

Hlapivi spojevi arome dalmatinske pancete proizvedene u različitim tehnološkim uvjetima

Krvavica, M.¹, V. Milak¹

Originalni znanstveni rad

SAŽETAK

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi u kojoj mjeri razlike u načinu soljenja (sa ili bez aditiva, utrošak soli/salamure, duljina faze soljenja), načinu dimljenja (ložište unutar ili izvan objekta i temperatura dima) te duljina sušenja i zrenja, utječu na sastav hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete. U navedenu svrhu uzeta su po 2 uzorka dalmatinske pancete iz dva različita preradbena objekta na području Dalmacije, u kojima je panceta proizvedena na sljedeći način: objekt A – salamurenje smjesom nitrinne soli, antioksidansa i začina u trajanju od 10 dana uz utrošak salamure po kg sirove pancete od 8,61%, dimljenje - vanjsko ložište i dimovod uz temperaturu dima <18°C, faza sušenja/zrenja trajala je 80 dana; objekt B – soljenje čistom morskom soli u trajanju od 4 dana uz utrošak soli od 4,77%, dimljenje - unutarnje ložište uz temperaturu dima <22°C, faza sušenja/zrenja trajala je 63 dana. Analizom hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete (metoda mikroekstrakcije na čvrstoj fazi, HS-SPME; analiza hlapivih spojeva plinskom kromatografijom-masenom spektrometrijom, GC-MS) identificirana su 122 različita kemijska spoja, od kojih 10 alkohola, 5 aldehida, 19 ketona (od kojih 2 u strukturi sadrže PAH-antracen), 6 estera, 6 kiselina i amida (4 kiseline, 1 propionamid, 1 anhidrid karboksilne kiseline), 18 ugljikovodika (alifatski, ciklički i heterociklički), 18 aromatskih ugljikovodika, 5 policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), 5 terpena i terpenoida, 7 furana, pirazina, pirimidina, pirolidina, 16 fenola i 7 organosulfurnih spojeva. U panceti iz objekta A detektirano je 90, a iz objekta B 100 različitih hlapivih spojeva. Panceta iz objekta A sadržavala je veće udjele kiselina i amida ($P < 0,01$), terpena i terpenoida ($P < 0,001$) te organosulfurnih spojeva ($P < 0,001$), dok je panceta iz objekta B sadržavala veće udjele alkohola ($P < 0,05$), ketona ($P < 0,001$), estera ($P < 0,05$), ugljikovodika ($P < 0,05$), aromatskih ugljikovodika ($P < 0,001$) te PAH ($P < 0,001$). Znatno veći broj i udjeli spojeva podrijetlom iz dima, a osobito policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) te aromatskih ugljikovodika i nekih fenola (bis-fenola) utvrđenih u panceti iz objekta B, upućuju na negativan učinak dimljenja proizvoda primjenom otvorenog ložišta unutar objekta. Veći udio estera u panceti iz objekta B, nastalih najvjerojatnije mikrobnom aktivnošću, mogli bi se pripisati soljenju morskom solju, manjem utrošku soli i kraćoj fazi soljenja. Znatno veća zastupljenosti terpena u objektu A vjerojatno je rezultat uporabe začina u salamuri. Razlike u tehnologiji prerade dalmatinske pancete, uz mogući utjecaj klimatskih odlika užeg područja, vjerojatno bitno utječu na sastav hlapivih spojeva arome, a time i na kvalitetu i konačne odlike dalmatinske pancete.

Ključne riječi: trajni suhomesnati proizvodi, dalmatinska panceta, soljenje/salamurenje, dimljenje, hlapivi spojevi arome

UVOD

Dalmatinska panceta je tradicionalni trajni suhomesnati proizvod od svinjskog mesa koji se od davnina proizvodi u Dalmaciji na specifičan način. Posebni zemljopisni uvjeti dalmatinskog krša, prije svega specifična mediteranska klima sa značajnim utjecajem submediteranske, a u nekim dijelovima i kontinentalne klime, koju odlikuju prije svega česta izmjena vjetrova (toplog i vlažnog juga te hladne i snažne bure), doprinijeli su činjenici da se dalmatinska panceta razlikuje i izdvaja od sličnih proizvoda

u drugim priobalnim područjima Hrvatske i Mediterana (Krvavica i sur., 2017). Dalmatinska panceta je u Dalmaciji udomačen naziv za soljenu i dimljenu, te na zraku sušenu mesnatu slaninu, a od davnina je poznata i cijenjena u čitavoj Dalmaciji (Krvavica i sur., 2017, cit. Mašić, 2003), ali i ostalim dijelovima Hrvatske i šire regije (osobito zemljama bivše Jugoslavije). Proizvodi se od svinjske potrbušine na specifičan dalmatinski način, soljenjem ili salamurenjem, sa ili bez začina i aditiva te dimljenjem, sušenjem i zrenjem u trajanju od 2 do 3 mjeseca.

¹ Doc.dr.sc. Marina Krvavica, prof.v.š.; Vedrana Milak, studentica stručnog studija Prehrambene tehnologije;

Veleučilište „Marko Marulić“, Petra Krešimira IV 30, 22300 Knin

Autor za korespondenciju: mkrvavica@veleknin.hr

Dalmatinska panceta pripada skupini trajnih suhomesnatih proizvoda, odnosno skupini „trajna slanina“, a slična je panceti definiranoj čl. 65. Pravilnika o mesnim proizvodima (NN 131/12), premda se, kao i svi autohtoni i tradicionalni proizvodi, odlikuje specifičnostima u tehnološkim postupcima i kvaliteti sirovine, što uz utjecaj specifičnih klimatskih odlika Dalmacije, doprinosi posebnosti i prepoznatljivosti dalmatinske pancete (Krvavica i sur., 2017). Stoga se ona bitno razlikuje od sličnih proizvoda iz drugih dijelova Hrvatske i Mediterana (dimljena slavonska slanina, papricirana slanina, nedimljena istarska slanina itd.). Usporedbe radi, na području Istre se proizvodi autohtoni proizvod sličan dalmatinskoj panceti, pod nazivom „istarska panceta ili potrbušina“, koji se kao trajni proizvod, za razliku od dalmatinske pancete, proizvodi suhim salamurenjem smjesom krupne (70%) i sitne morske soli (30%) i prirodnih začina, bez aditiva i bez dimljenja (Krvavica i sur., 2017, cit. Božac, 2006). Proizvodi slični dalmatinskoj panceti, proizvode se i u drugim mediteranskim zemljama, ali i drugim dijelovima Europe i svijeta, no odlike sirovine i specifičnosti pojedinih tehnoloških postupaka su u pravilu različiti (Anonimno, 2017; 2017a; Jin i sur., 2010; Yu i sur., 2008; Wu i sur., 2014).

Međutim, iako se na području Dalmacije dalmatinska panceta u osnovi proizvodi na vrlo sličan način, različiti tehnološki postupci koje primjenjuju pojedini proizvođači (postupci soljenja/salamurenja, način i duljina procesa dimljenja, duljina procesa prerade i pojedinih faza prerade itd.), uz znatan utjecaj klimatskih odlika užeg zemljopisnog područja (s obzirom da se većina tehnoloških faza prerade odvija u prirodnim uvjetima), mogu bitno utjecati na kvalitetu i konačne odlike gotovih proizvoda (Krvavica i sur., 2017). Kuhinjska sol i drugi sastojci salamure, osim konzervirajućeg učinka, imaju snažan učinak na senzorna svojstva proizvoda, prije svega okus i aromu, te boju, teksturu i dr. (Krvavica i Đugum, 2014). Evidentan je i snažan utjecaj soli na sve mišićne enzime, bilo da potiče ili inhibira njihovu aktivnost, kao i njezin antimikrobni i antioksidativni učinak (zajedno s aditivima i začинима), što znači i utjecaj na tijek biokemijskih procesa u salamurenom mesu (Krvavica i Đugum, 2014, cit. Toldrá, 2002), a time i na sastav hlapivih spojeva arome gotovog proizvoda. Nadalje, često primjenjivani postupak dimljenja u proizvodnji mesnih proizvoda (Andrée i sur., 2010) obvezan je u proizvodnji tradicionalne dalmatinske pancete, a osim izravnog utjecaja na sušenje, antimikrobnog i antioksidativnog učinka, sastojci dima snažno utječu na organoleptička svojstva, kao što su miris, okus, aroma, boju (Krvavica i sur., 2013), pri čemu način i duljina dimljenja te temperatura dima imaju ključan učinak na kvalitetu i sigurnost gotovog proizvoda. Naime, poznato je da mnogi od velikog broja sastojaka dima, imaju značajno negativan učinak na ljudsko zdravlje. Optimalna

temperatura sagorijevanja drveta je između 350 i 500°C, a niže i više temperature uzrokuju značajno povećanje koncentracije neželjenih tvari u dimu koje u dimljenom mesu ostavljaju rezidue opasne po ljudsko zdravlje (Krvavica i sur., 2013). To su u najvećoj mjeri različiti polciklički aromatski ugljikovodici (PAH) u koje spada čak 660 različitih spojeva (Krvavica i sur., 2014, cit. Sanders i Wise, 1997), od kojih neki pokazuju karcinogenu i mutagenu aktivnost (Krvavica i sur., 2014, cit. IARC, 2009). Nadalje, brojni autori navode i vrlo značajan utjecaj duljine procesa zrenja suhomesnatih proizvoda na okus i aromu proizvoda, a osobito na generaciju i sastav hlapivih spojeva arome (Ruiz i sur., 1999; Bolzoni i sur., 1996; Flores i sur., 1997; Krvavica i sur., 2010).

Stoga je cilj ovog istraživanja bio utvrditi u kojoj mjeri razlike u načinu soljenja (sa ili bez aditiva, utrošak soli, duljina faze soljenja), dimljenja (ložište unutar ili izvan objekta i temperatura dima) i duljina sušenja i zrenja utječu na sastav hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete.

MATERIJAL I METODE

Istraživanje hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete provedeno je na uzorcima gotovih proizvoda proizvedenih u okviru projekta opisanog u radu Krvavice i sur. (2017). U navedenu svrhu uzeta su po 2 uzorka dalmatinske pancete iz dva različita preradbenog objekta na području Dalmacije (u daljnjem tekstu objekt A i objekt B). Za istraživanje je upotrijebljena dalmatinska panceta proizvedena od sirove pancete trgovačke klase A, početne mase $\geq 4,5$ kg (prosječna početna masa sirove pancete u objektu A iznosila je 4,97 kg, a u objektu B 4,88 kg; Krvavica i sur., 2017).

Tehnologija proizvodnje dalmatinske pancete:

Proizvodnja dalmatinske pancete provedena je prema tehnologiji opisanoj u radu Krvavice i sur. (2017), a uzorci gotovih proizvoda za analize hlapivih spojeva pancete uzeti su iz grupa proizvoda proizvedenih na sljedeći način:

Objekt A: Salamurenje sirove pancete je obavljeno mješavinom morske soli krupne (90%) i sitne granulacije (10%) i komercijalne nitritne soli (94,5-98,5% NaCl i 0,5-0,6% NaNO₃) u omjeru 50:50 u koju je dodana komercijalna mješavina začina i aditiva za mesne preradevine (mješavina prirodnih začina, glukoze, laktoze, pojačivača okusa E 316, K-nitrat E 262, ekstrakti začina, proizvođač: Remes d.o.o., Kočevje, Slovenija), na način da je u 8 kg mješavine morske i nitritne soli dodano 1,05 kg navedenog začina, ručnim utrljavanjem neodređene količine salamure po površini sirove pancete. Nakon obavljenog salamurenja, preostala količina salamure je izvagana, te je na temelju razlike u početnoj i preostaloj količini suhe salamure izračunat prosječan utrošak salamure po kg sirove pancete, koji je iznosio 8,61%. Blago dimljenje hladnim

dimom temperature $<18^{\circ}\text{C}$ (lokalne vrste tzv. tvrdog drva, kao što su grab, primorski hrast, hrast medunac i sl.) obavljeno je u početnoj fazi procesa sušenja u ukupnom trajanju 6 dana, višekratno tijekom prvih 20 dana postupka i to isključivo za vlažnog vremena (kiša i jugo) te primjenom vanjskog ložišta i dimovoda. Duljina faze soljenja iznosila je 10 dana, a sušenja i zrenja 80 dana, odnosno ukupna duljina prerade u objektu A iznosila je 90 dana.

Objekt B: Soljenje sirove pancete obavljeno je čistom morskom solju krupne i sitne granulacije u omjeru 90:10, ručnim utrljavanjem neodređene količine soli po površini sirove pancete, a utrošak soli po kg sirove pancete utvrđen je na isti način kao i u objektu A, te je iznosio 4,77%. Blago dimljenje hladnim dimom temperature $<22^{\circ}\text{C}$ (lokalne vrste tzv. tvrdog drva, kao što su grab, primorski hrast, hrast medunac i sl.) obavljeno je u početnoj fazi procesa sušenja u ukupnom trajanju 6 dana, višekratno tijekom prvih 20 dana postupka i to isključivo za vlažnog vremena (kiša i jugo) primjenom unutarnjeg otvorenog ložišta. Duljina faze soljenja iznosila je 4 dana, a sušenja i zrenja 63 dana, odnosno ukupna duljina prerade u objektu B iznosila je 67 dana.

Kao rezultat navedenih razlika u tehnološkim postupcima prerade između objekata A i B, utvrđene su i razlike u tehnološkim svojstvima gotovih proizvoda (Krvavica i sur., 2017), od kojih bi za ovo istraživanje od najvećeg značaja mogle biti značajne razlike u a_w gotove dalmatinske pancete, koja je u objektu A iznosila 0,82, a u objektu B 0,89 te stupnja lipidne oksidacije (TBA test), koja je u objektu A iznosila 0,16, a u objektu B 0,18 mg malonaldehida/kg uzorka (Krvavica i sur., 2017).

Uzimanje uzoraka: za potrebe provedbe planiranih analiza uzeta su po dva uzorka zrele dalmatinske pancete (200 g) iz svakog objekta, koji su vakimirani i zamrznuti na -18°C do provedbe planiranih analiza.

Priprema uzoraka i analiza hlapivih organskih spojeva: Hlapivi spojevi izolirani su metodom mikroekstrakcije na krutoj fazi (HS-SPME) te analizirani plinskom kromatografijom - masenom spektrometrijom (GC-MS) korištenjem plinskog kromatografa (GC) 5975C povezanog s masenim spektrometrom (MS) 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA).

Nakon odmrzavanja svaki je uzorak homogeniziran u komercijalnom homogenizatoru hrane uz dodatak zasićene otopine NaCl, te pripremljen prema metodi Marušić Radovčić i sur. (2015). 10mL uzorka kvantitativno je preneseno u stakleni vial od 20mL u koji je stavljen magnet za miješanje, koji je potom zatvoren PTEF septumom. Za ekstrakciju je korišteno SPME vlakno obloženo DVB/Carboxen/PDMS punilom (divinilbenzen/karboksen/poli-dimetilsiloksan) debljine 50/30 μm i duljine 2 cm, koje je prije same ekstrakcije kondicionirano 2 minute na 240°C . Stakleni vial s uzorkom je stavljen u vodenu kupelj

na 40°C , a uzorak je prije umetanja vlakna kondicioniran 15 minuta na istoj temperaturi. Ekstrakcija je provedena u trajanju od 180 minuta uz konstantno miješanje. Vlakno je po završetku ekstrakcije izvađeno iz viala i odmah injektirano u injektor plinskog kromatografa. Temperatura injektora u splitless modu bila je 250°C , a vrijeme desorpcije 2 minuta. Temperatura detektora postavljena je na 250°C , a temperatura prijelazne linije (transfer line) na 280°C . Brzina protoka helija, plina nosača, iznosila je 1,0 mL/min, a razdvajanje hlapivih spojeva izvršeno je pomoću DB-5ms, 30m \times 0,25mm kapilarne kolone debljine filma 0,25 μm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), u sljedećem temperaturnom programu: početna temperatura 40°C , 10 min; 200°C , $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 250°C , $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u trajanju od 5 min. Maseni spektri dobiveni su u Electron Ionization (EI) mode (Agilent Technologies, USA) na 70 eV brzinom očitavanja od 1 scan/s u rasponu skeniranja od 50 do 450 m/z, a temperature izvora iona i analizatora mase iznosile su 230°C i 150°C . Dobiveni spektri su naknadno analizirani pomoću Enhanced ChemStation Data Analysis programa, usporedbom dobivenih masenih spektara sa spektrima sadržanim u NIST 08 (US National Institute of Standards and Technology) i Wiley 8th Ed. bazama podataka masenih spektara. Identifikacija izdvojenih hlapivih spojeva provedena je na temelju usporedbe masenih spektara, koji su potom potvrđeni retencijskim indeksima (RI), korištenjem standarda čistih spojeva za odabrane hlapive tvari. Za kalibraciju RI, analizirana je smjesa alkana C8-C20 i čisti standardi heksana i heptana (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) prema istom programu rada GC-MS, kao i analizirani uzorci. Kao baza podataka RI korištena je NIST 08 baza podataka masenih spektara. Dobiveni podatci su prikazani kao % površine pika pojedinog hlapivog spoja u odnosu na ukupnu površinu svih pikova. Svaki uzorak je analiziran dva puta (jedno ponavljanje), a za statističku obradu podataka korištena je srednja vrijednost dvije ponovljene analize.

Statistička obrada podataka: Za izračun statističkih pokazatelja korišten je softverski paket Tools (Data Analysis). Procjena učinka različitih tehnoloških postupaka na sastav hlapivih spojeva arome uzoraka dalmatinske pancete izvršena je primjenom t-testa, a razlike su prihvaćene kao statistički značajne ukoliko je vjerojatnost nul-hipoteze (izostanak učinka objekta) bila manja od 5% ($P<0,05$).

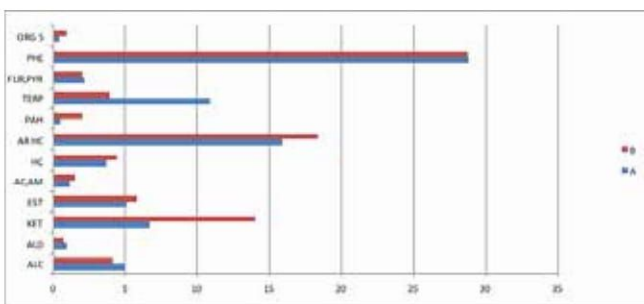
REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Kemijske i enzimske reakcije kao što su lipoliza, kemijska i enzimska oksidacija, proteoliza, Streckerova degradacija i Maillardove reakcije, koje se odvijaju u tkivima trajnih suhomesnatih proizvoda tijekom procesa prerade, najvažniji su generatori hlapivih komponenata arome i okusa (Naváez-Rivas i sur., 2012). Većina hlapljivih tvari

koje nastaju u tkivima proizvoda tijekom preradbenog postupka, rezultat su kemijske ili enzimske oksidacije nezasićenih masnih kiselina te daljnjih interakcija nastalih produkata s proteinima, peptidima i slobodnim aminokiselinama (Krvavica i sur., 2010; Morrissey i sur., 1998). Tijek i međuovisnost ovih složenih biokemijskih reakcija umnogome ovisi, ne samo o supstratu (kemijskom sastavu sirovine) nego i o tehnološkim procesima i uvjetima prerade (Arnau i sur., 2009). Dalmatinska panceta trajni je suhomesnati proizvod koji se proizvodi soljenjem ili salamurenjem sa ili bez aditiva i začina, dimljenjem, sušenjem i zrenjem specifično obrađene svinjske potrbušine s kožom, a cijeli proces prerade najčešće traje od 2 do 3 mjeseca (Krvavica i sur., 2017). Budući se za njenu proizvodnju koristi meso svinja iz komercijalnog uzgoja (različitih genotipova te načina uzgoja i hranidbe), razlike u tehnološkim postupcima prerade i uvjetima prerade imaju ključan učinak na sveukupnu kvalitetu dalmatinske pancete, a time i na sastav hlapivih spojeva arome.

Analiza hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete

Analizom hlapivih spojeva vršnih para (HS-SPME) dalmatinske pancete plinskom kromatografijom - masenom spektrometrijom (GC-MS), detektirana su 122 kemijska spoja, od kojih 10 alkohola, 5 aldehida, 19 ketona (od kojih 2 u strukturi sadrže policiklički aromatski ugljikovodik – antracen), 6 estera, 6 kiselina i amida (4 kiseline, 1 propionamid, 1 anhidrid karboksilne kiseline), 18 ugljikovodika (alifatski, ciklički i heterociklički), 18 aromatskih ugljikovodika, 5 policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), 5 terpena i terpenoida, 7 furana, pirazina, pirimidina, pirolidina, 16 fenola i 7 organosulfurnih kemijskih spojeva (tablica 1). Najzastupljeniji hlapivi spojevi arome dalmatinske pancete (slika 1) su



ALC - Alkoholi; ALD – Aldehidi; KET - Ketoni; EST - Esteri; AC, AM - Kiseline, Amidi; HC - Ugljikovodici; AR HC - Aromatski ugljikovodici; PAH - Policiklički aromatski ugljikovodici; TERP - Terpeni, Terpenoidi; FUR, PYR – Furani, Pirazini, Pirimidini, Pirolidini; PHE - Fenoli; ORG S - Organosulfurne komponente; A, B – Objekti

Slika 1. Hlapivi spojevi dalmatinske pancete po skupinama (% ukupne površine pikova)

bili fenoli (29,20%), aromatski ugljikovodici (17,14%) i ketoni (10,35%) koji zajedno čine 58,28% ukupne površine pikova, a po zastupljenosti nadalje slijede terpeni i terpenoidi (7,41%), esteri (5,45%), alkoholi (4,55%), furani, pirazini, pirimidini i pirolidini (1,69%), ugljikovodici (4,08%), kiseline i amidi (1,34%), policiklički aromatski ugljikovodici (1,28%), organosulfurni spojevi (0,68%) te aldehidi (0,85%). Međutim, iako su fenoli zajedno činili najveći udio ukupne površine pikova, u uzorcima je otkriven najveći broj ketona (19), a i ukupni broj alifatskih, cikličkih i heterocikličkih (18) te aromatskih ugljikovodika (18) bio je veći od ukupnog broja fenola (16). Štoviše, ukupan broj svih nabrojanih ugljikovodika zajedno s PAH (5), iznosio je 41, a u ukupnoj površini pikova navedeni ugljikovodici zajedno sudjeluju s 22,5%. Visok udio fenola u uzorcima dalmatinske pancete (ali i drugih sastojaka dima te njihovih derivata) očekivan je, s obzirom da je u njenom procesu proizvodnje dimljenje obavezan tehnološki postupak. Fenolni spojevi, te derivati furana i 2-ciklopenten-1-ona su spojevi koji nastaju pirolizom celuloze, hemiceluloze i lignina (Marušić Radovčić i sur., 2015, cit. Maga, 1987). Sporim izgaranjem drveta na određenoj temperaturi (piroliza) od 50 do 70% sastojaka drveta (50% celuloze, 25% hemiceluloze i 25% lignina) se pretvara u dim, a preostali dio u drveni ugljen (Krvavica i sur., 2013). U postupku pirolize drveta na temperaturi od 160 do 250°C nastaju alifatske karboksilne kiseline i karbonili važni za stvaranje karakteristične boje dimljenog mesa, na temperaturi između 250 i 300°C nastaju uglavnom organske kiseline i karbonilni spojevi, a na temperaturi između 300 i 550°C nastaju fenoli i fenolni spojevi koji su integralni dio okusa i arome po dimu (Krvavica i sur., 2013; cit. Dawn, 1979). Najzastupljeniji fenoli istraživanih uzoraka bili su 2-metoksi-4-metilfenol (7,71%) i 4-metilfenol (5,34%). Štoviše, zastupljenost metoksifenola bila je izrazito visoka, odnosno od ukupnog udjela fenola (29,20%) čak 18,38% zauzimaju metoksifenoli, koji kao i ostali fenoli, pripadaju skupini aromatskih spojeva, arome po dimu i paljevini, izrazite antioksidativne i antimikrobne aktivnosti (Marušić Radovčić i sur., 2015). Fenoli imaju sposobnost denaturacije bjelanjčevina i stvaranja ruptura staničnih membrana što može dovesti do smrti stanice ili sprječavanja njenog razmnožavanja (Hui i sur., 2001). Struktura metoksifenola dima odgovara strukturi lignina drva (Jerković i sur., 2007) što potvrđuje njihovo podrijetlo u dimljenim mesnim proizvodima. Prema Kjällstrand i sur. (2000), tri najvažnija i najzastupljenija fenola koja dimljenim mesnim proizvodima određuju aromu po dimu, su metoksifenoli, gvajakol (2-metoksifenol), 4-metil gvajakol ili kreosol (2-metoksi-4-metilfenol) i siringol (1,3-dimetoksi-2-hidroksibenzen), čiji su visoki udjeli utvrđeni u istraživanim uzorcima dalmatin-

Tablica 1. Hlapivi spojevi arome dalmatinske pancete (% ukupne površine pikova)

RI	ID	KEMIJSKI SPOJ	OBJEKT						Srednja vrijednost	SD	RZ
			A			B					
			Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost			
		ALKOHOLI	5,06	4,95	5,00	4,12	4,08	4,10	4,55	0,52	*
757	MS, RI	1-Oktin-3-ol	0,06	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	**
758	MS, RI	1-Pentanol	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	*
970	MS, RI	Biciklo[4.3.0]-hept-4-en-3-ol	0,00	0,00	0,00	0,07	0,06	0,07	0,03	0,04	**
988	MS, RI	3,7,11,15-Tetrametil-1-heksadekanol	0,06	0,05	0,05	0,24	0,30	0,27	0,16	0,13	**
1273	MS, RI	2-Hidroksibenzenetanol	1,60	1,40	1,50	0,00	0,00	0,00	0,75	0,87	**
1279	MS, RI	3-Hidroksibenzenetanol	0,46	0,50	0,48	1,23	1,19	1,21	0,85	0,42	***
1303	MS, RI	o-Metoksi- α -metilbenzil alkohol	1,74	1,59	1,66	1,18	1,10	1,14	1,40	0,31	*
1399	MS, RI	2,3,4,5-Tetrahidro-1-benzoksepin-3-ol	0,93	1,10	1,01	1,05	0,99	1,02	1,02	0,07	NZ
1593	MS, RI	4-Hidroksi-3-metoksibenzil alkohol	0,00	0,00	0,00	0,08	0,10	0,09	0,05	0,05	**
1529	MS, RI	p-(Metiltio)benzil alkohol	0,20	0,26	0,23	0,23	0,31	0,27	0,25	0,05	NZ
		ALDEHIDI	0,85	1,05	0,95	0,72	0,79	0,75	0,85	0,14	NZ
721	MS, RI	3-Metil-butanal	0,00	0,00	0,00	0,36	0,30	0,33	0,16	0,19	**
747	MS, RI	n-Heptanal	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	*
927	MS, RI	Benzaldehid	0,10	0,12	0,11	0,03	0,05	0,04	0,07	0,04	*
975	MS, RI	Formaldehid-metilfenil hidrazon	0,21	0,29	0,25	0,01	0,03	0,02	0,13	0,14	*
1361	MS, RI	Izocikloctral	0,51	0,62	0,57	0,31	0,42	0,36	0,46	0,13	NZ
		KETONI	7,23	7,15	7,19	13,42	13,61	13,51	10,35	3,65	***
894	MS, RI	2-Heptanon	0,68	0,54	0,61	0,43	0,40	0,41	0,51	0,13	NZ
895	MS, RI	5-Metil-2-heptanon	0,94	1,02	0,98	0,89	0,98	0,93	0,96	0,06	NZ
905	MS, RI	5-Metil-2-heksanon	0,31	0,30	0,30	0,09	0,13	0,11	0,21	0,11	NZ
905	MS, RI	2-Heksanon	0,20	0,20	0,20	0,59	0,61	0,60	0,40	0,23	***
966	MS, RI	1-Feniletanon	0,14	0,19	0,16	0,26	0,32	0,29	0,23	0,08	*
995	MS, RI	2-Oktanon	0,45	0,38	0,41	0,46	0,41	0,43	0,42	0,04	NZ
1096	MS, RI	2-Nonanon	1,58	1,47	1,53	1,67	1,82	1,75	1,64	0,15	NZ
1107	MS, RI	3,4,5-Trimetil-2-ciklopenten-1-on	0,00	0,00	0,00	7,08	6,96	7,02	3,51	4,05	***
1424	MS, RI	2,3,7,7a-Tetrahidro-7a-metil-1H-inden-1,5(6H)-dion	0,75	0,69	0,72	0,00	0,00	0,00	0,36	0,42	***
1480	MS, RI	2-[1-(4-Metilfenil)triazen-1-il]-antracen-9,10(9H,10H)-dion	0,09	0,13	0,11	0,23	0,24	0,24	0,17	0,07	*
1490	MS, RI	3-Metoksi-6-azaestra-1,3,5(10),6,8-pentaen-1,7-on	0,40	0,46	0,43	0,58	0,50	0,54	0,48	0,08	NZ
1499	MS, RI	7-Amino-1,4-dimetilpirimid[4.5-c]piridazin-3,5-(1H,2H)-dion	0,19	0,21	0,20	0,00	0,00	0,00	0,10	0,11	**
1554	MS, RI	3-(p-Dimetilaminofenil)5-fenil-1,4-(3-klorobenzodiazepin-2-on)	0,36	0,39	0,38	0,48	0,53	0,50	0,44	0,08	*
1554	MS, RI	7-Kloro-2,3-dihidro-3-(4-N,N-dimetilaminobenziliden)-5-fenil-1H-1,4-benzodiazepin-2-on	0,29	0,25	0,27	0,31	0,28	0,29	0,28	0,02	NZ
1570	MS, RI	2,7,10-Trimetilspiro[akridan-9,9'(10'H)-antracen]-10'-on	0,20	0,25	0,23	0,32	0,40	0,36	0,29	0,09	NZ
1579	MS, RI	Deutro-3-aza-6-metoksibiciklo[3.3.0]okt- δ (1,5)-en-2,4-dion	0,11	0,10	0,11	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	**
1587	MS, RI	2-P-Nitrofenil-1,3,4-oksadiazol-5-on	0,07	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	**
1673	MS, RI	3',4'-Diazadispiro[2.2.2.2]deka-6-eno[3,4-a]1",2",4"-triazol-1,3-dion	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	**
1996	MS, RI	4-Metiltio-4'-(4-nitrocinaoil)kalkon	0,49	0,52	0,50	0,00	0,00	0,00	0,25	0,29	***
		ESTERI	5,08	5,15	5,11	5,89	5,70	5,80	5,45	0,40	*
720	MS, RI	2-Metilpentil propionat	0,23	0,32	0,27	0,11	0,09	0,10	0,19	0,11	*
1018	MS, RI	Heksil ester octene kiseline	1,00	1,10	1,05	0,78	0,65	0,72	0,88	0,20	*
1294	MS, RI	p-tert-Butil-cikloheksilacetat	0,68	0,42	0,55	1,19	1,12	1,15	0,85	0,37	*
1294	MS, RI	3-Heksil ester heksanske kiseline	1,93	1,89	1,91	2,95	3,01	2,98	2,45	0,62	***
1522	MS, RI	Fenil ester octene kiseline	1,24	1,42	1,33	0,62	0,71	0,67	1,00	0,39	*
1658	MS, RI	i-Propil trikozanoat	0,00	0,00	0,00	0,25	0,11	0,18	0,09	0,12	*

		KISELINE, AMIDI	1,10	1,18	1,14	1,52	1,55	1,54	1,34	0,23	**
701	MS, RI	Dikloroetena kiselina	0,00	0,00	0,00	0,21	0,28	0,24	0,12	0,14	*
970	MS, RI	2-Metil-3-fenil-N-(S)-1-feniletilil propionamid	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	**
1369	MS, RI	3-Hidroksibenzen octena kiselina	0,20	0,26	0,23	0,26	0,21	0,24	0,23	0,03	NZ
1467	MS, RI	4-Merkapto-benzojeva kiselina	0,39	0,28	0,34	0,78	0,75	0,77	0,55	0,25	**
1480	MS, RI	3-(2-Tienil)-2-propenska kiselina	0,45	0,59	0,52	0,24	0,28	0,26	0,39	0,16	*
1646	MS, RI	(1RS,2SR,3SR)-3-(Indol-3'-il)-5-metilcikloheks-4-en-1,2-dikarboksilni anhidrid	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	**
		UGLJIKOVODICI (alifatski, ciklički i heterociklički)	3,77	3,67	3,72	4,28	4,59	4,44	4,08	0,44	*
707	MS, RI	Heksan	0,77	0,83	0,80	0,90	1,02	0,96	0,88	0,11	NZ
732	MS, RI	2-Metilperhidro-1,3-oksazin	0,16	0,21	0,18	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	**
761	MS, RI	3,4-Dimetilheptan	0,04	0,05	0,05	0,06	0,03	0,04	0,05	0,01	NZ
933	MS, RI	1,2-Dimetil-1,4-cikloheksadien	0,00	0,00	0,00	0,14	0,11	0,12	0,06	0,07	**
936	MS, RI	3,3,3-Trifluoro-1-propen	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,06	0,03	0,04	*
946	MS, RI	Z-2,3-Dimetil-2,4-heksadien	0,21	0,20	0,21	0,00	0,00	0,00	0,10	0,12	***
946	MS, RI	3,4-Dimetil-2,4-heksadien	0,00	0,00	0,00	0,31	0,26	0,28	0,14	0,16	**
950	MS, RI	Trimetilmetilenciklopropan	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,06	0,03	0,03	***
950	MS, RI	2,5-Dimetil-2,4-Heksadien	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	*
958	MS, RI	1-Metil-4-(1-metiletenil)cikloheksan	0,00	0,00	0,00	0,42	0,51	0,46	0,23	0,27	**
958	MS, RI	1,5-Dimetil-1,5-cikloheksadien	0,32	0,23	0,28	0,03	0,03	0,03	0,15	0,15	*
966	MS, RI	Biciklo[4.3.0]-2,9-nonadien	0,20	0,24	0,22	0,00	0,00	0,00	0,11	0,13	**
993	MS, RI	1-Isobutiliden-3-metilciklopentan	0,00	0,00	0,00	0,53	0,50	0,51	0,26	0,30	***
993	MS, RI	1-Butilcikloheksene	0,52	0,39	0,46	0,00	0,00	0,00	0,23	0,27	**
1045	MS, RI	3,3-Dimetilbutiloksiran	0,00	0,00	0,00	0,28	0,31	0,30	0,15	0,17	**
1036	MS, RI	2,5-Dimetil-2,4-heksadien	0,41	0,46	0,43	0,21	0,19	0,20	0,32	0,14	**
1064	MS, RI	3a,4,5,6,7,7a-Heksahido-4,7-metanoinden	0,72	0,62	0,67	0,75	0,89	0,82	0,75	0,11	NZ
1036	MS, RI	3-Nonin	0,36	0,42	0,39	0,53	0,62	0,58	0,48	0,12	*
		AROMATSKI UGLJIKOVODICI	15,80	15,99	15,89	18,43	18,35	18,39	17,14	1,45	***
798	MS, RI	Toluen	9,31	9,60	9,45	10,29	10,62	10,45	9,95	0,60	*
858	MS, RI	Etilbenzen	0,52	0,48	0,50	0,76	0,92	0,84	0,67	0,21	*
868	MS, RI	p-Ksilen	2,93	3,02	2,98	3,40	3,02	3,21	3,09	0,21	NZ
881	MS, RI	1,3-Dimetilbenzen	0,29	0,22	0,25	0,54	0,61	0,57	0,41	0,19	*
892	MS, RI	o-Ksilen	0,51	0,48	0,49	0,12	0,09	0,11	0,30	0,22	**
923	MS, RI	Oksimido(P-nitrofenil)metildiazobenzen	0,07	0,11	0,09	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	*
979	MS, RI	1,1'-[Oksibis(metilen)]bis-benzen	0,00	0,00	0,00	0,10	0,09	0,10	0,05	0,06	**
1266	MS, RI	1-Dietilamino-1-fluoro-2,4,6-trifenilfosforin	0,66	0,71	0,69	1,15	1,10	1,12	0,90	0,25	**
1285	MS, RI	p-Fluoro-N,N-dimetilanilin	0,00	0,00	0,00	0,50	0,40	0,45	0,22	0,26	**
1343	MS, RI	p-Metoksibenzilamin	0,28	0,21	0,25	0,50	0,31	0,40	0,32	0,12	NZ
1375	MS, RI	4-Metoksibenzil(4-hidroksibut-2-enil)eter	0,19	0,18	0,19	0,05	0,06	0,06	0,12	0,07	**
1379	MS, RI	2,6-Dimetoksitoluen	0,24	0,20	0,22	0,00	0,00	0,00	0,11	0,13	**
1441	MS, RI	1,2,3,4-Tetrahidro-6,7-dihidroksi-1-metilizokinolin	0,30	0,34	0,32	0,65	0,71	0,68	0,50	0,21	**
1593	MS, RI	4,14-Bis(hidroksimetil)-[2.2]metaciklofane	0,09	0,11	0,10	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	**
1598	MS, RI	2-Kloro-6-metoksi-4-metilkinolin	0,25	0,20	0,22	0,00	0,00	0,00	0,11	0,13	**
1619	MS, RI	3-Metil-1,1'-bifenil	0,12	0,10	0,11	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	**
1651	MS, RI	4,5,6-Trimetoksindol	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	**
1887	MS, RI	2-(Acetoksimetil)-3-(metoksikarbonil) bifenilen	0,00	0,00	0,00	0,38	0,42	0,40	0,20	0,23	**
		POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI	0,52	0,51	0,51	2,07	2,01	2,04	1,28	0,88	***
982	MS, RI	2-Antracenamin	0,29	0,20	0,24	0,44	0,41	0,43	0,34	0,11	*
1191	MS, RI	Naftalen	0,00	0,00	0,00	1,47	1,42	1,45	0,72	0,83	***
1619	MS, RI	1a,9b-Dihido-4-metil-1H-fenantro[9,10-b] azirin	0,00	0,00	0,00	0,12	0,16	0,14	0,07	0,08	***
1739	MS, RI	5,6,8,9-Tetrametoksi-2-metilpepero(3,4,5-JK)-9,10-dihidrofenantracen	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,03	0,01	0,02	*
1988	MS, RI	5-Methyl-5H-Naphtho[2,3,c]carbazole	0,23	0,31	0,27	0,00	0,00	0,00	0,13	0,16	*
		TERPENI, TERPENOIDI	11,05	10,75	10,90	3,92	3,94	3,93	7,41	4,03	***
933	MS, RI	(E,E,E)-2,4,6-Oktatrien- α -pinen	0,18	0,21	0,20	0,03	0,04	0,03	0,11	0,10	**
1026	MS, RI	1-Metil-3-(1-metiletil)benzen (m-cimen)	0,38	0,41	0,39	0,41	0,31	0,36	0,38	0,05	NZ

1029	MS, RI	D-Limonen	3,33	3,42	3,37	3,13	3,30	3,21	3,29	0,12	NZ
1107	MS, RI	3,7-Dimetil-1,6-oktadien-3-ol (Linalol)	6,60	6,30	6,45	0,00	0,00	0,00	3,23	3,73	***
1316	MS, RI	3,7,7-Trimetilbicyklo[4.1.0]heptan-2-on (3-Kararon)	0,56	0,41	0,49	0,35	0,29	0,32	0,40	0,12	NZ
		FURANI, PIRAZINI, PIROLIDINI, PIRIMIDINI	1,88	1,77	1,83	1,66	1,43	1,55	1,69	0,19	NZ
748	MS, RI	2-Vinilfuran	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	**
1045	MS, RI	3,4-(2',5',8',11'-Tetraoksadodekano)furan	0,42	0,52	0,47	0,12	0,16	0,14	0,30	0,20	*
1089	MS, RI	5-Metilpirimidin	0,49	0,36	0,43	0,69	0,51	0,60	0,51	0,14	NZ
1092	MS, RI	3-Metilpiridazin	0,44	0,41	0,42	0,44	0,40	0,42	0,42	0,02	NZ
1205	MS, RI	N-[(Fenilmetoksi)karbonil]-glicin	0,53	0,50	0,51	0,00	0,00	0,00	0,26	0,30	***
1475	MS, RI	1-(1-Cianociklopentil)pirolidin	0,00	0,00	0,00	0,18	0,13	0,15	0,08	0,09	*
1541	MS, RI	2-Etil-3-(metiltio)pirazin	0,00	0,00	0,00	0,19	0,22	0,20	0,10	0,12	**
		FENOLI	29,36	28,97	29,17	29,24	29,21	29,23	29,20	0,16	NZ
1081	MS, RI	Fenol	3,97	4,31	4,14	2,74	2,40	2,57	3,36	0,93	*
1137	MS, RI	Mekinol (4-Metoksifenol)	0,63	0,51	0,57	0,84	0,91	0,88	0,72	0,19	*
1146	MS, RI	3-Metoksifenol	4,53	4,99	4,76	1,49	1,30	1,40	3,08	1,95	**
1183	MS, RI	4-Metilfenol (p-Kresol)	3,85	3,62	3,74	6,88	6,99	6,94	5,34	1,85	***
1199	MS, RI	2,5-Dimetilfenol	1,22	1,28	1,25	0,92	0,89	0,90	1,08	0,20	**
1213	MS, RI	2-Metoksi-4-metil-fenol	7,95	7,72	7,84	7,77	7,40	7,58	7,71	0,23	**
1240	MS, RI	3-Metoksi-2-metil-fenol	2,47	2,23	2,35	3,32	3,51	3,41	2,88	0,63	**
1257	MS, RI	3,5-Dimetilfenol	1,32	1,00	1,16	0,94	0,81	0,88	1,02	0,22	NZ
1403	MS, RI	cis-Izoeugenol	0,25	0,30	0,27	0,00	0,00	0,00	0,14	0,16	**
1420	MS, RI	Eugenol (2-Methoxy-4-(prop-2-en-1-yl)phenol)	2,34	2,12	2,23	3,34	3,92	3,63	2,93	0,85	*
1441	MS, RI	4-Ciklopropil-2-metoksifenol	0,31	0,30	0,30	0,12	0,02	0,07	0,19	0,14	*
1459	MS, RI	2-Metoksi-6-metil-(1-propenil)fenol	0,00	0,00	0,00	0,13	0,22	0,17	0,09	0,11	*
1499	MS, RI	2,6-Dimetoksi-3-etil-2-timetilpirazin fenol	0,32	0,38	0,35	0,42	0,49	0,45	0,40	0,07	NZ
1541	MS, RI	2,6-Dimetoksifenol	0,21	0,21	0,21	0,25	0,30	0,28	0,24	0,04	*
1588	MS, RI	2,2'-[(1-Metil-1,2-etandil) bis(nitrlometilidin)]bis-fenol	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	**
1718	MS, RI	2,2'-[(1-metil-1,2-etanedil) bis(nitrlometilidin)]bis-fenol	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	**
		ORGANOSULFURNI SPOJEVI	0,44	0,42	0,43	0,92	0,92	0,92	0,68	0,28	***
733	MS, RI	1-(Metiltio)-1-propin	0,00	0,00	0,00	0,20	0,19	0,20	0,10	0,11	***
1358	MS, RI	o-Izopropil-benzenetiol	0,00	0,00	0,00	0,16	0,12	0,14	0,07	0,08	*
1370	MS, RI	1,3-Benzoksatiol	0,25	0,21	0,23	0,15	0,16	0,16	0,19	0,05	*
1379	MS, RI	3-Izopropiltiofenol	0,19	0,21	0,20	0,15	0,20	0,17	0,19	0,03	NZ
1598	MS, RI	Dietilditiofosfinska kiselina	0,00	0,00	0,00	0,16	0,17	0,16	0,08	0,09	***
1609	MS, RI	2-Merkapto-2,4,6-cikloheptatrien-1-tion	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	0,05	0,03	0,03	**
1680	MS, RI	4-Amino-6 α ,7,7,9 α -tetrahidro-7-hidroksi-furo[2',3':4,5]tiazolo[3,2-e]purin-8-metanol	0,00	0,00	0,00	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03	**

RI – Retencijski indeks; ID – Metode identifikacije; MS – MS baza podataka; SD – Standardna devijacija; RZ – Razina značajnosti ($P < 0,05^*$; $P < 0,01^{**}$; $P < 0,001^{***}$); NZ – Nije značajno

ske pancete. Međutim, isti autori navode da aromu me-snih proizvoda po dimu određuje i niz sastojaka kao što su hlapljiva ulja, terpeni, masne kiseline, ugljikovodici i alkoholi koji spadaju u ekstrakte drveta i osobito do-prinose stvaranju arome i boje karakteristične za odre-đenu vrstu uporabljenog drveta. Nadalje, Kjällstrand i Petersson, (2001) također navode da su metoksifenoli najzastupljeniji sastojci dima i to osobito dima tvrdog drveta, te da 20-30% metoksifenola otpada na 2-metok-sifenole, a 70-80% na 2,6-dimetoksifenole, pripisujući 2,6-dimetoksifenolu znatno jaču protektivnu antiok-sidativnu aktivnost. Yu i sur. (2008) navode da upravo nizak senzorni prag detekcije (0,1 do 1 ng/L; cit. Hierro i sur., 2004) čini metoksifenole i fenole vrlo bitnim sa-

stojcima arome, navodeći također i visok udio metok-sifenola te ukupnih fenola arome kineske tradicionalne dimljene slanine.

Aromatski ugljikovodici drugi su po zastupljenosti hlapivi spojevi arome dalmatinske pancete (17,14%). Najzastupljeniji aromatski ugljikovodik bio je derivat benzena (metilbenzen) - toluen (9,95%), te p-kilen (3,09%), dok je zastupljenost ostalih pojedinačno bila ispod 1%. Identificirani aromatski ugljikovodici naj-vjerojatnije potječu iz sastojaka dima (Ansorena i sur., 2001), premda mogu potjecati i iz mesa, osobito ako su svinje hranjene zelenom masom (Ruiz i sur., 1999), što u ovom istraživanju najvjerojatnije nije slučaj. Uzimajući u obzir i veći broj ostalih ugljikovodika (alkani, alkeni,

heterociklički i razgranati, policiklički aromatski, furani itd.) treba istaknuti da više od 1/3 ukupno detektiranih hlapivih spojeva pripada nekoj od skupina ugljikovodika. Brojni autori (Ramírez i Cava, 2007; Toldrá, 1998; López i sur., 1992; Martín i sur., 2006) navode da su ugljikovodici najvjerojatnije produkti oksidativne razgradnje lipida (osobito alifatski s manje od 10 C atoma; Ruiz i sur., 2002), koje reakcije mogu biti katalizirane od strane hemoglobina i mioglobina (Narváez-Rivas i sur., 2012). Alifatski ugljikovodici dugog lanca (više od 10 C atoma) vjerojatno potječu od hrane i akumuliraju se tijekom uzgoja u masnom tkivu svinja (Meynier i sur., 1998). Najzastupljeniji alifatski ugljikovodik je bio heksan (0,88%), no s obzirom na visok senzorni prag detekcije alifatskih ugljikovodika, njihov utjecaj na ukupnu aromu proizvoda nije značajan (Lorenzo i Purriños, 2013). Udio policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) zauzima 1,28% ukupne površine pikova, a najzastupljeniji je bio naftalen (0,72%), pri čemu je detektirano ukupno 5 različitih PAH-a, a u strukturi 2 ketona je također utvrđen PAH - antracen. Postupak dimljenja i dimni sastojci najčešći su uzrok prisutnosti PAH-i u dimljenim mesnim proizvodima, pri čemu ključnu ulogu igra temperatura i količina zraka pri izgaranju, vrsta drveta uporabljenog za proizvodnju dima, te metoda i uvjeti dovođenja dima u kontakt s mesnim proizvodom. PAH-i su velika skupina organskih spojeva s dva ili više kondenziranih aromatskih (benzenskih) prstena, a smatra se da su za ljudsko zdravlje opasni oni vezani za druge čestice, a tu sklonost osobito imaju PAH-i s pet ili više kondenziranih aromatskih (benzenskih) prstenova (McDonald, 2015). Ostali PAH-i koji se nalazi u dimu, dimnim okusima i dimljenoj hrani s manje od 5 kondenziranih aromatskih prstenova su benzo[a]antracen, benzo[b]fluoranten, dibenzo[a,h]anthracen i indeno[1,2,3-c,d]piren (McDonald, 2015). PAH-i s pet ili više prstenova, kao što su dibenz[a,h]antracen, BaP, indeno[1,2,3-c,d]piren, benzo[b,k]fluoranten i benzo[g,h,i]perilen, smatraju se potencijalno genotoksičnim i kancerogenim. Najpoznatiji i najopasniji sastojak dima svakako je 3,4-benzopiren ili benzo[a]piren (BaP), koji je karcinogen i mutagen (Wretling i sur., 2010; Andrée i sur., 2010), a koji nije detektiran u istraživanim uzorcima, no detektirani su spojevi antracena, fenantrena, naftokarbazola koji su potencijalno opasni za ljudsko zdravlje. S obzirom da svi PAH-i nisu označeni kao opasni za ljudsko zdravlje, EU osim kontrole BaP-a, propisuje i kontrolu benzo[a]antracena, benzo[b]fluorantena i krizena (Anonimno, 2011).

Ketoni zauzimaju 10,35% ukupne površine pikova detektiranih spojeva, a najzastupljeniji keton je bio derivat ciklopenten-1-ona (3,51%) koji je najvjerojatnije produkt Maillardovih reakcija nastalih pirolizom složenih ugljikohidrata (celuloze) tijekom dimljenja (Jerković

i sur., 2010). Ostali spojevi iz skupine ketona produkti su nastali u procesima oksidacije lipida. Većina metil ketona te acikličkih alifatskih aldehida vjerojatno su produkti β -oksidacije masnih kiselina (Yu i sur., 2008). Relativno je dosta velik broj 2-ketona utvrđenih u aromi istraživanih uzoraka, za koje se smatra da igraju značajnu ulogu u ukupnoj aromi suhomesnatih proizvoda (Muriel i sur., 2004; Purriños i sur., 2011). Ketoni dioni (diketoni) koji u strukturi sadrže antracen (PAH) i piridazin, te aromatski ketoni s oksadiazol (furan) skupinom, vjerojatno su produkti također nastali u reakcijama sa sastojcima dima. Aromatski ketoni (enoni) su karbonilni spojevi koji u strukturi sadrže alken konjugiran u keton.

Relativno mali udio (0,85%) i broj različitih aldehida (5) utvrđen je u istraživanim uzorcima pancete, premda veći broj autora aldehida najčešće navode kao jedne od najzastupljenijih hlapivih spojeva arome trajnih suhomesnatih proizvoda (češće po udjelu u ukupnoj površini pikova, nego po broju), osobito onih dugog zrenja kao što je pršut (Marušić i sur., 2011; Marušić Radovčić i sur., 2016; Krvavica i sur., 2010), ali i proizvoda kraćeg zrenja sličnih dalmatinskoj panceti, čiji udio raste s odmicanjem procesa zrenja (Yu i sur., 2008; Poligne i sur., 2001; Lorenzo i Purriños, 2013). Radi se o hlapivim spojevima koji uglavnom nastaju oksidacijom lipida, a tipični aldehidi nastali oksidacijom polinezasićenih masnih kiselina (n-3 i n-6) su pentanal, heksanal i heptanal (utvrđen u istraživanim uzorcima), koji mogu negativno utjecati na aromu, ako se nađu u koncentracijama iznad senzornog praga detekcije, dok koncentracije ispod navedenog praga imaju vrlo značajnu ulogu u formiranju poželjne arome gotovog proizvoda (Lorenzo i Purriños, 2013, cit. Muriel i sur., 2004). Razgranati aldehidi kao što je 3-metilbutanal, produkti su oksidativne dezaminacije putem Streckerove degradacije (Marušić Radovčić i sur., 2016), a smatraju se vrlo poželjnim sastojcima arome prehrambenih proizvoda općenito (Smit i sur., 2009). Lorenzo i Purriños (2013) navode najveći udio 3-metilbutanala i heksanala u aromi tradicionalnog „Lacon“ proizvoda (suhi kare), proizvedenog od mesa autohtone pasmine svinja, a Yu i sur. (2008) i Wu i sur. (2015) navode heksanal kao najzastupljeniji aldehyd u uzorcima tradicionalne kineske suhe slanine, ali i visok udio 3-metilbutanala. Nasuprot navedenom, u istraživanim uzorcima dalmatinske pancete utvrđen je 3-metilbutanal, ali je najveći udio u ukupnoj površini pikova aldehida imao izociklocitrat (0,46%), čija se aroma povezuje s ugodnom citratnom aromom.

Terpeni i terpenoidi zauzimaju 7,41% ukupne površine pikova. U uzorcima je identificirano 5 različitih terpena i terpenoida koji su po strukturi ugljikovodici, ketoni ili terpenski alkoholi. Najzastupljeniji terpen je bio d-limonen (3,29%), čija prisutnost u svinjskom mesu, kao i drugih terpena, dolazi iz hrane, s obzirom da su oni uobi-

čajeni sastojak nesaponificirajuće frakcije biljnih ulja, te u tjelesna tkiva svinja dopijevaju iz hrane (Naváez-Rivas i sur., 2012). Navedeno osobito vrijedi za limonen, koji je uobičajeni sastojak svinjskog mesa. Međutim, ukoliko se u postupku prerade mesnih proizvoda koriste začini, terpeni prisutni u takvim proizvodima najčešće su upravo začinskog podrijetla (Marušić Radovčić i sur., 2015).

Organosulfurni spojevi, čiji je udio iznosio tek 0,68%, mogu također biti podrijetlom od dodanih začina (Marušić Radovčić i sur., 2015), ali mogu biti i produkti razgradnje aminokiselina koje sadrže sumpor (Ramirez i Cava, 2007) ili produkti djelovanja mikroflora (Martin i sur., 2006). Utjecaj ovih spojeva na ukupnu aromu proizvoda uglavnom je pozitivan, ukoliko je njihov udio ispod praga senzorne detekcije.

Udio 6 identificiranih estera u istraživanim uzorcima bila je 5,45% ukupne površine pikova, a najzastupljeniji ester je bio 3-heksenil ester heksanske kiseline (2,45%). Esteri u suhomesnatim proizvodima nastaju uglavnom mikrobnom aktivnošću (najčešće aktivnošću mikrokoeka) koje odlikuje visoka esterazna aktivnost (Wu i sur., 2015). S obzirom na vrlo nizak senzorni prag detekcije i aromu s voćnom notom, osobito onih nastalih iz kratkolančanih kiselina (Marušić Radovčić i sur., 2015), smatra se da esteri imaju vrlo važnu ulogu u formiranju arome pojedinih suhomesnatih proizvoda (Stahnke, 1994), osobito fermentiranih kobasica.

Kiseline i amidi zauzimaju 1,34% ukupne površine pikova, pri čemu je identificirano 4 kiseline, 1 anhidrid i 1 amid propionske kiseline. Nakupljanje slobodnih masnih kiselina u mesnim proizvodima rezultat je hidrolize triacilglicerola, a kratkolančane masne kiseline (C2-C6) mogu nastati i mikrobnom degradacijom piruvata (Marušić Radovčić i sur., 2015). Smatra se da su octena kiselina i njeni derivati u pršutu rezultat mikrobnog fermentacije ugljikohidrata (Kandler, 1983) ili Maillardovih reakcija (Martin i sur., 2006), dok neki autori smatraju da su ovi spojevi rezultat aktivnosti plijesni (Bruna i sur., 2001). Organske kiseline jedan su od važnih sastojaka dima (Krvavica i sur., 2013), osobito aromatske karboksilne kiseline koje su i najzastupljenije u istraživanim uzorcima pancete.

Značajan broj alkohola (10) utvrđen je u istraživanim uzorcima pancete, a zauzimaju 4,55% ukupne površine pikova detektiranih hlapivih spojeva. Najzastupljeniji alkohol je bio o-metoksi- α -metilbenzil alkohol (1,40%) te 2,3,4,5-tetrahidro-1-benzoksepin-3-ol (1,20%), a općenito su prevladavali aromatski alkoholi s benzoevim prstenom. Aroma alkohola je najčešće ugodna, voćna ili cvjetna, a senzorni prag detekcije najčešće je visok, pa je njihov utjecaj na ukupnu aromu (za razliku od aldehida i nekih fenola) vjerojatno nizak, osim nezasićenih alkohola kao što su 1-oktin-3-ol (detektiran u istraživanim uzorcima) čiji je prag detekcije niži (Naváez-Rivas i

sur., 2012). Jednostavni ravnolančani alkoholi produkti su oksidativne razgradnje lipida, dok razgranati mogu nastati redukcijom razgranatih aldehida u Streckerovoj degradaciji aminokiselina (Naváez-Rivas i sur., 2012).

Zastupljenost furana, pirazina, pirolidina i pirimidina iznosila je 2,09% ukupne površine pikova. Furani potječu od dima i Maillardovih reakcija i imaju notu karamel arome (Marušić Radovčić i sur., 2015), dok su ostali također detektirani iz dimnog kondenzata (Sung, 2013). Međutim, pirazini, piridazini, pirolidini i pirimidini heterociklični su aromatski spojevi koji bi mogli biti i produkti dekarboksilacije aminokiselina.

Učinak razlika u tehnologiji na sastav hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete

U uzorcima pancete proizvedene u objektu A detektirano je ukupno 90 hlapivih spojeva: 8 alkohola, 4 aldehida, 16 ketona, 5 estera, 4 kiselina i amida, 11 alifatskih, cikličkih i heterocikličkih ugljikovodika, 15 aromatskih ugljikovodika, 2 policiklička aromatska ugljikovodika -PAH, 5 terpena i terpenoida, 4 furana, pirazina, pirimidina, pirolidina, 14 fenola i 2 organosulfurna spoja, a u uzorcima proizvedenim u objektu B 100 različitih hlapivih spojeva arome: 8 alkohola, 4 aldehida, 15 ketona, 6 estera, 5 kiselina i amida, 14 alifatskih, cikličkih i heterocikličkih ugljikovodika, 12 aromatskih ugljikovodika, 4 policiklička aromatska ugljikovodika -PAH, 4 terpena i terpenoida, 6 furana, pirazina, pirimidina, pirolidina, 14 fenola i 7 organosulfurnih spojeva (tablica 1). Statističkom analizom podataka (t-test) dvije skupine uzoraka dalmatinske pancete proizvedene u dva različita objekta (A i B) sa znatnim razlikama u pojedinim tehnološkim postupcima (objekt A: salamurenje nitritnom soli i začinama u trajanju od 10 dana, utrošak salamure 8,61%, dimljenje – vanjsko ložište i dimovod uz temperaturu dima <18°C, duljina faze sušenja/zrenja 80 dana; objekt B: soljenje čistom morskom soli u trajanju od 4 dana uz utrošak soli od 4,77%, dimljenje – unutarnje ložište uz temperaturu dima <22°C, duljina faze sušenja/zrenja 63 dana) utvrđene su i značajne razlike u sastavu hlapivih spojeva istraživanih uzoraka (tablica 1). Ukupan udio najzastupljenih fenola bio je sličan u obje grupe proizvoda, no razlike između pojedinih fenolnih spojeva bile su značajne, osim za aromatski 3,5-dimetilfenol i 2,6-dimetoksi-3-etil-2-tiometilpirazinfenol, čiji su udjeli u ukupnoj površini pikova bili slični u uzorcima iz oba objekta. Razlike u zastupljenosti pojedinih metoksifenola bile su različite. U skupini uzoraka iz objekta A utvrđeni su značajno veći udjeli mekinola, 4-metoksifenola, 3-metoksi-2-metilfenola, eugenola, 4-ciklopropil-2-metoksifenola i 2,6-dimetoksifenola. U uzorcima iz objekta B su utvrđeni 2-metoksi-6-metil-(1-propenil)fenol te dva bis-fenola, 2,2'-[(1-metil-1,2-etandil)bis(nitrilometilidin)]bis-fenol

i 2,2'-(1-metil-1,2-etanediil)bis(nitrilometilidin)]bis-fenol, kojih nije bilo u uzorcima iz objekta A. Nadalje, za razliku od uzoraka iz objekta B, uzorci iz objekta A su sadržavali cis-izoeugenol. Iako se prisutnost fenola iz dima u mesnim proizvodima ne smatra glavnim problemom s gledišta sigurnosti hrane (McDonald, 2015), ipak detekcija dva bis-fenola u uzorcima iz objekta B ukazuje na mogući utjecaj načina dimljenja na sastav fenola. Što se tiče detekcije i udjela ostalih spojeva podrijetlom iz dima, vidljiva je jasnija razlika koja bi mogla biti posljedica razlika u načinu dimljenja. U skupini A (vanjsko ložište, niža temperatura dima) utvrđena su 2 PAH-a, a u skupini B (unutarnje ložište, viša temperatura dima) njih 4, pri čemu su i razlike u ukupnom udjelu PAH-a između grupa bile vrlo značajne ($P < 0,001$). Slični rezultati su utvrđeni i za furane, što također implicira mogući utjecaj načina dimljenja na prisutnost ovih spojeva u uzorcima dalmatinske pancete. Iako EU, uz BaP nameće kontrolu još tri PAH-a (Anonimno, 2011), karcinogenim i mutagenima se smatra još 15 PAH-a, od kojih se naglasak stavlja na dibenzo[a,l]piren (DIP), čija je karcinogena aktivnost prema nekim toksikološkim istraživanjima značajno veća nego BaP-a (Luch i sur., 2006).

Udio aromatskih ugljikovodika u ukupnoj površini pikova bila je značajno veća u uzorcima iz objekta B ($P < 0,001$) iako je veći broj ovih spojeva utvrđen u uzorcima iz objekta A (15 vs. 12). Dio identificiranih aromatskih ugljikovodika najvjerojatnije potječu od sastojaka dima (Ansorena i sur., 2001). Slična zastupljenost je utvrđena i za udio ostalih ugljikovodika ($P < 0,05$), pri čemu je u uzorcima iz objekta B identificirano 5 spojeva ugljikovodika više nego u skupini iz objekta A (11 vs. 14). Ujedno su i razlike u njihovim pojedinačnim udjelima između dviju istraživanih skupina bile uglavnom značajne. S obzirom da se većina autora slažu da su ugljikovodici (osobito alifatski s manje od 10 C atoma) vjerojatno produkti oksidativne razgradnje lipida (Ramírez i Cava, 2007; Ruiz i sur., 2002; Martín i sur., 2006), za pretpostaviti je da su razlike u tehnološkim uvjetima (mikroklimatski uvjeti, duljina zrenja, udio soli, uporaba aditiva i začina) vjerojatno utjecale na oksidativne procese u tkivima pancete, a time i na sastav i zastupljenost ovih spojeva u aromi dalmatinske pancete. Udio organskih kiselina i amida bio je značajno veći u skupini B ($P < 0,01$), što bi se s obzirom na njihovu strukturu (aromatske karboksilne kiseline) također djelomično moglo pripisati utjecaju načina dimljenja.

Vrlo značajna razlika između istraživanih skupina uzoraka utvrđena je i za ukupan udio ketona ($P < 0,001$), pri čemu je udio površine pikova utvrđen u uzorcima pancete iz objekta B bio gotovo duplo veći (7,19% vs. 13,51%). U skupini A je utvrđeno 15 različitih ketona, a u skupini B 16. Za udjele 11 ketona su utvrđene i značajne razlike između istraživanih skupina uzoraka. Udio

3,4,5-trimetil-2-ciklopenten-1-on koji je najvjerojatnije produkt Maillardovih reakcija nastalih pirolizom složenih ugljikohidrata (celuloze) tijekom dimljenja, bio je značajno veći u skupini B ($P < 0,001$), što također potvrđuje mogući utjecaj načina dimljenja. Udjeli metil-ketona (vjerojatno produkata β -oksidacije masnih kiselina; Yu i sur., 2008) bili su slični, kao i udjeli 2-oktanona i 2-nonanon, dok je udio 2-heksanona bio veći u skupini B. Smatra se naime, da 2-ketoni igraju značajnu ulogu u ukupnoj aromi suhomesnatih proizvoda (Muriel i sur., 2004; Purriños i sur., 2011). Veći udio alkohola u ukupnoj površini pikova utvrđen je u uzorcima iz objekta A ($P < 0,05$), a razlike između pojedinih spojeva bile su uglavnom značajne. Udio najzastupljenijeg o-metoksi- α -metilbenzil alkohola bio je značajno veći u skupini A (1,66% vs. 1,14%; $P < 0,05$). 1-oktin-3-ol i 2-hidroksibenzenetanol nisu detektirani u skupini B, dok u skupini A nisu detektirani biciklo[4.3.0]-hept-4-en-3-ol i 4-hidroksi-3-metoksibenzil alkohol. Udio aldehida u ukupnoj površini pikova, bio je sličan u obje skupine uzoraka, ali su razlike u udjelima pojedinih spojeva bile uglavnom značajne. 3-metilbutanal nije detektiran u skupini A, a n-heptanal u skupini B. Značajno veći udio estera ($P < 0,05$) kao i veći broj ovih spojeva (6 vs. 5) utvrđen je u skupini B, pri čemu su i razlike u udjelima pojedinačnih spojeva bile značajne. Udio najzastupljenijeg 3-heksenil estera heksanske kiseline (ester kapronske masne kiseline) bio je značajno veći u skupini B (1,91% vs. 2,98%; $P < 0,001$). S obzirom da se vjerojatno radi o produktima nastalim mikrobnom aktivnošću (Wu i sur., 2015), veći udio estera u uzorcima iz objekta B, mogli bi biti posljedica uporabe čiste morske soli (bez nitrata, antioksidansa i začina), kao i utroška manje količine soli/kg mesa te kraće faze soljenja (i vjerojatno niži udio soli u proizvodu). Između istraživanih skupina uzoraka utvrđena je i vrlo značajna razlika u udjelu terpena ($P < 0,001$), pri čemu je njihov udio u uzorcima skupine A bio značajno veći (10,90% vs. 3,93%), što je vjerojatno posljedica primjene salamure koja je sadržavala začine. Navedeno potvrđuje i sličan udio d-limonena, kao najzastupljenijeg terpena, u objema grupama, koji je uobičajeni sastojak svinjskog mesa u koje dospijeva hranom (Naváez-Rivas i sur., 2012). Udjeli m-cimena i 3-karano-na također su bili slični u uzorcima obje grupe, dok su udjeli ostalih terpena bili veći u uzorcima iz objekta A. Štoviše, terpenski alkohol linalol nije detektiran u uzorcima objekta B. Udio organosulfurnih spojeva bio je značajno veći u uzorcima objekta B ($P < 0,001$). U uzorcima objekta B utvrđen je i znatno veći broj različitih spojeva iz ove skupine (7 vs. 2). Jedino su udjeli o-izopropil-benzentiola u obje skupine istraživanih uzoraka bili slični. S obzirom na njihovo moguće podrijetlo (dodani začini, razgradnja aminokiseline koje sadrže sumpor, aktivnost

mikroflora), navedene razlike ne mogu se sa sigurnošću objasniti, osim eventualno moguće jače mikrobne aktivnosti u skupini B, zbog soljenja isključivo morskom solju, manjeg utroška soli i kraće faze soljenja.

ZAKLJUČAK

Analizom hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete detektirana su 122 različita kemijska spoja, od kojih 10 alkohola, 5 aldehida, 19 ketona (od kojih 2 u strukturi sadrže policiklički aromatski ugljikovodik – antracen), 6 estera, 6 kiselina i amida (4 kiseline, 1 propionamid, 1 anhidrid karboksilne kiseline), 18 ugljikovodika (alifatski, ciklički i heterociklički), 18 aromatskih ugljikovodika, 5 policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), 5 terpena i terpenoida, 7 furana, pirazina, pirimidina, pirolidina, 16 fenola i 7 organosulfurnih kemijskih spojeva. Znatno veći broj i udjeli spojeva podrijetlom iz dima, a osobito policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) te aromatskih ugljikovodika i nekih fenola (bis-fenola), upućuju na negativan učinak dimljenja proizvoda primjenom otvorenog ložišta unutar objekta (viša temperatura dima koji dolazi u kontakt s mesom, a vjerojatno i veći broj neželjenih čestica u dimu). Ujedno je panceta dimljena iz vanjskog ložišta s dimovodom, sadržavala i nešto veću zastupljenost poželjnih metoksifenola (antioksidativna i antimikrobna aktivnost). Veći udio estera u panceti soljenoj isključivo morskom solju (bez aditiva i začina), nastalih najvjerojatnije jačom mikrobnom aktivnošću, mogli bi se pripisati načinu soljenja, manjem utrošku soli i kraćoj fazi soljenja. Vrlo značajne razlike u zastupljenosti terpena ($P < 0,001$), vjerojatno su rezultat uporabe začina u salamuri pancete u kojoj je zastupljenost terpena bila veća. Razlike u tehnologiji prerade dalmatinske pancete, kao što su različiti postupci soljenja (uporaba različite količine soli/salamure, uporaba aditiva i začina, duljina faze soljenja), dimljenja (vanjsko ložište i dimovod, unutarnje ložište, razlike u temperaturi dima), duljina procesa prerade i pojedinih faza prerade, uz vjerojatno znatan utjecaj klimatskih odlika užeg područja, vjerojatno bitno utječu na sastav hlapivih spojeva arome, a time i na kvalitetu i konačne odlike dalmatinske pancete.

LITERATURA

- Andrée, S., W. Jira, K.-H. Schwind, H. Wagner, F. Schwägele (2010):** Chemical safety of meat and meat products. *Meat Science* 86, 38-48.
- Ansorena, D., O. Gimeno, I. Astiasaran, J. Bello (2001):** Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: Chorizo de Pamplona. *Food Research International* 34, 67-75.
- Arnau, J., X. Serra, J. Comaposada, I. Munoz., P. Picouet., E. Fulladosa, P. Gou (2009):** New technologies for dry-cured meat processing. *Proceedings of International Congress of Meat Science Technology*, 16-19.08.2009., Copenhagen, Denmark, 1-5.
- Bolzoni, L., G. Barbieri, R. Virgili (1996):** Changes in volatile compounds of

Parma ham during maturation. *Meat Science* 43, 301-310.

Anonimno (2012): Pravilnik o mesnim proizvodima. Narodne novine broj 131/2012.

Anonimno (2017): Council Regulation (EC) No 510/2006 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs (2), Amendment application in accordance with Article 9 'PANCETTA PIA-CENTINA', EC No: IT-PDO-0117-1497-31.10.2001; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2010:064:0032:0040:EN:PDF>, preuzeto, 20.01.2017.

Anonimno (2017a): Council Regulation (EC) No 510/2006 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs (2), Amendment Application According To Article 9, 'PANCETTA DI CALABRIA', EC No: IT-PDO-0217-1567-19.10.2011; [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF?uri=CELEX:52015XC0306\(01\)&from=EN](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF?uri=CELEX:52015XC0306(01)&from=EN), preuzeto, 20.01.2017.

Anonimno (2011): European Commission. Commission regulation (EU) no. 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) no 1881/2006 as regards maximum levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. Dostupno: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32011R0835&from=EN> 2011; Preuzeto: 28.05.2017.

Bruna, J.M., E.M. Hierro, L. De la Hoz, D.S. Mottram, M. Fernández, J.A. Ordóñez (2001): The contribution of *Penicillium aurantiogriseum* to the volatile composition and sensory quality of dry-fermented sausages. *Meat Science* 59, 97-107.

Flores, M., C.C. Grimm, F. Toldrá, A.M. Spanier (1997): Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish Serrano dry-cured ham as a function of two processing times. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 2178-2186.

Hui, Y.H., W.K. Nip, R.W. Rogers, O.A. Young (2001): *Meat Science and Applications*. Marcel Dekker, Inc. New York - Basel.

Jerković, I, D. Kovačević, D. Šubarić, Z. Marijanović, K. Mastanjević, K. Suman (2010): Authentication study of volatile flavour compounds composition in Slavonian traditional dry fermented salami „kulen“. *Food Chemistry* 119, 813-822.

Jin, G., J. Zhang, X. Yu, Y. Zhang, Y. Lei, J. Wang (2010): Lipolysis and lipid oxidation in bacon during curing and drying-ripening. *Food Chemistry* 123, 465-471.

Kandler, O. (1982): Carbohydrate metabolism in lactic acid bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek* 49, 209-224.

Kjällstrand, J., O. Ramnäs, G. Petersson (2000): Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* 41, 735-741.

Kjällstrand, J., G. Petersson (2001): Phenolic antioxidants in wood smoke. *The Science of the Total Environment* 277, 69-75.

Krvavica, M., J. Đugum (2014): Soljenje / salamurenje – neizbježan tehnološki postupak u preradi mesa. *Meso* 1, 61-70.

Krvavica, M., J. Đugum, A. Kegalj, M. Vrdoljak (2013): Dimljenje – postupci i učinci na mesne proizvode. *Meso* 3, 202-208.

Krvavica, M., I. Babić, I. Cvitković, J. Đugum, M. Konjačić (2010): Hlapljive tvari istarskog pršuta u različitim periodima zrenja. *Meso* 5, 276-282.

Krvavica, M., M. Jelić, A. Velić, A. Križanac, J. Gajdoš Kljusurić (2017): Učinak različitih tehnoloških postupaka i kvalitete sirovine na fizikalna svojstva i oksidativni status dalmatinske pancete. *Meso* 2, 128-140.

López, M.O., L. de la Hoz, M.I. Cambero, E. Gallardo, G. Reglero, J.A. Ordóñez (1992): Volatile compounds of dry hams from Iberian pigs. *Meat Science* 31, 267-277.

Lorenzo, J.M., L. Purriños (2013): Changes on Physico-chemical, textural, Proteolysis, Lipolysis and Volatile Compounds During the Manufacture of Dry-cured „Lacon“ from Celta Pig Breed. *Journal of Biological Science* 2013, 1-15.

Luch, A., H. Gatt, K.L. Platt, F. Oesch, A. Seidel (1994): Synthesis and mu-

tagenicity of the diastereomeric fjord-region 11,12-dihydrodiol 13,14-epoxides of dibenzo[a,l]pyrene. *Carcinogenesis* 15, 2507-2516.

Martin, A., J.J. Córdoba, E. aranda, M. Guía Córdoba, M.A. Asensio (2006): Contribution of a salted fungal population to the volatile compounds on dry-cured ham. *International Journal of Food Microbiology* 110, 8-18.

Marušić, N., M. Petrović, S. Vidaček, T. Petrak, H. Medić (2011): Characterization of traditional Istrian dry-cured ham by means of physical and chemical analyses and volatile compounds. *Meat Science* 88, 786-790.

Marušić Radovčić, N., A. Brekalo, T. Jančić, S. Vidaček, G. Kušec, H. Medić (2015): Određivanje hlapivih komponenata arome kulena. *Meso* 4, 338-344.

Marušić, N., S. Vidaček, T. Jančić, H. Medić (2016): Characterization of volatile compounds, physico-chemical and sensory characteristics of smoked dry-cured ham. *Journal of Food Science Technology*, DOI 10.1007/s13197-016-2418-2.

Meynier, A. E., E. Novelli, R. Chizzolini, E. Zanardi, G. Gandemer (1998): Volatile compounds of commercial Milano salami. *Meat Science* 51, 175-183.

Morrissey, P.A., P.J.A. Sheehy, K. Galvin, J.P. Kerry, D.J. Buckley (1998): Lipid stability in meat and meat products. *Meat Science* 49, 73-86.

Muriel, E., T. Antequera, M.J. Petron, A.I. Anders, J. Ruiz (2004): Volatile compounds of Iberian dry-cured loin. *Meat Science* 68, 391-400.

Navárez-Rivas, M., E. Gallardo, M. León-Camacho (2012): Analysis of volatile compounds from Iberian hams: a review. *Grasas y Aceites*, 63(4), 432-454.

Poligne, I., A. Collignan, G. Trystram (2001): Characterization of traditional processing of pork meat into boucané. *Meat Science* 59, 377-389.

Purriños, L. R. Bermudez, D. Franco, J. Carballo, J.M. Lorenzo (2011): Development of volatile compounds during the manufacture of dry-cured Iacon a Spanish traditional meat product. *Journal of Food Science* 76, 89-97.

Ramirez, R., R. Cava (2007): Volatile profiles of dry-cured meat products from three different Iberian X Duroc genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 1923-1931.

Ruiz, J., J. Ventanas, R. Cava, A. Andrés, C. García (1999): Volatile compounds of dry-cured Iberian hams affected by the length of the curing process. *Meat Science* 52, 19-27.

Ruiz, J., E. Muriel, J. Ventanas (2002): The Flavour of Iberian ham. In: „Research Advances in the Quality of Meat and Meat Products, F. Toldra (ed.). Research Signpost, Trivandrum, India, 289-310.

Smit, B.A., Engels W.J., G. Smit (2009): Branched chain aldehydes: production and breakdown pathways and relevance for flavour in foods. *Applied Microbiology and Biotechnology* 81, 987-999.

Stahnhe, L (1994): Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum*. *Meat Science* 38, 39-53.

Sung, W.C. (2013): Volatile constituents detected in smoke condensates from the combination of the smoking ingredients sucrose, black tea leaves, and bread flour. *Journal of Food and Drug Analysis* 21, 292-300.

Toldra, F. (1998): Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products. *Meat Science* 49, 101-110.

Yu, A.N., B.G. Sun, D.T. Tian, W.Y. Qu (2008): Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coating using SPME. *Analytical Methods* 110, 233-238.

Wu, H., H. Zhuang, Y. Zhang, J. Tang, X. Yu, M. Long, J. Wang, J. Zhang (2015): Influence of partial replacement of NaCl with KCl on profiles of volatile compounds in dry-cured bacon during processing. *Food Chemistry* 172, 391-399.

Dostavljeno: 19.6.2017.

Prihvaćeno: 9.8.2017.

Volatile flavour compounds of dalmatian dry-cured bacon manufactured in different technological conditions

SUMMARY

The aim of this study was to determine how the differences in method of salting (with or without additives, salt consumption, the length of the salting phase), method of smoking (the firebox inside or outside the facility) and the smoke temperature, as well as length of drying and ripening phase, affect the composition of volatile aroma compounds of Dalmatian dry-cured bacon. For this purpose, two samples of Dalmatian bacon from each of two different facilities in the area of Dalmatia were taken, in which the bacon was processed as follows: facility A - salting for 10 days with a mixture of nitrite salt, antioxidants and spices, salt consumption per kg of raw bacon was 8.61%, smoking - firebox inside the facility with flue pipes, smoke temperature <18°C, length of drying/ripening phase was 80 days; facility B - salting for 4 days with pure sea salt, salt consumption was 4.77%, smoking - firebox inside the facility, smoke temperature <22°C, length of drying/ripening was 63 days. The analysis of volatile aroma compounds of the Dalmatian dry-cured bacon (Solid-phase microstructure method, HS-SPME; Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) revealed 122 different chemical compounds, of which 10 alcohols, 5 aldehydes, 19 ketones (2 of which contain PAH anthracene), 6 esters, 4 acids, 1 propionamide, 1 carboxylic acid anhydride, 18 hydrocarbons (aliphatic, cyclic and heterocyclic), 18 aromatic hydrocarbons, 5 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 5 terpenes and terpenoids, 7 furans, pyrazines, pyrimidines, 16 phenols and 7 organosulfur compounds. 90 volatile compounds in the bacon from the facility A, and 100 in the bacon from the facility B, were detected. The Dalmatian bacon from the facility A contained larger percentage of acids and amides ($P < 0.01$), terpenes and terpenoids ($P < 0.001$) and organosulfur compounds ($P < 0.001$), while the bacon from the facility B contained higher percentage of alcohols ($P < 0.05$), hydrocarbons ($P < 0.05$), aromatic hydrocarbons ($P < 0.001$) and PAHs ($P < 0.001$). Significantly higher numbers of smoke-based compounds, particularly PAHs and aromatic hydrocarbons and some phenols (bis-phenols) in the bacon from facility B were found. This indicates a negative effect of smoking products by using an open firebox inside the facility. A greater share of esters in the bacon from the facility B, which are most likely products of microbial activity, could be due to application of pure sea salt, lower salt consumption and shorter salting phase. Significantly higher prevalence of terpenes in the bacon from the facility A is probably due to spices. Differences in the technology of processing the Dalmatian dry-cured bacon, with the possible influence of the climatic characteristics of the narrower area, probably have a significant influence on the composition of the volatile aroma compounds and thus on the overall quality and the final characteristics of Dalmatian dry-cured bacon.

Key words: Dry-cured meat products, Dalmatian dry-cured bacon, Salting/curing, Smoking, Volatile flavour compounds

Flüchtige aromatische Verbindungen beim Dalmatinischen Bauchspeck, der in unterschiedlichen technologischen Bedingungen hergestellt wurde

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Untersuchung war es festzulegen, in welchem Umfang sich die Unterschiede beim Pökeln (mit oder ohne Zusatzstoffe, Verbrauch von Salz/Pökellake, Pökeldauer), die Art des Räucherns (Räucherofen innerhalb oder außerhalb des Betriebs und Rauchtemperatur) sowie die Dauer des Räucherns und Reifens auf die Zusammensetzung der flüchtigen aromatischen Verbindungen beim Dalmatinischen Bauchspeck auswirken. Zu diesem Zweck wurden je zwei Proben des Dalmatinischen Bauchspecks aus zwei unterschiedlichen Verarbeitungsbetrieben in Dalmatien entnommen, in welchen der Bauchspeck auf folgende Weise hergestellt wurde: Betrieb A – Pökeln mit einer Mischung von Nitratsalz, Antioxidantien und Gewürzen in Dauer von 10 Tagen bei einem Verbrauch der Pökellake pro kg rohen Bauchspeck von 8,61%, Räuchern – externer Räucherofen und Rachkanal bei einer Rauchtemperatur von $<18^{\circ}\text{C}$, die Trocknungs-/Reifungsphase dauerte 80 Tage; Betrieb B – Pökeln mit reinem Meersalz in Dauer von 4 Tagen bei einem Salzverbrauch von 4,77%, Räuchern – innerer Räucherofen bei einer Rauchtemperatur von $<22^{\circ}\text{C}$, die Trocknungs-/Reifungsphase dauerte 63 Tage. Anhand einer Analyse der flüchtigen aromatischen Verbindungen beim Dalmatinischen Bauchspeck (Methode der Festphasenmikroextraktion, HS-SPME; Analyse der flüchtigen aromatischen Verbindungen anhand der Gaschromatographie und Massenspektrometrie, GC-MS) wurden 122 unterschiedliche Verbindungen identifiziert, davon 10 Alkohole, 5 Aldehyde, 19 Ketone (zwei davon enthalten in der Struktur PAH-Anthrazen), 6 Ester, 6 Säuren und Amide (4 Säuren, 1 Propionamid, 1 Carbonsäureanhydrid), 18 Kohlenwasserstoffe (aliphatische, zyklische und heterozyklische), 18 aromatische Kohlenwasserstoffe, 5 polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), 5 Terpene und Terpenoide, 7 Furane, Pyrazine, Pyrimidine, Pyrrolidine, 16 Phenole und 7 Organoschwefelverbindungen. Im Bauchspeck aus dem Betrieb A wurden 90 und aus dem Objekt B 100 diverse flüchtige Verbindungen identifiziert. Der Bauchspeck aus dem Objekt A wies einen größeren Anteil an Säuren und Amiden ($P<0,01$), Terpenen und Terpenoiden ($P<0,001$) sowie Organoschwefelverbindungen ($P<0,001$) auf, während der Bauchspeck aus dem Objekt B einen höheren Gehalt von Alkohol ($P<0,05$), Ketonen ($P<0,001$), Ester ($P<0,05$), Kohlenwasserstoffen ($P<0,05$), aromatischen Kohlenwasserstoffen ($P<0,001$) sowie PAH ($P<0,001$) enthielt. Die bedeutend höhere Zahl und der Anteil an Verbindungen, die aus dem Rauch stammen, insbesondere der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und der aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie einiger Phenole (Bisphenol), die im Bauchspeck aus dem Objekt B stammen, weisen auf eine negative Auswirkung des Räucherns von Produkten mit einem offenen Räucherofen innerhalb des Betriebs hin. Der größere Estergehalt im Bauchspeck aus dem Betrieb B, am wahrscheinlichsten verursacht durch eine Aktivität der Mikrobe, könnte mit dem Pökeln mit Meersalz, dem geringeren Salzverbrauch und der kürzeren Pökeldauer in Verbindung gebracht werden. Eine häufigere Anwesenheit von Terpenen im Betrieb A ergibt sich wahrscheinlich aus dem Gebrauch von Kräutern für die Pökellake. Die Unterschiede bei der Verarbeitungstechnologie des Dalmatinischen Bauchspecks, bei einer möglichen Auswirkung der klimatischen Merkmale eines engeren Bereichs, haben wahrscheinlich einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung der flüchtigen aromatischen Verbindungen, somit auch auf die Qualität und die endgültigen Eigenschaften des Dalmatinischen Bauchspecks.

Schlüsselwörter: Dauerwürste, Dalmatinischer Bauchspeck, Salzen/Pökeln, Räuchern, flüchtige Verbindungen und Stoffe

Componentes volátiles del tocino de Dalmacia producido en diferentes condiciones tecnológicas

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue determinar el grado en que las diferencias en curación (con o sin aditivos, la cantidad de sal / salmuera, la duración de la fase de curación), la forma de ahumado (horno dentro o fuera del edificio y la temperatura del humo) y el tiempo de secado y maduración, afectan a la composición de compuestos volátiles en el aroma del tocino de Dalmacia. Para este propósito se tomaron 2 muestras de tocino de Dalmacia de cada una de las dos diferentes fábricas de procesado en la zona, donde el tocino se produce como sigue: centro A - curado en una mezcla de sal de nitrato, antioxidantes y condimentos durante 10 días con el uso de salmuera del 8,61%, por kg de tocino crudo, ahumado - horno al aire libre y conducto de humo con temperatura de humo $<18^{\circ}\text{C}$, fase de secado/maduración de duración de 80 días; centro B - curación con sal marina durante 4 días con un consumo de sal de 4,77%, ahumado – horno interior con temperatura de humo $<22^{\circ}\text{C}$, fase de secado/maduración de 63 días de duración. El análisis de compuestos volátiles del aroma del tocino de Dalmacia (microextracción método en fase sólida, HS-SPME; el análisis de compuestos volátiles por cromatografía de gases -espectrometría de masas, GC-MS) ha identificado 122 compuestos químicos diferentes, de los cuales 10 son alcoholes, 5 aldehídos, 19 cetonas (de los cuales 2 incluyen PAH-antraceno en su estructura), 6 ésteres, 6 ácidos y amidas (4 ácidos, 1 propionamida, un anhídrido de ácido carboxílico), 18 hidrocarburos (alifáticos, cíclicos y heterocíclicos), 18 hidrocarburos aromáticos, 5 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), 5 terpenos y terpenoides, 7 furanos, pirazinas, pirimidinas, pirrolidinas, 16 fenoles y 7 compuestos organosulfúricos. En el tocino del centro A se detectaron 90, y en el centro B se detectaron 100 diversos compuestos volátiles. El tocino del centro A contenía una mayor proporción de ácidos y amidas ($P<0,01$), terpenos y terpenoides ($P<0,001$), y los compuestos organosulfúricos ($P<0,001$), mientras que el tocino del centro B contenía un mayor contenido de alcoholes ($P<0,05$), cetonas ($P<0,001$), ésteres ($P<0,05$), hidrocarburos ($P<0,05$), hidrocarburos aromáticos ($P<0,001$) y PAH ($P<0,001$). Un número significativamente mayor de los compuestos originarios del humo y su proporción, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), y algunos de los fenoles (bis-fenol) determinados en el tocino del centro B, indican los efectos negativos de ahumado utilizando el horno abierto dentro del edificio. Una mayor proporción de ésteres en el tocino del centro B, se debe probablemente a la actividad microbiana, y podría atribuirse a la salmuera de sal marina, menor cantidad de sal y la fase

de curación más corta. La prevalencia significativa de terpenos en el centro A probablemente resulta del uso de especias en el curado. Las diferencias en la tecnología de procesamiento del tocino de Dalmacia, con el posible impacto de características climáticas locales, probablemente afectan significativamente a la composición de los compuestos aromáticos volátiles, y por consiguiente la calidad y las características finales del tocino de Dalmacia.

Palabras claves: productos cárnicos curados en seco, tocino de Dalmacia, curado en seco, ahumado, compuestos volátiles en el aroma

Composti volatili dell'aroma della pancetta dalmata prodotta in differenti condizioni tecnologiche

SUNTO

Obiettivo di questo studio è stato quello di stabilire in che misura le differenze nelle metodiche di salatura (salatura con o senza additivi, resa del sale/della salamoia, latenza o durata della fase di salatura), nelle metodiche di affumicatura (focolare interno o esterno e temperatura del fumo) e di durata dei processi di asciugatura e stagionatura incidono sulla composizione dei composti volatili dell'aroma della pancetta dalmata. A tal fine, sono stati prelevati 2 campioni di pancetta dalmata da due differenti stabilimenti di produzione nel territorio della Dalmazia, nei quali la pancetta viene prodotta secondo metodiche differenti. Stabilimento A – salatura con miscela di salnitro, antiossidanti e spezie con latenza di 10 giorni; resa della salamoia per ogni kg di pancetta cruda pari all'8,61%; affumicatura – focolare esterno canalizzato e temperatura del fumo <18°C; durata della fase di asciugatura/stagionatura: 80 giorni. Stabilimento B – salatura con sale marino puro con latenza di 4 giorni e resa del sale pari al 4,77%; affumicatura – focolare interno e temperatura del fumo <22°C; durata della fase di asciugatura/stagionatura: 63 giorni. Grazie all'analisi dei composti volatili dell'aroma della pancetta dalmata (con il metodo della microestrazione nella fase solida, HS-SPME; analisi dei composti volatili con la gascromatografia – spettrometria di massa, GC-MS) sono stati identificati 122 differenti composti chimici di cui 10 alcoli, 5 aldeidi, 19 chetoni (di cui 2 nella loro struttura contengono idrocarburi aromatici policiclici/IPA – antracene), 6 esteri, 6 tra acidi e amidi (4 acidi, 1 propionammide, 1 anidride dell'acido carbossilico), 18 idrocarburi (alifatici, ciclici e eterociclici), 18 idrocarburi aromatici, 5 idrocarburi aromatici policiclici (IPA), 5 tra terpeni e terpenoidi, 7 tra furani, pirazine, pirimidine, pirrolidine, 16 fenoli e 7 composti organici zolfo. Nella pancetta prodotta nello stabilimento A sono stati individuati 90 composti volatili differenti, nello stabilimento B ne sono stati individuati 100. La pancetta dello stabilimento A presentava una maggiore percentuale di acidi e amidi ($P < 0,01$), terpeni e terpenoidi ($P < 0,001$) e composti organici zolfo ($P < 0,001$), mentre la pancetta prodotta nello stabilimento B conteneva una maggiore percentuale di alcoli ($P < 0,05$), chetoni ($P < 0,001$), esteri ($P < 0,05$), idrocarburi ($P < 0,05$), idrocarburi aromatici ($P < 0,001$) e idrocarburi aromatici policiclici/IPA ($P < 0,001$). Un numero e una percentuale molto maggiore di composti derivanti dal fumo, in particolare d'idrocarburi aromatici policiclici/IPA, di idrocarburi aromatici e di alcuni fenoli (bis-fenoli), la cui presenza è stata accertata nella pancetta prodotta nello stabilimento B, rimandano ad un effetto negativo sul prodotto causato dall'uso del focolare aperto interno allo stabilimento. La maggior percentuale di esteri accertata nella pancetta prodotta nello stabilimento B, derivanti molto probabilmente dall'attività microbica, potrebbero ascrivere alla salatura con il sale marino, all'inferiore resa del sale e alla più breve latenza. La maggior presenza di terpeni nello stabilimento A è probabilmente il risultato dell'uso di spezie nella salamoia. Le differenze nella tecnologia di lavorazione della pancetta dalmata, oltre alla possibile influenza delle caratteristiche microclimatiche, incidono probabilmente in misura rilevante sulla composizione dei composti volatili dell'aroma e, quindi, sulla qualità e sulle peculiarità definitive della pancetta dalmata.

Parole chiave: prodotti insaccati a lunga conservazione, pancetta dalmata, salatura/salamoia, affumicatura, composti volatili dell'aroma



TASTE THE FUTURE



KÖLN, 07.–11.10.2017