

УДК 637.353.7

**Жукова Я., Малова В., Король Ц., Козлова Л., Федін Ф. ©**

(yaroslava-zhukova@yandex.ru)

Технологічний інститут молока та м'яса НААН, Київ

**ВПЛИВ КУЛЬТУР БІЛОЇ ПЛІСЕНІ НА НАКОПИЧЕННЯ ЛЕТКИХ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК У СИРАХ**

Досліджено вплив різних культур білої плісені *Penicillium caseicolum* та *Geotrichum candidum* на вміст ароматичних сполук у м'якому сирі, розроблено методичні підходи щодо визначення ароматичних сполук за допомогою капілярної газової хроматографії, ідентифіковано та визначено ряд характеристичних летких сполук, що надають сирам специфічного аромату.

**Ключові слова:** культури *Penicillium caseicolum*, *Geotrichum candidum*, леткі ароматичні сполуки, сир м'який.

Ароматичні сполуки у сирах утворюються в результаті розщеплення основних компонентів молока - білків, ліпідів, лактози. Сирне зерно одразу після пресування практично не має аромату. Набування сиром смако-ароматичних властивостей залежить великою мірою від мікробіологічних та біохімічних процесів, які відбуваються у сирному тісті [1]. Тому підбір бактеріальних препаратів молочнокислих бактерій та культур білої плісені є одним із заходів оброблення молочної сировини, що дозволяє розробляти нові види сирів із заданими органолептичними показниками. Технологія виготовлення білих пліснявих сирів типу Камамбер передбачає використання двох типів мікробіологічних препаратів, до складу яких входять молочнокислі, переважно мезофільні бактерії, та культур білої плісені [2]. Саме культури плісняви надають таким сирам специфічного аромату та текстури, завдяки яким ці продукти відносять до елітних продуктів, що набули останнім часом значної популярності в нашій країні.

**Метою даної роботи** було вивчення впливу різних культур білої плісені та їх сумішей на вміст летких ароматичних сполук у сирі типу Камамбер.

**Матеріали та методи.** Об'єктами досліджень були м'які сири з білою плісенню, виготовлені за класичною технологією із застосуванням заквашувального препарату "Alba МІР-01" (виробник – ДДПБЗ ТІММ НААН), до складу якого входили *Lactococcus lactis* ssp. *lactis*, *Lactococcus lactis* ssp. *cremoris*, *Lactococcus lactis* ssp. *diacetylactis*. Контролем були сири, виготовлені із застосуванням культури *Penicillium caseicolum* V5 "SACCO", Італія. Дослідними були варіанти сирів, виготовлені із застосуванням культур *Geotrichum candidum* C, *Geotrichum candidum* A та їх сумішей з *Penicillium caseicolum* V5 у співвідношенні 50:50.

Для вивчення впливу білих плісень на вміст ароматичних сполук у сирах були проведені дослідження щодо загального вмісту летких жирних кислот, загального вмісту ефірів, альдегідів, кетонів методом капілярної газової хроматографії [3].

**Результати та обговорення.** З отриманих даних видно, що число дистиляції, яке співвідносять з загальним вмістом летких жирних кислот, було найбільшим у варіанті з культурою *Penicillium caseicolum* V5 (табл. 1).

Табл. 1.

**Вміст основних летких сполук у зрілих сирах з білою плісенню**

Показник	Сири з різними культурами білої плісені				
	1	2	3	4	5
Число дистиляції, мл 0,1 н NaOH/100 г	21,44	15,08	11,92	19,97	16,83
Вміст ефірів, мг/100 г	0,379	0,316	0,263	0,327	0,255
Вміст альдегідів, мг%	2,94	1,92	2,14	2,37	2,81
Вміст кетонів, мг%	0,960	0,586	0,746	0,947	1,201

Примітка: № 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).

Культури *Geotrichum candidum* продукували меншу кількість летких жирних кислот – *Geotrichum candidum* C на 44,4%, а *Geotrichum candidum* A – на 29,7%, порівняно з культурою *Penicillium caseicolum*. Застосування сумішей культур усереднювало цей показник, що відбивалось на органолептичних властивостях модельних сирів, зокрема, на зменшенні різкості смаку та аромату.

Аналіз сумарного вмісту ефірів у зрілих сирах виявив також більшу активність *Penicillium caseicolum*. Концентрація цих сполук була найнижчою у сирах із застосуванням *G.candidum* C. Застосування сумішей культур *P.candidum* та *G.candidum* знижувало сумарний вміст ефірів порівняно з варіантом *P.candidum* - у варіанті із застосуванням культури *G.candidum* C на 32,7 %, у варіанті з *G. candidum* A – 13,7 %.

При дослідженні загального вмісту альдегідів було показано, що найбільше накопичення цих сполук спостерігали у сирі за участі культур *Penicillium caseicolum*. Найменший рівень альдегідів було виявлено у сирах з культурою *G.candidum* A. При застосуванні суміші культур *G. candidum* C з *P. caseicolum* цей показник був менший від варіанту з *P. caseicolum* лише на 4,4 %, а у варіанті з сумішшю культур *G. candidum* A з *P. caseicolum* – на 19,3 %. Таким чином, додавання культур *G.candidum* знижувало загальний вміст альдегідів у досліджуваних сирах (див. табл. 1).

Аліфатичні кетони від C<sub>3</sub> до C<sub>15</sub> розглядають як найбільш важливі компоненти аромату у пліснявих сирів, яким притаманний квітковий, ніжний аромат, хоча їх пороги чутливості та концентрації у продуктах майже однакові. Дослідження їх загального вмісту показало, що у сирах з культурами

*G.candidum A* та *C* цей показник був нижчий від контрольного варіанту на 38,9 та 22,2 %, відповідно. Однак, при застосуванні суміші культур *G. candidum A* з *P. candidum* рівень цих сполук майже не змінювався, а при застосуванні *G.candidum C* з *P. caseicolum* збільшувався на 25,0 % (див. табл. 1).

Вільні жирні кислоти є важливими складовими ароматичного букету молочних продуктів. Адже відомо, що в разі застосування знежиреного молока для вироблення сиру він буде позбавлений будь-якого аромату. Слід відзначити, що м'яким та напівм'яким сирам притаманний різний як якісний, так і кількісний вміст вільних жирних кислот, що пояснюється відмінностями технологічних режимів їх виготовлення [4]. У табл. 2 представлено вміст легких жирних кислот у зрілих модельних сирах з різними культурами плісеней.

Табл. 2

**Склад вільних жирних кислот у зрілих сирах із різними культурами білої плісені**

Кислота	Сири з різними культурами білої плісені, % від заг. Вмісту				
	1	2	3	4	5
Оцтова	75,74	75,07	73,41	75,77	72,72
Пропіонова	0,37	0,33	0,22	0,25	0,43
Ізомасляна	0,43	0,07	0,09	0,19	0,24
Масляна	2,02	1,29	0,49	0,48	1,22
Ізовалеріанова	4,01	14,05	16,53	7,89	11,22
Капронова	8,28	2,30	2,88	12,39	4,28
Октанова	9,13	6,90	6,39	3,05	9,91
Сума	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примітка: № 1 – *Penicillium caseicolum V5*; № 2 - *Geotrichum candidum A*; № 3 - *Geotrichum candidum C*; № 4 - *Penicillium caseicolum V5* + *Geotrichum candidum A* (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum V5* + *Geotrichum candidum C* (50:50).

Сумарний вміст вільних жирних кислот був найвищим у модельних сирах із сумішню культур *Penicillium caseicolum V5* та *Geotrichum candidum C* і становив близько 41,44 мг%, найнижчим – з культурою *Geotrichum candidum C* - 25,11 мг%. Слід відзначити, що в разі оброблення сиру культурами *Penicillium caseicolum V5* серед кислот домінували оцтова, ізовалеріанова, капронова та октанова кислоти; у разі застосування культур *Geotrichum candidum* - оцтова, ізовалеріанова та октанова, але в інших кількостях. Також варто звернути увагу на збільшення у сирах вмісту оцтової, октанової та ізовалеріанової кислот у разі використання суміші культур *Penicillium caseicolum V5* та *Geotrichum candidum C* у порівнянні з культурами *Geotrichum candidum*. Незважаючи на те, що сир, виготовлений із застосуванням сумішші культур *Penicillium caseicolum V5* та *Geotrichum candidum C* містив сумарно більше кислот, за органолептичними показниками він був досить гострий на смак, однак в ньому не відчувалось надмірної різкості ані за смаком, ані за ароматом. Це можна пояснити впливом інших компонентів сиру, зокрема наявністю октанової та ізовалеріанової

кислот, які мають сирний солодкуватий аромат і їх вміст у дослідному сирі із сумішші культур був вищим, ніж у сирі з культурою *Penicillium caseicolum*.

За літературними даними [2, 5] процес накопичення метилкетонів у сирах з білою плісенню є досить повільним процесом, який є стабільним упродовж їх визрівання. Відзначимо, що методом газової хроматографії у досліджуваних сирах було ідентифіковано 7 кетонів: 2-пентанон; 3-пентанон; 2-гептанон; 2-октанон; 2-нонанон; 2-деканон; 2-ундеканон.

Було показано, що 2-пентанон у зрілих сирах був наявний лише за умови розвитку культур *Geotrichum candidum* (табл. 3).

Табл. 3.

**Вміст кетонів у зрілих сирах із різними культурами білої плісені (мг/100 г)**

Кетони	Сира з різними культурами білої плісені				
	1	2	3	4	5
2-пентанон	0	0,052	0,047	0,029	0,015
2-октанон	0,033	0	0,011	0,030	0,037
2-деканон	0,012	0,011	0	0,011	0,011
2-ундеканон	0,064	0,054	0,075	0,060	0,075
3-пентанон	0,097	0,078	0,087	0,100	0,121

Примітка: № 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).

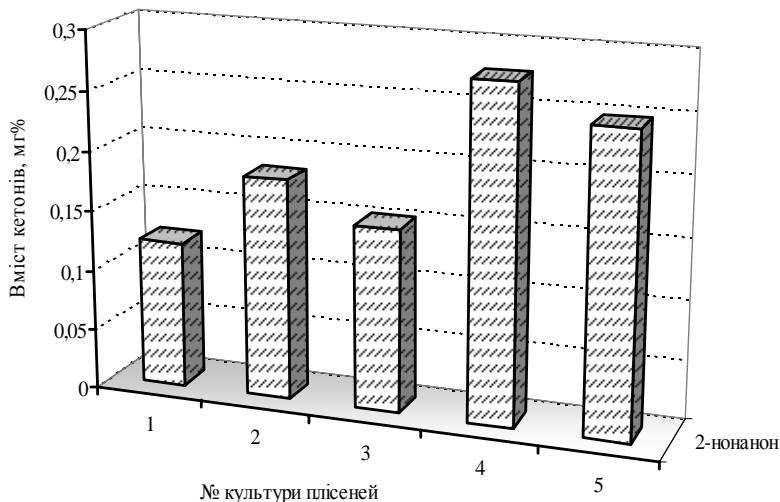
Однак спільне застосування *Penicillium caseicolum* та *Geotrichum candidum* C під час виготовлення сиру призводило до підвищення рівня цієї сполуки у порівнянні з сиром, виготовленим із залученням лише культури *Penicillium caseicolum* V5.

Характерним кетоном для сирів з білою плісенню можна вважати 2-нонанон (наявність у сирах від 0,1220 – 0,2770 мг%) (рис. 1). Було показано, що його вміст у сирах з культурами *Geotrichum candidum* C та A був вищим, ніж з культурою *Penicillium caseicolum* V5 на 24,8% та 50,8%, відповідно. Слід відзначити, що спільне використання культур при виробленні сирів призводило до збільшення рівня 2-нонанону на (83-97) % (див. рис. 1). До групи метилкетонів, які мають мінімальну кількість у складі сирів можна віднести 2-октанон (наявність у сирах від 0,0012 – 0,0365 мг%), 2-деканон (0,0011- 0,0023 мг%), 2-ундеканон (0,0543 - 0,0754 мг%) та 3-пентанон (0,0782 - 0,1214 мг%). Було зафіксовано відсутність 2-октанону та 2-деканону у сирах з *Geotrichum candidum* A та C, відповідно (див. табл. 3).

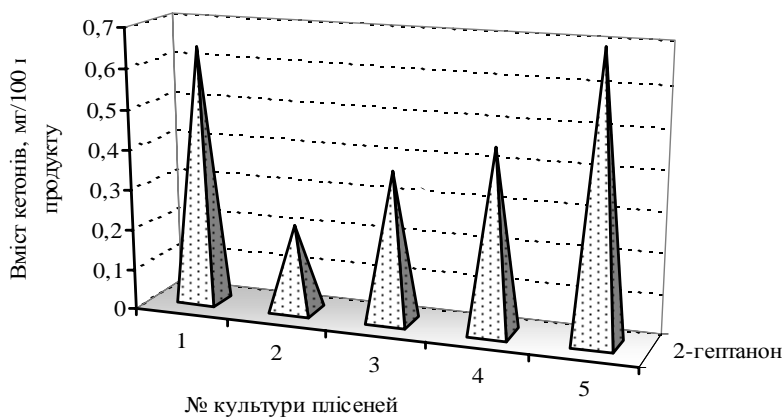
Ще одним характеристичним кетоном можна вважати 2-гептанон, який був виявлений в усіх варіантах модельних сирів (рис. 2).

Найбільший вміст серед кетонів посідав 2-гептанон (наявність у досліджуваних сирах від 0,2165 – 0,7032 мг%), у сирах з *Penicillium caseicolum* його було більше у 2,97 та 1,7 разів, ніж у сирах з культурами *Geotrichum candidum* A та *Geotrichum candidum* C, відповідно (рис. 2).

Встановлено, що вміст цієї ароматичної сполуки у сирах, вироблених із культурами *G. candidum* був менший від варіанту сиру з *P. caseicola*: в разі використання *G. candidum A* на 66,3 % та для *G. Candidum C* на 41,7 %. Максимальний вміст 2-гептанону був виявлений у варіанті із сумішшю культур *Penicillium caseicola V5*+*Geotrichum candidum C* і становив 0,70 мг/100 г продукту (див. рис. 2).



**Рис. 1. Вміст 2-нонанону у модельних сирах з різними культурами плісень.** № 1 – *Penicillium caseicola V5*; № 2 - *Geotrichum candidum A*; № 3 - *Geotrichum candidum C*; № 4 - *Penicillium caseicola V5* + *Geotrichum candidum A* (50:50); № 5 - *Penicillium caseicola V5* + *Geotrichum candidum C* (50:50).



**Рис. 2. Вміст 2-гептанону у модельних сирах з різними культурами плісень.**

№ 1 – *Penicillium caseicola V5*; № 2 - *Geotrichum candidum A*; № 3 - *Geotrichum candidum C*; № 4 - *Penicillium caseicola V5* + *Geotrichum candidum A* (50:50); № 5 - *Penicillium caseicola V5* + *Geotrichum candidum C* (50:50).

У досліджуваних зрілих сирах встановлено наявність ряду альдегідів: ацетальдегіду, масляного та ізомасляного альдегідів, бензальдегіду та фуральдегіду (табл. 4). Вважають, що альдегіди походять з вільних амінокислот шляхом дезамінування з наступним декарбоксілюванням [4]. Крім того, у деяких випадках альдегіди швидко можуть перетворюватись у спирти.

Табл. 4

**Вміст альдегідів у модельних зрілих сирах із різними культурами білої плісені (мг/г100 г)**

Альдегіди	Сири з різними культурами білої плісені				
	1	2	3	4	5
Ацетальдегід	1,763	1,205	1,289	1,587	1,655
Ізомасляний альдегід	0,196	0,112	0,165	0,152	0,189
Масляний альдегід	0,016	0,014	0,014	0,010	0,013
Октаналь	0,402	0,259	0,158	0,237	0,359
Бензальдегід	0,274	0,136	0,248	0,165	0,298
Фуральдегід	0,029	0,020	0,027	0,022	0,030

Примітка: № 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).

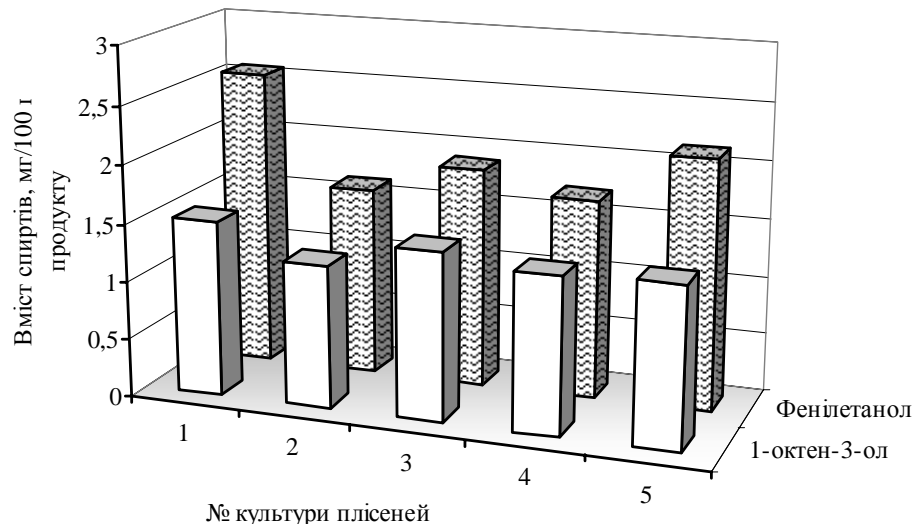
Ацетальдегід може походити з треоніну за участі треонінальдолази з утворенням гліцину. Деякі молочні бактерії продукують ацетальдегід з глюкози. Накопичення бензальдегіду до кінця не вивчено. Є теорії, за якими цей альдегід утворюється шляхом альфа-окислення фенілацетальдегіду або бета-окислення [3, 4]. Тож вміст цих сполук можна розглядати як результат накопичення та утилізації їх заквашувальною мікрофлорою на даний проміжок часу.

Аналіз хроматографічних даних щодо вмісту ідентифікованих альдегідів показав, що сири, вироблені із застосуванням культури *Geotrichum candidum* A, мали найнижчий рівень цих сполук (див. табл. 4). Подібними були варіанти сирів з культурами *P.caseicolum* V5 та *P.caseicolum* V5 + *G.candidum* C. При цьому рівень бензальдегіду та фуральдегіду був дещо вищим у сирах, вироблених із застосуванням сумішей культур, а вміст ацетальдегіду – меншим, порівняно із сирами, виробленими із *P.caseicolum* V5. Такі тенденції свідчать про формування більш тонкого квіткового аромату сирів із застосуванням культури *G. candidum* C.

Під час ідентифікації ароматичних сполук досліджуваних сирів було виявлено ряд спиртів. Серед них вторинний спирт 1-октен-3-ол, що надає сирам з плісенню грибного аромату. Його концентрація у досліджуваних продуктах варіювала від 1,35 мг/100 г до 1,51 мг/100 г. У значних для легких ароматичних сполук кількостях також було виявлено фенілетанол, який має трояндовий запах (рис 3).

У досліджуваних сирах серед спиртів було ідентифіковано 1-октанол, 2-нонанол та 2-ундеканол.

Домінантним за вмістом цих сполук можна вважати 2-нонанол. Максимальний вміст 2-нонанолу спостерігали у сирі з культурою *Penicillium caseicolum* V5 (табл. 5), з культурами *G. candidum* C він був менший на 26,8 %, а з *G. candidum* A – на 37,7 %. В разі використання сумішей *P. caseicolum* + *G. candidum* найбільший вміст було виявлено у варіанті № 5. Він був менший від контрольного варіанту на 23,2 %.



**Рис. 3. Вміст спиртів у модельних сирах з різними культурами плісень.** № 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).

Табл. 5

**Вміст спиртів у модельних зрілих сирах із різними культурами білої плісені (мг/100 г)**

Спирти	Сири з різними культурами білої плісені				
	1	2	3	4	5
1-октанол	0,044	0,066	0,074	0,042	0,057
2-нонанол	2,547	1,586	1,862	1,854	1,954
2-ундеканол	0,043	0,006	0,005	0,034	0,034

Примітка: № 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).

У досліджуваних сирах було виявлено кілька гамма- та дельта-лактонів, яким притаманний приємний фруктовий аромат: δ-декалактон, δ-додекалактон; γ-декалактон; γ-додекалактон; γ-ноналактон (табл. 6, рис. 4). Слід відзначити, що лактони у сирах присутні у значних кількостях, винятком був γ-декалактон.

Загальна сума виявлених δ-лактонів була меншою за суму γ-лактонів у кожному з варіантів сирів. При цьому накопичення ідентифікованих окремих

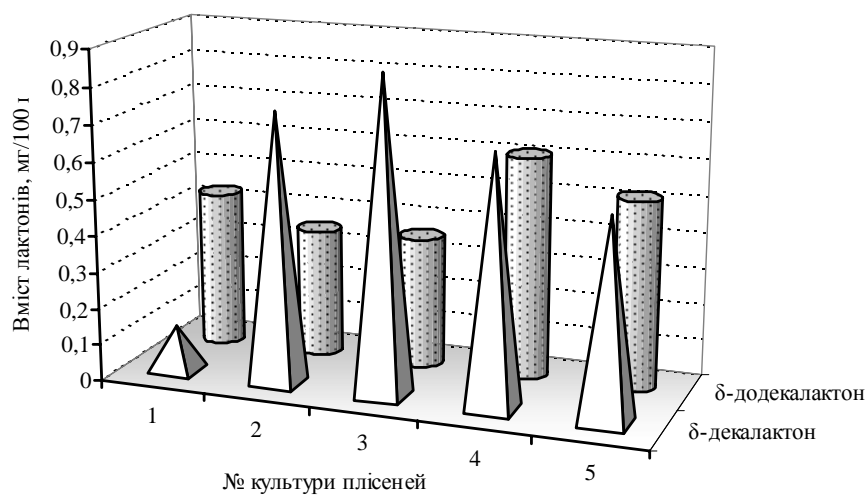
лактонів відбувалось інтенсивніше в разі використання сумішей, ніж за присутності культури *P. caseicolum* V5.

Табл. 6

**Вміст лактонів у зрілих сирах із різними культурами білої плісені (мг/100 г)**

Лактони	Сири з різними культурами білої плісені				
	1	2	3	4	5
γ-декалактон	0,022	0,001	0,010	0,012	0,044
γ-ноналактон	0,160	0,210	0,190	0,250	0,347
γ-додекалактон	0,524	0,323	0,255	0,526	0,533

Примітка: № 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).



**Рис. 4. Вміст лактонів у зрілих сирах з різними культурами плісеней**

№ 1 – *Penicillium caseicolum* V5; № 2 - *Geotrichum candidum* A; № 3 - *Geotrichum candidum* C; № 4 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* A (50:50); № 5 - *Penicillium caseicolum* V5 + *Geotrichum candidum* C (50:50).

Так, у сирах з сумішами більше, ніж у варіантах з окремими культурами, накопичувався δ-додекалактон, γ-додекалактон та γ-ноналактон (табл. 6). Загальна сума δ-лактонів у зрілих сирах за використання культур сумішей плісеней була більшою у 3,0 та 2,5 раза (див. рис. 4). Слід також відзначити, що δ-лактони мають вищий поріг чутливості, ніж γ-лактони, однак за даними зарубіжних дослідників, внесок цих сполук в аромат сирів є безперечним [4].

#### Висновки.

1. Застосування у м'яких сирах різних культур плісеней впливало на загальний вміст в них альдегідів та кетонів. Максимальний рівень альдегідів був у сирі з культурою *Penicillium caseicolum* V5. Додавання культур *Geotrichum candidum* призводило до зниження рівня цього показника: за застосування



суміші з *Geotrichum candidum A* - на 19,4 %, а із сумішшю з *Geotrichum candidum C* - на 4,4 %, порівняно з варіантом сиру з *Penicillium caseicolum*. Водночас вміст кетонів у сирах майже не змінювався у разі використання суміші з *Geotrichum candidum A* і збільшувався на 25% у разі застосування *Geotrichum candidum C*.

2. Загальна сума дельта-лактонів у сирах за використання культур сумішей плісень була більшою у 3,0 та 2,5 рази, ніж за присутності лише *Penicillium caseicolum V5*.

3. Характеристичними для визначення якості сирів з білою плісенню можна вважати такі сполуки, як: оцтова, пропіонова, масляна, капронова, октанова кислоти. Для визначення інтенсивності аромату сирів слід визначати вміст фенілетанолю, 2-фуральдегіду, бензальдегіду та 1-октен-3-олу.

#### Література

1. Singh T.K., Drake M.A., Cadwallader K.R. Flavor of Cheddar cheese: a chemical and sensory perspective // Comprehensive reviews in food science and food safety // 2003. – Vol. 2, № 4 - P. 166-189.
2. McSweeney P.L. Biochemistry of cheese ripening// International Journal of Dairy Technology, - 2004. - Vol. 57.- № 2-3 - P. 127-144.
3. Curioni P.M.G, Bosset J.O. Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry // International Journal of Dairy Technology. - 2002. - Vol. 12.- № 12. - P. 959-984.
4. Грипен Ж.К., Ламберэ Ж., Ленуар Ж., Туркер К. Микробиологические и ферментативные явления и биохимия созревания сыра (в кн. “Производство сыра: технология и качество”), М., ВО “Агропромиздат” - 1989. - С. 62-76.
5. Molimard P., Spinnler H. Review: Compounds involved in the flavor of surface mold-ripened cheeses: origins and properties//Journal of dairy science. 1996. - Vol.79. - P.169-184.

#### Summary

**Y. Zhukova, V. Malova, Ts. Korol, L. Kozlova, Ph. Phedin**

*Dairy and meat technological institute*

#### **EFFECT OF CULTURE OF ACCUMULATION WHITE MOLD VOLATILE AROMATIC COMPOUNDS IN CHEESE**

*The influence of different cultures of white mold *Penicillium caseicolum* and *Geotrichum candidum* on the content of aromatic compounds in a soft cheese have been investigated, methodical approaches to the definition of aromatic compounds by capillary gas chromatography have been developed, a number of characteristic volatile compounds identified and defined that have a specific cheese flavor.*

**Key words:** *culture *Penicillium caseicolum*, *Geotrichum candidum*, volatile aromatic compounds, cheese soft.*

Рецензент – д.с.-г.н., професор Цісарик О.Й.