of group	Characterization of group	Cheese Name
1	Semi-hard cheeses made using propionic acid microorganisms	Emmental Elite, 45 % Maasdam de Luxe, 46 % Friburgois, 50 % Lanbergold, 52 %
2	Semi-hard cheeses of the Dutch group (formed from the reservoir) (ripening period from 20 days to 3 months)	Dutch, 45 % Gouda, 50 %
3	Semi-hard cheeses, molded in bulk (ripening period from 10 days to 3 months)	Alexandria, 45 % Belarus extra, 46 % Olter cheese, 50 % Vladimirsky, 50 % Russian special, 50 % Russian young, 50 %
4	Semi-hard and hard cheeses with ripening periods of 3 to 6 months	Old Amsterdam, 45 % Rochester, 45 % Parmesan Old, 45 % Parmesan de lux, 45 % Vilno, 45 % Gruver special, 50 % Groutser extra, 50 % Notable, 50 % Groutser mature, 50 % Megard, 50 %
5	Superhard cheese with a maturity of more than a year	Novogrudskie Dary, 45

Extraction of volatile components was carried out using a Supelco™ solid phase microextraction (SPME), catalog number No. 57330-U. Sample of cheese previously crushed into pieces (10 g) was placed in a 40 ml vial and closed with a lid with a rubber membrane easily pierced by a syringe. The bottle with the sample was placed in a thermostat heated to 40 °C and held for 10 minutes to establish a constant temperature and equilibrium between the sample and headspace. Then, a needle of a solidphase microextractor syringe was inserted into the vapor space of the vial through the membrane. The fiber with adsorbent was pushed out in such way that it did not touch the surface of the sample and vessel walls. The solid phase microextraction arrow with open fiber was kept in the vial for 30 minutes, then the fiber was pushed inside the syringe needle and the device was removed from the vial.

To desorb the components, a solid-phase microextractor syringe was introduced into the chromat-mass spectrometer injection system (heated to 250 °C), kept in the injection system for 3 minutes before the end of the components desorption, then the fiber was pushed inside the syringe needle and removed from the input system.

3. Results and discussion

During the study there were more than 400 volatile compounds found in the samples of cheese. From all these compounds, 39 make the main contribution in the formation of the aromatic profile of one from five groups of cheeses.

The composition of the flavor bouquet of cheese includes organic volatile and non-volatile acids, alcohols, ethers, amines, phenolic and furan compounds and other substances [13].

The average content of components by cheese groups is shown in Figure 1.

For example, cheeses contain propionic, butyric, valeric, caproic acids and caprylic and capric acids in smaller quantities. As the cheese ripens, the total amount of volatile acids in them increases. In various cheeses the quality and quantity of volatile acids continues to increase even after the cheese has fully matured. Excessive amount of them leads to a deterioration of cheese's taste.

The maximum acid content was found to be in semi-hard cheeses made using propionic acid microorganisms, semi-hard and hard cheeses with ripening periods of 3 to 6 months and for superhard cheeses with a maturity of more than a year, i.e. for cheeses 1, 4 and 5 groups, respectively. The first group is characterized by the predominance of propionic acid, in some samples its content can reach up to 64 % among volatile components (Emmental Elite), whereas the quantity of butyric acid was an average of 11.5 % and its content in cheeses of the first group does not exceed 29 % (Friburcouia). At the same time for cheeses of 4 and 5 groups the average content of butyric acid was about 30% (its maximum in cheese of Megard – 41 %). The highest content of caproic acid was found to be 32 % in superhard cheeses with a ripening term of more than a year (group 5, Novogrudskie Dary). Butyric acid has an unpleasant and strong flavour, however its presence in high-quality mature cheeses obviously creates the general complex of flavoring and aromatic substances which is the necessary bouquet of cheese.

According to a number of researchers [12,14], diacetyl largely determines the taste and flavour of food products obtained as a result of fermentation. It is an integral part of the flavoring and aromatic substances of cheese, but oily aroma is caused by diacetyl. Cheese may also contain acetoin. Acetoin and diacetyl are formed during the development of propionic acid and aroma-therapeutic bacteria in cheese, and the presence of only acetoin indicates that this process is incomplete.

The investigated samples of cheeses are characterised by a low content of acetoin. Diacetyl and acetoin were not detected in the samples of cheeses of the first group, therefore it can be assumed that propionic acid bacteria primarily contribute to the formation of a large amount of propionic acid (Emmental Elite and Maasdam deluxes cheeses – an average concentration of 60 %).

Cheeses of the fifth group (Reganito) also do not contain acetoin and have a specific composition due to the long ripening period (1 year), which is resulting in the harsh taste.

In the cheeses of the second group acetoin is found in only one sample (Gouda), in other samples it was absent which is probably due to a slight ripening period.

In the third group, we see the opposite figure: only one sample (Belarus Extra) does not contain acetoin, while all the others are characterized by high levels of this substance (up to 28 %). We can talk about the typical severity and specific aroma characteristic of semi-hard cheeses of Belarusian producers.

Acetoin was found only in half of ten samples of the fourth group, its content was less than 1% in three of them, whereas in the remaining two it does not exceed 10%. The data obtained were confirmed by the absence of oily flavor in these cheeses.

The products of the deep chemical transformation of milk fat include ketones and aldehydes which can play a significant role in the formation of the flavor bouquet of cheeses. These substances have a certain taste and flavour and can largely determine the properties of cheeses. The minimum content of ketones in the studied samples indicates the freshness of cheese and absence of a sharp aroma and special taste which are inherent in moldy cheeses where the content of ketones and aldehydes is predominant [15].

The content of ketones in the samples under study does not exceed 15% and strongly depends on the ripening period: the longer the term of ripening, the greater the amount of ketones found. Thus, the maximum amount of ketones (more than 12.5%) was found in samples of group 5 (Reganito), group 4 (ripening period of more than 6 months – a special Gruver).

In general, the first and second groups are characterized by the lowest content of ketones – up to 1% (found only in samples of Maasdam de lux and Friburgeal). The average content of ketones in the third and fourth groups is not lower than 3%. Methyl amyl ketone and 2-nonanon were detected in all the studied cheeses in significant concentrations.

Alcohols and esters in cheeses have a significant intensity of taste and flavour. For example, the milky aroma is formed by the harmonious combination of volatile acids, diacetyl and esters. The bottom are formed during lactic fermentation in the presence of alcohol and volatile acids [16,17]. For this reason, the following samples of cheeses have a particularly pronounced milky aroma and taste: group 2 – Dutch and Gouda, group 3 – Alex-andria and Russian Special, group 4 – Rochester and Gruver, in which the content of esters is in the range of 17 – 42 % . Butyl

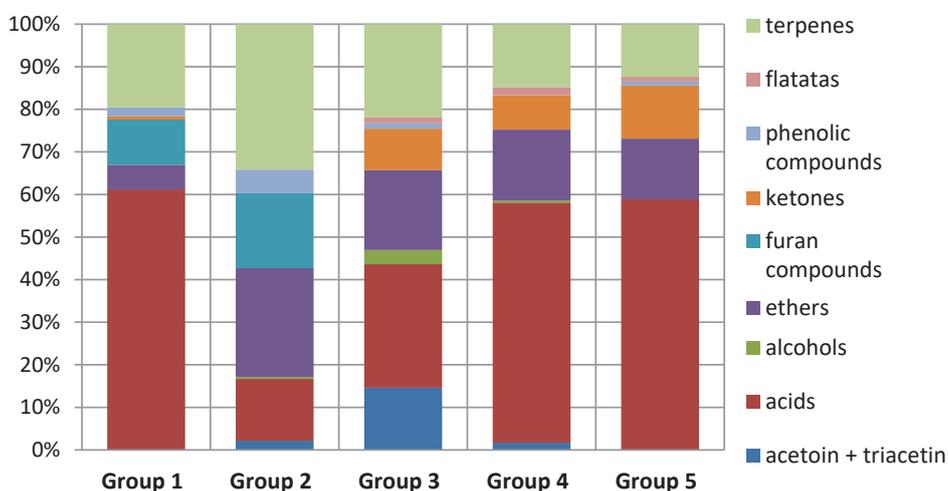


Figure 1. The content of the components according to the groups of cheeses

acetate, hexyl acetate and ethyl acetate play a large role in the formation of a bouquet of cheese.

The residual amount of alcohols suggests that fermentation did not go to the end, and this is likely to affect the flavor bouquet of Belarus Extra and Lambergold cheeses (3 and 1 groups, respectively) in comparison with the other samples. Samples of the first and second groups do not contain alcohols at all which is an unambiguous indicator of the quality and completeness of the fermentation process [18].

Phenolic compounds, terpenes and furans provide the specific shade of smoked taste and aroma. A distinctive feature of samples of group 4 is that the cheeses of this group do not contain phenolic and furan compounds at all, which is reflected in an exceptionally soft milky flavor (average content of terpenes is 15 %).

The classic taste and aroma which is characterized by an average content of terpene, furan (10 – 25 %) and phenolic (up to 5 %) compounds is inherent in all samples of 1, 2, 3 and 5 groups.

4. Conclusions

Thus, the study of aroma compounds of semi-solid and hard rennet cheeses produced in the Republic of Belarus made it possible to establish the most characteristic components respon-

sible for the formation of their sensory properties. In total, more than 400 volatile compounds were found from which 39 compounds make the main contribution to the formation of cheese flavor, such as propionic, butyric and caproic acids, acetoin, methyl amyl ketone, 2-nonanone and limonene.

Therefore, propionic and butyric acids as well as terpenic compounds (o-cymene and β-pinene) are the most characteristic components for semi-solid cheeses made using propionic acid microorganisms. For semi-solid cheeses of the Dutch group (formed from the reservoir) with maturities from 20 days to 3 months the most significant are terpene compounds and ethers, whereas for superhard cheeses with a maturation period of more than a year the main components affecting the aroma profile are butyric and hexanoic acids, 2-heptanone and limonene. Semi-hard and hard cheeses with ripening periods from 3 to 6 months are characterized by a high content of hexanoic and butyric acids as well as limonene and hexyl acetate. Semi-hard cheeses which are molded in bulk with ripening periods from 10 days to 3 months contain acetoin, limonene, caproic acid and hexyl acetate in significant quantities.

The research data on the aromatherapy components of semi-solid and hard rennet cheeses produced in the Republic of Belarus will improve the competitiveness of domestic products.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Rashidinejad, A., Bremer, P., Birch, J., Oey, I. (2017). Nutrients in Cheese and Their Effect on Health and Disease. Book Chapter. Nutrients in Dairy and their Implications on Health and Disease. 177–192 p.
- Боровская, А.В. (2009). Исследование и разработка технологии полутвердого сычужного сыра. Автореф. канд. техн. наук. Кемерово, КемТИПП. — 24 с.
- Лисин, П.А. (2009). Исследование физико-химических процессов производства сыра с целью интенсификации технологии и повышения качества продукции. Автореф. канд. техн. наук. Кемерово, КемТИПП. — 48 с.
- Давыдова, Е. А., Заболоцкая, Т. А. (2017). Влияние молочного сырья на формирование пороков в сырах, вырабатываемых с применением пропионовых бактерий. *Переработка и хранения сельскохозяйственной продукции*, 45–47. [Электронный ресурс: <http://rep.bsatu.by/bitstream/doc/513/5/Davydova-E-A-Vliyanie-molochnogo-syrya-na-formirovanie-porokov-v-syrah-vyrabatyvaemyh-s-primeneniem-propionovokislyh-bakterij.pdf>. Дата обращения 15.11.2018]
- Zabaleta, L., Gourrat, K., Barron, L.J.R., Albisu, M., Guichard, E. (2016). Identification of odour-active compounds in ewes' raw milk commercial cheeses with sensory defects. *International Dairy Journal*, 58, 23–30.
- Fox, P. F., Guinee, Timothy P., Cogan, Timothy M., McSweeney, Paul L. H. (2017). Fundamentals of cheese science. New York: Springer. — С. 388. ISBN 9781489976796
- Diezhandino, I., Fernández, D., González, L., McSweeney, P.L.H., Fresno, J.M. (2015). Microbiological, physico-chemical and proteolytic changes in a Spanish blue cheese during ripening (Valdeón cheese). *Food Chemistry*, 168, 134–141.
- Ozturkoglu Budak, S., Figge, M.J., Houbraken, J., de Vries, R.P. (2016). The diversity and evolution of microbiota in traditional Turkish Divle Cave cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 58, 50–53.
- Arenas, R., González, L., Sacristán, N., Tornadijo, M.E., Fresno, J.M. (2015). Compositional and biochemical changes in Genetoso cheese, a Spanish raw cow's in a hard cheese model. *Food Science and Technology International*, 24(1), 67–77.
- Sieuwert, S., Bron, P.A., Smid, E.J. (2018). Mutually stimulating interactions between lactic acid bacteria and *Saccharomyces cerevisiae* in sourdough fermentation. *LWT — Food Science and Technology*, 90, 201–206.
- Edalatian, M. R., Habibi Najafi, M. B., Koocheki, A. (2015). Evaluation of chemical and microbial properties of Iranian white cheese using kefir, yogurt and commercial cheese culture as a starter. *Journal of Food and Bioprocess Engineering*, 1(1), 27–37.
- Bertuzzi, A.S., McSweeney, P.L.H., Rea, M.C., Kilcawley, K.N. (2018). Detection of Volatile Compounds of Cheese and Their Contribution to the Flavor Profile of Surface-Ripened Cheese. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(2), 371–390.
- Ávila, M., Gómez-Torres, N., Delgado, D., Gaya, P., Garde, S. (2017). Effect of high-pressure treatments on proteolysis, volatile compounds, texture, colour, and sensory characteristics of semi-hard raw ewe milk cheese. *Food Research International*, 100, 595–602.
- Niimi, J., Eddy, A.I., Overington, A.R., Silcock, P., Bremer, P.J., Delahunty, C.M. (2015). Sensory interactions between cheese aroma and taste. *Journal of sensory studies*, 30(3), 247–257.
- Cuffia, F., Bergamini, C.V., Wolf, I.V., Hynes, E.R., Perotti, M.C. (2018). Characterization of volatile compounds produced by *Lactobacillus helveticus* strains in a hard cheese model. *Food Science and Technology International*, 24(1), 67–77.
- Holland, R., Liu, S.-Q., Crow, V.L., Delabre, M.-L., Lubbers, M., Bennett, M., Norris, G. (2005). Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification. *International Dairy Journal*, 15(6–9), 711–718.
- Fröhlich-Wyder, M.-T., Bisig, W., Guggisberg, D., (...), Turgay, M., Wechsler, D. (2017). Cheeses with propionic acid fermentation (Book Chapter). *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology: Fourth Edition*, 889–910.
- Andić S., Tunçtürk Y., Boran G. (2014). Chapter 28. Changes in Volatile Compounds of Cheese. —pp. 231–239. In book: Preedy, V. Processing and Impact on Active Components in Food. Academic Press. — 724 p.

REFERENCES

- Rashidinejad, A., Bremer, P., Birch, J., Oey, I. (2017). Nutrients in Cheese and Their Effect on Health and Disease. Book Chapter. Nutrients in Dairy and their Implications on Health and Disease. — 2018. — С. 177–192.
- Боровская, А.В. (2009). Research and development of semi-hard rennet cheese technology. The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Кемерово: Кемерово Technological Institute of Food Industry. — 24 с. (in Russian)
- Lisin, P.A. (2009). The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Кемерово: Кемерово Technological Institute of Food Industry. — 44 с. (in Russian)
- Davydova E. A., Zabolotskaya, T. A. (2017). The influence of raw milk on the formation of defects in cheeses produced using propionic acid bacteria. *Processing and quality management of agricultural products*, 45–47. [Electronic resource: <http://rep.bsatu.by/bitstream/doc/513/5/Davydova-E-A-Vliyanie-molochnogo-syrya-na-formirovanie-porokov-v-syrah-vyrabatyvaemyh-s-primeneniem-propionovokislyh-bakterij.pdf>. Access date 15.11.2018] (in Russian)
- Zabaleta, L., Gourrat, K., Barron, L.J.R., Albisu, M., Guichard, E. (2016). Identification of odour-active compounds in ewes' raw milk commercial cheeses with sensory defects. *International Dairy Journal*, 58, 23–30.
- Fox, P. F., Guinee, Timothy P., Cogan, Timothy M., McSweeney, Paul L. H. (2017). Fundamentals of cheese science. New York: Springer. — С. 388. ISBN 9781489976796
- Diezhandino, I., Fernández, D., González, L., McSweeney, P.L.H., Fresno, J.M. (2015). Microbiological, physico-chemical and proteolytic changes

in a Spanish blue cheese during ripening (Valdeón cheese). *Food chemistry*, 168, 134–141.

8. Ozturkoglu Budak, S., Figge, M.J., Houbraken, J., de Vries, R.P. (2016). The diversity and evolution of microbiota in traditional Turkish Divle Cave cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 58, 50–53.
9. Arenas, R., González, L., Sacristán, N., Tornadijo, M.E., Fresno, J.M. (2015). Compositional and biochemical changes in Genestoso cheese, a Spanish raw cow's milk variety, during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(4), 851–859.
10. Sieuwerts, S., Bron, P.A., Smid, E.J. (2018). Mutually stimulating interactions between lactic acid bacteria and *Saccharomyces cerevisiae* in sourdough fermentation. *LWT – Food Science and Technology*, 90, 201–206.
11. Edalatian, M. R., Habibi Najafi, M. B., Koocheki, A. (2015). Evaluation of chemical and microbial properties of Iranian white cheese using kefir, yogurt and commercial cheese culture as a starter. *Journal of Food and Bioprocess Engineering*, 1(1), 27–37.
12. Bertuzzi, A.S., McSweeney, P.L.H., Rea, M.C., Kilcawley, K.N. (2018). Detection of Volatile Compounds of Cheese and Their Contribution to the Flavor Profile of Surface-Ripened Cheese. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(2), 371–390.
13. Ávila, M., Gómez-Torres, N., Delgado, D., Gaya, P., Garde, S. (2017). Effect of high-pressure treatments on proteolysis, volatile compounds, texture, colour, and sensory characteristics of semi-hard raw ewe milk cheese. *Food Research International*, 100, 595–602.
14. Niimi, J., Eddy, A.I., Overington, A.R., Silcock, P., Bremer, P.J., Delahunty, C.M. (2015). Sensory interactions between cheese aroma and taste. *Journal of sensory studies*, 30(3), 247–257.
15. Cuffia, F., Bergamini, C.V., Wolf, I.V., Hynes, E.R., Perotti, M.C. (2018). Characterization of volatile compounds produced by *Lactobacillus helveticus* strains in a hard cheese model. *Food Science and Technology International*, 24(1), 67–77.
16. Holland, R., Liu, S.-Q., Crow, V.L., Delabre, M.-L., Lubbers, M., Bennett, M., Norris, G. (2005). Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification. *International Dairy Journal*, 15(6–9), 711–718.
17. Fröhlich-Wyder, M.-T., Bisig, W., Guggisberg, D., (...), Turgay, M., Wechsler, D. (2017). Cheeses with propionic acid fermentation (Book Chapter). *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology: Fourth Edition*, 889–910.
18. Andiç S., Tunçtürk Y., Boran G. (2014). Chapter 28. Changes in Volatile Compounds of Cheese. –pp. 231–239. In book: Preeedy, V. Processing and Impact on Active Components in Food. Academic Press. — 724 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
<p>Почицкая Ирина Михайловна — кандидат сельскохозяйственных наук, начальник Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию 220037, Беларусь, Минск, ул. Козлова, 29 Тел.: +375–17–294–36–04 E-mail: pochitskaja@yandex.ru *автор для переписки</p> <p>Лактионова Анна Павловна, инженер-химик лаборатории хроматографических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию 220037, Беларусь, Минск, ул. Козлова, 29 Тел.: +375–29–642–44–46 E-mail: laktionova.anna@tut.by</p> <p>Рослик Валентина Лолиевна — заведующая лабораторией хроматографических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию 220037, Беларусь, Минск, ул. Козлова, 29 Тел.: +375–29–369–81–26 E-mail: valentina.roslik@mail.ru</p>	<p>Irina M. Pochitskaya — candidate of agricultural sciences, head of Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus 220037, Belarus, Minsk, Kozlova str., 29 Tel.: +375–17–294–36–04 E-mail: pochitskaja@yandex.ru *corresponding author</p> <p>Anna P. Laktionova — chemical engineer at the chromatographic research laboratory Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus 220037, Belarus, Minsk, Kozlova str., 29 Tel.: +375–29–642–44–46 E-mail: laktionova.anna@tut.by</p> <p>Valentina L. Roslik — Head of Chromatographic Research Laboratory Republican control and testing complex on quality and food safety, The Scientific-Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus 220037, Belarus, Minsk, Kozlova str., 29 Tel.: +375–29–369–81–26 E-mail: valentina.roslik@mail.ru</p>
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат	Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism
Конфликт интересов	Conflict of interest
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов	The authors declare no conflict of interest
Поступила 02.10.2018	Received 02.10.2018