

# Aromatični profil Lumblije

---

Šarić, Lucia

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:196883>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**AROMATIČNI PROFIL LUMBLIJE**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIA ŠARIĆ**

**Matični broj: 63**

**Split, listopad 2023.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**  
**PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA**

**AROMATIČNI PROFIL LUMBLIJE**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIA ŠARIĆ**

**Matični broj: 63**

**Split, listopad 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF FOOD TEHNOLOGY**

**AROMATIC PROFILE OF LUMBLIJA**  
**DIPLOMA THESIS**

**LUCIA ŠARIĆ**  
**Parent number: 63**

**Split, october 2023.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij Prehrambene tehnologije

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Mentor:** doc. dr. sc. Mladenka Šarolić

## AROMATIČNI PROFIL LUMBLIJE

Lucia Šarić, 63

### Sažetak:

Lumblija je hrvatski autohtoni pekarski proizvod koji se tradicionalno priprema za vrijeme katoličkog blagdana „Svi sveti“ na području otoka Korčule. To je 44. registrirani hrvatski proizvod koji je u studenom 2022. dobio europsku zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla. Cilj ovog diplomskog rada je odrediti profil hlapljivih spojeva iz četiri uzorka Lumblije prikupljenih od lokanih proizvođača s otoka Korčule. Izolacija hlapljivih spojeva iz uzoraka Lumblije provedena je metodom mikroekstrakcije vršnih para na čvrstoj fazi (HS-SPME), a analiza izoliranih spojeva vezanim sustavom plinske kromatografije-spektrometrija masa (GC-MS). Identificirani hlapljivi spojevi potječu iz tri glavna izvora: hlapljivi spojevi nastali tijekom fermentacije tijesta, hlapljivi spojevi nastali tijekom pečenja tijesta te spojevi koji potječu od specifičnih dodataka. Identificirani spojevi pripadaju sljedećim kemijskim skupinama: terpeni, fenilpropanoidi, alkoholi, aldehidi, esteri, ketoni, aromatski ugljikovodici i kiseline. Među njima terpeni i fenilpropanoidi su bili najzastupljeniji spojevi. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se razlike u aromatičnom profilu među uzorcima mogu pripisati uglavnom dodacima poput začinskog i aromatičnog bilja. Dobiveni rezultati pokazuju kako karakterizacija hlapljivih aromatičnih sastojaka može biti vrlo koristan alat u cilju kontrole kvalitete i autentičnosti proizvoda.

**Glavne riječi:** Lumblija, zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOZP), hlapljivi spojevi, aromatični profil

**Rad sadrži:** 55 stranica, 33 slike, 3 tablice, 71 literaturnu referencu

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof. dr. sc. Ani Radonić	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Zvonimir Marijanović	član
3. doc. dr. sc. Mladenka Šarolić	mentor

**Datum obrane:** 24. listopada 2023.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate Study of Food Technology**

**Scientific area:** Biotechnical Sciences  
**Scientific field:** Food Technology

**Supervisor:** Mladenka Šarolić, PhD, assistant prof.

### AROMATIC PROFILE OF LUMBLIJA

Lucia Šarić, 63

#### Abstract:

Lumblija is a Croatian autochthonous bakery product that is traditionally made during the Catholic holiday "All Saints" in the area of the island of Korčula. This is the 44<sup>th</sup> registered Croatian product that received European Protected Geographical Indication (PGI) in November 2022. The aim of this thesis is to determine the profile of volatile compounds from four samples of Lumblija collected from local producers from the island of Korčula. Extraction of volatile compounds from Lumblija samples was carried out by the method of headspace solid phase microextraction (HS-SPME), and the analysis of isolated compounds by the gas chromatography-mass spectrometry bound system (GC-MS). Identified volatiles can be grouped in three main sources: volatiles from the fermentation of dough, volatiles from the baking process and volatiles characteristic for specific ingredients of product. Identified volatiles belong to different chemical classes: terpenes, phenylpropanoids, alcohols, aldehydes, esters, ketone, aromatic hydrocarbons and acids. Among them terpenes and phenylpropanoids were the most numerous and the most abundant volatile compounds. According to the obtained results it can be seen that the most differences in aromatic profile can be attributed to some specific ingredients such as aromatic spices. Results from this study showed that characterization of volatile aromatic compounds could be effective tool in order to achieve product quality and authenticity.

**Keywords:** Lumblija, Protected geographical indications (PGI), volatile compounds, aromatic profile

**Thesis contains:** 55 pages, 33 figures, 3 tables, 71 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

1. Ani Radonić, PhD, Full Prof.	chair person
2. Zvonimir Marijanović, PhD, Assoc. Prof.	member
3. Mladenka Šarolić, PhD, Asst. Prof.	supervisor

**Defense date:** 24. October 2023.

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju,  
Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Mladenke Šarolić,  
u razdoblju od ožujka do rujna 2023. godine*

**ZAHVALA:**

*Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Mladenki Šarolić na stručnim savjetima, posvećenom vremenu, strpljenju i uloženom trudu oko izrade ovog diplomskog rada.*

*Također se zahvaljujem svojoj obitelji na neizmjerljivoj ljubavi, podršci, na neprekidnom hrabrenju i razumijevanju tijekom cijelog akademskog obrazovanja.*

*Zadnje, ali najveće hvala dragom Bogu na ovom životnom putu te na prisutnosti u svakom trenutku moga života!*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Odrediti profil hlapljivih spojeva iz četiri uzorka Lumblije prikupljenih od lokanih proizvođača s otoka Korčule:
  - ❖ Izolirati hlapljive spojeve iz uzorka Lumblije koristeći metodu mikroekstrakcije vršnih para na čvrstoj fazi (HS-SPME)
  - ❖ Analizirati uzorke hlapljivih spojeva vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)
- Usporediti dobivene rezultate

## SAŽETAK

Lumblija je hrvatski autohtoni pekarski proizvod koji se tradicionalno priprema za vrijeme katoličkog blagdana „Svi sveti“ na području otoka Korčule. To je 44. registrirani hrvatski proizvod koji je u studenom 2022. dobio europsku zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla. Cilj ovog diplomskog rada je odrediti profil hlapljivih spojeva iz četiri uzorka Lumblije prikupljenih od lokanih proizvođača s otoka Korčule. Izolacija hlapljivih spojeva iz uzoraka Lumblije provedena je metodom mikroekstrakcije vršnih para na čvrstoj fazi (HS-SPME), a analiza izoliranih spojeva vezanim sustavom plinske kromatografije-spektrometrija masa (GC-MS). Identificirani hlapljivi spojevi potječu iz tri glavna izvora: hlapljivi spojevi nastali tijekom fermentacije tijesta, hlapljivi spojevi nastali tijekom pečenja tijesta te spojevi koji potječu od specifičnih dodataka. Identificirani spojevi pripadaju sljedećim kemijskim skupinama: terpeni, fenilpropanoidi, alkoholi, aldehidi, esteri, ketoni, aromatski ugljikovodici i kiseline. Među njima terpeni i fenilpropanoidi su bili najzastupljeniji spojevi. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se razlike u aromatičnom profilu među uzorcima mogu pripisati uglavnom dodacima poput začinskog i aromatičnog bilja. Dobiveni rezultati pokazuju kako karakterizacija hlapljivih aromatičnih sastojaka može biti vrlo koristan alat u cilju kontrole kvalitete i autentičnosti proizvoda.

**Ključne riječi:** Lumblija, zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOZP), hlapljivi spojevi, aromatični profil

## **ABSTRACT**

Lumblija is a Croatian autochthonous bakery product that is traditionally made during the Catholic holiday "All Saints" in the area of the island of Korčula. This is the 44th registered Croatian product that received European Protected Geographical Indication (PGI) in November 2022. The aim of this thesis is to determine the profile of volatile compounds from four samples of Lumblija collected from local producers from the island of Korčula. Extraction of volatile compounds from Lumblija samples was carried out by the method of headspace solid phase microextraction (HS-SPME), and the analysis of isolated compounds by the gas chromatography-mass spectrometry bound system (GC-MS). Identified volatiles can be grouped in three main sources: volatiles from the fermentation of dough, volatiles from the baking process and volatiles characteristic for specific ingredients of product. Identified volatiles belong to different chemical classes: terpenes, phenylpropanoids, alcohols, aldehydes, esters, ketone, aromatic hydrocarbons and acids. Among them terpenes and phenylpropanoids were the most numerous and the most abundant volatile compounds. According to the obtained results it can be seen that the most differences in aromatic profile can be attributed to some specific ingredients such as aromatic spices. Results from this study showed that characterization of volatile aromatic compounds could be effective tool in order to achieve product quality and authenticity.

**Keywords:** Lumblija, Protected geographical indications (PGI), volatile compounds, aromatic profile

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Općenito o Lumbliji .....	2
1.1.1. Povijest nastanka Lumblije.....	3
1.2. Sastojci za pripremu Lumblije .....	5
1.2.1. Agrumi .....	5
1.2.2. Ljekovito i aromatično bilje .....	6
1.2.3. Orašasti plodovi.....	10
1.2.4. Ostali sastojci.....	12
1.3. Postupak izrade Lumblije.....	13
1.4. Autohtoni zaštićeni proizvodi .....	16
1.4.1. Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI) .....	17
1.4.2. Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOZP) .....	18
1.4.3. Zajamčeno tradicionalni specijalitet (ZTS) .....	20
1.5. Arome pekarskih proizvoda .....	20
1.5.1. Arome fermentacije .....	23
1.5.2. Arome pečenja .....	25
1.5.3. Arome dodataka.....	28
1.6. Metode izolacije hlapljivih spojeva.....	28
1.6.1. Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS–SPME) .....	28
1.7. Analiza hlapljivih spojeva.....	29
1.6.1. Plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS).....	30
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	33
2.1. Materijali .....	33
2.2. Metode .....	33
2.2.1. Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) .....	33
2.2.2. Plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS).....	35
3. REZULTATI.....	36
4. RASPRAVA .....	41
5. ZAKLJUČAK .....	46
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	48
7. LITERATURA.....	49

## UVOD

Lumblija je autohtoni pekarski proizvod koji se tradicionalno priprema na otoku Korčuli preko 200 godina, a 22. studenog 2022. godine dobio je europsku zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla, *Protected Geographical Indication* (PGI).<sup>1</sup> Lumblija se tradicionalno priprema za vrijeme katoličkog blagdana „Svi Sveti“ u studenom kao znak sjećanja na najmilije.<sup>2</sup>

U proizvodnji Lumblije koristi se niz sastojaka od kojih dobar dio potječe s otoka Korčule, kako je navedeno i u specifikaciji proizvoda. Ključni sastojci u izradi Lumblije uključuju pšenično brašno, kvasac, mlijeko, šećer, vanilin šećer, orahe, grožđice, koncentrirani mošt od grožđa, vodu, maslac ili svinjsku mast, maslinovo ulje, ružinu ili biljnu rakiju te razne začine poput mljevenih klinčića, korijandera, cimeta, citrusa (limunove i narančine korice), anisa i muškarnog oraščića. Neki proizvođači također u izradi Lumblije dodaju i mljeveni rogač.<sup>1</sup> Unutarnja tekstura Lumblije je mekana, čvrsta i kompaktna, s vidljivim komadićima badema, oraha i grožđica, dok je izvana čvrsta. Važno je istaknuti da izrada Lumblije zahtijeva vještinu u optimalnom kombiniranju svih tih sastojaka te pravilno pečenje kako bi rezultirala karakterističnim oblikom i okusom.<sup>3</sup>

Autohtoni i tradicionalni proizvodi su od posebnog interesa za proizvođače i potrošače, ali i za znanstvenu zajednicu kako bi podržali i održali kvalitetu proizvoda. Stoga je cilj ovog diplomskog rada izolirati i identificirati hlapljive spojeve iz četiri uzorka Lumblije prikupljenih od lokalnih proizvođača s otoka Korčule koristeći tehniku HS-SPME/GC-MS te analizirati i usporediti dobivene rezultate.

# 1. OPĆIDIO

## 1.1. Općenito o Lumbliji

Lumblija (slika 1) je tradicionalni kolač podrijetlom s otoka Korčule. Okruglog je oblika, a dobiva se pečenjem dizanoga tijesta. Vanjska boja je tamnosmeđa. Premazuje se varenikom ili rakijom, a posuta je s šećerom. Aroma je svojstvena dodanim začinima i mirodijama – klinčić, korijander, muškadni oraščić, cimet i anis, a po želji može se dodati i rogač. Okus je prožet orašasto - voćnim plodovima koji potječe od sirovina upotrijebljenih za njenu pripravu, a to su orasi, bademi i citrusi. Unutarnja tekstura je mekana, kompaktna i zbijena. Na presjeku se uočavaju komadići badema, oraha i groždica dok je vanjska tekstura potpuno čvrste konzistencije. Kolač Lumblija je težine od 350 do 600 grama. Nakon što se ispeče i ohladi spreman je za konzumaciju.<sup>4</sup>



Slika 1. Kolač Lumblija<sup>2</sup>

Za izradu Lumblije koriste se sljedeći sastojci: glatko pšenično brašno, šećer, maslinovo ulje, svinjska mast ili maslac, varenik, bademi, orasi, groždice, mljeveni klinčići, cimet, muškadni oraščić, korijander, anis, korica limuna i naranče, vanilin šećer, rakija (rakija od ruža ili travarica), pekarski kvasac (svježi ili suhi), mlijeko, voda i sol. Među navedene sirovine prilikom izrade tijesta može se dodati i mljeveni rogač.<sup>3</sup>

Zahvaljujući bogatstvu i širokoj paleti kvalitetnih sirovina na otoku Korčuli, ovaj proizvod odiše aromatičnim, harmoničnim mirodijama i začinima koji se skupljaju ili proizvode tokom ljeta. Lumblija se već stoljećima tradicionalno proizvodi na blagdan

„Svi Sveti“ na području cijelog otoka Korčule koji obuhvaća katastarske općine Blato, Vela Luka, Smokvica, Račišće, Čara, Pupnat, Korčula, Žrnovo i Lumbarda.<sup>1,4</sup>

Ministarstvo poljoprivrede je u lipnju 2021. godine na nacionalnoj razini zaštitilo naziv Lumblija kao zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla (ZOZP), dok je 22. studenog 2022. godine Lumblija dobila europsku zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla (PGI), a istu je objavila Europska komisija u Službenom listu Europske unije.<sup>2</sup> Zahtjev za zaštitu Lumblije prema Ministarstvu poljoprivrede podnijeli su Viteško udruženje Kompanija iz Blata te Udruga maslinara Vela Luka.<sup>3</sup> Ovom zaštitom potrošaču se jamči kupnja autentičnog proizvoda tradicionalne i zaštićene recepture, a Republika Hrvatska skupa s kolačem Lumblijom broji 44 poljoprivredna i prehrambena proizvoda čija su imena registrirana u Europskoj uniji kao zaštićena oznaka izvornosti ili zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla.

### **1.1.1. Povijest nastanka Lumblije**

Lumblija je kolač koji potječe iz Blata na otoku Korčuli. Tradicionalno se priprema preko 200 godina. Priča o nastanku Lumblije datira još iz Napoleonove vladavine Korčulom. Legenda govori o ljubavi dvoje mladih ljudi, francuskog vojnika – pekara i djevojke Blanke. Spletom okolnosti mladi par se morao rastati, a francuski vojnik je kao znak sjećanja na njega poklonio Blanki kolač izgovarajući riječi *ne m'oubliez pas*, koje su njoj zvučale kao *lumblija*. Naziv Lumblija i njezina tradicija pravljenja su se zadržale i danas. Godinama se tradicionalno peče na blagdan Svih svetih kao sjećanje na najmilije. Lumblija na taj način simbolizira poveznicu između francuske i hrvatske kulture.<sup>5</sup>

Značenje jeseni kao godišnjeg doba je bilo od iznimne važnosti za sve stanovnike otoka. To je bilo doba prikupljanja plodova važnih za život i opstanak. Lumblija bi se pripremala od posebnih ljetnih plodova, koji bi se skupljali i koristili za izradu ovoga kolača. Predstavljala je koncentrat svega zdravog i domaćeg što se u toj godini moglo proizvesti. Upravo zato, Lumblija ima posebnu simboliku obrednog kolača kao znak zahvale za uspješnu godinu, odnosno ljetinu. S obzirom da se peče početkom studenog pred blagdan Svih svetih, obilježava sjećanje na najmilije, voljenu osobu, a danas i vezu s rodним krajem.<sup>5,6</sup>

Svečani „*obid*“ Lumblije, a često i „*mantala*“ su se služili u Blatu na Korčuli. Novo, mlado vino bi se na taj dan prvi put kušalo, dizao se „*kampijun*“. Raznoliki sadržaj sakupljenih plodova odražavao je bogatstvo stola u jesen. Mesa i kolača nije bilo na svakidašnjem stolu, eventualno samo za blagdane i veće događaje. Kolači su se pravili od bijelog pšeničnog brašna. Od pšenice se proizvodilo brašno koje je bilo osnovna namirnica za prehranu.<sup>6</sup>

Osim Lumblije, na Korčuli se izdvaja još jedan pekarski proizvod - Martinska Lojenica (slika 2). Lumblija se radi na Svi svete i njezina tradicija se zadržala i danas, dok se Martinska Lojenica, kao što joj i sam naziv govori, radi o blagdanu sv. Martina. Njezina tradicija izrade se zadržala na istočnom, a napustila na zapadnom dijelu otoka. Osnovna i najvažnija razlika između Lumblije i Lojenice je u masnoći. Lumblija se radi uglavnom od biljne masnoće, odnosno maslinovog ulja, dok se za izradu Lojenice koriste životinjske masnoće, odnosno nadbubrežnjak mladog kozlića (loj). Početak pasivnog dijela godine je obilježen izradom ovih dvaju obrednih kolača. Ovim se obilježava nekadašnji predkršćanski početak godine i zapadnoeuropski, a ne slavenski kulturni krug. Početak drugog dijela godine je obilježen izradom sirnica. Ona označava početak aktivnog dijela godine. Pripremala se za Uskrs i imala je simboliku buđenja prirode u proljeće, za razliku od Lumblije i Lojenice koje su se pripremale početkom studenog i simbolizirale su početak pasivnog dijela godine.<sup>6</sup>



**Slika 2.** Kolač Lojenica<sup>7</sup>



## 1.2. Sastojci za pripremu Lumblije

Na otoku Korčuli stanovnici su dugi niz godina bili posvećeni poljoprivredi. Osim vinove loze i maslina, od kojih su proizvodili maslinovo ulje, vino i varenik, bavili su se i voćarstvom, uzgajajući orahe, bademe i agrume. Također, uzgajali su i žito iz kojeg bi proizvodili brašno. Ostali sastojci koji su se koristili za izradu Lumblije su: rakija (rakija od ruža ili travarica), mlijeko, voda, sol, pekarski kvasac, vanilin šećer, rogač te začini poput cimeta, klinčića, muškarnog oraščića, korijandra, anisa i korice limuna i naranče.<sup>4</sup>

### 1.2.1. Agrumi

#### Limunova korica (slika 3)

Limun pripada porodici Rutaceae i jedan je od najvažnijih citrusa. Sadrži obilje fitokemikalija, posebice fenolnih spojeva, koji imaju važnu ulogu u promicanju zdravlja. Preradom limuna u, primjerice, sok nastaju velike količine limunove korice. Limunova korica bogat je izvor brojnih vrijednih tvari kao što su pektin, vlakna, eterična ulja, vitamin C i flavonoidi, čija bi izolacija i ponovna upotreba bili značajni za postizanje dodane vrijednosti limuna. Primjerice, fenolni spojevi u koricama limuna mogli bi se primijeniti u prehrambenim proizvodima kao prirodni antioksidativni sastojci. Također, dokazano je da korica limuna ima pozitivna antioksidativna, antimikrobna i protuupalna svojstva.<sup>8</sup>

Dominantni sastojak eteričnog ulja limuna je limonen (60-70 %). Od ostalih spojeva koji se ističu vrijedi istaknuti citral,  $\beta$ -pinen,  $\gamma$ -terpinen,  $\alpha$ -pinen, sabinen i druge.<sup>9</sup>



Slika 3. Limunova korica<sup>10</sup>

#### **Narančina korica** (slika 4)

Naranče pripadaju porodici Rutaceae i smatraju se jednim od najpopularnijih voćnih vrsta diljem svijeta. Nastaju križanjem grejpfruta (*Citrus maxima*), odnosno slatke naranče i mandarine (*Citrus reticulata*), odnosno gorke naranče. Najviše je uzgajano voće na svijetu, a raste u tropskim i suptropskim krajevima. Plodovi naranče mogu se jesti svježi, a često se prerađuju u sok, dok se kora upotrebljava kao dodatak raznim jelima. Naranča ima brojna nutritivna i antioksidativna svojstva te zbog obilja vitamina, antioksidansa i minerala ima brojne dokazane zdravstvene prednosti. Kora obiluje prehranbenim vlaknima koja smanjuju rizik od moždanog udara, kroničnih bolesti poput artritisa, hipertenzije i koronarnih bolesti srca.<sup>11</sup> Hlapljivi spojevi zaslužni za aromu eteričnog ulja naranče su: limonen, linalol, oktanal, cikloheksanon i dr.<sup>12</sup>



**Slika 4.** Narančina korica<sup>13</sup>

#### **1.2.2. Ljekovito i aromatično bilje**

##### **Anis** (*Pimpinella anisum* L.)

*Pimpinella anisum* L., poznata kao anis, jedna je od najstarijih vrsta koje su ljudi koristili, uzgajana u Egiptu, a kasnije i u Grčkoj, Rimu i Bliskom istoku. Ima bijele cvjetove i žuto-smeđe ili zeleno-smeđe sjemenke (slika 5), koji sadrže najmanje 2 % eteričnog ulja u odnosu na suhu tvar. Raste na Mediteranu i često se uzgaja radi dobivanja plodova koji se koriste za izolaciju eteričnog ulja, iako se izolacija može izvoditi iz korijena. Glavni spoj eteričnog ulja je anetol koji čini više od 80 % ukupnog sastava. Anis se može koristiti kao sredstvo za aromatiziranje, antioksidans te konzervans u mnogim proizvodima, poput kruha, slatkiša i napitaka.<sup>14</sup>



**Slika 5.** Sjemenke anisa<sup>15</sup>

**Klinčić** (*Syzygium aromaticum*)

Klinčić je biljka srednje do velikog stabla (8-12 m) iz obitelji Myrtaceae, porijeklom s Molučkih otoka iz istočne Indonezije. Sušenjem cvjetnih pupova dobiva se aromatični začin koji se stoljećima koristi kao konzervans hrane te u mnoge medicinske svrhe (slika 6). Klinčić ima jako antiseptičko, antifungalno i analgetičko djelovanje. Također, bogat je izvor antioksidativnih spojeva. Ova biljka predstavlja jedan od najbogatijih izvora fenolnih spojeva među kojima se posebno ističu: eugenol, acetat eugenola i galna kiselina. Karakterističan hlapljivi spoj eteričnog ulja klinčića je i  $\alpha$ -humulen u koncentraciji do 2,1 %. Ostali hlapljivi spojevi prisutni u nižim koncentracijama u eteričnom ulju klinčića su:  $\beta$ -pinen, limonen, farnezol, benzaldehid, heptan-2-on i etil-heksanoat.<sup>16</sup>



**Slika 6.** Klinčić<sup>17</sup>

### **Korijander** (*Coriandrum sativum* L.)

Korijander je biljka iz obitelji Apiaceae. To je jednogodišnja zeljasta biljka koja potječe s Mediterana, ali se široko uzgaja u sjevernoj Africi, srednjoj Europi i Aziji za kulinarske i ljekovite svrhe. Raste otprilike do 50 cm, s gustim lišćem i ružičasto-bijelim cvjetovima. Čim procvjeta, stvara sjemenke koje se mogu ubrati i zatim ponovno posaditi. Cijeli sušeni plodovi se melju i koriste kao začin u mediteranskom području ili kao glavni sastojak curry praha u indijskoj prehrani (slika 7). Plodovi se također koriste za začinjavanje mnogih namirnica poput ribe i mesa, pekarskih i slastičarskih proizvoda. Ekstrakti i eterična ulja korijandera pokazali su antibakterijske, antioksidativne, antidiabetičke, antikancerogene i antimutagene aktivnosti. Glavni hlapljivi spoj eteričnog ulja osušenog ploda korijandera je linalol (66 %). Od ostalih spojeva ističu se: geranil-acetat (5 %),  $\gamma$ -terpinen (4 %),  $\alpha$ -pinen (2 %), anetol (1 %) i *p*-cimen (1 %).<sup>18</sup>



**Slika 7.** Korijander<sup>19</sup>

### **Cimet**

Cimet (*Cinnamomum verum*, J.Presl) jedan od najznačajnijih začina, dobiven iz kore vrsta *Cinnamomum*, koji se široko koristi u prehrani i kao tradicionalni lijek već stoljećima diljem svijeta. Ovaj začin ima veliku vrijednost za ljudsko zdravlje jer igra zaštitnu ulogu u prevenciji kardiovaskularnih bolesti, doprinosi suzbijanju dijabetesa, pretilosti te djeluje protiv upala i infekcija. Cimet je poznat po svojim mnogobrojnim antioksidativnim i protuupalnim svojstvima. Glavni spojevi pronađeni u kori cimeta su cimetna kiselina, cinamilacetat, cinamaldehyd, proantocijanidini, polisaharidi, katehini i drugi. Ovaj začin se može pronaći u dva oblika, kao mljeveni cimet ili kao cimet u kori, odnosno u obliku štapića (slika 8).<sup>20</sup>



**Slika 8.** Cimet<sup>21</sup>

### **Muškatni oraščić**

Muškatni oraščić (*Myristica fragrans* Houtt.) raste kao zimzeleni grm, dok mu je plod u obliku oraha i uglavnom se koristi kao začin (slika 9). Plod muškarnog oraščića se koristi kao antimikrobno sredstvo, antioksidans i analgetik. Sjemenke muškarnog oraščića sadrže miristinšku kiselinu, trimiristin, gliceride masnih kiselina i eterično ulje za koje se smatra da je otrovno u velikim dozama. Začin ima prepoznatljiv miris i blago sladak okus. Uglavnom se koristi kao začin za aromatiziranje pečenih jela, slatkiša, kobasica, umaka, mesa i mnogih drugih namirnica.<sup>22</sup>



**Slika 9.** Plod muškarnog oraščića<sup>23</sup>

## Rogač

Rogač, *Ceratonia siliqua* L., (slika 10) je biljka koja je autohtona za Cipar, a klasificira se u dvije vrste: kultivirani i divlji rogač. Kultivirani rogač se prvenstveno koristi u proizvodnji brojnih prehrambenih proizvoda poput sirupa, dok se divlji rogač uglavnom koristi kao stočna hrana ili se baca. Međutim, unatoč nedovoljnom iskorištavanju, divlji rogač ima potencijal postati alternativa kakau zbog visokog sadržaja dijetalnih vlakana, aktivnih spojeva i arome slične kakau. Plodovi rogača bogati su jednostavnim šećerima, proteinima, mastima, alkaloidima i dijetalnim vlaknima. Sadrži tanine i galnu kiselinu koja posjeduje analgetska, antiseptička, antibakterijska, antioksidativna i antivirusna svojstva. *D*-pinitol se smatra važnim bioaktivnim spojem rogača s antidijabetičkim djelovanjem.<sup>24</sup>



Slika 10. Plod rogača<sup>25</sup>

### 1.2.3. Orašasti plodovi

#### Badem

Badem (*Prunus dulcis* L.) je drvenasta biljka iz porodice Rosaceae. Građen je od tri dijela: unutarnji dio ili jezgra (slika 11), srednji dio te vanjski zeleni omotač ili ljuska. Različite sorte badema imaju različitu teksturu ljuske, zbog čega se nazivaju tvrdim ili mekanim ljuskama. Razlikuju se dvije osnovne podvrste badema: slatki badem, koji se koristi u prehrambene svrhe, i gorki badem koji se koristi u alternativnoj medicini. Gorki bademi zbog alkaloida amigdalina u velikim količinama mogu biti otrovni pa treba biti oprezan s konzumacijom. Badem je izvor proteina, minerala i vitamina od kojih je najzastupljeniji vitamin E s izrazitom antioksidativnom moći. Dokazano je da smanjuje rizik od krvožilnih bolesti te se redovitom konzumacijom može smanjiti razina LDL kolesterola.

Uz sve to, konzumacija badema potpomaže zdravlju probavnog sustava i smanjuje rizik od dijabetesa.<sup>26</sup>



**Slika 11.** Bademova jezgra<sup>27</sup>

### **Orah**

Orah (*Juglans regia* L.) se uzgaja širom svijeta i smatra se najšire uzgajanim orašastim plodom (slika 12). Njegov kemijski sastav nije bitno različit od ostalih orašastih plodova. U sastavu oraha, najveći udio pripada masnim kiselinama, posebno omega-3 i omega-6 polinezasićenim masnim kiselinama. Od mononezasićenih masnih kiselina posebno se ističe oleinska. Nakon masnih kiselina, značajan udio čine proteini. Proteini oraha sadrže esencijalne aminokiseline, što orah čini iznimnim izvorom biljnog proteina. Zahvaljujući nezasićenim masnim kiselinama brojne studije su dokazale da se konzumacijom oraha može smanjiti rizik od nastanka krvožilnih bolesti. Također, dokazano je njegovo antivirusno, antibakterijsko i antifungalno svojstvo. Od bioaktivnih spojeva, orah najviše obiluje fenolnim spojevima koji su poznati po antioksidativnom djelovanju.<sup>28</sup>



**Slika 12.** Plod oraha<sup>29</sup>

#### 1.2.4. Ostali sastojci

Ostali sastojci koji se koriste za izradu Lumblije su: pšenično brašno, voda, sol, pekarski kvasac, vanilin šećer, maslinovo ulje, rakija od ruža ili travarica, grožđice i varenik.

##### Varenik

Jedan od najvažnijih sastojaka koji se koristi u proizvodnji Lumblije je varenik. Tradicija proizvodnje varenika (slika 13), koji se dobiva od reduciranog grožđanog soka je tisućljetna. Prije nego što je industrijski bijeli šećer postao dostupan, varenik je bio glavno sladilo koje se koristilo za pripremu ovog posebnog kolača. Njegova proizvodnja temeljila se na iskuhavanju soka crnog grožđa iz autohtone sorte "Plavac mali". Taj poseban proces iskuhavanja počinjao je neposredno nakon cijedenja grožđa kako bi se spriječilo alkoholno vrenje soka. Tijekom procesa, sok se kuha dok ne ispari minimalno 50 % tekućine. Ono što ostane nakon toga naziva se Varenik".<sup>30,31</sup>



**Slika 13.** Varenik<sup>32</sup>

Na početku proizvodnje, Varenik ima boju nalik krvi, no s vremenom se ta boja mijenja u snažan i jasan vinsko-karamelni ton. Okus mu je izrazito sladak i intenzivno voćno-medni. Nakon proizvodnje Varenik se ostavlja da se taloži i sazrijeva u posudama do upotrebe. Važno je barem jednom godišnje pretočiti ga i odvojiti od nastalog taloga. Kako je iznimno kaloričan i energetski bogat, nekoć se davao djeci kako bi ih okrijepio, kao i iscrpljenim članovima obitelji. Također, koristio se za različite namjene u kulinarstvu i domaćinstvu. Ovaj dragocjeni proizvod je plod tisućljetne tradicije i imao je važnu ulogu u životu naših predaka.<sup>31</sup>



Grožđice su važan sastojak u pripremi Lumblije. U davnijim vremenima u izradi Lumblije domaćinstva su koristila grožđice proizvedene u vlastitim vinogradima, posebno sorte grožđa bez sjemenki, koje su bile savršene za ovu svrhu.<sup>30</sup>

Dugotrajna tradicija poljoprivrede na Korčuli oduvijek je bila temelj života stanovnika, a kroz njihove proizvode, poput ukusne Lumblije, prenosila se ljubav prema prirodi i njezinim blagodatima.

### 1.3. Postupak izrade Lumblije

Lumblija se proizvodi na otoku Korčuli na tradicionalan način, po recepturi koja se prenosi usmenom predajom s generacije na generaciju. Uvriježena su dva načina pripreme ovoga kolača.

#### **Priprema sastojaka:** (slika 14)

U pripremi Lumblije, prvo je potrebno popržiti bademe i orahe, a zatim ih grubo nasjeckati. Grožđice se namoče u vareniku ili rakiji kako bi omekšale. Ako su mirodije krupnije, potrebno ih je samljeti kako bi se postigao željeni okus i tekstura. Ovisno o korištenom kvascu postupak izrade se malo razlikuje. Ako se koristi svježi kvasac, aktivira se otapanjem u mlijeku ili vodi uz dodatak šećera. Na taj način kvasac počinje fermentirati, a ova reakcija pomaže u dizanju tijesta. S druge strane, ako se koristi suhi kvasac, dodaje ga se direktno u smjesu brašna i ostalih sastojaka, a zatim miješa kako bi se dobilo glatko i homogeno tijesto.<sup>4</sup>



**Slika 14.** Sastojci za pripremu Lumblije<sup>2</sup>

### **Priprema tijesta i pečenje:**

Postoje dvije dobro poznate tradicionalne metode pripreme i pečenja Lumblije. Prvi način podrazumijeva pripremu tijesta s navedenim sastojcima u omjeru prema 1 kg brašna. Ova varijanta omogućuje pripremu manje količine Lumblije, što je pogodno za obiteljske okupljanja ili manje proslave.

Drugi način pripreme uključuje pripremu tijesta s istim sastojcima, ali u omjeru prema 3 kg brašna. Ova metoda je idealna za pripremu veće količine Lumblije, često povezane s posebnim događajima, festivalima ili tradicionalnim slavljinama. Ovaj način omogućuje proizvodnju dovoljno Lumblije kako bi zadovoljila potrebe većeg broja ljudi.<sup>4</sup> Zbog sličnosti u postupku proizvodnje u nastavku će biti opisan samo jedan od načina pripreme Lumblije.

### **Miješanje i oblikovanje tijesta:** (slika 15)

U posudi za pripremu tijesta uobičajeno se miješaju sljedeće količine sastojaka: prosijano brašno (minimalno 1 kg) uz dodatak suhog kvasca (20-30 g), vanilin šećer (20 g), mljeveni klinčić (poravnata čajna žličica, oko 2 g), mljeveni muškadni oraščić (jušna žlica, oko 8 g), mljeveni cimet (jušna žlica, oko 8 g), mljeveni anis (čajna žličica, oko 1 g), korijander (čajna žličica, oko 1 g), šećer (250-300 g), naribana korica jednog limuna i naranče, poprženi grubo sjeckani bademi (50-100 g), poprženi grubo sjeckani orasi (50-100 g), namočene grožđice (50-100 g), sol (jedna žličica). Ukoliko se radi sa svježim kvascem (60-100 g) napravi se rupa u smjesi brašna i dodataka u koju se dodaje aktivirani svježi kvasac. U smjesu se dodaje: maslinovo ulje (1 dL), mast ili maslac (50-100 g), varenik (1 dL), voda, rakija od ruža ili travarica (1 dL) te se mijesi dok se sastojci ne povežu u tijesto. Tijesto se ostavi na toplom dok se volumen ne udvostruči. Uzdiglo tijesto se premijesi i oblikuje u kuglice ujednačene mase i ostavi se da se volumen poveća.<sup>4</sup>



**Slika 15.** Miješanje i oblikovanje tijesta<sup>2</sup>

### **Pečenje:**

Oblikovano tijesto se stavi u lim za pečenje. Prije nego što se Lumblija stavi peći, pećnica se prethodno zagrije na 180 °C i peče se 10 do 20 min dok ne postigne smeđu boju. Nakon prvog dijela pečenja temperatura pećnice se smanji na 140 – 160 °C i još se peče 30 – 40 min. Vrijeme i temperatura pečenja trebaju biti prilagođeni masi kolača kako bi se osiguralo ravnomjerno pečenje i postizanje željene teksture i boje.<sup>4</sup>

Kada je Lumblija pečena, posebna pažnja se posvećuje završnom koraku. Kolač se premazuje rakijom (rakija od ruža ili travarica) ili varenikom (slika 16), kako bi se postigla dodatna aroma. Nakon toga, posipa se krupnim kristalnim šećerom, dodatno obogaćujući kolač slatkim i hrskavim slojem.<sup>4</sup>



**Slika 16.** Premazivanje Lumblije varenikom<sup>2</sup>

## Čuvanje:

Po završetku hlađenja Lumblija je spremna za konzumiranje. Rok trajnosti joj je u pravilu dulji od mjesec dana, što je potvrđeno laboratorijskim ispitivanjem. Ovakva stabilnost čini Lumbliju dugotrajnim i sigurnim pekarskim proizvodom za konzumaciju, što je iznimno važno za njene proizvođače i potrošače.<sup>33</sup> Da bi se sačuvala svježina i trajnost za pakiranje se koriste plastična (celofan) i papirnata ambalaža. U svrhu dodatne zaštite pakira se u odgovarajuće kartonske kutije.

### 1.4. Autohtoni zaštićeni proizvodi

U devedesetim godinama Europska unija uspostavila je jedinstven sustav za zaštitu naziva tradicionalnih proizvoda. Ti proizvodi imaju specifične karakteristike i kvalitetu koje proizlaze iz utjecaja ljudskih ili prirodnih čimbenika karakterističnih za određeno zemljopisno područje, ili su proizvedeni prema tradicionalnim recepturama ili metodama proizvodnje. Označeni su posebnim znakovima kao što su zaštićena oznaka izvornosti, zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla ili zajamčeno tradicionalni specijalitet (slika 17). Ovi znakovi, koji se nalaze na ambalaži proizvoda neposredno uz naziv, pružaju potrošačima jamstvo da kupuju autentične i kontrolirane proizvode, s priznatom kvalitetom i lokalnim podrijetlom.<sup>34</sup>



**Slika 17.** Zaštićene oznake izvornosti, zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnog specijaliteta<sup>35</sup>

Hrvatska se ističe bogatom tradicijom proizvodnje i pripreme raznolikih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda koji su poznati po iznimnoj kvaliteti i proizvodnji na tradicionalan način.

U znak sjećanja na 14. travnja 2015. godine, kada je Krčki pršut službeno registriran u Europskoj uniji kao zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla, Hrvatski sabor je donio posebnu odluku te se, sukladno toj odluci, na taj dan svake godine obilježava Dan zaštićenih hrvatskih autohtonih proizvoda. Ova registracija je bila povijesna jer je označila prvu službenu registraciju za jedan od hrvatskih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda.<sup>36</sup>

Danas Hrvatska ima ukupno 44 poljoprivredna i prehrambena proizvoda čiji je naziv registriran kao zaštićena oznaka izvornosti ili zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla na razini Europske unije, što je pozicionira na visoko 7. mjesto u EU.<sup>36</sup>

#### **1.4.1. Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)**

Oznaka izvornosti je posebna vrsta zaštite koja se primjenjuje na proizvode ili usluge te zahtijeva bitan i isključivi utjecaj specifičnih prirodnih i ljudskih čimbenika određenog geografskog područja. Ova oznaka jamči posebnu kvalitetu i svojstva proizvoda ili usluga koja proizlaze iz tog područja.

Da bi proizvod dobio oznaku izvornosti, u pravilu se zahtijeva da se cijeli proces proizvodnje, pripreme i obrade odvija unutar naznačenog geografskog područja. Do sada je u Hrvatskoj 20 proizvoda dobilo zaštićenu oznaku izvornosti.<sup>35</sup>

#### **Popis hrvatskih proizvoda zaštićenih oznakom izvornosti:**<sup>37</sup>

1. Ekstra djevičansko maslinovo ulje Cres
2. Neretvanska mandarina
3. Ogulinski kiseli kupus / Ogulinsko kiselo zelje
4. Istarski pršut / Istrski pršut
5. Krčko maslinovo ulje
6. Šoltansko maslinovo ulje
7. Paška janjetina

8. Korčulansko maslinovo ulje
9. Varaždinsko zelje
10. Slavonski med
11. Istra
12. Paška sol
13. Paški sir
14. Malostonska kamenica
15. Bračko maslinovo ulje
16. Zagorski bagremov med
17. Meso istarskih goveda – boškarina
18. Goranski medun
19. Dalmatinska janjetina
20. Novigradska dagnja

U postupku registracije su idući proizvodi: Meso crne slavonske svinje, Istarski med / Istrski med, Dalmatinski med, Meso turopoljske svinje i Istarski ovčji sir / Istrski ovčji sir.

#### **1.4.2. Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOZP)**

Oznaka zemljopisnog podrijetla je naziv ili simbol koji upućuje na to da je određeni proizvod ili usluga porijeklom iz određenog zemljopisnog područja te da se najmanje jedna faza proizvodnje odvija u tom području . Takav znak jamči da proizvod ili usluga posjeduju posebnu kvalitetu i svojstva koja su karakteristična za to područje.<sup>38</sup>

#### **Popis hrvatskih proizvoda zaštićenih oznakom zemljopisnog podrijetla: <sup>39</sup>**

1. Krčki pršut
2. Baranjski kulen
3. Lički krumpir
4. Drniški pršut

5. Dalmatinski pršut
6. Poljički soparnik / Poljički zeljanik / Poljički uljenak
7. Zagorski puran
- 8 Slavonski kulen / Slavonski kulin
9. Međimursko meso 'z tiblice
10. Lička janjetina
11. Zagorski mlinci
12. Bjelovarski kvargl
13. Brački varenik
14. Varaždinski klipič
15. Rudarska greblica
16. Dalmatinska panceta
17. Dalmatinska pečenica
18. Lički škripavac
19. Zagorski štrukli / Zagorski štruklji
20. Samoborska češnjovka / Samoborska češnjofka
21. Lumblija
22. Slavonska kobasica
23. Komiški rogač
24. Varaždinsko bučino ulje

U postupku registracije je Ludbreški hren.

### **1.4.3. Zajamčeno tradicionalni specijalitet (ZTS)**

Zajamčeno tradicionalni specijalitet je posebna oznaka koja se koristi za označavanje prehrambenih proizvoda koji su proizvedeni na tradicionalan način, s posebnim naglaskom na njihov sastav ili način pripreme. Ova oznaka potvrđuje da je proizvod autentičan i ima tradicionalne karakteristike, no za razliku od drugih oznaka poput oznake izvornosti ili zemljopisnog podrijetla, ZTS ne zahtijeva veze s određenim geografskim područjem. To znači da se proizvod može pripremati i proizvoditi na različitim mjestima, ali mora slijediti tradicionalne metode ili sastojke kako bi bio označen kao Zajamčeno tradicionalni specijalitet. Ova oznaka pruža potrošačima jamstvo da proizvod ima posebne tradicionalne vrijednosti i karakteristike, čime se promovira očuvanje kulturne baštine i tradicije.<sup>40</sup>

Trenutno nema niti jedan registrirani proizvod koji nosi ovu oznaku, samo je Vrbovečka pera u postupku registracije.

### **1.5. Arome pekarskih proizvoda**

Pekarski proizvodi, posebno kruh, čine osnovu prehrane većine ljudi. Pečenje kruha predstavlja jednu od najstarijih ljudskih aktivnosti koja je duboko ukorijenjena u povijesti. Kruh se sastoji od pomno izmiješanih sastojaka: brašna, vode, kvasca i soli, koji se zatim mijese, fermentiraju i peku u pećnici. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) preporučuje unos od 250 grama kruha po osobi dnevno, no stvarna potrošnja varira ovisno o državi. Pekarski proizvodi, stoga, zauzimaju mjesto među najšire konzumiranim namirnicama na svijetu, s godišnjom svjetskom potrošnjom kruha koja premašuje 9 milijardi kilograma. Kvaliteta kruha obično se ocjenjuje temeljem njegovog volumena, teksture, boje i okusa (ukupnih senzorskih dojmova tijekom konzumacije).<sup>41</sup>

Aroma je jedna od prvih obilježja koje kupci primjećuju pomoću osjeta mirisa. Percepcija mirisa podijeljena je u dvije glavne kategorije: prva obuhvaća mirisne čestice koje se direktno osjete putem nosa mirisanjem hrane, dok druga uključuje retronazalni osjet mirisa tijekom procesa žvakanja hrane. Hlapljivi spojevi koji čine aromu trebaju stići do receptornih stanica sluznice nosa, koji su smješteni duboko u nosnoj šupljini. Olfaktorne stanice su povezane s mozgom kako bi prepoznale i interpretirale percipiranu aromu.<sup>41</sup>



Važno je napomenuti da postoji veza između koncentracije određenih spojeva i percepcije arome kruha, koja može biti pozitivna ili negativna. Pozitivna korelacija se javlja kada veća koncentracija tih spojeva u kruhu rezultira ugodnijom aromom za potrošače. Suprotno tome, negativna korelacija znači da smanjenje koncentracije tih spojeva povećava prihvaćanje arome kruha kod potrošača. U tablicama 1 i 2 su prikazani određeni hlapljivi spojevi čija prisutnost pokazuje pozitivnu ili negativnu korelaciju s mirisima koje potrošači percipiraju u konačnoj aromi kruha.

Općenito vrijedi da visoke razine alkohola, ketona i estera, zajedno s niskim razinama kiselina i aldehida, imaju pozitivan utjecaj na senzorsku analizu pšeničnog kruha. Međutim, Paraskevopoulou i sur. (2012) navode da se alkoholi koji nastaju kao posljedica oksidacije lipida, poput heksan-1-ola i okt-1-en-3-ola, dovode u vezu s neugodnim aroma u pšeničnom kruhu, dok se aldehidi poput 2-metilpropanala, oktanala, nonanala ili fenilacetaldehida povezuju s ugodnim notama.<sup>41</sup>

Gubitak svježine u aromi kruha proizlazi iz promjene određenih spojeva. Na primjer, ključni mirisni spojevi brzo opadaju tijekom skladištenja, dok manje željeni hlapljivi spojevi nastali oksidacijom lipida, s neugodnim notama, ostaju relativno nepromijenjeni. Prema Jensen i sur., određeni spojevi su povezani sa svježinom, poput butan-2,3-diona (maslac), furfurala (pečene note) ili 2-metilbutanala (slatke note). Također, postoji skupina hlapljivih spojeva koji se pojavljuju samo kada se u kruhu razvija plijesan, kao što su 2-metilizoborneol i geosmin.<sup>41</sup>

**Tablica 1.** Hlapljivi spojevi povezani s pozitivnom aromom kruha<sup>41</sup>

POZITIVNO	
Alkoholi	3-metilbutan-1-ol
	2-metilbutan-1-ol
	Benzil -alkohol
	2-feniletanol
Aldehidi	non-2-enal
	acetaldehid
	izopentanal
	2-metilbutanal

	3-metilbutanal
	fenilacetaldehid
	oktanal
	Nonanal
	2-metilpropanal
	furfural
<b>Ketoni</b>	diacetil
	acetoin
	butan-2-on
<b>Esteri</b>	heksil-acetat
<b>Kiseline</b>	3-metilbutanska kiselina
	2-metilpropanska kiselina
	2-metilbutanska kiselina
<b>Heterociklički spojevi</b>	2-acetil-1-pirolin
	6-acetil-2,3,4,5-tetrahidropiridin
	4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon
<b>Sumporni spojevi</b>	dimetil trisulfid

**Tablica 2.** Hlapljivi spojevi povezani s negativnom aromom kruha<sup>41</sup>

NEGATIVNO	
<b>Alkoholi</b>	okt-1-en-3-ol
<b>Aldehidi</b>	( <i>E,E</i> )-deka-2,4dienal
	benzaldehyd
	dekanal
	heksanal
	metanal
<b>Kiseline</b>	maslačna kiselina
	izovalerijanska kiselina
	dekanska kiselina

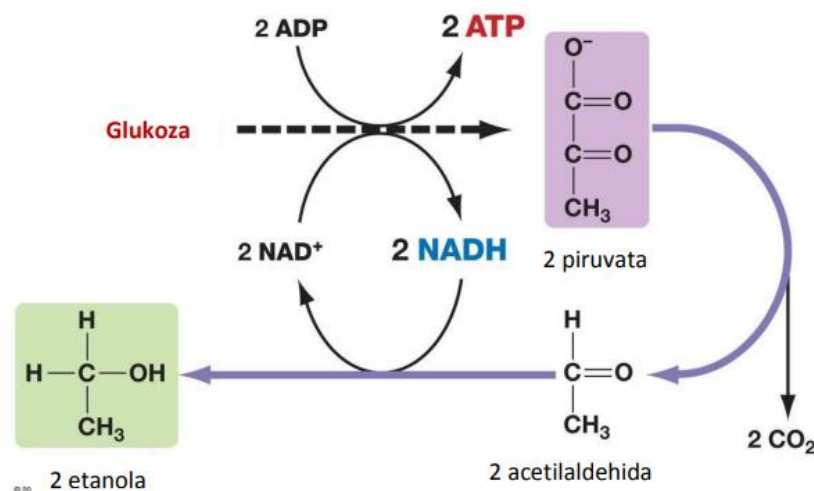
U današnjim osnovnim vrstama kruha, otkriveno je više od 540 različitih spojeva koji pridonose mirisu. Među tim spojevima, prevladavaju alkoholi, aldehidi, esteri, ketoni, kiseline, pirazini i pirolini, furani, ugljikovodici i laktoni. Ovi hlapljivi spojevi mogu potjecati iz sredine kruha, kore ili oboje.<sup>42</sup>

U sredini kruha hlapljive mirisne komponente nastaju uslijed niza enzimskih reakcija tokom mijesenja tijesta te osobito tijekom fermentacije šećera u tijestu, od strane kvasaca i mliječno-kiselih bakterija. S druge strane, u kori kruha mirisne hlapljive komponente nastaju uslijed toplinskih reakcija tokom pečenja tijesta, kao što su neenzimatske Maillardove reakcije (uključujući Streckerovu degradaciju karbonilnih spojeva) i karamelizaciju šećera. Pojedini aldehidi se mogu formirati unutar stanica kvasaca razgradnjom aminokiselina brašna putem Ehrlichovog puta. Također, moguće su interakcije mirisa tokom formiranja korice i unutrašnjosti kruha.<sup>41</sup>

### 1.5.1. Arome fermentacije

Fermentacija tijesta je ključni proces u pripremi pekarskih proizvoda, poput kruha, peciva i kolača. To je biokemijski proces u kojem se šećeri u tijestu razgrađuju pomoću mikroorganizama. Glavni mikroorganizmi koji sudjeluju u fermentaciji tijesta su kvasci i mliječno-kisele bakterije, ukoliko se radi o kiselom tijestu. Kvasci, poput

*Saccharomyces cerevisiae*, pretvaraju šećere u alkohol i ugljikov dioksid. Mogu pretvoriti 95 % fermentiranih ugljikohidrata prisutnih u brašnu u etanol, od kojih većina ispari tijekom pečenja. Preostalih 5 % sudjeluje u sekundarnim reakcijama fermentacije gdje piruvat iz glikolize prelazi u više alkohole, kratkolančane masne kiseline i karbonilne spojeve (slika 18). Alkoholi s većom molekulskom masom formiraju se kroz drugu sekundarnu fermentacijsku reakciju poznatu kao Ehrlichov put. U ovoj reakciji, aminokiseline prisutne u pšeničnim brašnima postupno se apsorbiraju unutar stanica kvasca tijekom cijelog procesa fermentacije.<sup>41</sup>



**Slika 18.** Shema alkoholne fermentacije<sup>43</sup>

Gluten je ključni protein u pšeničnom brašnu koji ima važnu ulogu u formiranju tijesta. Tokom pripreme tijesta, gluten veže vodu i formira glutensku mrežu. Ova mreža ima sposobnost zadržavanja CO<sub>2</sub> koji se stvara tijekom fermentacije, što direktno utječe na teksturu i volumen kruha.

Procesom zakiseljavanja tijesta povećava se otapanje glutena, što mijenja svojstva tijesta. Ako je glutenska mreža oslabljena, tijesto postaje elastičnije i stabilnije te rezultira većim volumenom kruha. Međutim, nepravilno provođenje procesa zakiseljavanja može dovesti do prekomjerne razgradnje glutena, što smanjuje volumen kruha. Mikroorganizmi koji čine mikrofloru kiselog tijesta su bakterije mliječne kiseline (BMK) koje su odgovorne za zakiseljavanje i aktivni kvasci, odgovorni za dizanje tijesta. U kiselom tijestu, BMK su glavni mikroorganizmi (omjer kvasaca prema BMK je otprilike 1:100), što znači da karakteristike tijesta poput reologije (svojstva tijesta), okusa, mirisa i hranjivih vrijednosti kruha koji se priprema s kiselim tijestom ovise o aktivnosti ovih

mikroorganizama. Bakterije mliječne kiseline koje se koriste za kiseljenje tijesta dolaze iz žitarica, kontaminacije pekarskog kvasca ili iz mlinarske i pekarske industrije. Najčešće vrste BMK koje se koriste u ovom procesu su iz rodova *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Enterococcus*, *Lactococcus*, *Weissella* i *Leuconostoc*. Tokom fermentacije tijesta, bakterije mliječne kiseline proizvode mliječnu i octenu kiselinu, kao i druge spojeve poput alkohola, aldehida i estera. Ovi metaboliti doprinose specifičnom kiselom okusu i aromi u gotovim pekarskim proizvodima. Osim toga, imaju pozitivan utjecaj na razne karakteristike pekarskih proizvoda, uključujući mikrobiološke, nutritivne i organoleptičke aspekte.<sup>44</sup>

### **1.5.2. Arome pečenja**

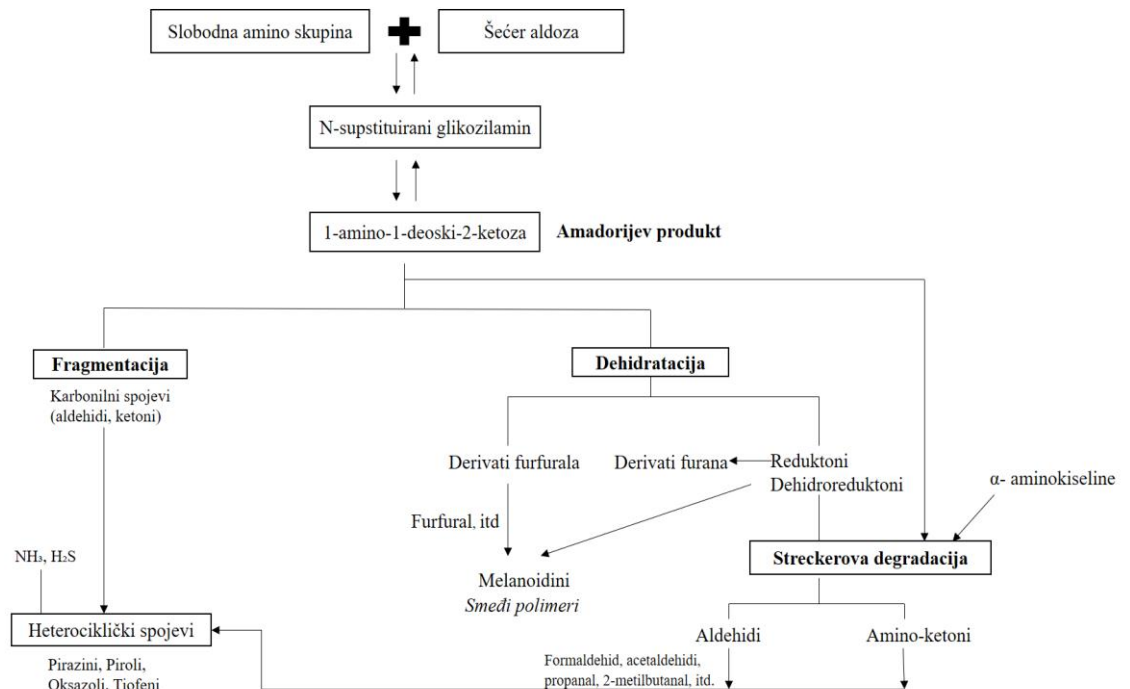
U ovoj fazi nastaju neke od najvažnijih spojeva arome koji utječu na okus. Tijekom zagrijavanja, temperatura unutar sredine kruha je manja od 100 °C, pa stoga dolazi do minimalnog nastajanja novih aromatičnih spojeva u sredini kruha. Dvije glavne reakcije koje se odvijaju tijekom pečenja su Maillardove reakcije i reakcija karamelizacije.<sup>45</sup>

#### **Maillardove reakcije**

Neenzimatske Maillardove reakcije uključuju reakciju između aminokiselina i šećera, što dovodi do stvaranja smeđih pigmenata (melanoidina) i velikog broja hlapljivih spojeva. Vrsta šećera utječe na brzinu Maillardove reakcije i količinu karbonilnih spojeva koji se stvaraju (slika 19).<sup>41,45</sup>

Eliminacijom vode stvara se Schiffova baza koja potom daje odgovarajući N-supstituirani aldozilamin. Potom se N-supstituirani aldozilamin pretvara u 1-amino-1-deoksi-2-ketozu poznatu kao Amadorijev produkt. Zatim, Amadorijevi produkti prolaze kroz različite transformacije ovisno o uvjetima. Kroz proces dehidracije nastaju tvari poput furfurala (iz pentoze) ili 5-hidroksimetilfurfurala te 5-metilfurfurala iz heksoze, reduktona i dihidroreduktona, što rezultira različitim varijacijama furanskih spojeva. Također, dihidroreduktoni mogu stvarati aldehide koji sadrže jedan atom ugljika manje od izvorne aminokiseline putem Streckerove reakcije. Osim toga, fragmentacija ugljikohidratnih lanaca Amadorijevih i Heynsovih proizvoda može rezultirati formiranjem serije  $\alpha$ -dikarbonilnih i hidroksikarbonilnih spojeva. Međudjelovanje produkata Maillardove reakcije i proizvoda Streckerove degradacije rezultira stvaranjem različitih značajnih spojeva okusa. Među tim spojevima su heterociklički spojevi kao što su pirazini, oksazoli,

tiofeni te heterociklički spojevi s više sumporovih atoma. Neki od tih spojeva, poput pirazina i pirolina, znatno pridonose okusu pečenih proizvoda. Istraživanja su pokazala da su upravo oni odgovorni za prepoznatljive arome "pečenog" i "kokica".<sup>45</sup>

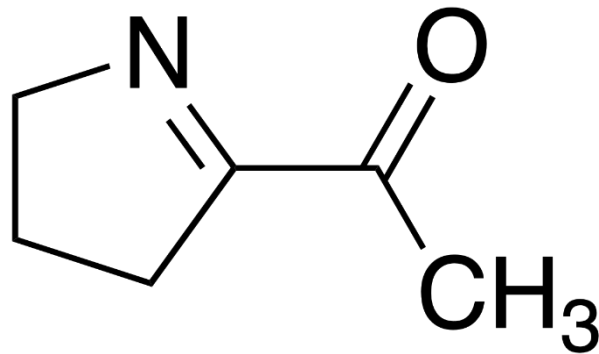


**Slika 19.** Glavni put formiranja aromatičnih spojeva putem Maillardove reakcije<sup>45</sup>

Temperature pečenja i sadržaj vlage igraju važnu ulogu u intenzitetu Maillardovih reakcija. Obično se temperature pečenja kreću između 195 i 220 °C, a povećanje temperature može ubrzati Maillardove reakcije, unatoč njihovoj niskoj aktivacijskoj energiji. Što se tiče vlage, često se koristi atmosfera zasićena vodenom parom tijekom pečenja kako bi se odgodilo stvaranje kore i osigurao kruh s većim brojem pora. Vodena para također sprečava isušivanje kruha te potiče dekstrinizaciju škroba, što rezultira stvaranjem šećera i potiče formiranje hlapljivih spojeva u Maillardovim reakcijama.<sup>45</sup>

Ključna komponenta koja daje aromu kore pšeničnog kruha je 2-acetil-1-pirolin (slika 20). Ova tvar nastaje tijekom pečenja u Maillardovoj reakciji iz aminokiseline ornitina i dikarbonilnih spojeva te pridonosi ugodnoj "aromi pečenja" kore kruha, poznatoj kao "roasty aroma". Ornitin nije tipična aminokiselina prisutna u proteinima i ne dolazi iz pšeničnog ili raženog brašna. Umjesto toga, u manjim količinama dolazi iz biomase

pekarskog kvasca, dok se većim dijelom sintetizira u tijestu putem metabolizma određenih vrsta laktobacila. Smatra se da je spoj 2-acetil-1-pirolin ključan za aromu kore kruha.<sup>44</sup>



**Slika 20.** Strukturna formula 2-acetil-1-pirolina<sup>46</sup>

Od ostalih značajnih spojeva koji su često pronađeni u kruhu su: maltol i izomaltol (nastaju iz D-fruktoze), 2-acetiltetrahidropiridin, (*E*)-non-2-enal i (*E,Z*)-nona-2,6-dienal (glavni spojevi kore kruha zaslužni za miris, nalaze se i u unutrašnjosti kruha), 3-metilbutanal i metional (nalaze se u hrskavoj kori kruha, pri čemu 3-metilbutanal ima značajno veću koncentraciju u kori raženog kruha dok je metional ključan mirisni spoj u sredini kruha) i diacetil (daje masne note, okus maslaca).<sup>47</sup>

### **Karamelizacija šećera**

Druga termička reakcija koja uzrokuje nastanak hlapljivih spojeva na površini kore tijekom pečenja naziva se karamelizacija šećera. Ova reakcija se dešava kada je temperatura površine kruha iznad 150 °C. Kada se šećeri u tijestu zagriju iznad njihove temperature taljenja tokom pečenja, mogu reagirati formirajući različite spojeve. S jedne strane nastaju obojeni spojevi visoke molekulske mase s kiselim, gorkim i ponekad adstringentnim okusom, dok s druge strane nastaju karbonilni spojevi i furani. Ipak, karamelizacija šećera ima manji utjecaj na okus kruha u usporedbi s Maillardovom reakcijom.<sup>41</sup>

### 1.5.3. Arome dodataka

Osim fermentacije i pečenja na konačnu aromu pekarskih proizvoda utječe i receptura, odnosno dodaci u cilju obogaćivanja arome gotovog proizvoda. U slučaju Lumblije radi se o brojnim začinima, među kojima su limunova i narančina korica, anis, cimet, korijander, muškadni oraščić, rogač, klinčić, bademi, orasi i ostali začini. Također, osim dodataka i enzimi imaju važnu ulogu u stvaranju prekursora arome. Peptidi putem proteaza iz pšeničnog brašna mogu potjecati iz različitih izvora, poput brašna, kvasca ili enzimskih pripravaka  $\alpha$ -amilaza. Uloga lipooksigenaze brašna također je važna u razvijanju okusa kruha. Ovaj enzim djeluje na nezasićene masne kiseline, uglavnom na linolnu kiselinu, glavnu masnu kiselinu u pšeničnom brašnu, ali i na linolensku i arahidonsku kiselinu.<sup>45</sup>

## 1.6. Metode izolacije hlapljivih spojeva

### 1.6.1. Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS–SPME)

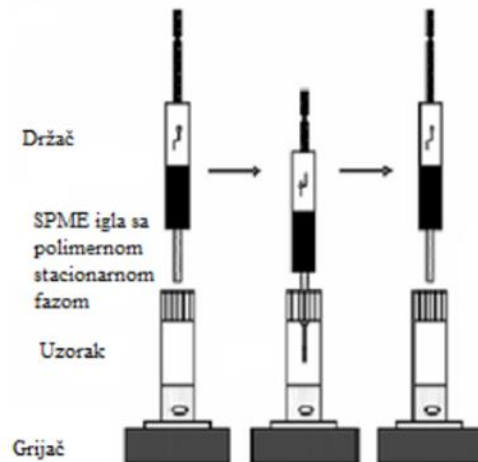
Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi ( engl. *headspace solid phase microextraction*, HS-SPME) je najčešća sorpcijska tehnika koja se koristi za izolaciju hlapljivih spojeva. Iznimno je korisna i praktična alternativna metoda u usporedbi s drugim metodama koje su skuplje i zahtijevaju više vremena. Ova tehnika omogućuje uzorkovanje, ekstrakciju i koncentriranje u jednom koraku, bez korištenja otapala. Podrazumijeva korištenje silikonskog vlakna (duljine 1 ili 2 cm) prekrivenog polimernim filmom kako bi sakupila hlapljive spojeve iz uzorka. Raspon vlakana dostupnih na tržištu obuhvaća različite tipove, od nepolarnih do polarnih. Odabir određenog tipa vlakna utječe na selektivnost ekstrakcije: polarna vlakna se koriste za ekstrakciju polarnih spojeva, dok se nepolarna vlakna koriste za ekstrakciju nepolarnih spojeva.<sup>48</sup>

Udio ekstrahiranih spojeva osim polarnosti i debljini filma ovisi još i o vremenu ekstrakcije i udjelu hlapljivih spojeva u uzorku. Hlapljivi spojevi zbog veće koncentracije u zraku iznad uzorka se brže ekstrahiraju od djelomično hlapljivih spojeva.<sup>49</sup>

SPME držač (slika 21) za uzorkovanje i desorpciju se sastoji od igle unutar koje se nalazi vlakno. Uzorak se smješta u posudicu (vialicu) koja se potom zatvara septom te zagrijava.



Tokom procesa zagrijavanja, hlapljivi spojevi poznati kao vršne pare, se prikupljaju iznad uzorka. Nakon toga, vlakno koje se nalazi unutar igle se postavlja iznad uzorka, omogućujući adsorpciju hlapljivih spojeva ili vršnih para na vlakno. Tako izolirane vršne pare se direktno putem vlakna injektiraju u plinski kromatograf.<sup>48</sup>



**Slika 21.** Uređaj za HS-SPME<sup>49</sup>

### 1.7. Analiza hlapljivih spojeva

Plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) je najčešće korištena tehnika za razdvajanje hlapljivih spojeva. Plinski kromatograf, koji se koristi za ovu svrhu, sastoji se od nekoliko glavnih dijelova:

1. Injekcijski blok,
2. Kromatografska kolona sa stacionarnom fazom koja je smještena u termostatom prostoru
3. Detektor
4. Pojačalo
5. Računalo

Uzorci koji se koriste za analizu plinskom kromatografijom moraju biti hlapljivi i stabilni na temperaturi zagrijavanja kromatografske kolone. U ovoj tehnici, mobilna faza koja se koristi je inertni plin ili plin nositelj poput helija, dušika ili neona i ne utječe na proces razdvajanja sastojaka smjese. S druge strane, stacionarna faza je većinom tekućina koja je nanosena na kruti adsorbens u punjenoj koloni ili je vezana za stjenke kapilare u

kapilarnoj koloni. Uzorak se kroz kolonu raznosi mobilnom fazom, prolazi kroz stacionarnu fazu i ovisno o afinitetu pojedinih komponenti iz uzorka za stacionarnu fazu, one se razdjeljuju i u različitim vremenskim razmacima dolaze na detektor koji ih identificira. Ukoliko se neki uzorak želi analizirati plinskom kromatografijom on se prvo mora dovesti u plinovito stanje pri radnoj temperaturi aparata, a da se pri tome ne razgradi. Nakon što se uzorci odvoje dolaze na detektor koji ih identificira.<sup>50,51</sup>

Spektrometar masa je instrument koji daje velik broj podataka ključnih za identifikaciju i određivanje strukture složenih organskih spojeva. Maseni spektrometar ima tri osnovna dijela: izvor iona, analizator i detektor. Prvi korak je ionizacija molekula u ionizatoru, odnosno pretvaranje molekula u ione. Ti ioni se potom usmjeravaju prema analizatoru koji ih razdvaja prema njihovim masama i/ili naboju. Detektor zatim mjeri broj i intenzitet tih ionskih signala, omogućujući identifikaciju i kvalitativnu analizu različitih kemijskih spojeva u uzorku.<sup>50,51</sup>

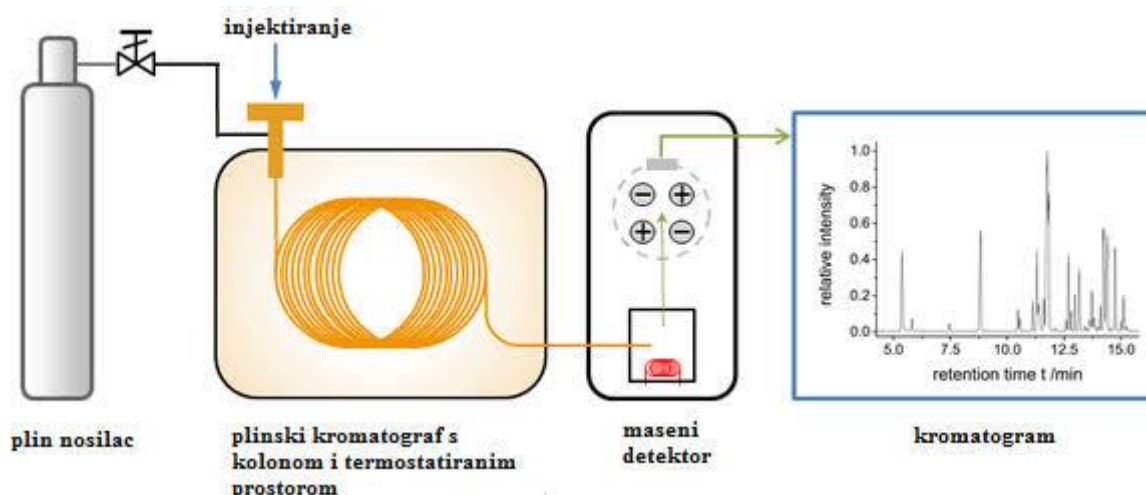
### **1.6.1. Plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)**

Plinska kromatografija – spektrometrija masa (engl. *gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS) je analitička tehnika koja se koristi za analizu smjesa hlapljivih spojeva. Ova kombinirana tehnika omogućuje razdvajanje spojeva u uzorku i istovremeno pruža informacije o njihovoj kemijskoj strukturi. GC-MS je posebno korisna za analizu kompleksnih uzoraka, gdje se nalazi veliki broj spojeva. Zbog svoje visoke osjetljivosti, GC-MS je široko korištena u raznim područjima, uključujući kemiju, biologiju, medicinu, forenziku, okolišnu znanost i mnoge druge. Prednost GC-MS-a leži u njegovoj sposobnosti da pruži cjelovit pregled sastava uzorka i omogući identifikaciju čak i spojeva u tragovima u složenim smjesama. Ova tehnika igra ključnu ulogu u istraživanju i analizi različitih materijala te pridonosi napretku u raznim znanstvenim i industrijskim područjima.<sup>52</sup>

Osnovni dijelovi GC – MS sustava (slika 22) su:

1. Boca s plinom nositeljem
2. Injektor
3. Peć s kromatografskom kolonom
4. Maseni detektor

## 5. Računalo



**Slika 22.** Shematski prikaz plinskog kromatografa s masenim spektrometrom<sup>52</sup>

Princip rada: U procesu plinske kromatografije, uzorak se ubrizgava u uređaj gdje se pretvara u plinovito stanje. Potom, uzorak putuje kroz kolonu koja sadrži stacionarnu fazu, a koja ne reagira s komponentama uzorka. Svaka komponenta ima različitu brzinu vezanja za stacionarnu fazu, što rezultira različitim vremenima eluiranja (izlazaka) komponenti iz kolone.<sup>52</sup>

Nakon razdvajanja, komponente putuju prema detektoru koji proizvodi elektronički signal koji je proporcionalan koncentraciji određene tvari u uzorku. Signal se zatim bilježi i prikazuje u kompjuterskom programu u obliku kromatograma. Na kromatogramu se vide karakteristični pikovi koji predstavljaju signale za svaku komponentu koja je eluirana iz kolone. Na x-osi kromatograma je retencijsko vrijeme (RT), koje označava vrijeme koje prođe od trenutka injektiranja uzorka do trenutka eluiranja, odnosno detekcije. Na y-osi je intenzitet signala koji odražava koncentraciju pojedine komponente u uzorku.<sup>53</sup>

Spektrometar masa prilikom svakog skeniranja stvara grafički prikaz koji se naziva maseni spektar. Na masenom spektru, x-os predstavlja omjer mase i naboja ( $m/z$ ) za različite kemijske skupine, dok y-os prikazuje intenzitet signala za svaku detektiranu komponentu tijekom analize. Svaka kemijska tvar ima svoj jedinstveni maseni spektar koji je uvijek isti i može se usporediti s "otiskom prsta" pojedine molekule. Kompjuterski programi često koriste biblioteke spektara kako bi usporedili spektar iz njihove baze podataka s analiziranim uzorkom. Ovaj postupak rezultira listom mogućih identifikacija

kemijskih spojeva u uzorku, uz prateći statistički postotak vjerojatnosti za svaku identifikaciju.<sup>54</sup>

Neke od prednosti GC-MS analiza su visoka preciznost, pouzdanost, selektivnost i vrlo mala količinu uzorka za analizu.<sup>55</sup>

Jedan od glavnih nedostataka je visoka temperatura injektora, što može dovesti do razgradnje termički labilnih tvari dok prolaze kroz kolonu plinskog kromatografa i nemogućnost analize nehlapljivih spojeva. Također, treba napomenuti da je GC-MS analiza dugotrajan i skup postupak, posebno kada se koristi za kvantitativne analize.<sup>55</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

U ovom istraživanju provedena su ispitivanja na četiri uzorka Lumblije (slika 23). Svi uzorci su prikupljeni od lokalnih proizvođača s otoka Korčule i proizvedeni sukladno postupku opisanom u Specifikaciji proizvoda. Uzorci su podijeljeni na manje dijelove, vakuumski zatvoreni i pohranjeni na temperaturi od 4 °C do provedbe analize.



**Slika 23.** Uzorci Lumblije (Izvor: autor)

### 2.2. Metode

#### 2.2.1. Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)

Izolacija hlapljivih spojeva iz uzoraka Lumblije provedena je korištenjem sivog vlakna s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) dužine 5 cm (slika 24). Prije upotrebe, u skladu s uputama proizvođača (Supelco Co., SAD), vlakno je aktivirano kondicioniranjem. Nakon kondicioniranja vlakno je korišteno za ekstrakciju vršnih para uzoraka Lumblije.



**Slika 24.** Sivo vlakno (vlakno s ovojnicom DVB/CAR/PDMS) za HS-SPME (Izvor: autor)

3 g usitnjenog uzorka Lumblije odvagano je u staklenu vialicu od 15 ml. Potom je vialica hermetički zatvorena PTFE/silikon septom te postavljena na kondicioniranje u vremenu od 5 minuta u vodenu kupelj (60 °C). Nakon kondicioniranja uzorka, SPME igla je postavljena u posudu, a vlakno je izvučeno te je provedena ekstrakcija vršnih para u vremenu od 60 min pri 60 °C (slika 25).



**Slika 25.** Aparatura za HS-SPME (Izvor: autor)

U prostoru iznad uzorka odvijala se adsorpcija hlapljivih spojeva iz uzorka na vlakno. Nakon toga vlakno je uvučeno u iglu i premješteno u injektor plinskog kromatografa, gdje je provedena desorpcija analita sa vlakna na analitički instrument u vremenu od 7 minuta.

### 2.2.2. Plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)

Analiza izoliranih hlapljivih spojeva Lumblije provedena je vezanim sustavom plinske kromatografije-spektrometrije masa (GC-MS), pri čemu je korišten plinski kromatograf (Agilent Technologies, SAD), model 8890, u kombinaciji s masenim detektorom (Agilent Technologies, SAD), model 5977E, spojenim na računalo (slika 26). Analize hlapljivih spojeva provedene su korištenjem kolone s nepolarnom stacionarnom fazom (HP-5MS) sastava 5 % difenil-95 % dimetilpolisiloksan, dimenzija 30 m x 0,25 mm, debljine sloja stacionarne faze 0,25 µm. Plin nositelj je bio helij, protoka 1 mL/min, omjer cijepanja 50:1, temperatura injektora iznosila je 250 °C, temperatura detektora 280 °C, energija ionizacije 70 eV. Temperatura peći je programirana kako slijedi: 3 min izotermno pri 70 °C, zatim zagrijavanje od 70 °C do 200 °C brzinom od 3 °C/min i zadržavanje od 2 min pri 200 °C.



**Slika 26.** Vezani sustav plinska kromatografija- spektrometrija masa (GC-MS) (izvor: autor)

Podaci dobiveni GC-MS analizom za svaki uzorak su: kromatogram ukupne ionske struje, vrijeme zadržavanja pojedine komponente i njezin relativni udio te naziv spoja čiji je spektar najsličniji spektru nepoznate komponente (sličnosti uspoređenih spektara izraženi su u postocima). Pojedinačni spojevi identificirani su usporedbom masenih spektara tih spojeva s masenih spektrima iz komercijalnih biblioteka masenih spektara *Wiley9* (Wiley MS libraries) i *NIST17* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, SAD) i/ili iz literature.

### 3. REZULTATI

U tablici 3 prikazani su rezultati analize hlapljivih spojeva uzoraka Lumblije. Za svaki spoj navedeno je retencijsko vrijeme (RV) i retencijski indeks (RI), relativni udio pojedinoga sastojka (%) te je za većinu spojeva dan senzorski opis.

**Tablica 3. Hlapljivi spojevi u uzorcima Lumblije**

RI	RV	Sastojak	LUMBLIJA A (%)	LUMBLIJA B (%)	LUMBLIJA C (%)	LUMBLIJA D (%)	Senzorski opis*
<900	1,431	etanol	9,53 ± 1,26	10,84 ± 0,75	22,85 ± 1,44	10,21 ± 0,17	alkoholno
<900	1,050	octena kiselina	0,87 ± 0,13	0,91 ± 0,09	1,91 ± 0,13	1,16 ± 0,17	kiselo
<900	1,662	etil-acetat	0,21 ± 0,02	0,21 ± 0,06	0,29 ± 0,02	0,18 ± 0,02	eterski, voćno, slatko, zeleno
<900	1,668	2-metilpropan-1-ol	0,31 ± 0,11	0,43 ± 0,07	0,70 ± 0,05	0,39 ± 0,10	eterski, vinski
<900	1,779	(Z)-but-2-enal	0,19 ± 0,08	0,30 ± 0,01	0,09 ± 0,00		
<900	2,014	acetoin	0,23 ± 0,03	0,33 ± 0,03	0,75 ± 0,09	0,11 ± 0,04	oporo, slatko, kremasto, maslačno
<900	2,138	3-metilbutan-1-ol	0,32 ± 0,02	0,38 ± 0,03	1,49 ± 0,05	0,39 ± 0,09	slatko, zeleno, voćno, jabuka, orašasto
<900	2,163	2-metilbutan-1-ol	0,18 ± 0,01	0,22 ± 0,00		0,20 ± 0,00	eterski, alkoholno, uljasto, masno
<900	2,457	butan-2,3-diol			0,62 ± 0,11		maslačno, kremasto, oporo, karamelno
<900	2,685	heksanal	0,16 ± 0,05			0,09 ± 0,00	travnato, zeleno, voćno
<900	3,086	furfural	0,48 ± 0,02	0,58 ± 0,08	1,02 ± 0,05	0,48 ± 0,02	slatko, drvenasto, krušno, karamelno
<900	3,993	stiren	1,86 ± 0,36	2,15 ± 0,06	3,50 ± 0,34	1,51 ± 0,09	slatko, cvjetno, plastično balzamično,
940	4,862	α-pinen	1,84 ± 0,14	2,06 ± 0,12	2,22 ± 0,11	0,33 ± 0,01	drvenasto, nalik na bor
969	5,460	benzaldehyd	0,24 ± 0,02	0,20 ± 0,05	0,27 ± 0,03	0,27 ± 0,01	snažno, oštro, slatko, gorški badem,
979	5,800	β-felandren	0,97 ± 0,07	3,67 ± 0,00	3,83 ± 0,13	0,30 ± 0,01	mentol, terpenški
985	5,906	β-pinen	3,17 ± 0,20	2,85 ± 0,63	2,37 ± 0,08	1,75 ± 0,06	suho, drvenasto, smolasto, na bor
994	6,206	β-mircen	0,59 ± 0,07	1,27 ± 0,44	1,02 ± 0,07	0,49 ± 0,02	papreno, terpenški, začinsko
996	6,403	etil-heksanoat			0,23 ± 0,01	0,05 ± 0,00	slatko, voćno, zelena banana
1007	6,630	α-felandren	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,07	0,22 ± 0,01		citrusno, terpenški, nalik na crni papar
1016	6,805	3-karen	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,04	0,22 ± 0,01		slatko



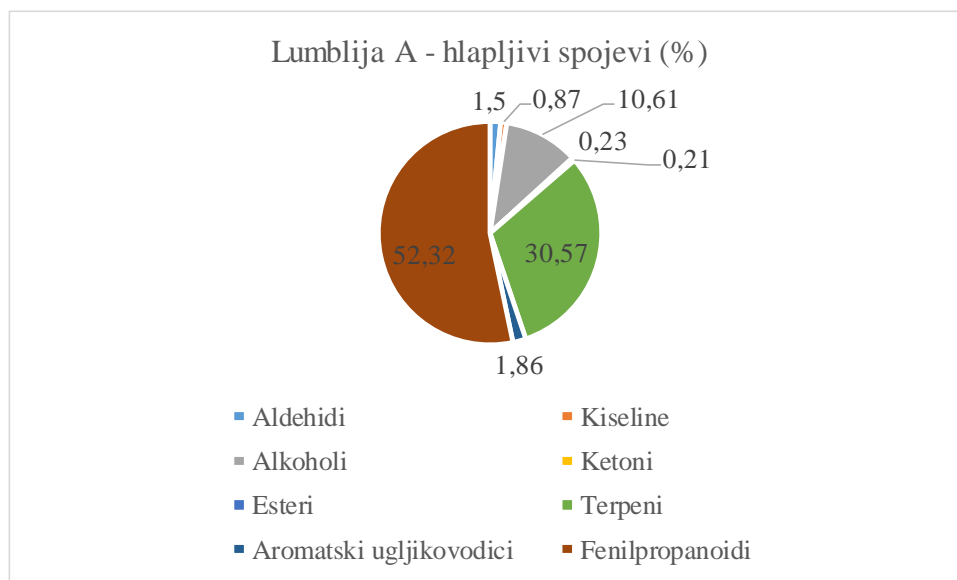
1023	6,901	$\alpha$ -terpinen		$0,57 \pm 0,02$				citrusno, drvenasto, terpenški
1030	7,226	<i>p</i> -cimen	$0,57 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,01$		svježe, citrusno, terpenški, drvenasto, začinski
1035	7,357	limonen	$15,30 \pm 1,40$	$36,07 \pm 0,81$	$15,85 \pm 0,61$	$26,60 \pm 0,83$		slatko, citrusno,
1038	7,464	eukaliptol	$0,17 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,00$		$0,12 \pm 0,01$		eukaliptus, biljno, kamfor
1065	8,326	$\gamma$ -terpinen	$2,35 \pm 0,20$	$2,38 \pm 0,07$	$2,29 \pm 0,05$	$1,70 \pm 0,06$		terpenški, slatko, citrusno
1091	9,359	4-karen	$0,37 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,01$			
1103	9,730	linalol	$0,71 \pm 0,05$	$0,66 \pm 0,06$	$2,51 \pm 0,09$	$0,21 \pm 0,01$		citrusno, naranča, cvjetno, ruža, terpenški
1105	9,905	nonanal	$0,31 \pm 0,07$					voštano, aldehidno, citrusno
1119	10,215	2-feniletanol	$0,27 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,03$		slatko, cvjetno, svježe, krušno
1166	12,131	3-fenilpropanal	$0,25 \pm 0,01$			$0,07 \pm 0,00$		
1189	12,730	terpinen-4-ol	$2,87 \pm 0,15$	$2,15 \pm 0,49$	$1,81 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,01$		nalik na bor, terpenški, citrusno, drvenasto, cvjetno
1194	13,262	$\alpha$ -terpineol	$0,28 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,00$	$0,07 \pm 0,00$		nalik na bor, terpenški, citrusno, drvenasto, cvjetno
1200	13,574	estragol	$0,38 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,17$		$0,62 \pm 0,02$		slatko, anis, začinsko, koromač
1235	14,287	3-fenilpropanol	$2,57 \pm 0,19$	$1,72 \pm 0,49$	$1,97 \pm 0,19$	$2,66 \pm 0,27$		začinsko, cimet, voćno, cvjetno
1248	15,430	karvon	$0,69 \pm 0,04$			$1,41 \pm 0,03$		menta
1277	15,818	<i>p</i> -anisaldehid				$0,56 \pm 0,01$		slatko, vanilija, anis, kumarin
1279	16,819	( <i>E</i> )-cinamaldehyd	$16,88 \pm 0,73$	$0,89 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,10$	$9,71 \pm 0,32$		slatko, cimet, klinčić, začinsko
1292	17,158	anetol	$13,04 \pm 1,30$	$10,20 \pm 1,89$	$10,19 \pm 4,53$	$26,67 \pm 1,17$		slatko, anis, medicinski
1293	17,271	safrol	$2,01 \pm 0,22$	$1,98 \pm 0,04$	$2,10 \pm 0,09$			slatko, začinsko, šafran, anis, anise
1304	17,927	( <i>E</i> )-cinamil-alkohol	$1,62 \pm 0,24$	$1,59 \pm 0,00$		$3,84 \pm 0,45$		cimet, začinsko, cvjetno, zeleno
1362	20,126	eugenol	$1,41 \pm 0,22$	$3,67 \pm 1,53$	$5,52 \pm 0,44$	$3,30 \pm 0,12$		slatko, začinsko, klinčić, drvenasto
1379	20,897	$\alpha$ -kopaen	$0,29 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,00$	$0,24 \pm 0,00$			drvenasto, začinsko, med
1388	21,629	geranil-izobutirat		$0,27 \pm 0,00$	$0,34 \pm 0,00$			slatko, cvjetno, voćno, zeleno, breskva
1406	22,108	metileugenol	$1,08 \pm 0,08$	$1,26 \pm 0,16$	$1,29 \pm 0,08$	$0,16 \pm 0,00$		začinsko, klinčić, cvjetno, drvenasto
1422	22,666	$\beta$ -kariofilen	$0,14 \pm 0,10$	$0,53 \pm 0,24$	$0,53 \pm 0,00$	$0,43 \pm 0,01$		slatko, drvenasto, začinsko, klinčić, suho
1432	23,338	kumarin	$1,85 \pm 0,54$	$0,80 \pm 0,70$	$0,29 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,26$		slatko, kumarinsko

1445	23,686	cinamil-acetat	0,91 ± 0,32	0,69 ± 0,00		0,75 ± 0,04	slatko, cvjetno, začinsko, cimetno, balzamično
1500	25,820	( <i>E</i> )-metilzoeugenol	0,08 ± 0,11	0,15 ± 0,10			začinsko, klinčić, drvenasto
1519	26,751	miristicin	9,93 ± 1,33	7,01 ± 1,51	4,92 ± 0,29	0,51 ± 0,04	začinsko, balzamično, drvenasto
1558	28,153	elemicin	0,31 ± 0,11	0,44 ± 0,12	0,42 ± 0,02		začinsko, cvjetno
		<b>TOTAL</b>	97,22 ± 0,37	98,51 ± 0,99	96,75 ± 0,42	98,97 ± 0,49	

\*Mirisni opis – preuzeto sa Good Scents Company Information System

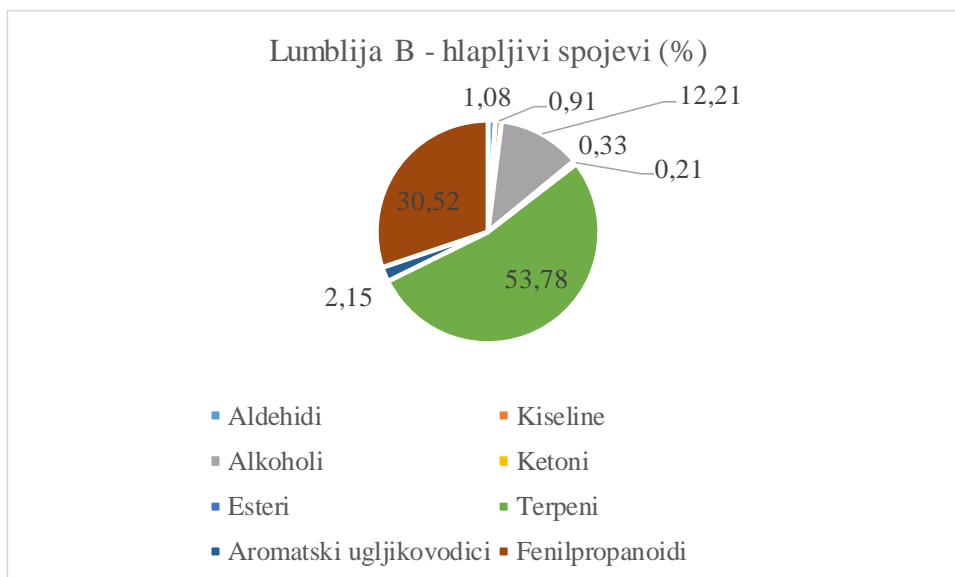
(www.thegoodscentscompany.com/ ) online databases; Flavournet. dostupno : <http://www.flavornet.org>

Na slikama 27- 30 se nalazi grafički prikaz udjela hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (aldehidi, alkoholi, esteri, aromatski ugljikovodici, kiseline, ketoni, terpeni i fenilpropanoidi) u različitim uzorcima Lumblije.

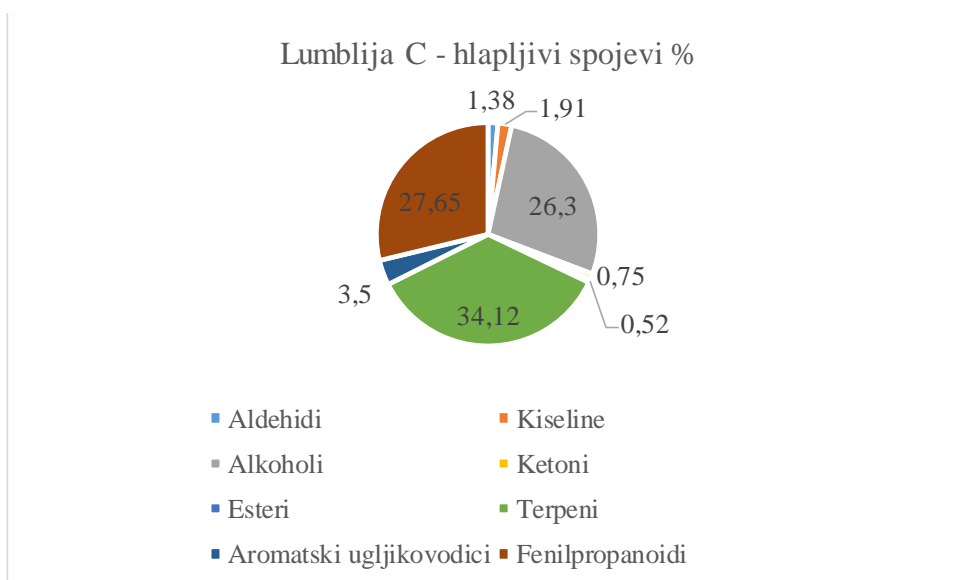


**Slika 27.** Udio hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (%) u uzorku Lumblije A.

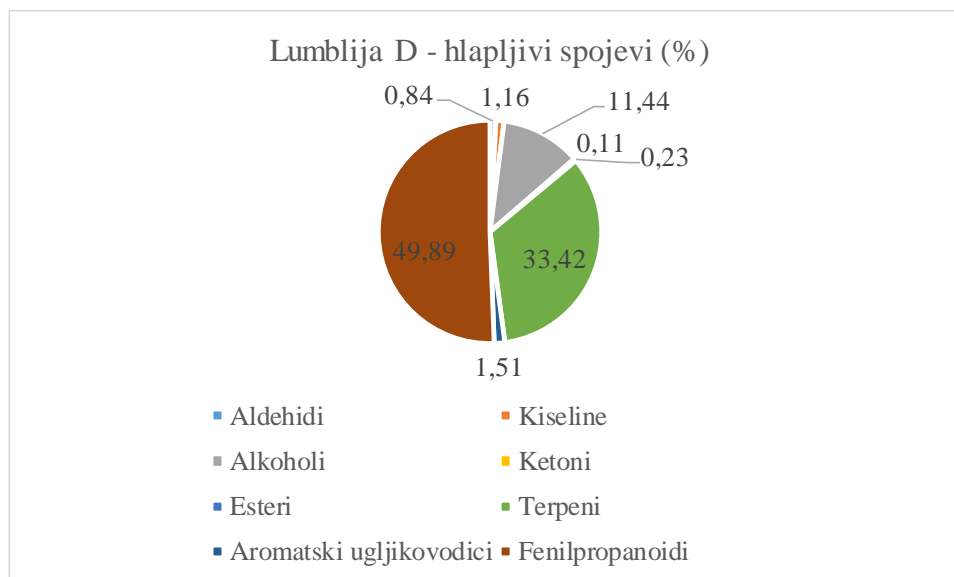
Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost tri ponavljanja.



**Slika 28.** Udio hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (%) u uzorku Lumblije B. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost tri ponavljanja.

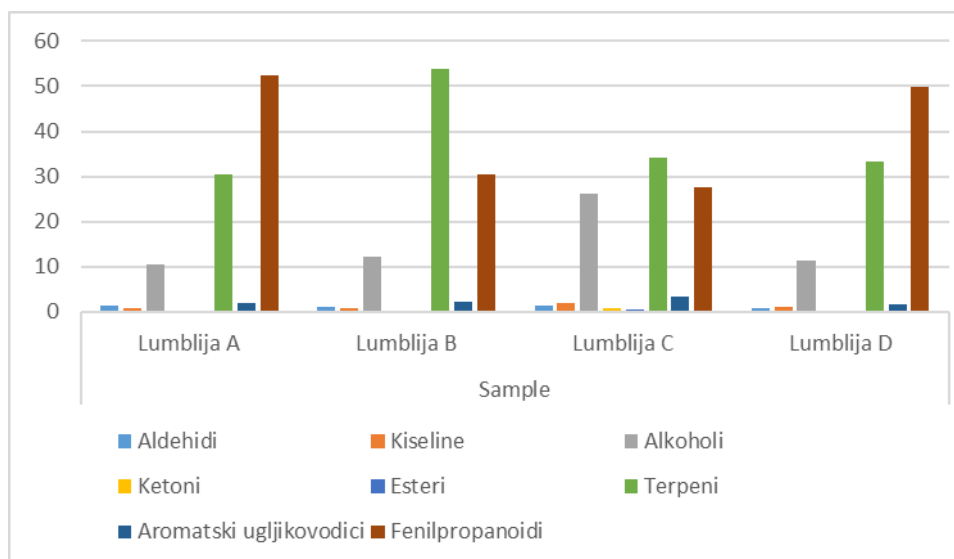


**Slika 29.** Udio hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (%) u uzorku Lumblije C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost tri ponavljanja.



**Slika 30.** Udio hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (%) u uzorku Lumblije D. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost tri ponavljanja.

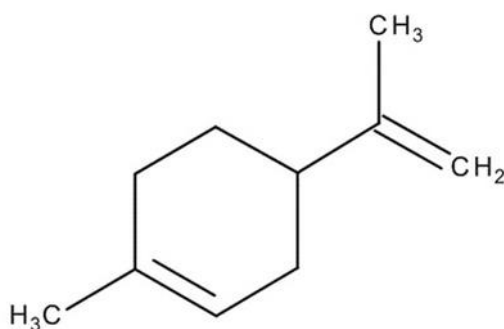
Na slici 31 prikazan je cjelokupni udio hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (%) u svim uzorcima Lumblije.



**Slika 31.** Udio hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama (%) u svim uzorcima Lumblije

## 4. RASPRAVA

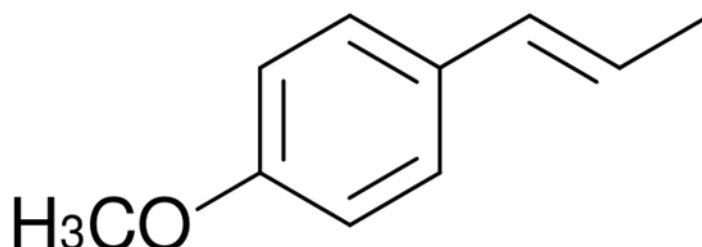
U tablici 3 nalaze se rezultati provedene analize hlapljivih spojeva četiri uzorka Lumblije, prikupljenih od lokalnih proizvođača s otoka Korčule. Identificirano je ukupno pedeset hlapljivih spojeva koji su klasificirani u različite kemijske skupine. Među njima se nalazi: 19 terpena, 15 fenilpropanoida, 6 alkohola, 5 aldehida, 2 estera, 1 keton, 1 karboksilna kiselina te 1 aromatski ugljikovodik. Od svih hlapljivih spojeva kvantitativno najbrojniji su bili terpeni (30,57-53,78 %), zatim fenilpropanoidi (27,65-52,32 %). Među identificiranim terpenima najzastupljeniji (15,30-36,07 %) je limonen (slika 32). Dominantna prisutnost limonena se može pripisati dodatku korice limuna i naranče u čijem se sastavu nalazi ovaj spoj zaslužan za citrusne note.<sup>56</sup> Limonen je najzastupljeniji hlapljivi spoj u eteričnim uljima kore limuna i naranče čiji se udio obično između 60 i 95 %.<sup>56</sup> Osim limonena drugi hlapljivi spojevi prisutni u svim uzorcima Lumblije koji se mogu pripisati dodatku korice citrusa su  $\gamma$ -terpinen (1,70–2,38 %),  $\alpha$ -pinen (0,33-2,22 %),  $\beta$ -pinen (1,75– 3,17 %),  $\beta$ -mircen (0,49–1,27 %) te linalol (0,21-2,51 %). Prema istraživanjima linalol predstavlja glavnu komponentu (70 %) eteričnog ulja korijandera dobivenog hidrodestilacijom sjemenki korijandera, zajedno s geranil-acetatom (5 %),  $\gamma$ -terpinenom (4 %),  $\alpha$ -pinenom (2 %), anetolom (1 %) i *p*-cimenom (1 %) <sup>18</sup>. Svi navedeni hlapljivi spojevi identificirani su svim uzorcima Lumblije.



**Slika 32.** Strukturna formula limonena<sup>57</sup>

Druga po zastupljenosti skupina hlapljivih spojeva u ispitanim uzorcima Lumblije su fenilpropanoidi među kojima je anetol najzastupljeniji (10,19-26,67 %). Prisutnost anetola (slika 33) uglavnom se pripisuje anisu, no isto tako porijeklo mu može biti i iz korijandera. Glavna komponenta eteričnog ulja dobivenog iz plodova *Illicium verum* (zvjezdasti anis), ali i iz sjemenki *Pimpinella anisum* (anis), je fenilpropanoidni spoj *trans*-anetol, kojeg karakterizira slatkast, biljni miris.<sup>58</sup> Prosječni udio *trans*-anetola u

eteričnom ulju *I. verum* obično iznosi između 72 i 92 %. Drugi spojevi prisutni u eteričnom ulju plodova *I. verum* uključuju estragol (~2 %), limonen (~2 %) i *cis*-anetol (~0,5 %). Eterično ulje također sadrži monoterpenoide (uključujući  $\alpha$ -pinen, *p*-cimen, linalol, kamfen,  $\beta$ -mircen, *trans*-ocimen, terpinen-4-ol,  $\alpha$ -terpineol,  $\gamma$ -terpineol, terpinolen i  $\gamma$ -terpinen) i seskviterpenoide.<sup>58</sup> Većina ovih spojeva je identificirana u svim uzorcima i svojstveni su aromatičnom i začinskom bilju koje se koristi u izradi Lumblije.



**Slika 33.** Strukturna formula anetola<sup>59</sup>

Od ostalih fenilpropanoida posebno se ističu (*E*)-cinamaldehyd (0,89-16,88 %), miristicin (0,51-9,93 %) i eugenol (1,41-5,52 %) koji su zastupljeni u relativno visokom udjelu u svim uzorcima Lumblije. Spoj (*E*)-cinamaldehyd potječe iz mljevene kore cimeta. Prisutan je u svim uzorcima Lumblije, dok je u dva uzorka izražen u većim količinama 9,71 % i 16,88 % naspram 0,89 % i 0,95 %. Ova razlika u udjelima ukazuje na to da se pri izradi Lumblije dodavala različita količina cimeta prema recepturi. Prema istraživanju cinamaldehyd je karakteristična hlapljiva komponenta eteričnog ulja cimeta i ima pozitivne učinke na suzbijanje različitih mikroorganizama koji uzrokuju kvarenje hrane.<sup>60</sup> Eugenol, glavni spoj eteričnog ulja klinčića, identificiran je također u svim uzorcima. Prema istraživanjima eugenol je najzastupljeniji kemijski spoj u eteričnom ulju cijelih pupoljaka klinčića, dok je  $\beta$ -kariofilen dominantan spoj u mljevenim klinčićima, također identificiran u svim uzorcima. Osim eugenola i  $\beta$ -kariofilena u klinčiću je pronađen i  $\alpha$ -kopaen, koji je isto identificiran među hlapljivim sastojcima Lumblije.<sup>61</sup> Još jedna začinska biljka koja se koristi u pripremi Lumblije je mušklatni oraščić. Specifičan miris mušklatnog oraščića potječe od fenilpropanoidnih spojeva kao što su miristicin, safrol i metileugenol.<sup>62</sup> Stoga se porijeklo ovih hlapljivih spojeva može povezati s korištenjem mušklatnog oraščića u recepturi. Između 2 i 18 % spojeva miristicina, elimicina i safrola prisutnih u sjemenu i cvjetovima, ima potencijal izazivanja halucinacija. Konzumacija do 5 grama praha ili eteričnog ulja mušklatnog oraščića može uzrokovati intoksikaciju koja

se manifestira povraćanjem, glavoboljom i suhim ustima, stoga se mušklatni oraščić dodaje oprezno i u malim količinama.<sup>62</sup>

Alkoholi identificirani u sva četiri uzorka Lumblije su etanol, 2-metilpropan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol i 2-feniletanol. Alkohol 2-metilbutan-1-ol je prisutan u tri uzorka, a butan-2,3-diol u samo jednom od uzoraka. Od spomenutih alkohola, etanol je količinski najzastupljeniji (9,53-22,85 %). Poznato je da tijekom alkoholne fermentacije nastaje CO<sub>2</sub> i etanol, pa se njegova prisutnost može povezati s tim procesom, ali etanol može potjecati i iz rakije koja se prema recepturi dodaje u Lumbliju. Istraživanjem je dokazano da etanol nastaje tijekom metabolizma kvasca *Saccharomyces cerevisiae*, koji fermentira ugljikohidrate u etanol koji isparava tijekom pečenja. Preostali etanol može sudjelovati u dodatnim fermentacijskim reakcijama, kao što je glikoliza piruvične kiseline, što rezultira stvaranjem kratkolančanih alkohola, kratkolančanih masnih kiselina, estera i karbonilnih spojeva. Etanol utječe na okus kruha s mirisom koji se opisuje kao snažno alkoholni.<sup>63</sup> Stvaranje 3-metilbutan-1-ola i 2-metilbutan-1-ola tijekom fermentacije može proizaći iz aminokiselina prisutnih u brašnu (leucin i izoleucin) putem Ehrlichovog puta u stanicama kvasca.<sup>63</sup> Osim toga, 2-feniletanol se povezuje s okusom unutarnjeg dijela pšeničnog kruha i može potjecati od fermentacije fenilalanina putem Ehrlichova puta u stanicama kvasca. Produljena fermentacija tijesta i prisutnost *Saccharomyces cerevisiae* povećavaju koncentraciju 2-feniletanola.<sup>63</sup> Njegova prisutnost (0,25-0,64 %) je utvrđena u svim uzorcima Lumblije. Drugi mogući izvor ovog spoja može se povezati s dodatkom rakije od ruža, s obzirom da je 2-feniletanol uobičajena komponenta ružinog eteričnog ulja.<sup>64</sup>

Od pet aldehida koji su identificirani u uzorcima Lumblije samo su dva, furfural (0,48-1,02 %) i benzaldehid (0,20-0,27 %), prisutna u svim uzorcima, no u malim količinama. Benzaldehid se najvjerojatnije može pripisati procesu razgradnje aromatskih aminokiselina, dok furfural procesu karamelizacije tijekom pečenja.<sup>65</sup> Benzaldehid je aromatski aldehyd s ugodnom aromom sličnom bademu. Nastaje kao rezultat enzimske razgradnje amigdalina kada se tkiva badema oštete.<sup>66</sup>

Furfural nastaje termičkom reakcijom razgradnje šećera, poput glukoze i fruktoze pri čemu nastaju spojevi koji sadrže furan.<sup>67</sup> Furfural daje mirise poput izgorjelog, slatkog, drvenog, bademovog, krušnog i ustajalog kruha. Nastaje tijekom zagrijavanja, a tijekom tog procesa identificirane su dvije glavne vrste reakcija: karamelizacija i neenzimatska Maillardova reakcija. Točnije, furfural se stvara iz Amadorijevih spojeva koji nastaju tijekom Maillardovih reakcija.<sup>63</sup>

Drugi mogući izvor furfurala je dodatak nefermentiranog groždanog soka tzv. Varenika, koji se koristi za premazivanje Lumblije. Sličan proizvod Vareniku, je tzv. „Sapa“ sirup koji se tradicionalno proizvodi u Italiji, a koristi se za zaslađivanje različitih pekarskih proizvoda. Ortu i sur. (2017.) istraživali su aromatični profila *sapa* sirupa u kojem su utvrdili prisustvo furfurala, što upućuje na zaključak kako izvor furfurala u Lumbliji može biti dodatak Varenika.<sup>67</sup>

U skupini estera, samo je etil-acetat identificiran u sva četiri uzorka i njegov udio se kreće 0,18-0,29 % , dok je etil-heksanoat prisutan u dva od četiri uzorka. Njegov udio se kreće 0,05-0,23 %. Može se uočiti kako su oba estera prisutna u vrlo malim udjelima, nastaju tijekom fermentacije, a gube se tokom pečenja zbog njihove visoke hlapljivosti.<sup>68</sup>

Jedini keton koji je pronađen u svim uzorcima Lumblije je hidroksiketon acetoin, čiji se udio kreće od 0,11 do 0,75 %. Povezan je s oporim, slatkim, kremastim i maslačnim mirisom. Acetoin je prirodni nusprodukt fermentacije, a njegovo određivanje pomaže u procjeni potpune i ispravne fermentacije. Acetoin, s masnim mirisom, jedan je od normalnih produkata alkoholnih pića koji potječe od kvasaca tijekom fermentacije.<sup>69</sup> Stoga je normalno u uzorcima očekivati prisutnost acetoina zbog dodatka rakije. Drugi potencijalni izvor acetoina se može pripisati dodatku mljevenog rogača.<sup>70</sup>

Jedina kiselina prisutna među hlapljivim spojevima je bila octena kiselina. Njezin udio se kretao od 0,87 do 1,91 % te se može povezati s fermentacijom tijesta.

Stiren (1,51-3,50 %) je jedini aromatski ugljikovodik detektiran u svim uzorcima Lumblije. Njegovo podrijetlo može biti izravno iz hrane, a može potjecati i iz ambalažnog materijala. Jedan od najčešćih spojeva koji se koriste za pakiranje hrane je polistiren.<sup>71</sup> Stiren ima sposobnost migracije u hranu, a česti se detektira u „ready to go“ hrani. Metaboliti koji nastaju tijekom metabolizma stirena su mutageni i karcinogeni. Osim što se stiren može prenijeti kroz ambalažu, također je zabilježen u nekim začinima i biljkama. Ovaj spoj vjerojatno nastaje razgradnjom nekih molekula u začinima, kao što je cimetna kiselina. Zbog toga se često visoke razine stirena nalaze u cimetu.<sup>71</sup> Dakle, prisutnost stirena u Lumbliji može se pripisati dodatku mljevenog cimeta, koji je redoviti sastojak Lumblije, umjesto njegove migracije iz polimernog ambalažnog materijala.

Što se tiče udjela hlapljivih spojeva po kemijskim skupinama, iz grafova se može zaključiti kako najveći udio zauzimaju fenilpropanoidi i terpeni. Udio fenilpropanoida u uzorku A je najveći (52,32 %), potom slijedi uzorak D s udjelom od 49,89 %, uzorak B



(30,52 %) te uzorak C (27,65 %). Uz fenilpropanoide veći dio zauzimaju terpeni, s vodećim udjelom hlapljivih spojeva u uzorku B (53,78 %), potom uzorak C (34,12 %), uzorak D (33,43 %) te nešto manji udio u uzorku A (30,57 %). Ovako visoki udjeli hlapljivih spojeva iz skupine fenilpropanoida i terpena su očekivani zbog velikog broja začina i dodataka (anis, korijander, cimet, rogač, muškatni oraščić...) kojima Lumblija obiluje. Nakon fenilpropanoida i terpena, nešto manji udio pripada alkoholima. Udio alkohola se kreće od 10,61-26,3 %. Kao što je već i ranije opisano alkoholi potječu iz procesa alkoholne fermentacije tijesta, ali mogu potjecati jednim dijelom i iz dodataka npr. rakije koja je sastavna komponenta pri izradi ovoga proizvoda. Vodeći alkohol je etanol. GC-MS analizom u uzorcima Lumblije su u tragovima identificirane iduće kemijske skupine: aldehidi, čiji se udio u uzorcima kretao od 0,84 do 1,5 %, zatim esteri (0,21- 0,52 %), ketoni (0,11 - 0,75 %), kiseline (0,87 - 1,91 %) i aromatski ugljikovodici (1,51 - 3,5 %). Hlapljivi spojevi iz ovih skupina uglavnom se javljaju kao posljedica fermentacije, a mogu potjecati i iz nekog od začina.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih istraživanjem u ovom radu mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Postavljeni zadatak ovog istraživanja (određivanje aromatičnog profila Lumblije) je ostvaren.
- Vezanim sustavom plinska kromatografija –spektrometrija masa (GC-MS) identificirano je ukupno 50 hlapljivih spojeva iz četiri uzorka Lumblije od kojih je 19 terpena, 15 fenilpropanoida, 6 alkohola, 5 aldehida, 2 estera, 1 keton, 1 kiselina te 1 aromatski ugljikovodik.
- Terpeni su najzastupljenija skupina spojeva u ispitivanim uzorcima Lumblija, a nakon njih su fenilpropanoidi.
- Najdominantniji hlapljivi spoj iz skupine terpena je limonen, čiji se udio u uzorcima Lumblije kretao od 15,30 do 36,07 %. Istraživanja su pokazala da ovaj spoj najvećim dijelom potječe iz korice limuna i naranče koji su sastavne komponente Lumblije.
- Od fenilpropanoida najzastupljeniji je anetol (10,19-26,67 %). Njegova prisutnost većim dijelom potječe iz anisa, a manjim dijelom iz korijandera. Karakterizira ga slatkasti, biljni miris.
- Od ostalih fenilpropanoida posebno se ističu (*E*)-cinamaldehyd (0,89-16,88 %), miristicin (0,51-9,93 %) i eugenol (1,41-5,52 %).
- (*E*)-Cinamaldehyd potječe iz mljevene kore cimeta i prisutan je u svim uzorcima Lumblije, dok je u dva uzorka izražen u većim količinama vjerojatno kao posljedica dodatka veće količine mljevenog cimeta u tijesto.
- Visoke razine hlapljivih spojeva iz skupine fenilpropanoida i terpena su očekivane zbog velikog broj začina i dodataka koji se koriste u izradi Lumblije.
- Od 6 identificiranih alkohola etanol je najzastupljeniji (9,53-22,85 %) u svim uzorcima. Potječe iz alkoholne fermentacije tijesta ili iz alkoholnih dodataka (rakija od ruža ili travarica).
- Od 5 aldehida koji su identificirani u uzorcima Lumblije, samo su furfural i benzaldehid prisutni u svim uzorcima.
- Prisustvo benzaldehida se može pripisati procesu razgradnje aromatskih aminokiselina, dok furfural može nastati procesom karamelizacije ili može

potjecati od Varenika. Daje mirise poput izgorjelog, slatkog, drvenog, bademovog, krušnog i ustajalog kruha.

- Ketoni, esteri i kiseline su zastupljeni u manjem udjelu i uglavnom nastaju kroz proces fermentacije tijesta.
- Stiren (1,51-3,50 %) je jedini aromatski ugljikovodik detektiran u svim uzorcima Lumblije čije podrijetlo može potjecati izravno iz hrane, ali može biti i iz ambalažnog materijala jer ima sposobnost migracije u hranu.
- Iznimno veliki udjeli stirena su identificirani u mljevenom cimetu stoga se njegova prisutnost može pripisati dodatku ovog začina koji je nezaobilazan sastojak Lumblije, umjesto njegove migracije iz polimernog ambalažnog materijala.
- Glavninu arome ovog pekarskog proizvoda čine hlapljivi spojevi iz začina što se može zaključiti na temelju dominantnosti terpena i fenilpropanoida.
- Hlapljivi spojevi koji se generiraju tijekom fermentacije tijesta i procesa pečenja bili su vrlo slični u svim uzorcima, što ukazuje na to da su fermentacija i uvjeti pečenja bili prilično slični.

## **6. POPIS KRATICA I SIMBOLA**

ZOZP- Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla

PGI- Protected geographical indications

ZOI- Zaštićena oznaka izvornosti

ZTS- Zajamčeno tradicionalni specijalitet

WHO- World Health Organization

HS-SPME- Mikroekstakcija vršnih para na krutoj fazi

GC-MS- Plinska kromatografija-masena spektrometrija

DVB/CAR/PDMS - divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan

SAD- Sjedinjene Američke Države

PTFE- Politetrafluoretilen

HP-5MS- Kapilarna kolona (5 % fenil)-metilpolisiloksan

RV- Retencijsko vrijeme

RI - Retencijski indeks

## 7. LITERATURA

1. URL: [https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/hrana/zoi-zozp-zts/katalog\\_zasticenih\\_proizvoda\\_web2023.pdf](https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/hrana/zoi-zozp-zts/katalog_zasticenih_proizvoda_web2023.pdf) (20.6.2023.)
2. URL: <https://tzo-blato.hr/de/gastronomija/die-geschichte-ueber-lumblija> (20.6.2023.)
3. URL: <https://poljoprivreda.gov.hr/vijesti/lumblija-postala-38-hrvatski-proizvod-zasticenog-naziva-u-europskoj-uniji/5797> (21.6.2023.)
4. URL: [https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/hrana/proizvodi\\_u\\_postupku\\_zastite-zoi-zozp-zts/Lumblija\\_specifikacija\\_proizvoda\\_23.4.2021.pdf](https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/hrana/proizvodi_u_postupku_zastite-zoi-zozp-zts/Lumblija_specifikacija_proizvoda_23.4.2021.pdf) (21.6.2023.)
5. URL: <https://ssblato.hr/lumblija-tradicionalni-blatski-kolac-i-lijepa-povijesna-prica/> (22.6.2023.)
6. *T. Barčot*, Sunce na stolu - Svisvetski običaji na završetku toplijeg dijela godine otoka Korčule, *Lantern*, (2) (2018) (9-21).
7. URL: <https://www.flickr.com/photos/amoreta/4109279803/> (22.6.)
8. *H. Jiang, W. Zhang, Y. Xu, L. Chen, J. Cao, W. Jiang*, An advance on nutritional profile, phytochemical profile, nutraceutical properties, and potential industrial applications of lemon peels: A comprehensive review, *Trends in Food Science & Technology*, (124) (2022) 219-236, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.04.019>
9. *S. Liu, S. Li, C. T. Ho*, Dietary bioactives and essential oils of lemon and lime fruits, *Food Science and Human Wellness*, (11) (4) (2022) 753-764, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2022.03.001>
10. URL: <https://prirodna.hr/tinktura-limuna> (1.7.)
11. *M.J. Lerma-García, A. D'Amato, E. F. Simó-Alfonso, P. G. Righetti, E. Fasoli*, Orange proteomic fingerprinting: From fruit to commercial juices, *Food Chemistry*, (196) (2016) 739-749, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.009>
12. *J. Xie, Q. Cao, W. Wang, H. Zhang, B. Deng*, Understanding changes in volatile compounds and fatty acids of Jincheng orange peel oil at different growth stages using GC–MS, *Journal of Integrative Agriculture*, (22) (7) (2023) 2282-2294, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jia.2023.05.015>

13. URL: <https://myland.decorexpro.com/hr/prochee/kozhura-apelsina.html> (1.7.)
14. *L. Rocha , C.P. Fernandes*, Aniseed (*Pimpinella anisum*, Apiaceae) Oils, Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, (2016) 209-213, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00022-5>
15. URL: <https://herbalconnection.com.au/aniseed-whole-organic/> (4.7.)
16. *D. F. Cortés-Rojas, C. R. Fernandes de Souza, W. P. Oliveira*, Clove (*Syzygium aromaticum*): a precious spice, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, (4) (2) (2014) 90-96, DOI: [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(14\)60215-X](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(14)60215-X)
17. URL: <https://www.agroinfo.rs/moc-prirode/sve-prednosti-ako-zvacete-suseni-karanfilic-5580> (6.7.2023.)
18. *C. Spence*, Coriander (cilantro): A most divisive herb, International Journal of Gastronomy and Food Science, (33) (2023) 100779, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2023.100779>
19. URL: <https://www.centarzetoksikaciju.com/korijander/> (6.7.)
20. *G. Das, S. Gonçalves , J. B. Heredia, A. Romano , L. A. Jiménez-Ortega , E. P. Gutiérrez-Grijalva , H. S. Shin, J. K. Patra*, Cardiovascular protective effect of cinnamon and its major bioactive constituents: An update, Journal of Functional Foods, (97) (2022) 105045, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2022.105045>
21. URL: <https://krenizdravo.dnevnik.hr/prehrana/cimet-kao-lijek> (9.7.2023.)
22. *N. Pawar*, Nutmeg, Reference Module in Biomedical Sciences, (2023), DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.01178-7>
23. URL: <https://kalorijskatablica.com/muskatni-orascic-upotreba-kao-lek-recepti-iskustva-i-cena/> (10.7.)
24. *A. Caliskan, N. Abdullah , N. Ishak, I. T. Caliskan*, Physicochemical, microbial and sensory properties of wild carob bar: A shelf-life study, International Journal of Gastronomy and Food Science, (31) (2023) 100668, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2023.100668>
25. URL: <https://gospodarski.hr/rubrike/vocarstvo-rubrike/rogac-zaboravljeno-voce-velike-koristi/> (10.7.)
26. *P.Sabljić*, Određivanje alergena badema i lješnjaka u uzorcima u čokolade ELISA metodom, Završni rad, Sveučilište Sjever Koprivnica, (2022).

27. URL: <https://www.zdravi-ducen.hr/proizvod/badem-jezgra-rinfuza/> (12.7.)
28. *D. Vasiljević*, Kemijski sastav različitih sorti oraha, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, (2018).
29. URL: <https://bljesak.info/lifestyle/hrana/orah-cuva-zdravlje-srca-i-stiti-od-stresa/249609> (15.7.)
30. *T. Ivandija*, Autohtone vinske sorte, Glasnik zaštite bilja, (**31**) (6) (2008) 30.
31. URL: <http://faniato.hr/varenik-dalmatinski-zlatni-grozdani-nektar/> (12.7)
32. URL:<https://www.qualigeo.eu/prodotto-qualigeo/bracki-varenik-igp/> (12.7.)
33. Analitičko izvješće, Centar za kontrolu namirnica, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2019.
34. DOI: <https://poljoprivreda.gov.hr/istaknute-teme/hrana-111/oznake-kvalitete/zoi-zozp-zts-poljoprivrednih-i-prehrambenih-proizvoda/228>( 15.7.)
35. *N. Knežević, M. Palfi, K. Vrandečić, I. Dodlek Šarkanj, J. Čosić*, Oznake zemljopisnog porijekla poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda, MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu, (**23**) (5) (2021) 420-429, DOI: <https://doi.org/10.31727/m.23.5.3>
36. URL : <https://poljoprivreda.gov.hr/vijesti/dan-zasticenih-hrvatskih-autohtonih-proizvoda/6109> (16.7.)
37. URL: <https://poljoprivreda.gov.hr/istaknute-teme/hrana-111/oznake-kvalitete/zoi-zozp-zts-poljoprivrednih-i-prehrambenih-proizvoda/zasticena-oznaka-izvornosti-zoi/1206> (17.7)
38. URL: <https://www.dziv.hr/hr/intelektualno-vlasnistvo/oznake/> (17.7)
39. URL: <https://poljoprivreda.gov.hr/istaknute-teme/hrana-111/oznake-kvalitete/zoi-zozp-zts-poljoprivrednih-i-prehrambenih-proizvoda/zasticene-oznake-zemljopisnog-podrijetla-zozp/1221> (17.7)
40. URL:[https://agriculture.ec.europa.eu/farming/geographical-indications-and-quality-schemes/geographical-indications-and-quality-schemes-explained\\_hr](https://agriculture.ec.europa.eu/farming/geographical-indications-and-quality-schemes/geographical-indications-and-quality-schemes-explained_hr) (18.7.)
41. *J. Pico, J. Bernal, M. Gómez*, Wheat bread aroma compounds in crumb and crust: A review, Food Research International, (**75**) (2015) 200-215, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.051>
42. *M. Pacyński, R. Zawirska Wojtasiak, S. Mildner-Szkudlarz*, Improving the aroma of gluten-free bread, LWT - Food Science and Technology, (**63**) (1) (2015) 706-713, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.032>

43. *K. Šibla, R. Repina*, Primerjava in toplota učinkovitost procesa alkoholnega vrenja jabolčnih sokov različne pridelave, Škofijska gimnazija A.M. Slomška Maribor, Maribor, (2016).
44. *J. Mrvčić, K. Mikelec, D. Stanzer, S. Križanović, S. Grba, V. Bačun-Družina, V. Stehlik-Tomas*, Kiselo tijesto – tradicionalna i prirodna metoda za povećanje kvalitete pekarskih proizvoda, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam, (6) (3-4) (2011) 89-99
45. *M.A. Pozo-Bayón, E. Guichard, N. Cayot*, Flavor Control in Baked Cereal Products, Food Reviews International, (22) (4) (2006) 335-379, DOI: <https://doi.org/10.1080/87559120600864829>
46. URL: <https://cymitquimica.com/products/TR-A622920/85213-22-5/2-acetyl-1-pyrroline-10-ww-in-toluene-d8/> (20.7)
47. *I. Hee Cho, D. G. Peterson*, Chemistry of bread aroma: A review, Food Science and Biotechnology, (19) (2010) 575–582, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10068-010-0081-3>
48. *M. Zenčić*, Određivanje antioksidacijske aktivnosti i inhibicijskog djelovanja vodenog ekstrakta gorke naranče (*Citrus aurantium* L.) na aktivnost acetilkolinesteraze i butirilkolinesteraze, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2017).
49. *A. M. Lovrić*, Optimizacija i validacija HS SPME GC MS metode za određivanje alkohola, pirazina i furana u bezglutenskom kruhu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, (2016).
50. *M. Zenčić*, Profil hlapljivih spojeva aromatiziranih maslinovih ulja, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2019).
51. *D. Žvorc, M. Purić-Hranjec, A. Varga, L. Pintarić*, Instrumentizacija u analitici održivoga razvoja Plinska kromatografija - masena spektrometrija GC-MS, Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu, (12) (1) (2021) 193-204
52. *A. Perković*, Kvantitativno određivanje fenola iz uzoraka krvi i mokraće primjenom GC-MS metode, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Medicinski fakultet, (2018).
53. URL: [http://cires1.colorado.edu/jimenez/CHEM-5181/Labs/Gas\\_Chromatography.pdf](http://cires1.colorado.edu/jimenez/CHEM-5181/Labs/Gas_Chromatography.pdf) (25.7.)



54. *S. Martina*, Kvalitativna analiza kozmetičkih priprema primjenom GC-MS metode, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2017).
55. *K. Vedrana*, Validacija GC-MS metode za određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika u dimljenim kobasicama, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, (2019).
56. *M.C. Gonzales-Mas, J.L. Rambla, M.P. Lopez-Gresa, M.A. Blazquez, A. Granelli*, Volatile Compounds in Citrus Essential Oils: A Comprehensive Review, *Frontiers in Plant Science*, (**10**) (12) (2019) 1-18, DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00012>
57. URL: [https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/DL-Limonene,MDA\\_CHEM-814546?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/DL-Limonene,MDA_CHEM-814546?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F) (1.8.2023.)
58. *M. Sharafan, K. Jafernik, H. Ekiert, P. Kubica, R. Kocjan, E. Blicharska, A. Szopa*, Illicium verum (Star Anise) and Trans-Anethole as Valuable Raw Materials for Medicinal and Cosmetic Applications, *Molecules*, (**27**) (3) (2022) 650, DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27030650>
59. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anetol.svg> (5.8.2023.)
60. *T. Yu, H. Yao, S. Qi, J. Wang*, GC-MS analysis of volatiles in cinnamon essential oil extracted by different methods, *Grasas Y aceites*, (**71**) (3) (2020) 1-8
61. *E.M. Gaspar, R. Duarte, J. C. Santana*, Volatile Composition and Antioxidant Properties of Clove Products, *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, (**9**) (4) (2018) 1-7, DOI: <http://dx.doi.org/10.26717/BJSTR.2018.09.001831>
62. *D. Rahardiyana, M. Poluakana, E.M.Moko*, Physico-chemical Properties of Nutmeg (*Myristica fragrans houtt*) of North Sulawesi Nutmeg, *Fullerene Journal of Chemistry*, (**5**) (1) (2020) 23-31, DOI: <https://doi.org/10.37033/fjc.v5i1.146>
63. *L.D. Luca, A. Aiello, F. Pizzolongo, G. Blaiotta, M. Aponte, R. Romano*, Volatile Organic Compounds in Breads Prepared with Different Sourdoughs, *Appl. Sci.*, (**11**) (3) (2021) 1-16, DOI: <https://doi.org/10.3390/app11031330>

64. *F. Pellati, G. Orlandini, K.A. van Leeuwen, G. Anesin, D. Bertelli, M. Paolini, S. Benvenuti, F. Camin*, Gas chromatography combined with mass spectrometry, flame ionization detection and elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometry for characterizing and detecting the authenticity of commercial essential oils of *Rosa damascena* Mill., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **(27)** (2013) 591–602, DOI: <https://doi.org/10.1002/rcm.6489>
65. *M. Aponte, F. Boscaino, A. Sorrentino, R. Coppola, P. Masi, A. Romano*, Volatile compounds and bacterial community dynamics of chestnut-flour-based sourdoughs, *Food Chemistry*, **(141)** (3) (2013) 2394–2404, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.052>
66. *L. Xiao, J. Lee, G. Zhang, S.E. Ebeler, N. Wickramasinghe, J. Seiber, A. E. Mitchell*, HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*), *Food Chemistry*, **(151)** (2014) 31-39, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.052>
67. *E. Ortu, P. Caboni*, Levels of 5-hydroxymethylfurfural, furfural, 2-furoic acid in sapa syrup, Marsala wine and bakery products, *International Journal of Food properties*, **(20)** (3) (2017) 2543–2551, DOI: <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1373668>
68. *F. Bianchi, M. Careri, E. Chiavaro, M. Musci, E. Vittadini*, Gas chromatographic–mass spectrometric characterisation of the Italian Protected Designation of Origin “Altamura” bread volatile profile, *Food Chemistry*, **(110)** (3) (2008) 787-793, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.086>
69. *R. Nur Aimi, F. Abu Bakar, M.H. Dzulkifly*, Determination of volatile compounds in fresh and fermented Nipa sap (*Nypa fruticans*) using static headspace gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), *International Food Research Journal*, **(20)** (1) (2013) 369-376.
70. *C. Antoniou, A.C. Kyratzis, G.A. Soteriou, Y. Rouphael, M.C. Kyriacou*, Configuration of the Volatile Aromatic Profile of Carob Powder Milled From Pods of Genetic Variants Harvested at Progressive Stages of Ripening From High and Low Altitudes, *Frontiers in Nutrition*, **(8)** (2021) 1-16, DOI: <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.789169>
71. *P. Sadighara, N. Akbari, P. Mostashari, N. Yazdanfar, S. Shokri*, The amount and detection method of styrene in foods: A systematic review and meta-

analysis, Food Chemistry: X, (13) (2022) 100238, DOI:  
<https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100238>