

Formiranje hlapljivih spojeva tijekom tehnološkog procesa proizvodnje Dalmatinske pečenice

Grbeša, Bartol

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:464191>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**FORMIRANJE HLAPLJIVIH SPOJEVA TIJEKOM TEHNOLOŠKOG
PROCESA PROIZVODNJE DALMATINSKE PEČENICE**

ZAVRŠNI RAD

BARTOL GRBEŠA
MATIČNI BROJ: 156

Split, listopad 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

FORMIRANJE HLAPLJIVIH SPOJEVA TIJEKOM PROIZVODNJE
DALMATINSKE PEČENICE

ZAVRŠNI RAD

BARTOL GRBEŠA
MATIČNI BROJ: 156

Split, listopad 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**FORMATION OF VOLATILE COMPOUNDS DURING THE
PRODUCTION OF „DALMATINSKA PEČENICA“**

BACHELOR THESIS

BARTOL GRBEŠA

Parent number: 156

Split, October 2024.

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Prirediplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Mentor: Doc. dr. sc. Mladenka Šarolić

FORMIRANJE HLAPLJIVIH SPOJEVA TIJEKOM PROIZVODNJE DALMATINSKE
PEČENICE

Bartol Grbeša, 156

Sažetak:

Dalmatinska pečenica je tradicionalni dimljeni suhomesnati proizvod od svinjskog mesa koji ima značajnu ulogu u kulturnoj baštini i gastronomiji Hrvatske. Tehnološki proces proizvodnje uključuje niz operacija među kojima se ističu soljenje, dimljenje te sušenje i zrenje, tijekom kojih nastaje specifična i prepoznatljiva aroma. Cilj ovog rada bio je pratiti formiranje aromatičnog profila kroz određivanje hlapljivih spojeva u pojedinoj fazi tehnološkog procesa proizvodnje. Izolacija hlapljivih spojeva iz uzoraka provedena je metodom mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) a identifikacija istih primjenom plinske kromatografije-spektrometrije masa. U svježem i soljenom uzorku najzastupljenija skupina hlapljivih spojeva su bili aldehidi. Među njima je najdominantniji heksanal koji je nastao oksidacijom linolne kiseline. U uzorku dimljene i sušene pečenice očekivano najzastupljenija skupina su bili fenoli, porijeklom iz dima. Među njima najviši udio je imao 2-metoksi fenol. Dobiveni rezultati ukazuju na kompleksnost kemijskih reakcija kojima nastaju hlapljivi spojevi koji doprinose specifičnom aromatičnom profilu Dalmatinske pečenice te održavaju njenu kvalitetu i prepoznatljivost.

Ključne riječi: Dalmatinska pečenica, hlapljivi spojevi, aroma, HS-SPME, GC-MS

Rad sadrži: 33 stranica, 18 slika, 4 tablice, 45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

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

Datum obrane:

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

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Food Tehcnology Split

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology
Supervisor: Mladenka Šarolić, PhD, assistant prof.

FORMATION OF VOLATILE COMPOUNDS DURING THE PRODUCTION OF *DALMATINSKA PEČENICA*

Bartol Grbeša, 156

Abstract:

Dalmatinska pečenica is a traditional smoked, dry-cured pork meat product that plays a significant role in Croatia's cultural heritage and gastronomy. The technological process involves several operations, including salting, smoking, drying and ripening which create a specific and recognizable aroma. The aim of this study was to investigate the formation of the aromatic profile through the determination of volatile compounds in a particular phase of the technological production process. The volatile compounds were isolated from samples by solid phase microextraction (HS-SPME) and their identification using the gas chromatography-mass spectrometry system (GC-MS). In the fresh and salted sample, aldehydes were the most abundant group of volatile compounds. Among them, hexanal formed by the oxidation of linoleic acid was the predominant. In smoked sample, phenols, originating from smoke, were expectedly the most represented group of volatiles. Among them, 2-methoxyphenol had the highest proportion. The results obtained indicate the complexity of chemical reactions that produce volatile compounds that contribute to the specific aromatic profile of Dalmatinska pečenica and maintain its quality and recognizability.

Keywords: *Dalmatinska pečenica*, volatile compounds, aroma, HS-SPME, GC-MS

Thesis contains: 33 pages, 18 figures, 4 tables, 45 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Zvonimir Marijanović, PhD, Associate Prof. | chair person |
| 2. Marina Zekić, PhD, Assistant Prof. | member |
| 3. Mladenka Šarolić, PhD, Assistant Prof. | supervisor |

Defence date:

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.

Završni 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 svibnja 2024. do listopada 2024. godine.

ZAHVALA

Zahvalan sam svima najviše mentorici što me trpi.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog završnog rada je odrediti profil hlapljivih spojeva Dalmatinske pečenice kroz nekoliko faza tehnološkog procesa proizvodnje (svježa, soljena te dimljena i sušena).

U tu svrhu potrebno je:

- Izolirati hlapljive spojeve uzoraka svježe, soljene te dimljene i sušene pečenice korištenjem mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) pomoću sivog vlakna s ovojnicom (divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) dužine 5 cm.
- Izolirane spojeve analizirati vezanim sustavom plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC-MS) te istaknuti specifične hlapljive spojeve za pojedine faze tehnološkog procesa proizvodnje.
- Usporediti dobivene rezultate te utvrditi kako pojedina faza tehnološkog procesa utječe na formiranje aromatičnog profila proizvoda.

SAŽETAK

Dalmatinska pečenica je tradicionalni dimljeni suhomesnati proizvod od svinjskog mesa koji ima značajnu ulogu u kulturnoj baštini i gastronomiji Hrvatske. Tehnološki proces proizvodnje uključuje niz operacija među kojima se ističu soljenje, dimljenje te sušenje i zrenje, tijekom kojih nastaje specifična i prepoznatljiva aroma. Cilj ovog rada bio je pratiti formiranje aromatičnog profila kroz određivanje hlapljivih spojeva u pojedinoj fazi tehnološkog procesa proizvodnje. Izolacija hlapljivih spojeva iz uzoraka provedena je metodom mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) a identifikacija istih primjenom plinske kromatografije-spektrometrije masa. U svježem i soljenom uzorku najzastupljenija skupina hlapljivih spojeva su bili aldehidi. Među njima je najdominantniji heksanal koji je nastao oksidacijom linolne kiseline. U uzorku dimljene i sušene pečenice očekivano najzastupljenija skupina su bili fenoli, porijeklom iz dima. Među njima najviši udio je imao 2-metoksi fenol. Dobiveni rezultati ukazuju na kompleksnost kemijskih reakcija kojima nastaju hlapljivi spojevi koji doprinose specifičnom aromatičnom profilu Dalmatinske pečenice te održavaju njenu kvalitetu i prepoznatljivost.

Ključne riječi: Dalmatinska pečenica, hlapljivi spojevi, aroma, HS-SPME, GC-MS

ABSTRACT

Dalmatinska pečenica is a traditional smoked, cured pork meat product that plays a significant role in Croatia's cultural heritage and gastronomy. The technological process involves several operations, including salting, smoking, drying and ripening which create a specific and recognizable aroma. The aim of this study was to investigate the formation of the aromatic profile through the determination of volatile compounds in a particular phase of the technological production process. The volatile compounds were isolated from samples by solid phase microextraction (HS-SPME) and their identification using the gas chromatography-mass spectrometry system (GC-MS). In the fresh and salted sample, aldehydes were the most abundant group of volatile compounds. Among them, hexanal formed by the oxidation of linoleic acid is the predominant. In smoked sample, phenols, originating from smoke, were expectedly the most represented group of volatiles. Among them, 2-methoxyphenol had the highest proportion. The results obtained indicate the complexity of chemical reactions that produce volatile compounds that contribute to the specific aromatic profile of *Dalmatinska pečenica* and maintain its quality and recognizability.

Keywords: *Dalmatinska pečenica*, volatile compounds, aroma HS-SPME, GC-MS

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Povijesni razvoj pečenice.....	2
1.2. Pojam i značenje pečenice	2
1.3. Zaštićeni proizvodi	3
1.4. Zemljopisno područje proizvodnje	4
1.5. Tehnološki proces proizvodnje	5
1.5.1. Rasijecanje i obrada sirovine	5
1.5.2. Soljenje	6
1.5.3. Sušenje, dimljenje i zrenje	8
1.6. Aroma mesa	9
1.6.1. Proteoliza	10
1.6.2. Lipoliza	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
2.1. Materijal.....	13
2.2. Pribor i aparatura	14
2.3. Metode	14
2.3.1. Izolacija hlapljivih spojeva mikroekstrakcijom vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME).....	14
2.3.2. Analiza hlapljivih spojeva vezanom tehnikom plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC-MS).....	16
3. REZULTATI.....	18
3.1. Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka svježe pečenice	18
3.2. Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka soljene pečenice	20
3.3. Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka dimljene pečenice.....	22
4. RASPRAVA	25
5. POPIS KRATICA I SIMBOLA	28
6. ZAKLJUČCI.....	29
7. LITERATURA.....	30

UVOD

Suhomesnati proizvodi su skupina delikatesnih mesnih proizvoda koji se proizvode, soljenjem/salamurenjem i sušenjem ili termičkom obradom, uz dimljenje ili bez dimljenja raznih vrsta mesa. Dije se na trajne, polutrajne i ostale suhomesnate proizvode.¹ Trajni suhomesnati proizvodi se dobivaju od različitih vrsta mesa u komadima, sa ili bez kostiju, potkožnog masnog tkiva i kože, uz dodatak određenih sastojaka.² U skupinu trajnih suhomesnatih proizvoda spada i Dalmatinska pečenica.³

Jedinstvena i specifična aroma suhomesnatih proizvoda pa tako i Dalmatinske pečenice rezultat je niza biokemijskih i drugih reakcija koje se odvijaju tijekom tehnološkog procesa proizvodnje. Osobitu ulogu u formiranju arome Dalmatinske pečenice imaju operacije dimljenja te sušenja i zrenja.⁴

Među najznačajnijim hlapljivim spojevima koji doprinose aromatičnom profilu ovog proizvoda ističu se fenolni spojevi nastali tijekom dimljenja.⁵

Stoga je i cilj ovog završnog rada pratiti formiranje aromatičnog profila Dalmatinske pečenice kroz izolaciju i identifikaciju hlapljivih spojeva u pojedinoj fazi tehnološkog procesa proizvodnje.

1. OPĆI DIO

1.1. Povijesni razvoj pečenice

Na europskom djelu Mediterana može se naći jako puno tradicionalnih suhomesnatih proizvoda od svinjskog mesa, čija se obilježja pripisuju tradicijskom načinu proizvodnje te specifičnostima područja proizvodnje, posebice klimatskih prilika.⁶

Na području Dalmacije još od vremena Rimljana postoji tradicija pripreme i konzumacije suhomesnatih proizvoda, osobito svinjskog podrijetla. Puno je povijesnih zapisa o različitim načinima pripreme, čuvanja i konzumiranja tih proizvoda.⁷

Dugi niz godina sušeno meso, ponajviše svinjski but (pršut), predstavlja vrlo vrijedan prehrambeni proizvod te je iznimno cijenjen u društvu i smatra se statusnom namirnicom. Uz pršut najčešći suhomesnati proizvodi bili su panceta i pečenica. Uvjeti za proizvodnju sirovine bili su vrlo dobri te su na području Mediterana dostupnost morske soli i povoljni klimatski uvjeti bili dobar preduvjet za razvoj proizvodnje trajnih suhomesnatih proizvoda, pretežno od mesa svinjskog porijekla.⁸

Duga tradicija proizvodnje temeljena na iskustvima i vještini izrade lokalnog stanovništva prenosila se generacijama i tijekom godina unaprjeđivala i prilagođavala novijoj modernoj opremi.³

1.2. Pojam i značenje pečenice

Dalmatinska pečenica (slika 1) pripada u skupinu trajnih suhomesnatih proizvoda i bez kosti je. Proizvodi se od posebno oblikovanog dugog leđnog mišića svinja. U procesu proizvodnje koriste se postupci soljenja/salamurenja, zatim dimljenja te sušenja i zrenja. Gotovi proizvod izvana je smeđe boje a presjek je crvene do tamno crvene boje s rubnim bijelo-žućkastim masnim tkivo. Proizvod je blago slankastog okusa, izražene arome po dimu te mekane i topljive konzistencije.⁹



Slika 1. Dalmatinska pečenica¹⁰

Među najznačajnijim čimbenicima kojima se ostvaruje postizanje jedinstvenih kvalitativnih obilježja Dalmatinske pečenice ističu se odabir i obrada sirovine (mesa), načini i uvjeti soljenja, dimljenja te sušenja i zrenja.⁵ Uz navedeno svakako treba spomenuti vještine i znanja lokalnih proizvođača. Posebnost tradicijskih i autohtonih proizvoda među kojima je i Dalmatinska pečenica pripisuje se obilježjima odabrane sirovine, specifičnostima tehnološkog procesa kao i okolišnim uvjetima proizvodnog područja.¹¹

1.3. Zaštićeni proizvodi

Republika Hrvatska ima niz autohtonih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda zaštićenih i registriranih na razini Europske unije oznakama zaštićene oznake izvornosti (ZOI) i zaštićene oznake zemljopisnog podrijetla (ZOZP). Među njima, prvi proizvod zaštićen oznakom zemljopisnog podrijetla je iz skupine mesnih prerađevina a radi se o Krčkom pršutu koji je zaštićen od 14. travnja 2015. godine. Pored njega, zaštitu su dobile i ostale tri vrste hrvatskih pršuta (dalmatinski, istarski i drniški pršut). Da se Republika Hrvatska ističe po proizvodnji izuzetno kvalitetnih i jedinstvenih tradicionalnih suhomesnatih proizvoda dokazuje i činjenica kako su od 9. veljače 2021. godine dalmatinska pečenica i dalmatinska panceta dodane u registar zaštićenih oznaka izvornosti i zaštićenih oznaka zemljopisnog podrijetla te sutako zaštićeni na području cijele Europske unije.^{12,13}

Pravilno vođenje i kontrola svih faza tehnološkog procesa proizvodnje temeljni su preduvjet za postizanje iznimne kvalitete ovih delicija. Zaštita proizvoda potrošaču znači svojevrsno jamstvo autentičnosti, priznate kvalitete i tradicije proizvodnje te lokalnog karaktera proizvoda, dok proizvođačima omogućuje isticanje dodane vrijednosti proizvoda kroz aktivnosti promocije, trženja i jačanja prepoznatljivosti proizvodnog područja.

1.4. Zemljopisno područje proizvodnje

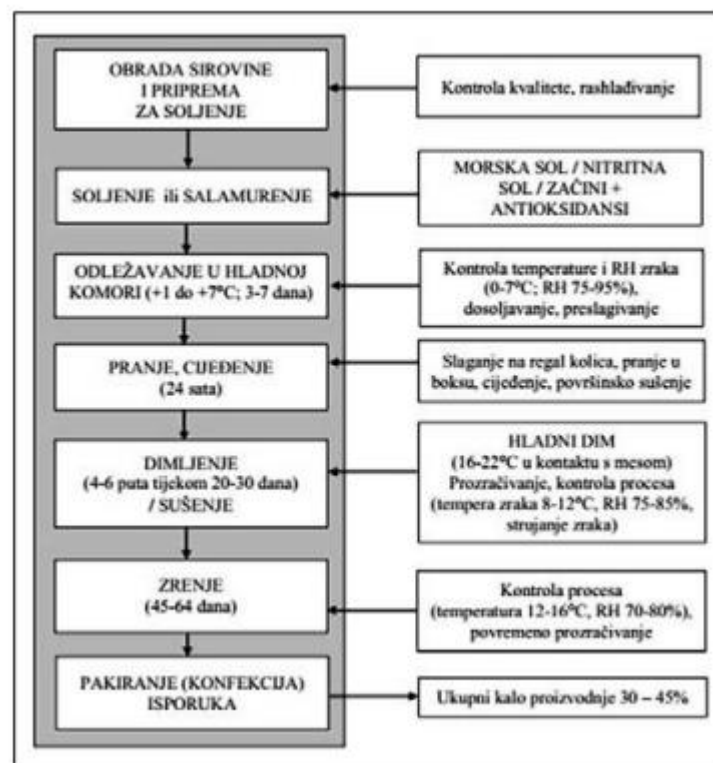
Dalmatinska pečenica se proizvodi isključivo u specifičnom geografskom području koje obuhvaća Dubrovačko-neretvansku, Splitsko-dalmatinsku, Šibensko-kninsku županiju, dijelove Zadarske županije osim Grada Gračaca, te Grad Novalju u Ličko-senjskoj županiji.³ Definirano zemljopisno područje odlikuje se specifičnim i jedinstvenim klimatskim prilikama koje imaju važnu ulogu u proizvodnji trajnih suhomesnatih proizvoda ovoga kraja.

U spomenutom zemljopisnom području prisutna su tri glavna klimatska područja: priobalno-otočno s mediteranskom klimom, brdsko-planinsko te niža područja Dalmatinske zagore s umjereno toplom vlažnom klimom, i u gorskim dijelovima klima je snježno-šumska.¹⁴ Klima Dalmacije obilježena je stalnom izmjenom zračnih masa, što proizlazi iz njenog geografskog položaja, gdje se susreću subtropske i hladne kopnene klime. Utjecaj mora i reljefa uzrokuje nejednako zagrijavanje, što dovodi do pojave vjetrova poput maestrala, koji donosi stabilno vrijeme tijekom ljeta.¹⁵ Zbog ovih jedinstvenih klimatskih uvjeta, Dalmatinska pečenica se razlikuje od sličnih proizvoda u drugim dijelovima svijeta.⁶ Nekada je proizvodnja Dalmatinske pečenice bila neizvediva tokom cijele godine, međutim danas zahvaljujući modernoj tehnologiji omogućena je proizvodnja tijekom cijele godine.¹⁶ Aroma pečenice rezultat je niza biokemijskih procesa i enzimske aktivnosti koje se odvijaju tijekom procesa proizvodnje. Osobit je značaj klimatskih uvjeta proizvodnog područja što je izraženo kroz period sušenja koje se provodi u uvjetima vjetrovitog, suhog i hladnog vremena.⁴

Pri stavljanju proizvoda na tržište pečenica može biti narezana, cijela ili u komadima. Na etiketi mora jasno pisati naziv „Dalmatinska pečenica“ te uz to ne smije biti nikakvih opisa kao npr. tradicionalni, domaći ili bilo koji drugi opis.³

1.5. Tehnološki proces proizvodnje

Tehnološki proces proizvodnje Dalmatinske pečenice sastoji se od niza operacija među kojima se ističu: priprema i obrada sirovine, soljenje, potom dimljenje, sušenje i zrenje (slika 2).

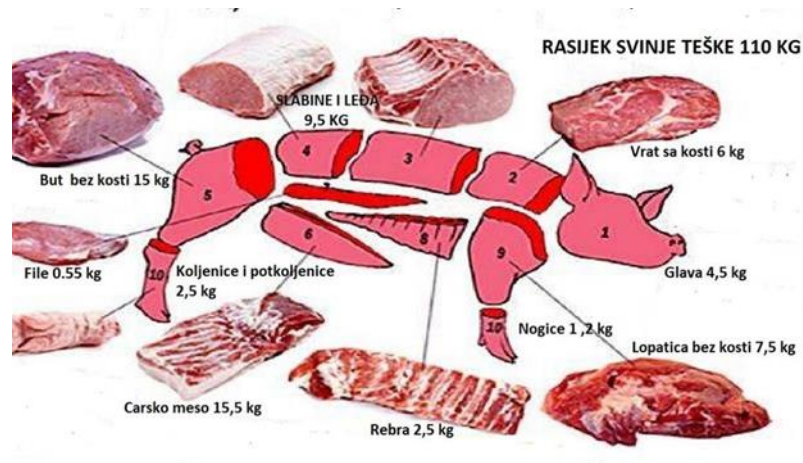


Slika 2. Dijagram toka tehnološkog procesa proizvodnje Dalmatinske pečenice¹⁶

1.5.1. Rasijecanje i obrada sirovine

Kao što je spomenuto u samoj definiciji pečenica se proizvodi od dugog leđnog mišića (*m. longissimus dorsi*) svinje. Važnu ulogu na početku proizvodnog procesa ima priprema

sirovine stoga se smatra kako se klanje svinja mora provesti najmanje 24 a najviše 72 sata prije početka procesa prerade. Nakon klanja svinje slijedi rasijecanje na dijelove (slika 3), a mišić koji se koristi za pečenicu proteže se paralelno uz kralježnicu i teži najčešće od 2,5-5,5 kg. Prije daljnjeg procesa obrade potrebno je mišić kondicionirati do postizanja odgovarajuće temperature.⁶



Slika 3. Shematski prikaz rasijecanja svinjskih polovica¹⁷

1.5.2. Soljenje

Najvažnija funkcija soljenja i salamurenja je konzerviranje proizvoda te oblikovanje krajnjeg okusa proizvoda.¹⁸ Konzervirajući učinak soli se manifestira kroz inhibiciju mikrobiološke i enzimske aktivnosti te uz to postizanje odgovarajućeg slankastog okusa gotovog proizvoda.¹⁹

Korištenje kuhinjske soli (kao i šećera) u preradi mesa prvenstveno utječe na senzorska svojstva proizvoda, ali također ima bitnu konzervirajuću ulogu koja se očituje smanjenjem aktiviteta vode (a_w) u proizvodu. Budući da su čestice soli manje od čestica šećera, za postizanje istog efekta smanjenja a_w u mesu potrebna je znatno manja količina soli nego šećera. Zbog toga se utjecaj šećera na smanjenje a_w ne smatra bitnim, pogotovo u malim mjerama koje se koriste u određenim mesnim proizvodima. Međutim kada su u pitanju konditorski proizvodi i voćne mase šećer je izrazito važan.²⁰

Ioni Na^+ i Cl^- vežu oko dvije molekule vode u otopini, čime NaCl smanjuje a_w . Tretman soljenja pozitivno utječe na meso, a to se očituje u djelovanju soli koje uzrokuje bubrenje.

Taj proces bubrenja jako je bitan za senzorska svojstva te omekšava proizvod. Isto tako čini ga topljivijim prilikom žvakanja i lakše se reže.²¹

Koncentracija soli je odpresudne važnosti kad je riječ o mikroorganizmima, inhibirati će rast anaerobnih mikroorganizma uz koncentraciju od 5%, dok će u koncentraciji od 10% usporiti rast skoro svih mikroorganizama.²² Netom prije soljenja pečenice se važu, a u tablici 1. je prikazano koliko je vaganje važno za daljnji postupak.

Tablica 1. Razlike u postupku prerade obzirom na masu sirovine⁶

Objekt	Faze prerade	Df	Masa sirovine	Postupak soljenja	Utrošak soli po kg mesa	
					kg	%
A	soljenje / salamurenje	3	<3,5	NS	0,08	7,61
	sušenje / zrenje	45	>3,5	MS	0,05	5,14
B	soljenje / salamurenje	7	<3,5	NS	0,06	5,61
				NS+Z		
	sušenje / zrenje	49	>3,5	NS	0,06	5,9
				NS+Z		
C	soljenje / salamurenje	3	>3,5	MS	0,06	6,29
	sušenje / zrenje	64				

*DF- duljina faze u danima; NS- nitritna sol; MS- morska sol; NS+Z- nitritna sol+mješavina začina i konzervansa

Proces soljenja Dalmatinske pečenice provodi se korištenjem čiste morske ili kamene soli.³ Suho soljenje se sastoji od mješavine morske i/ili kamene soli, zajedno s nitritnim ili nitratnim solima, uz dodatak drugih dopuštenih aditiva i začina po potrebi. Prije samog soljenja ili salamurenja, temperatura unutar dugog leđnog mišića trebala bi biti u rasponu od 0 do +7°C.²² U praksi se koriste dva načina soljenja; ručno i strojno utrljavanje na površinu svježeg mesa. Cijeli proces treba se odvijati pri temperaturi zraka između 0 i +7°C, i traje najmanje 2 dana, u pravilu od 3 do 7 dana.⁶ Soljenje se provodi u rashladnim komorama u točno određenim mikroklimatskim uvjetima. Poslije toga se provodi odsoljavanje, odnosno postupak uklanjanja prevelike količine soli pranjem ili mehaničkim putem. Ukoliko se odsoljavanje provodi pranjem potrebno je pripremljeno meso ocijediti od viška vode.

1.5.3. Sušenje, dimljenje i zrenje

U davnija vremena kada nije bilo moderne tehnologije sušenje je bilo često najčešći način konzerviranja hrane posebice u područjima s toplijom klimom.²⁰

Cilj procesa sušenja je smanjenje udjela vode u namirnici. Snižavanjem udjela vode mikrobiološka aktivnost je ograničena te se na taj način osigurava dulja trajnost proizvoda. Sušenjem proizvod dobiva puniji okus i aromu te tvrđu tekstura što je osobito izraženo kod trajnih suhomesnatih proizvoda.²¹

Vrlo važan pokazatelj kod sušenja je vrijednost aktiviteta vode (a_w) koji se definira kao stvarni odnos tlaka pare iznad istraživanog medija (p) i tlaka pare iznad čiste vode (p_0) pri istoj temperaturi ($a_w = p/p_0$).²⁰ Različiti mikroorganizmi imaju različite uvjete preživljavanja obzirom na vrijedost aktiviteta vode.

Trajni suhomesnati proizvodi ne zahtijevaju skladištenje na niskim temperaturama, već se mogu čuvati na sobnoj temperaturi zahvaljujući niskoj vrijednosti aktiviteta vode (a_w). Tradicionalni suhomesnati proizvodi obično imaju pH oko 6,0, a kako bi se osigurala zdravstvena ispravnost, a_w ovih proizvoda treba biti ispod 0,9. Za fermentirane proizvode s pH oko 5,0, dovoljno je smanjiti a_w ispod 0,95.²³

Proces sušenja se ne provodi samostalno bez kombinacije s još nekom metodom kao što su soljenje i dimljenje. Kombinacija ovih metoda će rezultirati sa najboljim rezultatima i sa najmanje potrošene energije, jer kada bi proizvod bio podvrgnut samo sušenju ne bi bio jestiv zbog svoje tvrdoće. Takav proizvod bilo bi potrebno natapati kako bi postao prihvatljiv za čovjeka.²⁴

Prilikom osmišljavanja procesa sušenja i smanjenja a_w , važno je razmotriti karakteristike sirovog i konačnog proizvoda, uključujući sadržaj vode, bjelančevina, soli te drugih topljivih i netopljivih tvari, kao i organoleptička svojstva. Također, potrebno je obratiti pažnju na a_w finalnog proizvoda kako bi se postigla željena svojstva.²⁰

Aktivnost vode u mesu ključna je za osiguranje zdravstvene ispravnosti a ovisi od pH vrijednosti proizvoda. Što je pH vrijednost proizvoda veća a_w se mora smanjiti.²¹

Tijekom sušenja prvo isparava voda iz slojeva na površini pa tek onda iz sloja ispod toga i tako sve do najdublje točke dok proizvod u cjelini ne izgubi određeni udio vlage. Paralelno s tim sastojci mesa odnosno dodani sastojci migriraju iz jednog sloja u drugi.

Ukoliko se slučajno dogodi da se površinski ili bilo koji drugi sloj previše isuši to će rezultirati denaturacijom bjelančevina, što nikako nije poželjno jer bjelančevine na taj način gube sposobnost bubrenja. Denaturacija bjelančevina dogodit će se kada je proces sušenja brži od optimalnog te će prouzrokovati mnoge probleme. Kora na površini se neće skupljati zajedno sa ostatkom unutrašnjosti pa će na proizvodu nastati rupe odnosno pukotine kroz koje će moći proći kisik i omogućiti život aerobnim mikroorganizmima. Iz tog razloga suhomesnati proizvodi moraju se sušiti sporo, kako bi se izbjeglo stvaranje kore.²⁰

Nakon odsoljavanja i cijedenja, pečenice se premještaju u prostorije namijenjene dimljenju i sušenju u kontroliranim uvjetima temperature, vlažnosti i strujanja zraka.

Dim se proizvodi postupkom tinjanja tvrdog drva tj. pirolizom. Drva koja se najčešće koriste su grab (*Carpinus sp.*), bukva (*Fagus sylvatica*), hrast (*Quercus sp.*), jasen (*Fraxinus sp.*) i javor (*Acer sp.*). Dimljenje u pravilu traje 20-tak dana nakon čega slijede faze sušenja i zrenja.⁵

Kada god postoje prirodni uvjeti za sušenje nastoji ih se i iskoristiti, a to je najčešće kada postoji prirodna cirkulacija zraka koji odnosi vlagu.⁶ Cijeli proces sušenja i zrenja traje u pravilu oko 45 dana.³

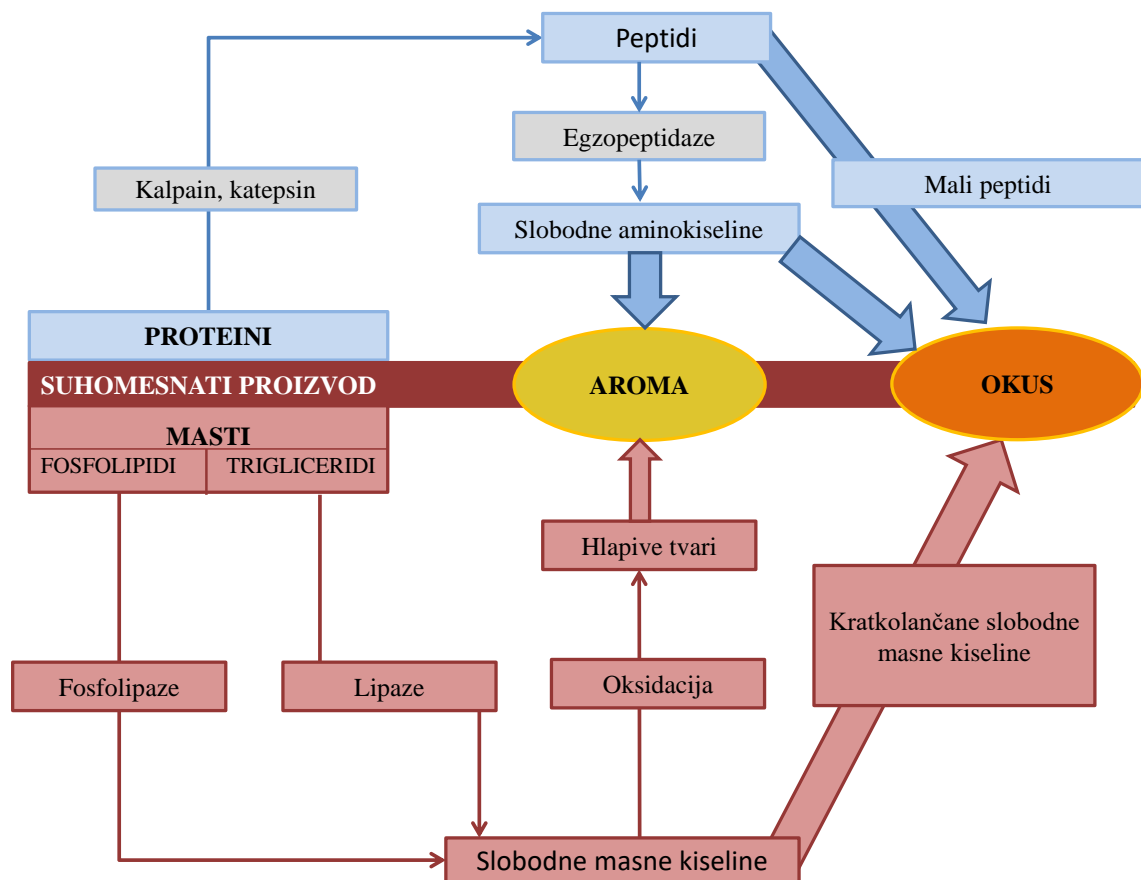
1.6. Aroma mesa

Aroma je važan parametar u procjeni kvalitete hrane i ista je uvjetovana nizom čimbenika, ponajprije sirovinom te specifičnostima tehnološkog procesa proizvodnje. Po svojoj definiciji aroma je kombinirana impresija mirisa i okusa.²⁵ Dok su za okus uglavnom odgovorni nehlapljivi spojevi (aminokiseline, šećeri i sl.) mirisna svojstva proizvoda obično se pripisuju aromatičnim hlapljivim spojevima koji nastaju tijekom proizvodnog procesa.²⁶

Tijekom proizvodnje trajnih suhomesnatih proizvoda odvija se niz biokemijskih reakcija kroz koje dolazi do povećanja koncentracije hlapljivih spojeva odgovornih za specifičnu aromu zbog koje su upravo ovi proizvodi iznimno cijenjeni od strane potrošača.²⁷

Specifična aroma suhomesnatih proizvoda koja nastaje tijekom procesa proizvodnje, posebice zrenjem, nastaje iz temeljnih sastojaka mesa kao što su proteini i lipidi. Brojne

biokemijske enzimske reakcije uglavnom na proteinima i lipidima, odvijaju se tijekom procesa sušenja, posebno tijekom zrenja, doprinoseći razvoju odgovarajuće arome proizvoda.²⁸ Stoga je neupitno kako su senzorska svojstva suhomesnatih proizvoda pod velikim utjecajem enzimskih reakcija. Nadalje, aktivnost mišićnih enzima značajno ovisi o obilježjima sirovine kao što su starost i ishrana životinje, proizvodni uvjeti poput temperature, vremena, aktiviteta vode, redoks potencijala i udjela soli.²⁸ Najznačajnije enzimske reakcije u formiranju arome mesnih proizvoda su proteoliza i lipoliza²⁹ (slika 4).

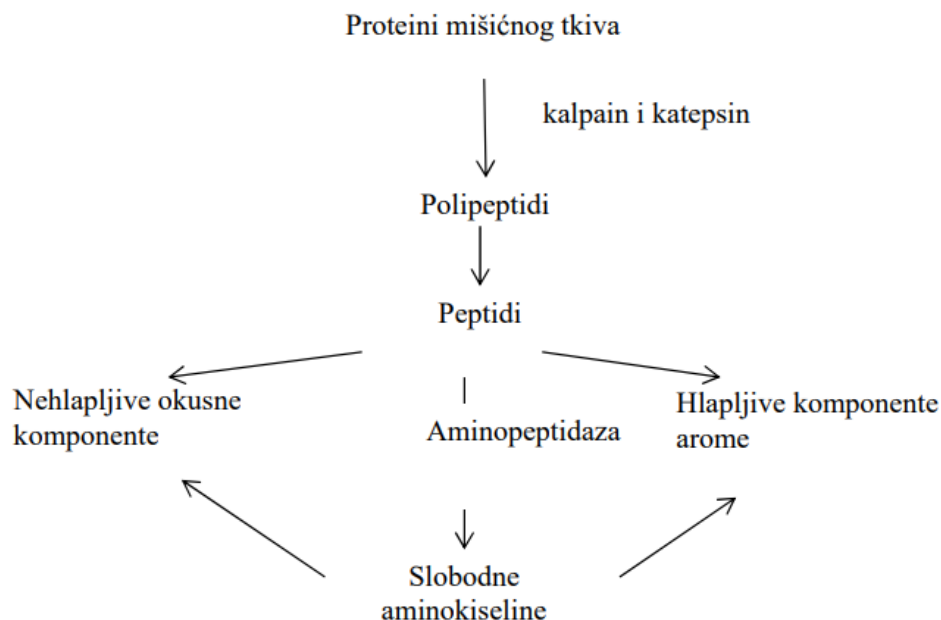


Slika 4. Proteoliza i lipoliza²⁸

1.6.1. Proteoliza

Proteoliza je proces razgradnje proteina mišića (slika 5) na veliki broj peptida i slobodnih aminokiselina koje su važne u stvaranju arome gotovog proizvoda. Nastale aminokiseline

su prekursori hlapljivih spojeva koji su zaslužni za miris gotovih proizvoda te za gorke, slatke te kisele note.³⁰ Aminokiseline nastale proteolizom (glutaminska i asparaginska kiselina, metionin, leucin, lizin i izoleucin) doprinose aromi suhomesnatih proizvoda kroz međusobne interakcije. Same aminokiseline utječu i na okus pa se tako primjerice goraki okus povezuje s velikim udjelom triptofana, tirozina i fenilalanina.²⁶ Slobodne aminokiseline imaju ulogu prekursora hlapljivih spojeva gdje kroz Streckerovu degradaciju iz njih nastaju metil razgranati alkoholi, aldehide i sulfidi, te kroz Maillardove reakcije pirazini.²⁸ Također važno je spomenuti progresivne enzimske razgradnje proteina (sarkoplazmatskih i miofibrilarnih) uz pomoć kojih nastaju velike količine slobodnih aminokiselina i peptida.³¹

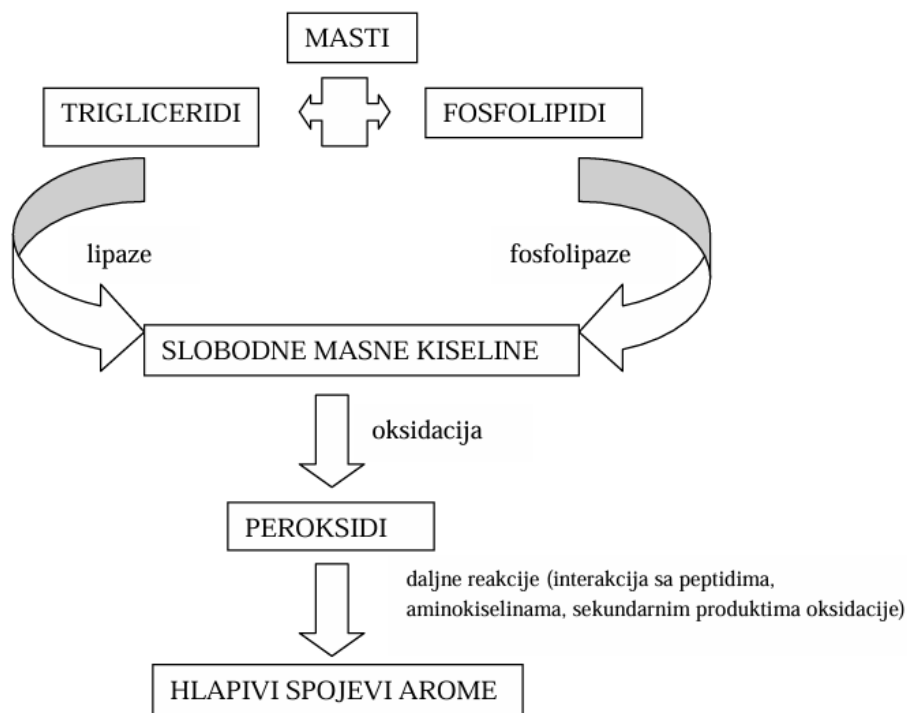


Slika 5. Glavni koraci proteolize mišića³²

1.6.2. Lipoliza

Lipoliza je složen biokemijski proces razgradnje lipida, prvenstveno triglicerida, uz pomoć enzima lipaza.² Ovaj proces započinje hidrolizom triglicerida i fosfolipida, što rezultira slobodnim masnim kiselinama i glicerolom.³³ Ključne uloge u ovom procesu imaju različiti tipovi enzima lipaza, koje se mogu podijeliti na mišićne lipaze i lipaze

masnog tkiva. Mišićne lipaze aktivne su u kiselom i neutralnom pH području i posebno su sklone hidroliziranju primarnih esterskih veza triglicerola. S druge strane, lipaze masnog tkiva djeluju u neutralnom do bazičnom pH području i sudjeluju u razgradnji triglicerida.³² Aktivnost lipaza varira ovisno o uvjetima okoline, uključujući pH, koncentraciju soli i aktivnost vode. Tijekom procesa prerade, razgradnja lipida intenzivira se vremenom, a slobodne masne kiseline se stvaraju brže u ranim fazama. Najprije se razgrađuju polinezasićene masne kiseline, dok su zasićene masne kiseline otpornije na hidrolizu.²⁸ Kao rezultat lipolize, koncentracija slobodnih masnih kiselina raste, a njihov sastav može varirati ovisno o uvjetima prerade i prisutnosti oksidacijskih procesa.³² Slobodne masne kiseline kao produkt lipolize su prekursori aromatičnih hlapljivih spojeva, tj. njihovom oksidacijom formiraju se spojevi koji su odgovorni za specifičnu aromu ovih proizvoda.² Najznačajniji hlapljivi spojevi koji su odgovorni za poželjnu aromu suhomesnatih proizvoda su esteri, ketoni, aldehidi, pirazini te fenolni spojevi.

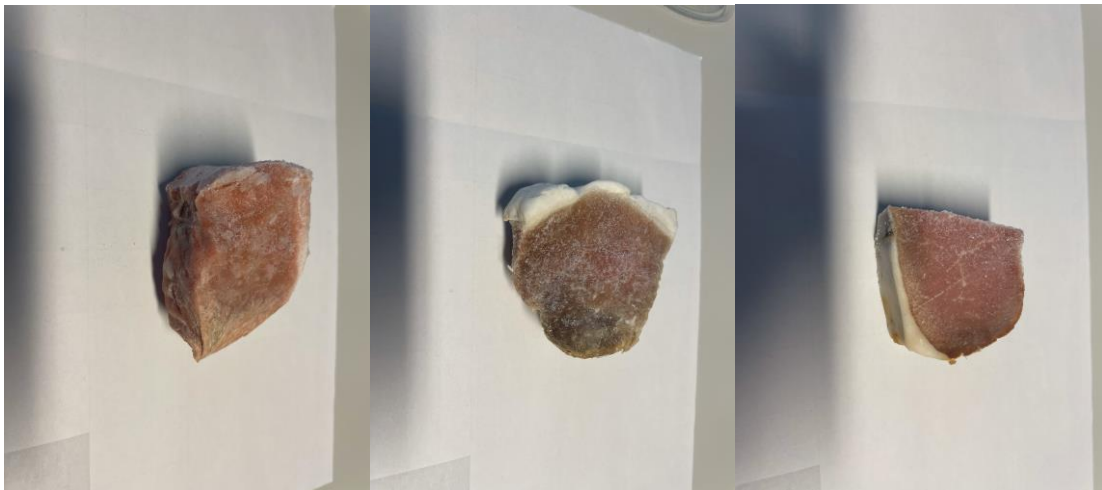


Slika 6. Razgradnja masti mišićnog tkiva²⁸

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijal

Istraživanje u ovom radu je provedeno na uzorcima svježih, soljenih i dimljenih i sušenih Dalmatinske pečenice (slika 7) proizvedene u sušari na području grada Drniša. Prije početka tehnološkog procesa proizvodnje uzet je svjež uzorak koji je do provedbe analize vakumiran i čuvan u zamrzivaču (-18 °C) do provedbe analiza. Soljenje je provedeno krupnom morskom solju i proces soljenja trajao je 8 dana. U tom periodu provedeno je dosoljavanje pri čemu se mehaničkim putem s površine skida stari i nanosi novi sloj soli. Po završetku procesa soljenja uzet je soljeni uzorak koji je do analiza čuvan kao i prethodno opisani svjež uzorak. Nakon soljenja proizvod se ispiri od viška soli, cijedi višak vode te otprema u prostor za dimljenje. Dimljenje je provedeno gorenjem drva bukve, graba i badema. Proces dimljenja trajao je oko 15-ak dana nakon čega se proizvod premjesšta u prostoriju za zrenje (zrionu) u kontroliranim uvjetima (18 °C i relativne vlažnosti zraka od 80%) u vremenu od 20-ak dana. Po završetku je uzet uzorak dimljene i sušene pečenice koji je do provedbe analize čuvan kao i prethodna dva uzorka.



Slika 7. Uzorci korišteni u radu (svježih, soljenih, dimljenih) (Izvor: autor)

2.2. Pribor i aparatura

Za potrebe analiza u ovom radu korišteni su sljedeći pribor i aparatura:

Aparatura korištena u radu:

- natrijev klorid
- tehnička vaga Kern model 572, Njemačka,
- vlakno s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS), Supleco Co., SAD,
- aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na čvrstoj fazi (HS-SPME)
- magnetska miješalica, model MR Hei-Standard model EKT 3001, Heidolph, Njemačka,
- vezani sustav plinska kromatografija–spektrometrija masa, Agilent Technologies SAD: plinski kromatograf model 8890 i spektrometar masa model 5977E.

2.3. Metode

Za potrebe ispitivanja u ovom radu korištena je metoda mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME), u svrhu izolacije hlapljivih spojeva, dok je identifikacija istih provedena spregnutom tehnikom plinske kromatografije – spektrometrije masa (GC-MS).

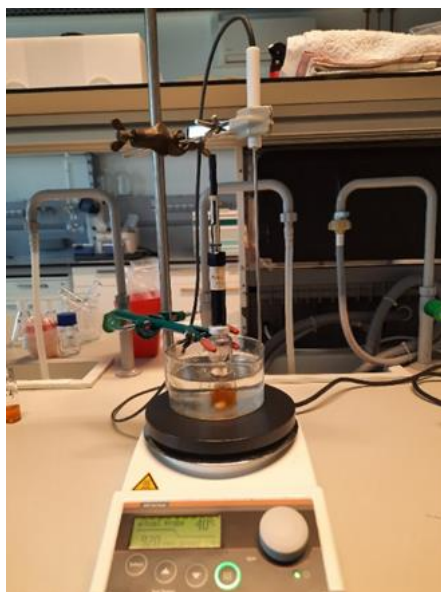
2.3.1. Izolacija hlapljivih spojeva mikroekstrakcijom vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)

Metoda mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) temelji se na ekstrakciji hlapljivih organskih spojeva na silikonsko vlakno koje je prekriveno polimernim filmom. Glavne prednosti ove metode su relativno mala količina uzorka te ne korištenje otapala. Za potrebe istraživanja ovga rada korišteno je sivo vlakno s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) dužine 5 cm (Supelco Co., SAD), (slika 8) koje je prije upotrebe kondicionirano sukladno uputama proizvođača nakon čega je bilo spremno za ekstrakciju vršnih para iznad uzorka.



Slika 8. Sivo vlakno (vlakno s ovojnicom DVB/CAR/PDMS) (Izvor: autor)

Odvagano je 3 g uzorka koji je homogeniziran dodatkom 25 ml zasićene otopine NaCl-a. Od tako homogeniziranog uzorka u staklenu vialicu od 15 ml preneseno je 10 ml uzorka te postavljen magnet za miješanje. Vialica je hermetički zatvorena teflonskom PTFE/silikon septom te postavljena u vodenu kupelj (40 °C), a sadržaj u njoj je miješan pomoću magnetske miješalice. Na slici 9 prikazana je korištena aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME). Vialica je potom hermetički zatvorena PTFE/silikon septom i postavljena u vodenu kupelj na temperaturu 40 °C, na magnetnu miješalicu s brzinom okretaja od 1200/min. Uzorak se kondicionirao 15 min nakon čega se SPME iglom probija septa vialice te se igla sa izvučenim vlaknom postavlja u prostor iznad uzorka s ciljem ekstrakcije vršnih para u vremenu od 45 minuta. Za to vrijeme se odvijala adsorpcija hlapljivih spojeva iz uzorka na vlakno. Po završetku ekstrakcije vlakno je uvučeno u iglu te postavljeno ručno u injektor plinskog kromatografa na temperaturi od 250 °C u vremenu od 7 minuta pri čemu se odvijala desorpcija hlapljivih spojeva s vlakna u kolonu plinskog kromatografa.



Slika 9. Aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS – SPME) (Izvor: autor)

2.3.2. Analiza hlapljivih spojeva vezanom tehnikom plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC-MS)

Analiza izoliranih hlapljivih spojeva provedena je spregnutom tehnikom plinska kromatografija-spektrometrija masa. U tu svrhu korišten je plinski kromatograf (GC – MS) Agilent Technologies (SAD), model 8890, u kombinaciji s Agilent Technologies (SAD) masenim detektorom, model 5977E koji je spojen na računalo (slika 10). Odvajanje hlapljivih spojeva iz uzoraka se odvijalo u koloni sa nepolarnom stacionarnom fazom (HP – 5MS) čiji je sastav 5% difenil i 95% dimetilpolisilikan. Kolona je duljine 30 m, promjera 0,25 mm i debljine sloja stacionarne faze 0,25 μ . Plin nositelj je helij protoka 1 mL/min, omjer cijepanja je 50:1. Temperatura injektora je 250 °C, detektora spektrometra masa 280 °C i energija ionizacije iznosi 70 eV. Temperatura peći je programirana na 3 min 70 °C, zatim se zagrijava od 70 °C do 200 °C brzinom od 3 °C/min te se na kraju zadržava 2 min na 200 °C.

Za svaki analizirani uzorak pomoću GC – MS uređaja dobiju se idući podatci:

- Kromatogram ukupne ionske struje
- Vrijeme zadržavanja pojedine komponente (retencijsko vrijeme)
- Relativni udio spoja izražen u postocima

- Naziv spoja ili spojeva čiji se spektar najviše podudara sa spektrom nepoznate komponente pojedinog pika iz kromatograma ukupne ionske snage.

Identifikacija svih dobivenih spojeva se provela usporedbom njihova vremena zadržavanja s onima iz literature i usporedbom masenih spektara s masenim spektrima iz biblioteka spektara masa *Wiley9* (Wiley MS libraries) i *NIST17* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, SAD).

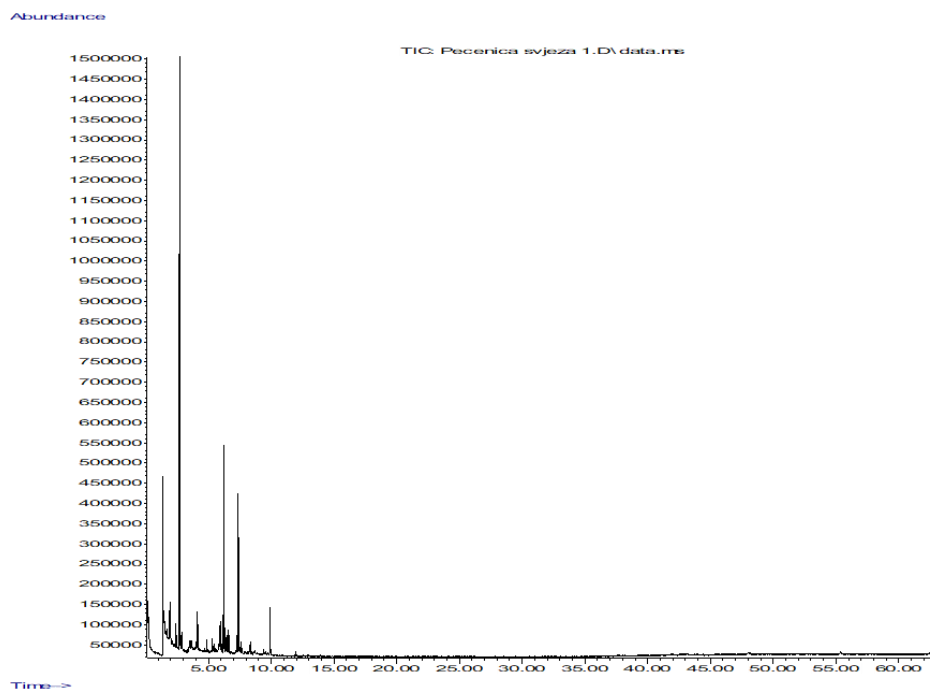


Slika 10. Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS) (Izvor: autor)

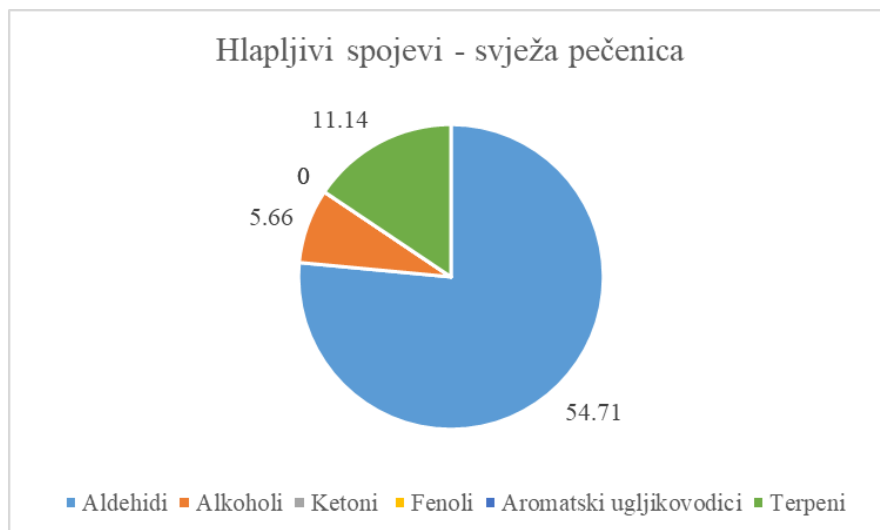
3. REZULTATI

3.1. Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka svježe pečenice

Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka svježe pečenice prikazani su u tablici 2 i na slici 12 dok je na slici 11 prikazan kromatogram ukupne ionske struje dobiven GC-MS analizom uzorka.



Slika 11. Kromatogram ukupne ionske struje uzorka svježe pečenice izoliran pomoću sivog vlakna na koloni HP5-MS



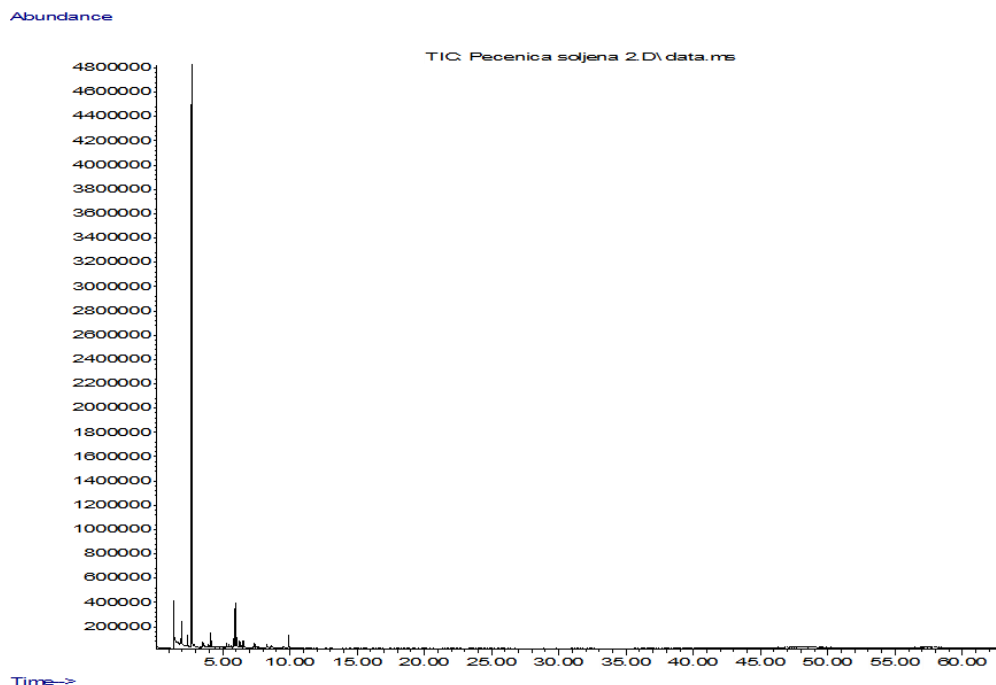
Slika 12. Hlapljivi spojevi po skupinama u uzorku svježe pečenice

Tablica 2. Kemijski sastav hlapljivih spojeva uzorka svježe pečenice izoliran pomoću sivog vlakna na koloni HP-5-MS

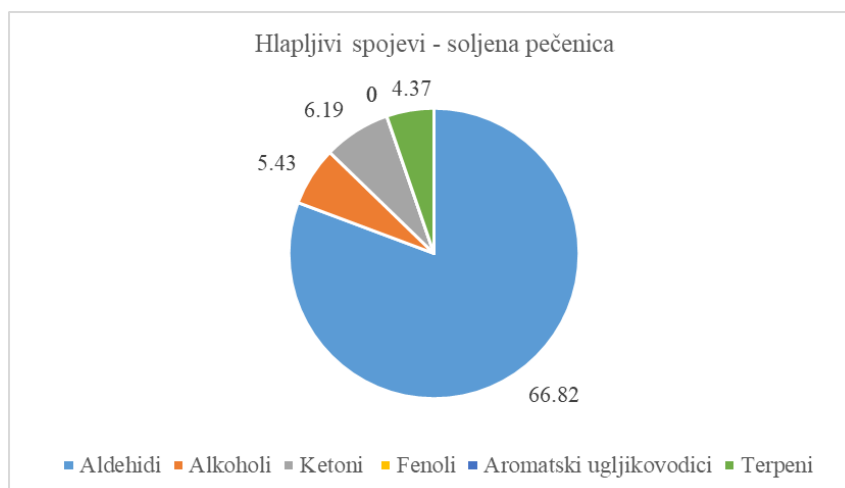
SASTOJAK	RI	MIN	MAX	SV±SD	Senzorski opis
<i>Aldehidi</i>					
3-metilbutanal	649	5,01	7,13	5.81±0.94	mesnato, riblje, trulo, aldehidno, masno, poput otapala, slad, oštro ³⁴
pentanal	698	1,77	2,92	2.29±0.48	badem, slad, oštro ³⁴
heksanal	800	34,7 8	36,8	35.73±0.83	zeleno, masno, travnato, slatko, svježe ³⁴
heptanal	894	1,75	2,2	1.95±0.19	voćno, masno, slatko, uljasto, užeglo ³⁴
benzaldehyd	961	1,13	1,85	1.55±0.31	badem, voćno ³⁵
oktanal	1004	1,62	2,42	2.05±0.33	zeleno, citrusno, masno, sapunasto, med ³⁴
nonanal	1102	4,68	5,81	5.33±0.48	slatko, masno, pikantno, zeleno, citrusno, masno, voštano ³⁴
<i>Alkoholi</i>					
pentanol	768	1,08	1,19	1.12±0.05	lož ulje, voće, balzamično ³⁴
okt-1-en-3-ol	976	1,9	2,65	2.28±0.31	gljive, zemljano, prašina ³⁶
benzenmetano 1	1020	2,14	2,36	2.26±0.09	
<i>Terpeni</i>					
β-mircen	992	5,84	6,52	6.16±0.28	travnast, drvenast ³⁷
limonen	1030	4,52	5,76	4.98±0.55	naranča, limun ³⁷

3.2. Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka soljene pečenice

Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka soljene pečenice prikazani su u tablici 3 i na slici 13 dok je na slici 13 prikazan kromatogram ukupne ionske struje dobiven GC-MS analizom uzorka.



Slika 13. Kromatogram ukupne ionske struje uzorka soljene pečenice izoliran pomoću sivog vlakna na koloni HP-5-MS



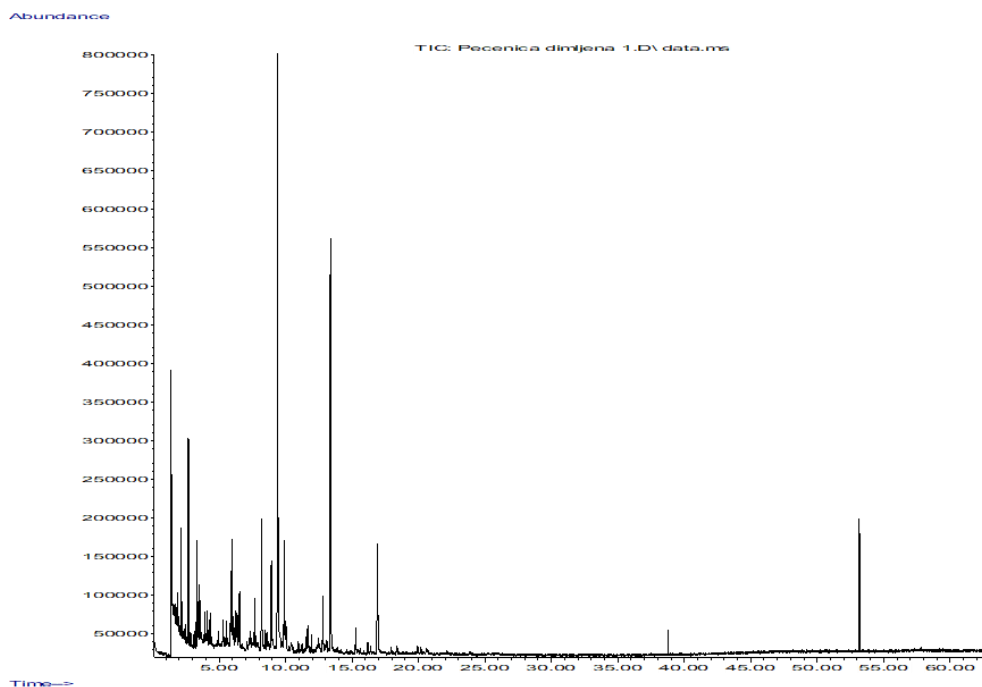
Slika 14. Hlapljivi spojevi po skupinama u uzorku soljene pečenice

Tablica 3. Kemijski sastav hlapljivih spojeva uzorka soljene pečenice izoliran pomoću sivog vlakna na koloni HP-5-MS

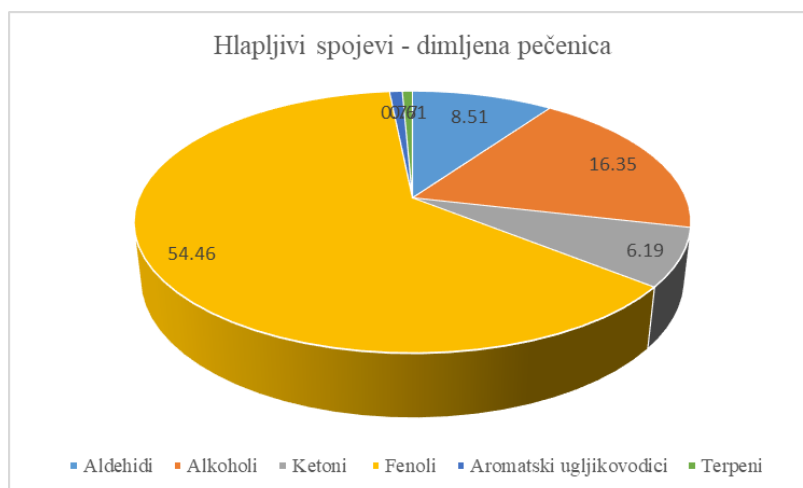
SASTOJAK	RI	MIN (%)	MAX (%)	SV±SD	Senzorski opis
<i>Aldehidi</i>					
pentanal	698	2,09	2,96	2.65±0.40	badem, slad, oštro ³⁴
heksanal	800	52,0 1	60,31	57.02±3.60	zeleno, masno, travnato, slatko, svježe ³⁴
heptanal	894	0,73	1,84	1.33±0.46	voćno, masno, slatko, uljasto, užeglo ³⁴
(E)-hept-2-enal	956	0,66	0,92	0.82±0.11	masno ³⁴
benzaldehyd		0,95	1,02	0.99±0.03	badem, voćno ³⁵
oktanal	1004	1,17	1,54	1.32±0.16	zeleno, citrusno, masno, sapunasto, med ³⁴
(E)-okt-2-enal	1056	0,44	0,73	0.55±0.13	zeleno, cvijetno, masno, orašasto ³⁴
nonanal	1102	0,88	2,61	1.96±0.77	slatko, masno, pikantno, zeleno, citrusno, masno, voštano ³⁴
<i>Alkoholi</i>					
pentanol	768	1,09	1,57	1.35±0.20	lož ulje, voće, balzamično ³⁴
heksanol	867	0,5	0,68	0.61±0.08	voćno, zeleno ³⁶
okt-1-en-3-ol	976	2,23	5,58	3.47±1.50	gljive, zemljano, prašina ³⁶
<i>Ketoni</i>					
oktan-2,3-dion	986	5,85	6,6	6.19±0.31	
<i>Terpeni</i>					
β-mircen	992	0,56	1,35	1.01±0.33	travnast, drvenast ³⁷
limonen	1030	0,87	5,86	2.65±2.28	naranča, limun ³⁷
eukaliptol		0,69	0,74	0.71±0.02	Kamfor ³⁷

3.3. Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka dimljene pečenice

Rezultati analize hlapljivih spojeva uzorka dimljene pečenice prikazani su u tablici 4 i na slici 16 dok je na slici 15 prikazan kromatogram ukupne ionske struje dobiven GC-MS analizom uzorka.



Slika 15. Kromatogram ukupne ionske struje uzorka dimljene pečenice izoliran pomoću sivog vlakna na koloni HP-5 MS



Slika 16. Hlapljivi spojevi po skupinama u uzorku dimljene pečenice

Tablica 4. Kemijski sastav hlapljivih spojeva uzorka dimljene pečenice izoliran pomoću sivog vlakna na koloni HP-5-MS

SASTOJAK	RI	MIN	MAX	SV±SD	Senzorski opis
<i>Aldehidi</i>					
heksanal	800	1,64	3,51	2.57±0.76	zeleno, masno, travnato, masno, slatko, svježe ³⁴
heptanal	894	0,74	0,91	0.80±0.08	voćno, masno, slatko, uljasto, užeglo ³⁴
(E)-hept-2-anal	956	0,64	0,87	0.72±0.11	masno ³⁴
oktanal	1004	1,35	1,85	1.55±0.21	zeleno, citrusno, masno, sapunasto, med ³⁴
nonanal	1102	2,41	3,78	2.87±0.65	slatko, masno, pikantno, zeleno, citrusno, masno, voštano ³⁴
<i>Alkoholi</i>					
3-metilbutanol	734	1,47	2,97	2.62 ± 0.62	drvenasto, kao žir, ugodna zelena ³⁸
2-metilbutanol	736	0,43	1,24	0.90±0.34	banana, eter ³⁷
2-furanmetanol	866	2,68	6,71	4.54±1.66	gorak ³⁷
heksanol	867	0,81	1,1	0.95±0.12	voćno, zeleno ³⁶
okt-1-en-3-ol	976	1,32	1,32	1.67±0.49	gljive, zemljano, prašina ³⁶
2-metoksi-feniletanol	1280	5,09	5,96	5.67±0.41	
heptan-2-on	889	0,49	0,61	0.54±0.05	začinsko, sir ³⁸
2-furaniletanon	914	1,03	1,15	1.07±0.06	balzamično ³⁴

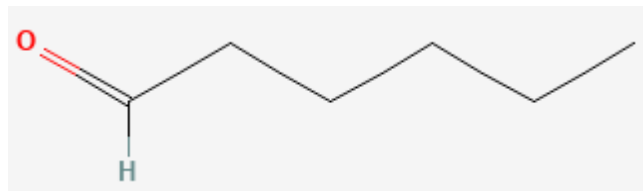
SASTOJAK	RI	MIN	MAX	sred. vr.±SD	Senzorski opis
<i>Ketoni</i>					
2-metilciklopentanon	846	0,52	1,11	0.83±0.24	
2-metilciklopent-2-en-1-on	976	1,08	1,95	1.23±0.58	kuhani krumpir, zeleno ³⁸
2,3-dimetilciklopent-2-en-1-on		1,54	1,8	1.68±0.11	začinsko, pečeno, drvo ³⁸
<i>Fenoli</i>					
fenol	989	2,66	3,79	3.10±0.49	fenolno ³⁵
2-metilfenol (o-krezol)	1073	4,36	9,03	6.17±2.05	fenolno, plijesnivo ³⁵
3-metilfenol (m-krezol)				4.31±0.05	pikantno ³⁸
2-metoksifenol (gvajakol)	1096	20,35	21,84	21.34±0.70	fenolno, po dimu, začinsko ³⁵
2,6-dimetilfenol		1,22	1,36	1.27±0.07	po ljekovitom, zagoreno ³⁹
2,4-dimetilfenol (<i>m</i> -ksilenol)	1181	0,16	0,18	0.17±0.01	dim ³⁸
2-metoksi-3-metilfenol		2,1	2,23	2.15±0.06	paljevina, dim ³⁹
2-metoksi-4-metilfenol (<i>p</i> -creosol)	1199	14,36	15,69	15.07±0.55	slatko, dim ³⁸
2-metoksi-4-etilfenol (<i>p</i> -etilgvajakol)	1280	5,09	5,96	5.4±0.37	slatko, dim ³⁸
<i>Aromatski ugljikovodici</i>					
3,4-dimetoksitoluen		0,71	0,88	0.77±0.08	
<i>Terpeni</i>					
limonen	1030	0,54	0,76	0.61±0.10	naranča, limun ³⁷

4. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je istražiti profil aromatičnih spojeva koji nastaju tijekom tehnološkog procesa proizvodnje dalmatinske pečenice. U tu svrhu analizirani su uzorci svježe, soljene te dimljene pečenice.

Hlapljivi spojevi uzoraka svježe, soljene te dimljene i sušene pečenice izolirani su metodom mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi sa sivim vlaknom (DVB/CAR/PDMS). Rezultati su prikazani u tablicama (3.,4.,5.) i slikama (10.,11.,12.,13.,14.,15.).

Svježe meso je karakterizirano slabim mirisom te predstavlja rezervoar prekursora aromatičnih tvari koji se stvaraju uglavnom termičkim procesiranjem.⁴⁰ U uzorku svježe pečenice ukupno je identificirano 12 hlapljivih spojeva. Identificirani spojevi svrstani su u sljedeće kemijske skupine: aldehidi, alkoholi i terpeni (tablica 3. i slika 10.,11.). Među njima su aldehidi (slika 11.) bili najzastupljeniji (54,6%) s heksanalom (slika 17.) kao najdominatnijim spojem (35,73 %).



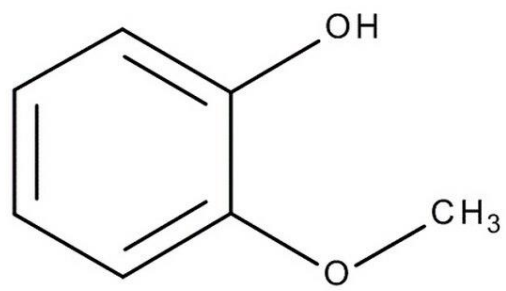
Slika 17. Strukturna formula heksanala⁴¹

Aldehidi, posebice ravnolani su glavni sekundarni produkti oksidacije lipida.⁴² Veći broj autora navodi kako je heksanal kao najzastupljeniji aldehyd nastao vjerojatno oksidacijom nezasićenih masnih kiselina poput su linolne i arahidonske.^{43,38} Heksanal kada je prisutan u visokim koncentracijama vrlo često može imati i negativan utjecaj na aromu (ranketljiva, jaka, neugodna i odbojna aroma te arome po masti, po travi).⁴⁴ Nadalje, Hierro i sur. (2004) navode kako je 3-metilbutanal produkt proteolize a povezuje se sa senzorskim opisom mesnato, riblje, trulo, aldehydno, masno, poput otapala, slad, oštro.³⁴ Identificirani alkoholi pentanol i okt-1-en-3-ol su produkti lipidne oksidacije⁴³ a karakterizira ih senzorski opis (lož ulje, voće, balzamično te gljive, zemljano, prašina). U

skupini terpena u uzorku svježe pečenice identificirani su limonen i β -mircen čije prisustvo se prema Conte i sur. (2021) pripisuje ishrani svinja budući da se biosinteza terpena odvija isključivo u biljkama. Prisustvo terpena u suhomesnatim proizvodima se osim ishrane životinja može pripisati i dodatku začina.⁴³ Obzirom da se u tehnološkom procesu proizvodnje Dalmatinske pečenice začini ne dodaju zasigurno je da su terpeni podrijetlom iz hranidbe životinja.

Upotrebom sivog vlakna u uzorku soljene pečenice ukupno je identificirano 15 hlapljivih spojeva. Identificirani spojevi svrstani su u sljedeće kemijske skupine: aldehidi, alkoholi, terpeni i ketoni. Među identificiranim skupinama spojeva aldehidi su bili najzastupljeniji (66,82 %) s heksanalom kao najzastupljenijim spojem (57,02 %). Uz rast relativnog udjela heksanala u odnosu na uzorak svježe pečenice zamjetno je i povećanje udjela alkohola okt-1-en-3-ola u uzorku soljene pečenice. Nadalje u uzorku soljene pečenice za razliku od svježe identificiran je keton oktan-2,3-dion koji je prema Hierro i sur. (2004) produkt lipidne oksidacije. Bleicher i sur. (2022) navode kako se „*off-flavor*“ ili nepoželjan miris mesa opisan kao *ustajalo*, *kartonsko*, *užeglo* i *metalno* povezuje s prisustvom heksanala i oktan-2,3-diona. U soljenom uzorku u skupini terpena identificirani su limonen, β -mircen i eukaliptol.

Analizom dimljenog uzorka utvrđen je kompleksniji sastav hlapljivih spojeva u odnosu na ranije opisane uzorke. U dimljenom uzorku ukupno je identificirano 28 hlapljivih spojeva. Identificirani spojevi svrstani su sljedeće kemijske skupine: aldehidi, alkoholi, ketoni, fenoli, aromatski ugljikovodici i terpeni. Među navedenima najzastupljeniji su fenolni spojevi (54,46 %) od kojih je 2-metoksifenol (gvajakol) najdominantniji (21,34%). Ovi spojevi se povezuju sa senzorskim opisom *fenolno*, *po dimu*, *slatko*, *začinsko*.³⁵ Ovi rezultati su u skladu s dosadašnjim istraživanjima aromatičnog profila Dalmatinske pečenice koji također ističu fenolne spojeve kao najdominantnije hlapljive spojeve.⁴ Fenolni spojevi su spojevi koji nastaju pirolizom celuloze, hemiceluloze i lignina.⁴⁵ Sporim izgaranjem drveta na određenoj temperaturi (pirolizom) od 50 do 70 % sastojaka drveta (50 % celuloze, 25 % hemiceluloze i 25 % lignina) se pretvara u dim, a preostali dio u drveni ugljen.⁵ U postupku pirolize drveta na temperaturi između 300 i 550°C nastaju fenoli i fenolni spojevi koji su integralni dio okusa i arome po dimu.⁵ U istraživanjima²⁷ također najzastupljeniji fenol bio je 2-metoksifenol (slika 18).



Slika 18. 2-metoksifenol ⁴¹

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

ZOI – zaštićena oznaka izvornosti

ZOZP – zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla

a_w – aktivitet vode

HS-SPME – mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi

DVB/CAR/PDMS – divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan

GC-MS – vezana tehnika plinska kromatografija-spektrometrija masa

SAD – Sjedinjene Američke Države

HP-5MS – kapilarna kolona (5 % fenil)-metilpolisiloksan

6. ZAKLJUČCI

Uzimajući u obzir dobivene rezultate, kao i raspravu ovog završnog rada mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Postavljeni zadatak istraživanja ovoga rada je ostvaren. Ispitivanje profila hlapljivih spojeva u različitim fazama tehnološkog procesa proizvodnje Dalmatinske pečenice pokazalo je vidne razlike u aromatičnom profilu ispitanih uzoraka.
- Od ispitanih uzoraka najkompleksniji sastav hlapljivih spojeva je imao uzorak dimljene pečenice.
- Hlapljivi spojevi u uzorku svježe i soljene pečenice su uglavnom aldehidi, alkoholi te terpeni, dok su u dimljenom uzorku aldehidi, alkoholi, terpeni, ketoni i fenoli.
- Heksanal je dominirao u svježim i soljenim uzorcima, dok su u dimljenoj pečenici najzastupljeniji spojevi bili fenoli, što ukazuje na utjecaj dimljenja na aromatični profil.
- Fenolni spojevi, osobito 2-metoksifenol, potvrđuju važnost dimljenja u oblikovanju specifičnog okusa i arome Dalmatinske pečenice, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima aromatičnog profila dimljenih suhomesnatih proizvoda
- Ova saznanja doprinose boljem razumijevanju tehnološkog procesa, te mogu pomoći u optimizaciji proizvodnje, održavanju kvalitete i očuvanju tradicionalnog karaktera ovog proizvoda.

7. LITERATURA

1. D. Kovačević, Kemija i tehnologija mesa i ribe, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek (2001)
2. N. Marušić Radovčić, Karakterizacija hlapivih spojeva i parametara kvalitete tradicionalnoga istarskoga i dalmatinskoga pršuta, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, Doktorski rad (2013)
3. Udruga proizvođača drniškog pršuta, Dalmatinska pečenica – oznaka zemljopisnog podrijetla (OZP) – Specifikacija proizvoda, Drniš (2019).
4. M. Krvavica, M. Drinovac Topalović, J. Đugum, S. Bešlija, Hlapivi spojevi arome dalmatinske pečenice proizvedene različitim postupcima dimljenja. Meso 5, (2018) 405-415
5. M. Krvavica, J. Đugum, A. Kegalj, M. Vrdoljak, Dimljenje – postupci i učinci na mesne proizvode, Meso, 3, (2013) 202-208
6. M. Krvavica, M. Jelić, A. Velić, M. Lučin, J. Gajdoš Kljusurić, Fizikalna svojstva i oksidativni status dalmatinske pečenice proizvedene u različitim tehnološkim uvjetima, Meso, 5, (2016) 414-423
7. M. Čaćić, Mišljenje potrošača na području Dalmacije o lokalnim tradicionalnim suhomesnatim proizvodima, Pregledni rad, (2017) 229-235
8. D. Karolyi, M. Đikić, Drniški pršut – osobine sirovine i finalnog proizvoda, Meso, Vol 15 No 2, (2013) 132-138
9. URL: <https://poljoprivreda.gov.hr/vijesti/dalmatinska-panceta-i-dalmatinska-pecenica-nova-dva-hrvatska-proizvoda-zasticenog-naziva-u-eu/4444> (5.10.2024)
10. URL: <https://www.pivac.hr/hr/brands/dalmatinska-pecenica-pivac> (10.10.2024)
11. D. Marijanović-Radica, Dalmatinska kuharica, 1. izd. Politika A.D., Beograd (1939)
12. URL: eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R0180 (20.10.2024)
13. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32021R0179> (20.10.2024)
14. T. Šegota, A. Filipčić, Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. Geoadria, 2003, Volume 8/1, str. 35.
15. K. Zaninović, M. Gajić, Klimatski atlas Hrvatske, 2008, str. 17

16. J. Defilippis, Dalmatinska poljoprivreda u prošlosti. Književni krug, Split, 2001, str. 51, 61, 81.
16. M. Krvavica, R. Kotlar, M. Drinovac Topalović, M. Šarolić, Utjecaj razlika u tehnologiji na kemijska i senzorna svojstva dalmatinske pečenice, Meso, 23 (2021)
17. URL: <https://www.agroklub.com/kolumna/kuda-idu-hrvatske-svinje/80389/> (25.08.2024.)
18. D. Kovačević, Kemija i tehnologija šunki i pršuta, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek (2017).
19. E. Zukál, K. Incze, Drying, In: Handbook of Meat Processing, Blackwell Publishing, 2121 State Avenue, Iowa, USA (2010)
20. J. RuizRamirez, X. Serra, J. Arnau, P. Gou, Relationship between water content, NaCl content, pH and texture parameters in dry-cured muscles, Meat Science, 70, (2005a) 579-587
21. J. P. Girard, Technology of meat products, Technology of meat and meat products (1992)
22. K. Incze, Dry and semi-dry sausages, In: Encyclopedia of Meat Sciences, Jensen W. K., Devine C., Dikeman M., London, Elsevier Academic Press (2004).
23. P. P. Lewicki, Drying, In: Encyclopedia of Meat Sciences, Jensen W. K., Devine C., Dikeman M., London, Elsevier Academic Press (2004)
24. J. RuizRamirez, X. Serra, J. Arnau, P. Gou, Profiles of water content, water activity and texture in crusted dry-cured loin and in non-crusted dry-cured loin, Meat Science, 70, (2005) 579-587
25. F. Toldrá, Dry-cured meat products, Wiley-Blackwell, Ames, Iowa (2002).
26. N. Marušić Radovčić, A. Brekalo, T. Janči, S. Vidaček, G. Kušec, H. Medić, Određivanje hlapivih komponenata arome kulena, Meso, 17, (2015) str. 50-56

27. F. Toldrá, M. Flores, The role of muscle proteases and lipases in flavour development during the processing of dry-cured ham, *Critical Reviews in Food Science*, 38, (1998) 331-352
28. M. Krvavica, B. Mioč, E. Friganovid, A. Kegalj, I. Ljubičić, Sušenje i zrenje – temeljni tehnološki procesi u proizvodnji trajnih suhomesnatih proizvoda, *Meso*, 14, (2012) 138-144
29. M. Martuscelli, P. Pittia, L. M. Casamassima, A. C. Manetta, L. Lupieri, L. Neri, Effect of intensity of smoking treatment on the free amino acids and biogenic amines occurrence in dry cured ham, *Food Chemistry*, (2009) 955-962
30. F. Toldrá, *Handbook of Fermented Meat and Poultry*. Blackwell Publishing, Ames, Iowa, USA. (2007)
31. S. Petričević, Karakterizacija Dalmatinskog, Drniškog, Istarskog i Krčkog pršuta. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb. *Doktorski rad*. (2018)
32. N. Marušić, M. Petrović, S. Vidaček, T. Janči, T. Petrak, H. Medić, Udio masti i sastav masnih kiselina u istarskom i dalmatinskom pršutu, *Meso*, (2013) 279-284
33. E. Garicano Vilar, M.G. O’Sullivan, J. P. Kerry, K. N. Kilcawley, Volatile organic compounds in beef and pork by gas chromatography-mass spectrometry: A review, *Sep Sci plus* 5 (2022), 482–512, <https://doi.org/10.1002/sscp.202200033>
34. Z. Wang, Q. Xiao, J. Zhuang, T. Feng, C. Ho, S. Song, Characterization of Aroma-Active Compounds in Four Yeast Extracts Using Instrumental and Sensory Techniques, *J. Agric. Food Chem.*, 68, (2020) 267–278
35. D. L. García-González, R. Aparicio, R. Aparicio-Ruiz, Volatile and Amino Acid Profiling of Dry Cured Hams from Different Swine Breeds and Processing Methods, *Molecules*, 18, (2013) 3927-3947; doi:10.3390/molecules18043927
36. X. Sun, J. Du, Y. Xiong, Q. Cao, Z. Wang, H. Li, F. Zhang, Y. Chen, Y. Liu, Characterization of the key aroma compounds in Chinese JingJiu by quantitative

- measurements, aroma recombination, and omission experiment, *Food Chemistry*, (2021)
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129450>
37. A. Olmos, I. C. Trelea, I. Poligné, A. Collignan, B. Broyart, G. Trystram, Optimal operating conditions calculation for a pork meat dehydration–impregnation–soaking process, (2001) Vol 37, 763-770
38. URL: <http://www.thegoodscentscompany.com> (25.08.2024.)
39. F. Conte, F. Cincotta, C. Condurso, A. Verzera, A. Panebianco, Odor Emissions from Raw Meat of Freshly Slaughtered Cattle during Inspection, *Foods*, 10, 2411. (2021)
<https://doi.org/10.3390/foods10102411>
40. J. Bleicher, E. Ebner, E. Bak, Formation and Analysis of Volatile and Odor Compounds in Meat—A Review, *Molecules*, (2022)
<https://doi.org/10.3390/molecules27196703>
41. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (11.10.2024.)
42. E. Hierro, L. Hoz, J. H. A. Ordóñez, Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species, *Food Chem.*, 84(4), (2004) 649–657
43. E. Górska, K. Nowicka, D. Jaworska, W. Przybylski, K. Tambor, Relationship between sensory attributes and volatile compounds of Polish dry-cured loin, *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 30(5), (2017) 720-727
44. E. Sabio, M. C. Vidal-Aragón, M. J. Bernalte, J. L. Gata, Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries, *Food Chemistry*, 61, (1998) 493-503
45. J. A. Maga, The flavour chemistry of wood smoke, *Food Rev. Int.*, 3(1-2), (1987) 139-183