

MAŁGORZATA ANNA MAJCHER, KAMILA MYSZKA, ANNA GRYGIER, MARTA BIJACIK

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego  
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

## CHARAKTERYSTYKA KLUCZOWYCH ZWIĄZKÓW ZAPACHOWYCH W SERZE SUSZONYM PODLASKIM WYTWARZANYM METODĄ TRADYCYJNĄ\*

IDENTIFICATION OF KEY ODORANTS  
OF THE TRADITIONAL PODLASKI DRIED CHEESE

**Streszczenie.** Ser suszony podlaski jest serem twarogowym poddanym długotrwałemu, trzymiesięcznemu procesowi suszenia, który jest prowadzony w warunkach naturalnych na wolnym powietrzu. Dzięki specyficznemu, ręcznemu, rzemieślniczemu procesowi wytwarzania cechuje się charakterystycznym, niepowtarzalnym zapachem oraz smakiem. Celem pracy była analiza jakościowa i ilościowa kluczowych związków zapachowych sera suszonego podlaskiego. Zastosowanie analizy olfaktometrycznej, oznaczenie ilościowe oraz wyznaczenie wskaźników aktywności aromatu (OAV) pozwoliło na identyfikację 19 związków zapachowych, spośród których 11 można określić jako aktywne zapachowo (OAV > 1). Największą wartością OAV charakteryzowały się następujące związki: 3-metylotiopropanal (OAV = 2756), trans-2-cis-6-nonadialen (OAV = 1100), 1-okten-3-ol (OAV = 513), cis-4-heptenal (OAV = 280), 2-etylo-3,5-dimetylopirozyna (OAV = 184), ester metylowy kwasu butanowego (OAV = 69), kwas masłowy (OAV = 10), 2,3-butanodion (OAV = 9), ester etylowy kwasu butanowego (OAV = 7), ester etylowy kwasu heksanowego (OAV = 2), trans-2-trans-4-nonadialen (OAV = 1).

**Słowa kluczowe:** ser suszony podlaski, kluczowe związki zapachowe, GC, GC × GC-TOFMS

### Wstęp

Na liście produktów tradycyjnych naszego kraju znajduje się m.in. szereg produktów mleczarskich wytwarzanych w określonych warunkach środowiskowych związa-

---

\*Badania zostały częściowo sfinansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki nr N N312 157 134.

nych ze specyfiką regionu oraz kultywowaną przez długie lata technologią ich produkcji. Należą do nich takie produkty, jak oscypek, ser smażony wielkopolski, redykołki czy też bundz. Każdy z tych wyrobów ma niepowtarzalne, typowe tylko dla siebie cechy sensoryczne, w szczególności walory smakowo-zapachowe (Majcher i in., 2011, 2014), będące wynikiem dostosowanego tylko do niego sposobu wytwarzania. Do produktów tych należy również ser suszony podlaski, który jest przedmiotem badań niniejszej pracy. Jest to ser twarogowy, który dzięki długotrwałemu (półrocznemu), odbywającemu się na wolnym powietrzu, w warunkach naturalnych, suszeniu uzyskuje swój charakterystyczny aromat oraz konsystencję odbiegającą od innych serów twarogowych. Ser ten w 2007 roku został wpisany na „Listę produktów tradycyjnych” Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

Jedną z coraz powszechniej stosowanych metod identyfikacji produktów jest określenie ich tzw. kodu zapachowego. W przypadku suszonego sera podlaskiego skład związków lotnych, odpowiedzialnych za kształtowanie charakterystycznego zapachu, dotychczas nie został opisany. Stworzenie takiego ilościowo-jakościowego opisu może być więc podstawą nie tylko oceny autentyczności tego sera, lecz także wykorzystania do kontroli prawidłowości przebiegu procesu jego wytworzenia czy rozpoznania początków zepsucia (Dunkel i in., 2014).

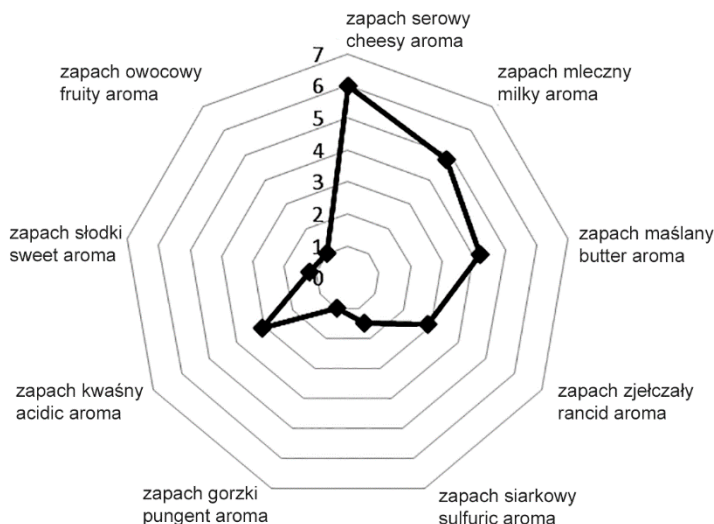
Celem pracy była identyfikacja związków zapachowych warunkujących specyficzny aromat tradycyjnie otrzymywanego sera suszonego podlaskiego oraz porównanie profilu smakowo-zapachowego z innymi serami długo dojrzewającymi typu parmezan czy idiazabal.

## **Materiał i metody**

Materiał badawczy stanowił ser suszony podlaski zakupiony na Podlasiu od średniego producenta ze wsi Pawełki położonej w okolicach Sokółki.

Analiza sensoryczna została wykonana przez 10-osobowy wyszkolony panel sensoryczny w trzech niezależnych powtórzeniach. W celu określenia profilu zapachowego sera na 10-centymetrowej skali zaznaczono dziewięć wyróżników zapachu wybranych według „Basic Flavor Descriptive Language” firmy Givaudan Roure Flavor Ltd. (Stampanoni, 1993). 20 g produktu (kostki o wymiarach 1,5 × 1,5 × 1,5 cm) umieszczono w 100-mililitrowych szklanych pojemnikach, a następnie podgrzano do temperatury 40°C i zaprezentowano do oceny sensorycznej. Wyniki z 10-centymetrowej skali zostały zamienione na wartości liczbowe i zaprezentowane w formie wykresu radarowego (rys. 1).

W celu izolacji związków zapachowych zastosowano dwie techniki: destylację pod obniżonym ciśnieniem (SAFE) oraz mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej (SPME), które najczęściej są wykorzystywane w analizie kluczowych związków zapachowych produktów spożywczych (Majcher i Jeleń, 2009). Próbkę do badań (ok. 800-gramowe) zamrożono w ciekłym azocie, a następnie zmielono w celu uzyskania jednolitej homogennej masy. Następnie pobrano 100 g tak przygotowanego sera i wytrząsano w temperaturze pokojowej w 250 ml chlorku metylenu (Sigma Aldrich) przez 2 h, po czym wykonano destylację na aparacie SAFE opisaną przez Engela i in. (1999). Odebrany destylat osuszono przez dodanie bezwodnego siarczanu sodu (Sigma Aldrich) i zagęszczono



Rys. 1. Wykres radarowy profilowej oceny sensorycznej sera suszonego podlaskiego

Fig. 1. Radar chart of orthonasal aroma profile of dried Podlaski cheese

do objętości około 400  $\mu$ l, wykorzystując urządzenie Kuderna Danish. Analizę ilościową wykonano techniką mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Do 20 ml fiolki odważono 10 g ( $\pm 0,001$  g) rozdrobnionego sera, a następnie dokonano ekstrakcji na włóknie CAR/PDMS w czasie 45 min w temperaturze 50°C. Analizę tę wykonano zarówno dla samego sera, jak i sera z dodatkiem związków standardowych.

W celu wyznaczenia związków kluczowych wykonano analizę olfaktometryczną z wykorzystaniem chromatografii gazowej na aparacie HP 5890 (Agilent Technologies) wyposażonym w kolumny Supelcowax 10 (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,5  $\mu$ m, Supelco Bellefonte) oraz DB-5 (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,5  $\mu$ m, Agilent Technologies). Chromatograf wyposażono w podzielnik strumienia typu Y, który dzielił eluent między port olfaktometryczny i detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki rozdzielania chromatograficznego były następujące: początkowa temperatura pieca 40°C (1 min), następnie wzrost o 9°C/min do 180°C oraz o 20°C/min do 280°C. Dla każdego związku w porcie olfaktometrycznym określono notę zapachową oraz wyznaczono indeks retencji, wykorzystując szereg homologiczny alkanów w celu porównania z danymi literaturowymi oraz wynikami uzyskanymi na aparacie GC/MS. Związki zidentyfikowano z wykorzystaniem pełnej dwuwymiarowej chromatografii gazowej (GC  $\times$  GC-TOFMS, Pegasus IV, LECO), z użyciem dwóch kolumn: niepolarniej – ZB-5 (30 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0,25  $\mu$ m, Shimadzu) i polarnej – Supelcowax 10 (0,9 m  $\times$  100  $\mu$ m  $\times$  0,1  $\mu$ m). Prędkość przepływu gazu, którym był hel, wynosiła 0,8 ml/min. Nastrzyk wykonano w trybie splitless trwającym 30 s. Warunki rozdzielania chromatograficznego były takie same jak w analizie olfaktometrycznej. Temperatura linii transferowej wynosiła 260°C, a temperatura portu nastrzykowego – 240°C. Parametry spektrometru mas z pomiarem czasu przelotu (TOFMS) były następujące: temperatura źródła jonów 200°C, czas modulacji 4 s, prędkość skanowania 150 scan/s,

zakres skanowania 38–388 m/z. Warunki rozdziłu dla prób otrzymanych techniką SAFE były identyczne jak dla SPME. Identyfikacja związków oparta była na porównaniu widm masowych oraz indeksów retencji związków analizowanych ze związkami standardowymi oraz biblioteką widm masowych NIST 05 (The National Institute of Standards and Technology, Gaithersburgh, MD, USA) i danymi literaturowymi.

Identyfikację ilościową dla siedmiu związków wykonano z wykorzystaniem standardów izotopowo znakowanych zgodnie z metodą SIDA (Schieberle i Grosch, 1987; Sen i in., 1991), natomiast dla pozostałych 12 związków zastosowano technikę dodatku wzorca (DW) (Majcher i in., 2014). W tabeli 1 zamieszczono szczegóły oznaczeń ilościowych dla poszczególnych związków, takie jak: rodzaj metody, rodzaj standardu wewnętrznego, jony wybrane do identyfikacji analizą GC × GC-TOFMS oraz uzyskane wartości współczynnika odpowiedzi detektora Rf i współczynnika korelacji krzywych standardowych r<sup>2</sup>.

Tabela 1. Metody oznaczeń ilościowych poszczególnych związków wraz z wybranymi dla nich jonami

Table 1. Quantitation methods, and ions of analytes and labelled isotopes chosen for quantitation

Związek Compound	Metoda oznaczenia ilościowe- go* Quantitation method*	Związek izotopowo znakowa- ny Labelled isotope	Jon związków oznaczanych wybrany do analizy ilościowej Ion of an ana- lyte chosen for quantitation	Jon związków znakowanych wybrany do analizy ilościowej Ion of labelled isotope chosen for quantitation	Rf/r <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
2,3-Butanodion 2,3-Butanedione	SIDA	[ <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ]	86	89	1,1
Kwas octowy Acetic acid	DW	–	60	–	r <sup>2</sup> = 0,990
Ester etylowy kwasu butanowego Ethyl butanoate	DW	–	71	–	r <sup>2</sup> = 0,998
Kwas masłowy Butanoic acid	SIDA	[ <sup>2</sup> H <sub>6</sub> ]	73	77	1,6
Ester metylowy kwasu butanowego Methyl butanoate	SIDA	[ <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]	87	89	0,8
Cis-4-heptenal (E)-4-heptenal	DW	–	84	–	r <sup>2</sup> = 0,993
3-Metylotiopropanal 3-(Methylthio)-propanal	SIDA	[ <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]	104	107	1,2
Ester metylowy kwasu heksanowego Methyl hexanoate	DW	–	74	–	r <sup>2</sup> = 0,998
Trisiarczek dimetylu Dimethyl trisulfide	SIDA	[ <sup>2</sup> H <sub>6</sub> ]	126	132	1,2

Tabela 1 – cd. / Table 1 – cont.

1	2	3	4	5	6
1-Okten-3-ol 1-Octen-3-ol	SIDA	[ <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]	57	58	0,6
2-Etylo-3,5-dimetylopirazyna 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	SIDA	[ <sup>2</sup> H <sub>6</sub> ]	135	141	r <sup>2</sup> = 0,989
4-Metylofenol 4-Methyl phenol	DW	–	107	–	r <sup>2</sup> = 0,994
Trans-2-cis-6-nonadienal (Z,E)-2,6-nonadienal	DW	–	70	–	0,7
Trans-2-oktenal (Z)-2-octenal	DW	–	70	–	r <sup>2</sup> = 0,995
Ester etylowy kwasu oktanowego Ethyl octanoate	DW	–	88	–	r <sup>2</sup> = 0,997
Trans-2-nonenal (Z)-2-nonenal	DW	–	70	–	r <sup>2</sup> = 0,991
Ester etylowy kwasu heksanowego Ethyl hexanoate	DW	–	88	–	r <sup>2</sup> = 0,990
Trans-2-trans-4-nonadienal (Z,Z)-2,4-nonadienal	DW	–	81	–	r <sup>2</sup> = 0,999
Trans-2-trans-4-dekadial (Z,Z)-2,4-decadienal	DW	–	81	–	r <sup>2</sup> = 0,992

\*SIDA – metoda ze standardem wewnętrznym izotopowanym, DW – metoda z dodatkiem wzorca związku oznaczanego.

Rf – współczynnik odpowiedzi detektora.

r<sup>2</sup> – współczynnik korelacji krzywej standardowej.

\*SIDA – Stable Isotope Dilution Assay, DW – standard addition.

Rf – detector response factor.

r<sup>2</sup> – correlation coefficient.

## Wyniki i dyskusja

W celu uzyskania profilu sensorycznego sera suszonego podlaskiego wykonano analizę dziewięciu wyróżników zapachu w skali od 1 do 10 dla trzech próbek sera, w trzech powtórzeniach. Analizy dokonał 10-osobowy panel. Wartości średnie uzyskanych wyników zaprezentowano w postaci diagramów radarowych (rys. 1). Na podstawie wyników stwierdzono, że ser suszony podlaski charakteryzuje się intensywną notą o zapachach: serowo-mlecznym, maślanym i zjełczałym. Są to zapachy charakterystyczne dla serów dojrzewających (Rychlik i Bosset, 2001). Stwierdzono przy tym bardzo dużą powtarzalność w ocenie sensorycznej wszystkich trzech badanych serów (współczynnik zmienności < 10%).

W wyniku analizy olfaktometrycznej zidentyfikowano 19 związków posiadających wyczuwalne w porcie olfaktometrycznym noty zapachowe. Kolejna analiza jakościowa

z wykorzystaniem chromatografii gazowej i spektrometrii masowej GC × GC-TOFMS umożliwiła zidentyfikowanie związków odpowiedzialnych za aromat sera suszonego podlaskiego. Są to: 2,3-butanodion (zapach maślany), kwas octowy (zapach octowy), kwas masłowy (zapach masłowy, jelki), ester etylowy kwasu butanowego (zapach owocowo-cukierkowy), ester metylowy kwasu butanowego (zapach starego sera, skarpet), cis-4-heptenal (zapach jelki), 3-metylotiopropanal (zapach gotowanych ziemniaków), trisiarczek dimetylu (zapach kapusty, czosnku), 1-okten-3-ol (zapach grzybowy), ester etylowy kwasu heksanowego (zapach cukierkowo-ciasteczkowy), ester metylowy kwasu heksanowego (zapach owocowy), trans-2-oktenal (zapach mydlany), 2-etylo-3,5-dimetylopirazyna (zapach spalony, ziemisty), 4-metylofenol (zapach fenolowy), trans-2-cis-6-nonadienal (zapach ogórka, pietruszki), trans-2-nonenal (zapach mydlany, ogórkowy), ester etylowy kwasu oktanowego (zapach mydlany), trans-2-trans-4-nonadienal (zapach mydlany), trans-2-trans-4-dekadienal (zapach mydlany, tłuszczowy). Związki te zestawiono w tabeli 2 wraz z indeksami retencji dla kolumny polarnej Supelcowax 10 i niepolarniej DB-5.

Tabela 2. Kluczowe związki zapachowe odpowiedzialne za poszczególne noty zapachowe wraz z indeksami retencji (RI) na kolumnie polarnej (Supelcowax 10) i niepolarniej (DB-5) zidentyfikowane za pomocą GCO i GC × GC-TOFMS w serze suszonym podlaskim

Table 2. Key odorants of Podlaski dried cheese with odor notes and retention indexes on polar (Supelcowax 10) and a-polar (DB-5) columns identified with GCO and GC × GC-TOFMS

Związek Compound	Zapach Aroma	RI	
		DB-5	Supelcowax 10
1	2	3	4
2,3-Butanodion 2,3-Butanedione	Maślany Buttery	589	980
Kwas octowy Acetic acid	Octowy Vinegar	603	1 436
Ester etylowy kwasu butanowego Ethyl butanoate	Owocowo-cukierkowy Fruity, candy	808	1 028
Kwas masłowy Butanoic acid	Masłowy, jelki Rancid	820	1 619
Ester metylowy kwasu butanowego Methyl butanoate	Stary ser, skarpety Cheesy, sweaty	877	1 661
Cis-4-heptenal (E)-4-heptenal	Jelki Rancid	900	1 230
3-Metylotiopropanal 3-(Methylthio)-propanal	Gotowanych ziemniaków Boiled potatoes	909	1 436
Ester metylowy kwasu heksanowego Methyl hexanoate	Owocowy Fruity	950	1 190
Trisiarczek dimetylu Dimethyl trisulfide	Kapusta, czosnek Cabbage, garlic	978	1 365

Tabela 2 – cd. / Table 2 – cont.

1	2	3	4
1-Okten-3-ol 1-Octen-3-ol	Grzybowy Mushroom	975	1 278
Ester etylowy kwasu heksanowego Ethyl hexanoate	Cukierkowo-ciasteczkowy Candy, cake like	1 000	1 218
Trans-2-oktenal (Z)-2-octenal	Mydlany Soapy	1 055	1 419
2-Etylo-3,5-dimetylopirazyna 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	Spalony, ziemisty Burnt, earthy	1 083	1 458
4-Metylofenol 4-Methyl phenol	Fenolowy Phenolic	1 084	2 077
Trans-2-cis-6-nonadienial (Z,E)-2,6-nonadienial	Ogórkowy Cucumber	1 154	1 566
Trans-2-nonenal (Z)-2-nonenal	Pietruszka, mydlany, melon Parsley, soapy, melon	1 161	1 520
Ester etylowy kwasu oktanowego Ethyl octanoate	Mydlany Soapy	1 198	1 420
Trans-2-trans-4-nonadienial (Z,Z)-2,4-nonadienial	Mydlany Soapy	1 213	1 704
Trans-2-trans-4-dekadienial (Z,Z)-2,4-decadienial	Mydlany, tłuszczowy Soapy, fatty	1 318	1 800

Spośród wielu związków zapachowych występujących w żywności znaczące są tylko te, które występują w stężeniu większym niż ich próg wyczuwalności sensorycznej czy też występują w mieszaninach, które dzięki efektowi synergistycznemu wpływają na aromat (Schieberle i Grosch, 1987). Z tego powodu tak ważnym elementem w analizie kluczowych związków zapachowych jest określenie ich stężenia w produkcie, a następnie obliczenie wskaźnika wartości aromatu jako stosunku stężenia do progów wyczuwalności sensorycznej (Dunkel i in., 2014). W kolejnym etapie wykonano analizę ilościową kluczowych związków zapachowych sera suszonego podlaskiego. Uzyskane stężenia przedstawiono w tabeli 3.

Analizując wyniki tam zawarte, można stwierdzić, że w największej ilości w serze suszonym podlaskim występuje 1-okten-3-ol (5130 µg/kg), następnie ester metylowy kwasu butanowego (1524 µg/kg) i kwas masłowy (1348 µg/kg). W najmniejszych stężeniach występują: trans-2-trans-4-nonadienial (2 µg/kg) i trans-2-trans-4-dekadienial (2 µg/kg) oraz ester etylowy kwasu butanowego (4 µg/kg).

Na podstawie wartości progów wyczuwalności sensorycznej (OT) poszczególnych związków i oznaczonych stężeń obliczono wartości wskaźników aktywności aromatu (OAV) dla każdego ze zidentyfikowanych związków zapachowych jako stosunek stężenia do OT (tab. 3). Wartości progów wyczuwalności sensorycznej pochodzą z dostępnej literatury (Belitz i in., 2004). Za najbardziej miarodajne dla produktu, jakim jest ser, wybrano wartości dla oleju jako matrycy (Kubicková i Grosch, 1998). Dla czterech związków, ze względu na brak danych, obliczono wskaźnik OAV na podstawie OT w wodzie.

Tabela 3. Zawartość związków zapachowych (średnia z trzech powtórzeń z dwóch próbek sera wraz z odchyleniem standardowym) wraz z obliczonymi wskaźnikami aktywności aromatu (OAV) oraz progami wyczuwalności sensorycznej (OT) w serze suszonym podlaskim  
 Table 3. Concentration of aroma compounds (average of three replicates from two cheese samples with standard deviation) and calculated odor activity values (OAV) with odor thresholds (OT) in dried Podlaski cheese

Związek Compound	Zawartość Concentration ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	OT dla oleju lub *wody (Rychlik i in., 1998) OT in oil or in *water (Rychlik et al., 1998) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	OAV
1	2	3	4
3-Metylotiopropanal 3-(Methylthio)-propanal	551 $\pm$ 6	0,2	2 756
Trans-2-cis-6-nonadienal (Z,E)-2,6-nonadienal	33 $\pm$ 3	*0,03	1 100
1-Okten-3-ol 1-Octen-3-ol	5 130 $\pm$ 12	10	513
Cis-4-heptenal (E)-4-heptenal	56 $\pm$ 4	*0,2	280
2-Etylo-3,5-dimetylopirazyna 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	405 $\pm$ 5	2,2	184
Ester metylowy kwasu butanowego Methyl butanoate	1 524 $\pm$ 11	22	69
Kwas masłowy Butanoic acid	1 348 $\pm$ 9	135	10
2,3-Butanodion 2,3-Butanedione	88 $\pm$ 2	10	9
Ester etylowy kwasu butanowego Ethyl butanoate	4 $\pm$ 0,5	0,6	7
Ester etylowy kwasu heksanowego Ethyl hexanoate	47 $\pm$ 2	20	2
Trans-2-trans-4-nonadienal (Z,Z)-2,4-nonadienal	2 $\pm$ 0,4	1,5	1
Kwas octowy Acetic acid	115 $\pm$ 3	124	< 1
Ester metylowy kwasu heksanowego Methyl hexanoate	50 $\pm$ 4	*75	< 1
Trisiarczek dimetylu Dimethyl trisulfide	0,19 $\pm$ 0,04	2,5	< 1
Trans-2-oktenal (Z)-2-octenal	40 $\pm$ 2	50	< 1



Tabela 3 – cd. / Table 3 – cont.

1	2	3	4
4-Metylofenol 4-Methyl phenol	46 ±6	68	< 1
Trans-2-nonenal (Z)-2-nonenal	26 ±1,5	978	< 1
Ester etylowy kwasu oktanowego Ethyl octanoate	68 ±3	*70	< 1
Trans-2-trans-4-dekadienal (Z,Z)-2,4-decadienal	2 ±0,3	180	< 1

Uzyskane wyniki wskazują, że 11 spośród 19 analizowanych związków ma wskaźnik aktywności aromatu o wartości większej niż 1. Związki te mają więc decydujący wpływ na kształtowanie aromatu sera suszonego podlaskiego. Wśród nich największymi wartościami OAV odznaczają się: 3-metylotiopropanal (OAV = 2756), trans-2-cis-6-nonadienal (OAV = 1100, obliczony na podstawie OT w wodzie), 1-okten-3-ol (OAV = 513), cis-4-heptenal (OAV = 280, obliczony na podstawie OT w wodzie), 2-etylo-3,5-dimetylopirazyne (OAV = 184), ester metylowy kwasu butanowego (OAV = 69), kwas masłowy (OAV = 10), 2,3-butanodion (OAV = 9), ester etylowy kwasu butanowego (OAV = 7), ester etylowy kwasu heksanowego (OAV = 2), trans-2-trans-4-nonadienal (OAV = 1). Aby potwierdzić prawidłowość uzyskanych wyników, należałoby dokonać rekombinacji zapachu i dopiero wtedy można by było się upewnić, że zidentyfikowane związki decydują o kształtowaniu aromatu produktu.

Dostępna literatura naukowa nie dostarcza informacji opisujących profil związków zapachowych suszonego sera podlaskiego, który jest produktem typowo regionalnym. Istnieje natomiast wiele publikacji z opisem kluczowych związków zapachowych innych, bardziej popularnych serów, takich jak gouda, cheddar, gruyere czy parmezan. W odróżnieniu od tych serów ser suszony podlaski, mimo że można go zaliczyć do serów twardych, nie jest wytwarzany z użyciem podpuszczki, a jego utrwalanie następuje w wyniku długotrwałego suszenia na wolnym powietrzu.

Jednym z serów długo dojrzewających, którego profil związków lotnych został opisany w literaturze, jest parmezan (Lee i in., 2003). Porównując związki zapachowe zidentyfikowane w serze parmezan ze związkami zapachowymi sera suszonego podlaskiego, można stwierdzić, że jedynie cztery związki powtarzają się w obu serach: kwas octowy, ester etylowy kwasu butanowego, kwas masłowy, ester etylowy kwasu oktanowego. Należy jednak zwrócić uwagę, że Lee i in. (2003) w swojej publikacji oznaczali profil wszystkich związków zapachowych metodą SPME-GC/MS bez oznaczeń ilościowych, a co ważniejsze, bez wyznaczania wskaźnika wartości aromatu, który decyduje o tym, czy dany związek zapachowy może być uznawany za aktywny zapachowo.

Porównując zidentyfikowane związki zapachowe sera suszonego podlaskiego i sera gruyere, stwierdzamy, że w produktach tych obecnych jest osiem takich samych związków zapachowych. Są to: cis-4-heptenal, 3-metylotiopropanal, trisiarczek dimetylu, 2-etylo-3,5-dimetylopirazyne, trans-2-nonenal, ester etylowy kwasu oktanowego, trans-2-trans-4-nonadienal, trans-2-trans-4-dekadienal (Rychlik i Bosset, 2001). Według

Rychlika i Bosseta (2001) największy wpływ na aromat mają 3-metylotiopropanal i 2-etylo-3,5-dimetylopirazyna. Oba te związki mają również duże znaczenie w kształtowaniu aromatu sera suszonego podlaskiego ze względu na dużą wartość OAV: 3-metylotiopropanal (OAV = 2756) i 2-etylo-3,5-dimetylopirazyny (OAV = 184). Niewielki wpływ na aromat w przypadku sera gruyere mają cis-4-heptenal, trans-2-nonenal i trans-2-trans-4-nonadienal, w przeciwieństwie do ich znaczącej roli w serze suszonym podlaskim. W obu serach ester etylowy kwasu oktanowego nie ma znaczącego wpływu na aromat produktu, podobnie jak trans-2-trans-4-dekadial.

Porównując uzyskane wyniki oznaczeń kluczowych związków zapachowych sera suszonego podlaskiego ze związkami zidentyfikowanymi w serze gouda, można stwierdzić, że siedem związków jest identycznych. Należą do nich: trans-2-trans-4-dekadial, kwas masłowy, ester etylowy kwasu heksanowego, ester etylowy kwasu oktanowego, 3-metylotiopropanal, trisiarczek dimetylu, 2,3-butanodiol (Van Leuven i in., 2008). Związki te były oznaczone techniką GC/MS. Jak podają Milo i Reineccius (1997), do kluczowych związków zapachowych sera cheddar należą: kwas masłowy, 3-metylotiopropanal, 2,3-butanodion, trans-2-nonenal. Zehentbauer i Reineccius (2002) wskazują także na znaczącą rolę 1-okten-3-olu dla aromatu sera cheddar. Wszystkie te związki odgrywają również rolę kluczowych związków zapachowych w serze suszonym podlaskim.

Związki takie, jak 3-metylotiopropanal i kwas masłowy, są istotne nie tylko dla aromatu produktów mleczarskich, jakimi są sery, lecz także dla innych produktów mleczarskich (Belitz i in., 2004).

Porównanie związków lotnych sera suszonego podlaskiego z serem Parmigiano Reggiano (Qian i Reineccius, 2003) wskazuje, że w obu serach duży wpływ na aromat mają związki takie, jak: ester etylowy kwasu butanowego, 3-metylotiopropanal, 2,3-butanodion, trisiarczek dimetylu, kwas masłowy, natomiast wyraźna różnica jest widoczna w zawartości estru etylowego kwasu heksanowego i kwasu octowego. Oba te związki w serze suszonym podlaskim nie wpływają istotnie na aromat, gdyż mają małą wartość wskaźnika OAV ( $2 < 1$ , odpowiednio), w przeciwieństwie do sera Parmigiano Reggiano, gdzie odgrywają główną rolę w kształtowaniu aromatu.

W nieco inny sposób, czyli z użyciem OIR (ang. *odour impact ratios*), określono kluczowe związki zapachowe sera idiazabal (Abilleira i in., 2010). Wskaźnik ten nie jest porównywalny ze wskaźnikiem OAV wykorzystywanym w niniejszej pracy, bowiem wartość OIR oblicza się, dzieląc objętość próby przez próg wyczuwalności sensorycznej. Wyniki badań Abilleiry i in. (2010) wykazały obecność podobnych jak w serze suszonym podlaskim kluczowych związków zapachowych, m.in. kwasu masłowego (OIR = 13), estru etylowego kwasu butanowego (OIR = 83), estru metylowego kwasu heksanowego (OIR = 107) (w serze suszonym podlaskim nie odgrywa tak znaczącej roli jako związek zapachowy). W obu serach natomiast ester etylowy kwasu oktanowego nie odgrywa kluczowej roli w kształtowaniu aromatu (OAV i OIR  $< 1$ ).

Związki takie, jak 4-metylfenol (OAV = 0,68) i kwas octowy (OAV = 0,93), które są obecne w serze suszonym podlaskim, ale nie mają dużego wpływu na jego aromat, mają duży wpływ na aromat polskiego oscypka wędzonego: OAV = 256 i OAV = 2,6, odpowiednio (Majcher i Jeleń, 2011). Wartości OAV dla oscypka niewędzonego i sera suszonego podlaskiego przedstawiają się następująco: 2,3-butanodion – oscypek: OAV

= 279, ser suszony podlaski: OAV = 9; ester metylowy kwasu butanowego – oscypek: OAV = 11,2, ser suszony podlaski: OAV = 69; 3-metylotiopropanal – oscypek: OAV = 1,39, ser suszony podlaski: OAV = 2756; kwas masłowy – oscypek: OAV < 1, ser suszony podlaski: OAV = 10.

## Podsumowanie

Na podstawie wykonanej analizy olfaktometrycznej oraz wyznaczonych wskaźników aktywności aromatu można stwierdzić, że charakterystyczny aromat tradycyjnie otrzymywanego sera suszonego podlaskiego, odróżniający go od innych serów długo dojrzewających, jest kształtowany przez 11 związków aktywnych zapachowo. Powstawanie tych związków wynika z przebiegu reakcji chemicznych i biochemicznych takich składników, jak białka, tłuszcze czy cukry, oraz działania enzymów, czy to występujących naturalnie w mleku, koagulujących, czy to pochodzenia mikrobiologicznego, i związane jest ściśle z tradycyjną metodą wyrobu obejmującą przede wszystkim naturalny, prowadzony na wolnym powietrzu proces suszenia.

## Literatura

- Abilleira, E., Schlichtherle-Cerny, H., Virto, M., de Renobales, M., Barron, L. J. R. (2010). Volatile composition and aroma-active compounds of farmhouse Idiazabal cheese made in winter and spring. *Int. Dairy J.*, 20, 8, 537–544.
- Belitz, H. D., Grosch, W., Schieberle, P. (2004). Aroma compounds. W: H. D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle (red.), *Food chemistry* (s. 340–345). Berlin: Springer.
- Dunkel, A., Steinhaus, M., Kotthoff, M., Nowak, B., Krautwurst, D., Schieberle, P., Hofmann, T. (2014). Nature's chemical signatures in human olfaction: a foodborne perspective for future biotechnology. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 28, 7124–7143.
- Engel, W., Bahr, W., Schieberle, P. (1999). Solvent assisted flavour evaporation – a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *Eur. Food Res. Technol.*, 209, 3–4, 237–241.
- Kubíčková, J., Grosch, W. (1998). Quantification of potent odorants in Camembert cheese and calculation of their odour activity values. *Int. Dairy J.*, 8, 1, 17–23.
- Lee, J.-H., Diono, R., Kim, G.-Y., Min, D. B. (2003). Optimization of solid phase microextraction analysis for the headspace volatile compounds of Parmesan cheese. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5, 1136–1140.
- Majcher, M., Jeleń, H. H. (2009). Comparison of suitability of SPME, SAFE and SDE methods for isolation of flavor compounds from extruded potato snacks. *J. Food Compos. Anal.*, 22, 6, 606–612.
- Majcher, M. A., Goderska, K., Pikul, J., Jeleń, H. H. (2011). Changes in volatile, sensory and microbial profiles during preparation of smoked ewe cheese. *J. Sci. Food Agric.*, 91, 8, 1416–1423.
- Majcher, M. A., Jeleń, H. H. (2011). Key odorants of Oscypek, a traditional Polish ewe's milk cheese. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 9, 4932–4937.

- Majcher, M. A., Myszka, K., Kubiak, J., Jeleń, H. H. (2014). 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.*, 39, 2, 324–329.
- Milo, C., Reineccius, G. A. (1997). Identification and quantification of potent odorants in regular-fat and low-fat mild Cheddar cheese. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 9, 3590–3594.
- Qian, M., Reineccius, G. (2003). Static headspace and aroma extract dilution analysis of Parmigiano Reggiano cheese. *J. Food Sci.*, 68, 3, 794–798.
- Rychlik, M., Bosset, J. O. (2001). Flavour and off-flavour compounds of Swiss Gruyère cheese. Evaluation of potent odorants. *Int. Dairy J.*, 11, 11–12, 895–901.
- Rychlik, M., Schieberle, P., Grosch, W. (1998). Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants. Garching: Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie.
- Schieberle, P., Grosch, W. (1987). Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 2, 252–257.
- Sen, A., Laskawy, G., Schieberle, P., Grosch, W. (1991). Quantitative determination of .beta.-damascenone in foods using a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 4, 757–759.
- Stampanoni, C. R. (1993). The quantitative profiling technique. *Perfum. Flavour.*, 18, 19–24.
- Van Leuven, I., Van Caelenberg, T., Dirinck, P. (2008). Aroma characterisation of Gouda-type cheeses. *Int. Dairy J.*, 18, 8, 790–800.
- Zehentbauer, G., Reineccius, G. A. (2002). Determination of key aroma components of Cheddar cheese using dynamic headspace dilution assay. *Flavour Fragr. J.*, 17, 4, 300–305.

## IDENTIFICATION OF KEY ODORANTS OF THE TRADITIONAL PODLASKI DRIED CHEESE

**Summary.** Dried cheese from the Podlasie region of Poland is the type of cottage cheese which is made manually from cow milk and left to dry in the open air for a period of at least three months. Due to the mentioned specific way of preparation this cheese is well appreciated and known for its specific odor and flavour. The aim of this work was identification of key odorants of dried cheese from the Podlasie region. Due to the application of gas chromatography and olfactometry, quantitation results and calculation of odor activity values (OAV) of 19 compounds were identified. Among them 11 had OAV > 1 therefore they can be recognized as aroma active compounds forming typical aroma of the analysed cheese. They were: 3-(methylthio)-propanal (OAV = 2756), (Z,E)-2,6-nonadienal (OAV = 1100), 1-octen-3-ol (OAV = 513), (E)-4-heptenal (OAV = 280), 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine (OAV = 184), methyl butanoate (OAV = 69), butanoic acid (OAV = 10), 2,3-butanedione (OAV = 9), ethyl butanoate (OAV = 7), ethyl hexanoate (OAV = 2), (Z,Z)-2,4-nonadienal (OAV = 1).

**Key words:** Podlaski dried cheese, key odorants, GCO, GC × GC-TOFMS

Majcher, M. A., Myszka, K., Grygier, A., Bijacik, M. (2016). Charakterystyka kluczowych związków zapachowych w serze suszonym podlaskim wytwarzanym metodą tradycyjną. *Nauka Przyr. Technol.*, 10, 3, #33. DOI: 10.17306/J.NPT.2016.3.33

---

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Małgorzata Anna Majcher, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31/33, 60-624 Poznań, Poland, e-mail: majcherm@up.poznan.pl*

*Zaakceptowano do opublikowania – Accepted for publication:*

*22.04.2016*

*Do cytowania – For citation:*

*Majcher, M. A., Myszka, K., Grygier, A., Bijacik, M. (2016). Charakterystyka kluczowych związków zapachowych w serze suszonym podlaskim wytwarzanym metodą tradycyjną. *Nauka Przyr. Technol.*, 10, 3, #33. DOI: 10.17306/J.NPT.2016.3.33*