

Isparljivi sastojci arome dalmatinske janjetine

Krvavica¹, M., I. Boltar², M. Bradaš¹, T. Jug², I. Vnućec³, N. Marušić Radovčić⁴

Prethodno priopćenje

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi isparljive sastojke arome, te ponuditi jednostavnu i pouzdanu analitičku metodu kao jednu od mogućnosti za utvrđivanje specifičnosti pojedinih tipova janjetine hrvatskih izvornih pasmina, te time doprinijeti zaštiti njihove kvalitete na tržištu. U tu svrhu izvršene su analize isparljivih spojeva pečene dalmatinske janjetine na GC-MS (SPME metoda) pri čemu je izolirano ukupno 88 spojeva, od čega 17 aldehida (47,45%), 11 alkohola (22,65%), 9 ketona (9,44%), 9 alkana (3,84%), 5 alkena (0,91%), 7 aromatskih spojeva (4,25%), 6 heterocikličkih spojeva (0,81%), 2 furana (1,21%), 3 fenolna spoja (2,11%), 3 sumporna spoja (2,05), 3 karboksilne kiseline (0,49%), 5 estera (0,77%) i 8 terpena (4,02%). Usporedbom s dostupnim podacima sličnih istraživanja, postoji mogućnost da su u uzorcima dalmatinske janjetine po prvi put izolirana 34 isparljiva spoja koja do sada nisu utvrđena u tkivima janjadi drugih pasmina ovaca. No, za donošenje pouzdanih zaključaka potrebno je provoditi daljnja istraživanja u ovom pravcu.

Ključne riječi: dalmatinska janjetina, hrvatske pasmine ovaca, aroma profil, isparljivi spojevi mesa

UVOD

Dalmatinska pramenka s oko 230.000 grla najbrojnija je izvorna Hrvatska pasmina ovaca (HPA, 2013) koja se od davnina uzgaja na obroncima Velebita, Dinare, Svilaje, Kamešnice, Biokova, u Dalmatinskoj zagori, Ravnim kotarima, Cetinskoj krajini te dalmatinskim otocima (Mioč i sur., 2012). Iako se radi o pasmini kombiniranih proizvodnih svojstava, dalmatinska pramenka se uzgaja uglavnom radi proizvodnje na daleko poznate mlade dalmatinske janjetine (Mioč i sur. 2013; Krvavica i sur. 2013, 2014) koja se tradicionalno za konzumaciju priprema pečenjem cijelog trupa na ražnju. Potrošači prepoznaju i posebno cijene dalmatinsku janjetinu prije svega zbog nježne strukture mišićnog tkiva te specifične vrlo blage i ugodne arome i okusa.

Brojna dosadašnja istraživanja ukazuju na vrlo značajan utjecaj ne samo pojedinih vrsta i pasmina životinja, nego i sustava uzgoja i hranidbe (posebno ako se radi o istoj vrsti i pasmini) na sastav isparljivih komponenti arome mesa, što se osobito odnosi na meso preživača (Young i sur., 1997; Priolo i sur. 2004;

Prache i sur. 2005; Vasta i Priolo, 2006; Madruga i sur. 2009; Sivadier i sur. 2010; Vasta i sur., 2012a, 2012b). Štoviše, navedena istraživanja sugeriraju na mogućnost utvrđivanja specifičnih isparljivih spojeva mesa kao markera njegovog podrijetla na temelju kojih bi se moglo zaključiti o sustavu uzgoja i načinu hranidbe životinja (ispaša vs. staja), te pasmini i dobi životinje (Young i sur. 1997; Vasta i sur. 2012b) od koje meso potječe. Također, brojni autori skreću pozornost na potrebu zaštite potrošača od prevare (Vasta i sur. 2012a), odnosno naglašavaju sve veće zahtjeve potrošača i drugih subjekata u lancu trženja mesa posebne i certificirane kvalitete (meso iz ekološkog uzgoja, meso s oznakom zaštićene kvalitete itd. kojih je na tržištu EU veliki broj, a ponuda i potražnja je sve veća) u smislu pronalaženja jednostavne i pouzdane analitičke metode (Sivadier i sur. 2010) kao alata za utvrđivanje jedinstvenih markera na temelju kojih će se nedvojbeno moći utvrditi razlika određene vrste mesa ili proizvoda u odnosu na druge slične proizvode na tržištu.

1 Doc. dr.sc. Marina Krvavica, prof.v.š.; Milijana Bradaš, mag.ing.agr.; Veleučilište „Marko Marulić“, Petra Krešimira IV 30, Knin, mkravica@veleknin.hr

2 Dr. Tjaša Jug; dr. Iva Boltar, Kmetijsko gozdarski zavod, Pri hrastu 18, Nova Gorica, Slovenija

3 Doc.dr.sc. Ivan Vnućec, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Svetošimunska 25, Zagreb

4 Dr.sc. Nives Marušić Radovčić, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno tehnološki fakultet, Pierotieva 6, Zagreb

Autor za korespondenciju: mkravica@veleknin.hr

Iako Hrvatska zaostaje za razvijenim zemljama članicama EU u pogledu registracije proizvoda s posebnim oznakama kvalitete, u posljednje vrijeme se ipak sve više radi na zaštiti naših autohtonih prehrambenih proizvoda, te su pokrenuti projekti s ciljem zaštite izvornosti/zemljopisnog podrijetla janječeg mesa naših izvornih pasmina ovaca (paška, dalmatinska, rapska, creska, lička i dr.). Unatoč brojnim istraživanjima kvalitativnih svojstava janječeg mesa provedenih posljednjih godina u Hrvatskoj (Vnućec, 2011; Mioč i sur. 2012; Krvavica i sur. 2013, 2014), do sada nema dostupnih podataka o isparljivim spojevima arome janječeg mesa hrvatskih pasmina ovaca, unatoč tome što bi ovi podatci (uz analize DNA) mogli biti jedan od pouzdanijih pokazatelja za dokazivanje izvornosti pojedinih tipova janjetine. Tako Prache i sur. (2005) navode specifične odlike nekih francuskih tipova janjetine zaštićenih oznakama izvornosti kao npr. Agneau prés-salés de la Baie du Mont Saint-Michel, cijenjane upravo radi posebne arome mesa koja potječe od specifične flore područja na kojem se janjad uzgajaju (tipična halofilna vrsta na tim slanim močvarnim pašnjacima, tzv. prés-salés, je posebna vrsta slanice *Puccinellia maritima*). Isti autori ističu da je na znanstvenicima pravi izazov identificirati specifične markere određenih životinjskih proizvoda, kroz utvrđivanje njihove prisutnosti u proizvodima i tkivima životinja te povezivanje sa zemljopisnim područjem uzgoja i hranom koju životinje konzumiraju. Uz DNA analizu, kojom se pak ne može utvrditi način uzgoja i hranidbe životinja, postoji mogućnost identifikacije i praćenja specifičnih biljnih biomarkera u proizvodima i tkivima životinja koji se pouzdano mogu povezati s načinom hranidbe i hranom (dolaze izravno iz hrane). Zatim su tu metabolički markeri kao produkti metabolizma životinjskih tkiva (neizravni markeri) i drugih potencijalni markeri (Prache i sur., 2005), kao odgovor na sve veće zahtjeve potrošača i drugih subjekata u lancu proizvodnje i distribucije hrane koji traže pouzdane dokaze o proizvodima s posebnim oznakama kvalitete (ekološki proizvodi, proizvodi s oznakom izvornosti, zemljopisnog podrijetla i tradicionalnog ugleda itd.). Zadnjih godina proveden je veći broj istraživanja (Priolo i sur., 2004; Vasta i sur. 2011; Sivadier i sur., 2008, 2009, 2010; Vasta i sur., 2012a) koja se uglavnom odnose na utvrđivanje postojanja i mogućnost praćenja markera koji ukazuju na način uzgoja i hranidbe janjadi (ispaša vs. krmne smjese), pri čemu se većina autora slaže da je analiza isparljivih spojeva prisutnih u mesu (i mlijeku) koristan alat za utvrđivanje razlika između stajskog i pašnog uzgoja janjadi s obzirom da je prisutnost određenih isparljivih spojeva u mesu i mlijeku snaž-

no povezana s načinom hranidbe životinja (Vasta i Priolo, 2006). Većina se autora slaže da meso janjadi uzgojene na paši sadrži više fenola, terpena, indola i sumpornih spojeva, dok meso janjadi uzgojene na krepkim krmivima akumulira više razgranatih isparljivih masnih kiselina kratkog lanca, nekih aldehida i laktona (Vasta i Priolo, 2006), kao i nerazgranatih kratko-lančanih masnih kiselina i metil ketona (Sebastian i sur., 2003). U literaturi se spominju 2,3-oktanedion i 3-metilindol (skatol), te terpeni (mono i seskviterpeni) kao pouzdani markeri pašnog načina uzgoja (Priolo i sur. 2004), ali i alkani dugog lanca i C7 aldehidi (Sebastian i sur., 2003), odnosno približno ukupno 125 isparljivih spojeva kao potencijalnih markera pašnog sustava uzgoja (Sivadier i sur., 2010).

PRIRODNA OBILJEŽJA DALMATINSKIH KAMENJARSKIH PAŠNJAKA I SUHIH TRAVNJAKA

S obzirom da sustav uzgoja i hranidbe ovaca i janjadi ima značajan utjecaj na aromu janječeg mesa, odnosno na sastav isparljivih spojeva mesa, prilikom planiranja ovog istraživanja autori su pošli od pretpostavke da će specifičnost botaničkog sastava pašnjaka imati najveći utjecaj na sastav isparljivih spojeva arome dalmatinske janjetine. Stoga su u istraživanju korištena janjad uzgojena u ekstenzivnom pašnom sustavu (uzgoj janjadi isključivo na mlijeku, paši i sijenu, bez dodatka žitarica i krmne smjese) na pašnjacima Dalmatinske zagore (područje općine Unešić u Drniškom zaleđu) koji se s obzirom na submediteransku vegetacijsku zonu u kojoj se nalaze, te specifičan botanički sastav, smatraju tipičnim ovčjim pašnjakom. Naime, na ovim područjima dominira pašnjak ilirske vlasulje i lukovičaste smilice, odnosno pašnjačka zajednica *Ass. Festuco-Koelerietum officinalis* u čijem botaničkom sastavu dominiraju niske zeljaste vrste, uglavnom prilegle uz tlo, što je vjerojatno posljedica selekcije uvjetovane tisućljetnom ispašom prvenstveno ovaca, te se ovaj pašnjak može smatrati tipičnim ovčjim pašnjakom (Rogošić, 2000). Unutar submediteranske zone listopadne vegetacije, prethodno navedena pašnjačka zajednica je najvažnija, prije svega jer obuhvaća čitav niz kvalitetnih pašnjačkih vrsta kao što su trave *Bromus erectus*, *Festuca vallesiaca*, *Festuca pseudovina*, *Festuca lapidosa*, *Melica ciliata*, *Koeleria splendens*, *Dactylis hispanica*, *Chrysopogon gryllus*, *Botryochloa ischaemum* i lepirnjače *Medicago orbicularis*, *Medicago prostata*, *Medicago minima*, *Trifolium scabrum*, *Trifolium campestre*, *Lotus corniculatus* var. *hirsutus* i dr. (Rogošić, 2000). Primorskim kamenjarskim pašnjacima dominiraju zajednice ljekovite kadulje ili kuša i kovilja, odnosno pašnjačka zajednica

Ass. Stipo-Salvietum officinalis. Značajna odlika ove pašnjačke zajednice je veliki broj ilirskih i ilirsko-jadranskih endemičnih vrsta (koje bi mogle biti značajan izvor specifičnih isparljivih spojeva mesa) među kojima dominiraju suši i jakoj buri prilagođene biljne vrste, osobito aromatično i ljekovito bilje kao što su kadulja (*Salvia officinalis*), vrijes (*Satureja montana*), trava iva (*Teucrium montanum*), smilje (*Helichrysum italicum*), majčina dušica (*Thymus vulgaris* L.), stolisnik (*Achillea millefolium* L.), pelin (*Artemisia absinthium* L.), komorač (*Foeniculum vulgare* Mill.), gospina trava (*Hypericum officinalis* L.), metvica (*Mentha* sp.), rutvica (*Ruta graveolens* L.) itd. (Rogošić, 2000). Navedene dvije glavne pašnjačke zajednice predstavljaju u osnovi temelj napasivanja ovce u eumediteranskoj i submediteranskoj vegetacijskoj zoni Dalmacije. Sijeno kojim se prihranjuju ovce i janjad uglavnom potječe s nešto viših nadmorskih visina mediteransko-montane vegetacijske zone, koje s fitocenološkog gledišta najvećim dijelom pripadaju raznim mediteransko-montanim zajednicama ilirsko-submediteranskog reda *Scorzonero-Chrysopogonetalia* (Rogošić, 2000). Brdskim i planinskim travnjacima dominiraju zajednice *Festuco-Brometea* i *Elyno-Seslerietalia*. Brdski travnjaci uspravnog ovsika i srednjeg trpuca (*Bromo-Plantaginietum mediae*) rasprostranjeni su u zoni bukovih šuma u rasponu nadmorskih visina od 180-1300 m nadmorske visine, a iskorištavaju se kao livade košanice koje se kose jednom godišnje ili rjeđe kao pašnjaci, a izuzetno su bogate biljnim vrstama (Rogošić, 2000).

Jedna od glavnih odlika navedenih biljnih vrsta, osobito unutar eumediteranske i submediteranske vegetacijske zone, je bogatstvo eteričnim uljima i isparljivim kemijskim spojevima (Mastelić i sur., 2008; Politeo, O., 2006) od kojih se neki neizmijenjeni izravno ugrađuju u životinjska tkiva (npr. terpeni; Vasta i sur., 2012b), a drugi služe kao prekursori isparljivih spojeva mesa (masne kiseline, aminokiseline). Unatoč postojanju brojnih objavljenih radova o kemijskim svojstvima mediteranskih i jadranskih biljnih vrsta, ipak je s ciljem utvrđivanja mogućih pouzdanih biomarkera u tkivima dalmatinske janjetine potrebno provesti detaljnije istraživanje botaničkog sastava i kemijskih svojstva biljaka tipičnih dalmatinskih pašnjaka na kojima se uzgaja dalmatinska pramenka.

Slijedom navedenog cilj ovog istraživanja bio je dati inicijalni doprinos identifikaciji isparljivih spojeva arome dalmatinske janjetine te eventualno ukazati na moguće specifične biomarkere i metaboličke markere svojstvene samo dalmatinskoj janjetini koji bi mogli poslužiti kao dokaz izvornosti proizvoda kako u postupku registracije oznake izvornosti, tako i kasnije u daljnjim postupcima njenog trženja.

MATERIJAL I METODE

Uzgoj janjadi i uzimanje uzoraka mesa: U okviru projekta registracije oznake izvornosti dalmatinske janjetine na 18 janjadi iz tri dalmatinske županije provedena su istraživanja klaoničkih pokazatelja i odlika trupa i mesa dalmatinske janjetine (Krvavica, 2013, 2014). Janjad (3 ženska i 3 muška) iz Šibensko-kninske županije uzgojena su ekstenzivnom sustavu na sljedeći način: prvih nekoliko dana (4 do 5) janjad su stalno držana s majkama u zasebnom boksu gdje su po želji sisala. Nakon ovog razdoblja ovce su u jutro puštane na pašu gdje su ostajale do kasnih popodnevni sati, a janjad su za to vrijeme ostajala u staji. Za vrijeme boravka ovaca u staji (prije i nakon ispaše) janjad su stalno držana zajedno s njima i po želji sisala. S navršenih 15 dana započeto je s puštanjem janjadi na pašu zajedno s ovcama i praktično su janjad od tada neprekidno boravila s ovcama sve do klanja (tradicionalni uzgoj podrazumijeva dob 3-4 mjeseca kada su janjad spremna za klanje). Osim mlijeka i paše, janjadi je na raspolaganju bilo i sijeno u staji, koje su započela grickati već u dobi od 15-20 dana. Za vrijeme boravka u staji, ovce i janjad su imali na raspolaganju vodu i sol za lizanje ad libitum. S navršenih 100±5 dana i tjelesnom masom 20,5 do 27,5 kg izvršeno je klanje i klaonička obrada sukladno postupku Krvavice i sur. (2013). Nakon klanja i klaoničke obrade životinja, s trupova dva muška janjeta uzgojena u Šibensko-kninskoj županiji za potrebe analize isparljivih spojeva uzeti su uzorci mesa približne mase 200 g zajedno s kostima i pripadajućim vezivnim i masnim tkivom (m.longissimus dorsi s lijeve strane trupa u visini 2. i 3. rebra). Uzorci su do provedbe analiza vakimirani i zamrznuti na -18°C.

Priprema uzoraka i analiza isparljivih organskih spojeva: Nakon odmrzavanja svaki je uzorak stavljen u posebnu vrećicu za pečenje s dodatkom 2% kuhinjske soli, nakon čega su vrećice zavarene i stavljene u sterilizator na 174 °C u trajanju od 1 sat i 20 min. Nakon pečenja još toplo meso je odvojeno od kostiju i hrskavica te homogenizirano. Potom je u vijalice odvagano 4 g uzorka i 5µL 1-oktanola kao interni standard. Napravljene su dvije paralelne analize na GCMS-u pri čemu je protok kroz kolonu bio 1 ml/min.

Za pripremu uzoraka korištena je tehnika mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME - solid phase microextraction). Za analizu je korišteno DVB/CAR/PDMS (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxan) SPME vlakno dimenzija 20 mm 50/30 µm (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Svaki uzorak je prethodno kondicioniran 15 min na 60°C, a ekstrakcija je trajala 60 minuta na 60°C u vodenoj kupelji. Nakon toga uzorak je injektiran u plinski kromatograf s masenim detektorom (GC-MS - Agilent 6890 Series GC System

s Agilent 5973 Mass Selective Detector). Temperatura injektora u splitless modu bila je 270°C, a vrijeme desorpcije 10 minuta. Separacija isparljivih spojeva izvršena je na Rtx-20 koloni (60 m, 0,25 mmID, 1 µm, Restek, USA) ovim temperaturnim programom: početna temperatura 0°C (2 min) – 10°C min⁻¹ – 150°C (3 min) – 10°C min⁻¹ – 250°C (5 min). Ukupno vrijeme trajanja programa je bilo 30 min. Uvjeti rada MS: elektronska ionizacija 70 eV, temperatura MS Quada 150°C, ion source na 230°C. Isparljive komponente arome su identificirane pomoću AMDIS 3.2 programa, verzija 2.26 na temelju njihovih retencijskih vremena (RT) i masenih spektara (MS) korištenjem NIST 2005 verzija 2.0 spektra podataka (NIST, Gaithersburg, MD, USA) kao i usporedbom dobivenih RT s podacima iz literature (Adams, 2001 i vlastitih podataka). Površina pika je kvantificirana mjerenjem u TIC kromatogramu.

Statistička obrada podataka: Za izračun osnovnih statističkih pokazatelja korišten je softverski paket Tools (Data Analysis). Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost % ukupne površine pikova dvije ponovljene analize.

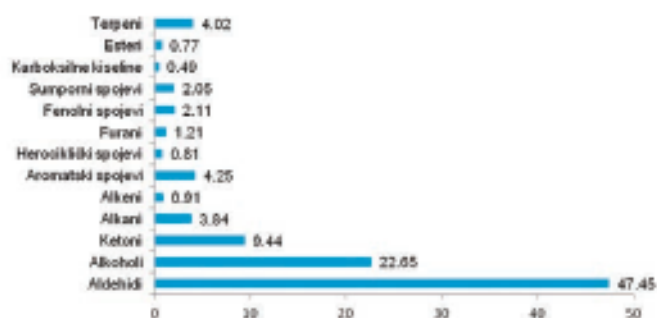
REZULTATI I RASPRAVA

Isparljive komponente arome toplinski obrađenog mesa mogu se u osnovi podijeliti u dvije skupine kemijskih spojeva, produkte lipidne oksidacije i spojeve nastale u Maillardovim reakcijama (Elmore i sur., 2000). U procesima lipidne oksidacije nastaju ravnolančani aldehidi, ketoni, ugljikovodici, alkoholi i alkilfurani, dok kao produkti Maillardovih reakcija nastaju heterociklični spojevi s dušikom i sumporom (pirazini, tiofeni i tiazoli), hidrofurani i furfurali, te neheterociklički spojevi kao što su Streckerovi aldehidi (npr. benzenacetaldehid), neki alkani (-dioni) i hidroksiketoni, kao i aciklički i furanski disulfidi (Elmore i sur., 2000). Maillardove reakcije (između aminokiselina i reaktivnih karbonila) su najvjerojatnije odgovorne za stvaranje tzv. arome toplinski obrađenog mesa, dok su komponente nastale lipidnom oksidacijom vjerojatno odgovorne za stvaranje arome tipične za meso pojedinih vrsta životinja (Roldán i sur., 2015). Međutim, sigurno je da interakcija produkata obiju skupina biokemijskih reakcija ima presudan učinak na stvaranje tipičnih aroma mesa s obzirom na vrstu, pasminu, sustav uzgoja i hranidbe, zemljopisno područje itd. Tako su Elmore i sur. (2000) utvrdili utjecaj pasmine na udio 75 isparljivih spojeva janjetine od kojih je više od 75% pripadalo produktima Maillardovih reakcija (pirazini i sumporni spojevi) koji uvelike definiraju aromu toplinski obrađenog mesa. Poznato je da tipična aroma ovčjeg mesa (potrošačima nerijetko odbojna) uvelike ovisi o udjelu nerazgranatih i razgranatih masnih kiselina kratkog lanca te njihovih estera, koje su utvrđene

i u uzorcima dalmatinske janjetine (tablica 1., skupine: karboksilene kiseline i esteri). Ipak treba imati u vidu složenost navedenih biokemijskih procesa, odnosno činjenice da isparljivi spojevi u tkivima preživača mogu potjecati iz više izvora, odnosno izravno iz hrane, te nastati kao produkti metabolizma (endogena sinteza) ili kao produkti djelovanja mikroorganizama buraga (Vasta i Priolo, 2006). Dodatno, sama toplinska obrada mesa odgovorna je za stvaranje više od 1000 isparljivih spojeva (Pegg i Shahidi, 2004, cit. Roldán i sur., 2015). Stoga pri interpretaciji rezultata istraživanja isparljivih spojeva treba voditi računa o navedenim brojnim čimbenicima koji utječu na pojavnost i udio pojedinih komponenti arome, iz čega i proizlazi iznimna složenost navedene problematike.

Analizom vršnih para uzoraka toplinski obrađene dalmatinske janjetine izolirano je ukupno 88 isparljivih spojeva (tablica 1), od čega (slika 1): 17 aldehida (47,45%), 11 alkohola (22,65%), 9 ketona (9,44%), 9 alkana (3,84%), 5 alkena (0,91%), 7 aromatskih spojeva (4,25%), 6 heterocikličkih spojeva (0,81%), 2 furana (1,21%), 3 fenolna spoja (2,11%), 3 sumporna spoja (2,05), 3 karboksilne kiseline (0,49%), 5 estera (0,77%) i 8 terpena (4,02). Neki od isparljivih spojeva utvrđenih ovim istraživanjem već su ranijim istraživanjima utvrđeni kao sastavni dio isparljivih spojeva masnog tkiva janjadi (Sebastian i sur., 2003; Sivadier i sur., 2010; Priolo i sur., 2004; Sivadier i sur., 2009; Vasta i Priolo, 2006; Vasta i sur., 2012b). Međutim, usporedbom rezultata ovog istraživanja s podacima u dostupnoj literaturi i istraživačkim bazama podataka, utvrđeno je da se aroma dalmatinske janjetine sastoji od 41 isparljivog spoja koji do sada još nisu utvrđeni u toplinski obrađenom mišićnom tkivu janjadi (*m. longissimus dorsi*) i to: 5 aldehida (propanal, 5-heksenal, 2-heksanal, 2,6-nonadienal i tridekanal), 6 alkohola (etanol, heptanol, 2-decen-1-ol, 2-nonanol, 1,2-heptanediol, 1-tetradekanol), 1 keton (6-metil-5-hepten-2-on), 2 alkana (1-(eteniloksi)-heksadekan), 4 alkena (1-decen; 3,5,5-trimetil-2-heksen; 2,7-dimetil-1,7-oktadien; 1-tetradecen), 2 aromatska spoja (1,2,4-trimetilbenzen; 4-etil-benzaldehid), 6 heterocikličkih spojeva (3-ciklohepten-1-on; 3-etilpiridin; 1,4-cikloheptadien; 1-(1-metiletil)-ciklopenten; 2-metil-5-(1-metiletenil)-2-ciklohexen-1-on; 2,4,7,9-tetrametil-5-dicin-4,7-diol), 3 fenolna spoja (metoksi-fenil-oksime; 1-feniletanon; 3-(N-izopropil-N-fenil)-prop-2-enal), 2 spoja sa sumporom (dimetil sulfon; cikloheksil isotiocijanat), 2 kiseline (2-etilbutanoična kiselina; 1,2-benzendikarboksilna kiselina), 4 estera (Etilacetat; metilester octanoična kiselina; etil ester octanoična kiselina; tributilester-fosforična kiselina) i 4 terpena (α -kubeben; kariofilen; α -kopaen; β -bisabolen). Posebno je zanimljivo primijetiti relativ-

no veliki broj izoliranih terpena, skupine spojeva koji se iz biljaka nepromijenjeni ugrađuju u tjelesna tkiva janjadi (Priolo i sur. 2004). Većina drugih autora koji su istraživali isparljive spojeve mišićnog tkiva janjadi navode puno manji broj izoliranih terpena, nego što je utvrđeno ovim istraživanjem (Osorio i sur., 2008; Madruga i sur., 2013; Elmore i sur., 2000; Resconi i sur., 2010; Roldán i sur., 2015), osim istraživanja Vasta i sur. (2012a) koji su iz svježeg janječeg mesa (*m. longissimus dorsi*) SPME metodom izolirali isti broj terpena (8), od kojih su α -pinen, d-limonen, p-cimen i mentol utvrđeni i u uzorcima dalmatinske janjetine. Međutim, najveći broj terpena utvrđen je istraživanjem isparljivih spojeva masnog tkiva janjadi (Priolo i sur., 2004). Nadalje, od navedena 41 spoja utvrđena u ovom istraživanju, Sivadier i sur. (2010) u istraživanju postojanosti prisutnosti biljnih biomarkera (kao dokaz pašnog sustava uzgoja) u janječem masnom tkivu, obuhvaćajući i ranija istraživanja (Sebastian i sur., 2003; Engel i Ratel, 2007; Vasta i Priolo, 2006; Maruri i Larick, 1992) navode prisutnost dimetil sulfona te terpena α -kopaena i β -kariofilena, a Priolo i sur. (2004) navode prisutnost α -kubabena i β -bisabolena u masnom tkivu istraživane janjadi. Stoga ipak ostaje pretpostavka o 34 isparljiva spoja toplinski obrađene dalmatinske janjetine koji su moguće po prvi put utvrđeni u janječim tkivima (masnom i mišićnom). Kao izravni biljni biomarkeri u literaturi se najčešće spominju terpeni, 2,3-oktanedion (utvrđen u istraživanoj janjetini) i skatol (Priolo i sur., 2004) koji nije utvrđen u mesu dalmatinske janjetine. Veći udio ketona 2,3-oktanediona u tkivima životinja uzgojenih na paši autori povezuju s većim udjelom enzima lipoksigenaze u lišću biljaka kojega ima znatno manje u krmnim smjesama (Prache i sur., 2005).



Slika 1. Isparljivi spojevi arome dalmatinske janjetine (% ukupne površine pika)

Aldehidi, alkoholi i ketoni najzastupljenije su skupine isparljivih spojeva i čine gotovo 80% ukupno izoliranih spojeva u istraživanim uzorcima dalmatinske janjetine. Slične rezultate o najzastupljenijim skupinama isparljivih spojeva toplinski obrađene janjetine navode i drugi autori (Madruga i sur., 2013; Roldán i sur., 2015),

pri čemu je utvrđen i značajan utjecaj načina toplinske obrade (različita temperatura i vrijeme, te različit način toplinske obrade; Roldán i sur., 2015). Dva najzastupljenija isparljiva spoja su aldehid heksanal (21,96%) i alkohol etanol (16,81%). Visok udio heksanala (ali i pentanala) u pečenoj janjetini utvrdili su Roldán i sur. (2015), dok je u ovom istraživanju utvrđen veći udio heptanala (8,01%) nego pentanala (3,12%). Riječ je o aldehidima produktima lipidne oksidacije od kojih neki zbog izrazito blage arome mogu značajno utjecati na stvaranje poželjne arome toplinski obrađene janjetine, premda neki mogu imati i negativan utjecaj (Roldán i sur., 2015). Pri toplinskoj obradi mesa s većim udjelom polinezasićenih masnih kiselina nastaje veći udio produkata lipidne oksidacije, posebno zasićenih i nezasićenih alifatskih aldehida (Elmore i sur., 2000). Prisutnost heksanala najčešće se povezuje s ranketljivim mirisom i većina autora smatra da njegov udio kao i udio većine aldehida u mesu, nije ovisan o vrsti hrane i načinu uzgoja janjadi (Young i sur., 1997; Sivadier i sur. 2010; Vasta i Priolo, 2006). Budući da alifatski aldehidi nastaju u procesima lipidne oksidacije, na njihovo stvaranje osim načina hranidbe janjadi, utječu i brojni drugi čimbenici kao što je npr. toplinska obrada uzorka (čak i temperatura ekstrakcije isparljivih spojeva; Sivadier i sur. 2010). Međutim, nasuprot toj pretpostavci, Vasta i sur. (2012b) su utvrdili značajno veći udio heksan-3-metila u svježem mesu (bez prethodne toplinske obrade) janjadi uzgojene na paši, a Sebastian i sur. (2003) veći udio C7 aldehida u mesu pašne janjadi. Ukupan udio C7 aldehida u ovom istraživanju iznosi 9,46%, od čega najviše ima heptanala (8,01%) koji je treći po udjelu najzastupljeniji spoj u istraživanim uzorcima. Nadalje, četvrti po zastupljenosti, keton 2,3-oktanedion s visokim udjelom (7,25%) upućuje na mogući utjecaj pašnog sustava uzgoja janjadi na aroma profil dalmatinske janjetine. Od alifatskih ugljikovodika (većina ravnolančanih alifatskih ugljikovodika produkti su lipidne oksidacije) najzastupljeniji je bio alkan heptan (2,80%), a slične rezultate navode i Roldán i sur. (2015) u čijem su istraživanju heptan i pentan (nije utvrđen u ovom istraživanju) bili najviše zastupljeni. Isti autori navode da isparljivi ugljikovodici kao što su alkani i alkeni u toplinski tretiranom mesu mogu nastati u većim količinama kao rezultat razgradnje hidoperoksida (pod utjecajem topline) na brojne sekundarne derivate prekursore isparljivih spojeva arome. Relativno malo (po broju i ukupnom udjelu) produkata Maillardovih reakcija (Streckerovi aldehidi, pirazini, tiofeni, heterociklički ugljikovodici, furani, sumporni spojevi) na čiji nastanak u velikoj mjeri utječe temperatura toplinske obrade mesa, vjerojatno je rezultat primjene relativno niske temperature pečenja istraživanih uzoraka (174°C), što potvrđuju i rezultati Roldán i sur. (2015), premda neki furani (kao što je utvr-

ZAKLJUČAK

Kako je ovim istraživanjem po prvi put izvršena analiza isparljivih spojeva dalmatinske janjetine, teško je donositi sigurne zaključke. Stvaranje isparljivih sastojaka arome bilo kojeg proizvoda, pa tako i mesa, vrlo je složen proces, te je unatoč brojnim istraživanjima s ciljem identifikacije i kemizma stvaranja pojedinih isparljivih spojeva arome različitih vrsta mesa, provedenih posljednjih 20-ak godina, teško na temelju jednog istraživanja prosuditi o aromaprofilu dalmatinske janjetine. Stoga je namjera ovoga istraživanja i bila dati poticaj daljnjim istraživanjima u ovom pravcu, kako bi se u budućnosti definirali isparljivi spojevi karakteristični za aromu čuvene dalmatinske janjetine te ujedno razvila i pouzdana analitička metoda kojom će biti moguće utvrditi specifičnosti aroma mesa (kao i mlijeka te mesnih i mliječnih proizvoda) hrvatskih izvornih pasmina domaćih životinja.

LITERATURA

- Adams, R.P.** (2001). Identification of essential oil components by GCMS (3rd edition). Carol Stream IL.: Allured Publishing Corporation.
- Elmore, J.S., D.S. Mottram, M. Enser, J.D. Wood** (1999). Effect of the Polyunsaturated Fatty Acid Composition of Beef Muscle on the Profile of Aroma Volatiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 1619-1625.
- Elmore, J.S., D.S. Mottram, M. Enser, J.D. Wood** (2000). The effects of diet and breed on the volatile compounds of cooked lamb. *Meat Science* 55, 149-159.
- Engel, E., J. Ratel** (2007). Correction of the data generated by mass spectrometry analyses of biological tissue: application to food authentication. *Journal of Chromatography A* 1154, 331-341.
- HPA** (2013). Ovčarstvo, kozarstvo i male životinje. Godišnje izvješće za 2012.
- Krvavica, M., J. Rogošić, T. Šarić, I. Župan, A. Ganić, A. Madir** (2013). Pokazatelji klaoničke vrijednosti i kvalitete trupa janjadi dalmatinske pramenke. *Meso* 6, 455-463.
- Krvavica, M., M. Konjačić, J. Rogošić, T. Šarić, I. Župan, A. Ganić, J. Đugum** (2014). Some slaughter and carcass traits of the lambs of Dalmatian pramenka reared in three different fattening system. *International Symposium on Animal Science 2014*, Belgrade, Serbia. *Proceedings* 610-615.
- Madruša, M.S., J.S. Elmore, A.T. Dodson, D.S. Mottram** (2009). Volatile flavour profile of goat meat extracted by three widely used techniques. *Food Chemistry* 115, 1081-1087.
- Madruša, M., I. Dantas, A. Queiroz, L. Brasil, Y. Ishihara** (2013). Volatiles and Water- and Fat-Soluble Precursors of Saanen Goat and Cross Suffolk Lamb Flavour. *Molecules* 18, 2150-2165.
- Maruri, J.L., D.K. Larick** (1992). Volatile concentration and flavour of beef as influenced by diet. *Journal of Food Science* 57, 1275-1281.
- Mastelić, J., O. Politeo, I. Jerković** (2008). Contribution to the Analysis of the Essential Oil of *Helichrysum italicum* (Roth) G. Don. – Determination of Ester Bonded Acids and Phenols. *Molecules* 13, 795-803.
- Mioč, B., I. Vnućec, Z. Prpić, Z. Barać, V. Pavić** (2012). Dalmatinska janjetina. Četrnaesto savjetovanje uzgajivača ovaca i kozara u Republici Hrvatskoj. Trogir, 18. i 19. listopada. *Zbornik predavanja* 26-42.
- Mioč, B., V. Držaić, I. Vnućec, Z. Prpić, Z. Antunović i Z. Barać** (2013). Some slaughter and meat traits of lambs and kids from an extensive production system. *Veterinarski arhiv* 83, 263-274.
- Osoerio, M.T., J.M. Zumalacárregui, E.A. Cabeza, A. Figueira, J. Mateo** (2008). Effect of rearing system on some meat quality traits and volatile compounds of suckling lamb meat. *Small Ruminant Research* 78, 1-12.
- Politeo, O., M. Jukić, M. Miloš** (2006). Chemical Composition and Antioxidant Activity of Essential Oils of Twelve Spice Plants. *Croatica Chemica Acta* 79 (2006).
- Priolo, A., A. Cornu, S. Prache, M. Krogmann, N. Kondjoyan, D. Micol, J.-L. Berdagué** (2004). Fat volatiles tracers of grass feeding in sheep. *Meat Science* 66, 475-481.
- Priolo, A., A. Cornu, S. Prache, M. Krogmann, N. Kondjoyan, D. Micol, J.-L. Berdagué** (2005). Fat volatiles tracers of grass feeding in sheep. *Meat Science* 66, 475-481.
- Priolo, A., A. Cornu, S. Prache, M. Krogmann, N. Kondjoyan, D. Micol, J.-L. Berdagué** (2005). Fat volatiles tracers of grass feeding in sheep. *Meat Science* 66, 475-481.
- Prache, S., A. Cornu, J.L. Berdagué, A. Priolo** (2005). Traceability of animal feeding diet in the meat and milk of small ruminants. *Review article. Small Ruminant Research* 59, 157-168.
- Resconi, V.C., M.M. Campo, F. Montossi, V. Ferreira, C. Sañudo, A. Escudero** (2010). Relationship between odour-active compounds and flavour perception in meat from lambs fed different diets. *Meat Science* 85, 700-706.
- Rogošić, J.** (2000). *Gospodarenje mediteranskim prirodnim resursima*. Školska naklada d.o.o. Mostar.
- Roldán, M., J. Ruiz, J.S. del Pulgar, T. Pérez-Palacios, T. Antequera** (2015). Volatile compound profile of sous-vide cooked lamb loins at different temperature-time combinations. *Meat Science* 100, 52-57.
- Sebastian, I., C. Vallon-Fernandez, P. Berge, J.-L., Berdague** (2003). Analysis of the volatile fraction of lamb fat tissue: influence of the type of feeding. *Science des aliments* 23, 497-511.
- Sivadier, G., J. Ratel, E. Engel** (2010). Persistence of pasture feeding volatile biomarkers in lamb fats. *Food Chemistry* 118, 418-425.
- Sivadier, G., J. Ratel, F. Bouvier, E. Engel** (2008). Authentication of Meat Products: Determination of Animal Feeding by Parallel GC-MS Analysis of Three Adipose Tissues. *Agricultural and Food Chemistry* 56, 9803-9812.
- Sivadier, G., J. Ratel, E. Engel** (2009). Latency and Persistence of Diet Volatile Biomarkers in Lamb Fats. *Agricultural and Food Chemistry* 57, 645-652.
- Vasta, V., A. Priolo** (2006). Ruminant fat volatiles as affected by diet: A review. *Meat Science* 73, 218-228.
- Vasta, V., G. Luciano, C. Dimauro, F. Röhrle, A. Priolo, F.J. Monahan, A.P. Moloney** (2011). The volatile profile of longissimus dorsi muscle of heifers fed pasture, pasture silage or cereal concentrate: Implication for dietary discrimination. *Meat Science* 87, 282-289.
- Vasta, V., A.G. D'Alessandro, A. Priolo, K. Petrotos, G. Martemucci** (2012a). Volatile compound profile of ewe's milk and meat of their suckling lambs in relation to pasture vs. indoor feeding system. *Small Ruminant Research* 105, 16-21.
- Vasta, V., V. Ventura, G. Luciano, V. Andronico, R.I. Pagano, M. Scerra, L. Biondi, M. Avondo, A. Priolo** (2012b). The volatile compounds in lamb fat are affected by the time of grazing. *Meat Science* 90, 541-456.
- Vnućec, I.** (2011). *Odlike trupa i kakvoća mesa janjadi iz različitog sustava uzgoja*. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
- Young, O.A., Berdagué J.-L., Viallonb C., Rousset-Akrimb S., Theriezb M.** (1997). Fat-borne volatiles and sheepmeat odour. *Meat Science* 45, 183-200.

Flüchtige Aromainhaltsstoffe von dalmatinischem Lamm

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, die flüchtigen Inhaltsstoffe des Aromas festzulegen sowie eine einfache und zuverlässige analytische Methode als eine der Möglichkeiten für die Festlegung der Besonderheiten einzelner Lammtypen autochthoner kroatischer Rassen zu bestimmen und somit zum Schutz ihrer Qualität auf dem Markt beizutragen. Zu diesem Zweck wurden Auswertungen von flüchtigen Verbindungen bei gebratenem dalmatinischem Lamm auf GC-MS durchgeführt (SPME Methode), wobei insgesamt 88 Verbindungen isoliert wurden, davon 17 Aldehyde (47,45%), 11 Alkohole (22,65%), 9 Ketone (9,44%), 9 Alkane (3,84%), 5 Alkene (0,91%), 7 aromatische Verbindungen (4,25%), 6 heterozyklische Verbindungen (0,81%), 2 Furane (1,21%), 3 Phenolverbindungen (2,11%), 3 Schwefelverbindungen (2,05), 3 Carbonsäuren (0,49%), 5 Ester (0,77%) und 8 Terpene (4,02%). Im Vergleich zu verfügbaren Angaben aus ähnlichen Forschungen besteht die Möglichkeit, dass in den Proben des dalmatinischen Lammes zum ersten Mal 34 flüchtige Verbindungen isoliert wurden, die bis jetzt im Lammgewebe anderer Schafsrassen nicht festgestellt wurden. Um aber zuverlässige Schlussfolgerungen ziehen zu können, bedarf es einer Reihe weiterer Forschungen in dieser Richtung.

Schlüsselwörter: dalmatinisches Lamm, kroatische Schafsrassen, Aromaprofil, flüchtige Verbindungen von Fleisch

Ingredientes evaporativos del aroma de cordero de Dalmacia

RESÚMEN

El objetivo de este estudio fue determinar los ingredientes evaporativos del aroma y ofrecer un método analítico simple y seguro como una de las posibilidades de determinar las especificidades de algunos tipos de cordero de las razas originarias de Croacia y así contribuir a la protección de su calidad en el mercado. Con ese fin fueron hechos los análisis de los compuestos evaporativos del asado cordero de Dalmacia en GC-MS (método MEFS) con lo cual fueron aislados 88 compuestos, de lo cual 17 aldeídos (47,45%), 11 alcoholes (22,65%), 9 cetonas (9,44%), 9 alcanos (3,84%), 5 alquenos (0,91%), 7 compuestos aromáticos (4,25%), 6 compuestos heterocíclicos (0,81%), 2 furanos (1,21%), 3 compuestos fenólicos (2,11%), 3 compuestos azufrados (2,05), 3 ácidos carboxílicos (0,49%), 5 ésteres (0,77%) y 8 terpenos (4,02%). Comparando los datos accesibles de las investigaciones similares, se mostró la posibilidad de que en las muestras de cordero de Dalmacia fueron por primera vez aislados 34 compuestos evaporativos antes no determinados en los tejidos de los corderos de otras razas de ovejas. Pero para obtener una conclusión segura es necesario realizar investigaciones más extensas en esta dirección.

Palabras claves: cordero de Dalmacia, razas croatas de ovejas, perfil de aroma, compuestos evaporativos de la carne

Sostanze volatili dell'aroma della carne d'agnello dalmata


SUNTO

L'obiettivo di questo lavoro consiste nell'accertare le sostanze volatili dell'aroma ed offrire un metodo analitico semplice ed affidabile come una delle possibilità di accertare le specificità di singoli tipologie di carne d'agnello delle razze ovine autoctone croate, contribuendo così alla salvaguardia della loro qualità sul mercato. A questo fine, i composti volatili della carne d'agnello arrosto d'origine dalmata sono stati sottoposti all'analisi GC-MS (metodo SPME), grazie alla quale sono stati isolati complessivamente 88 composti di cui 17 aldeidi (47,45%), 11 alcoli (22,65%), 9 chetoni (9,44%), 9 alcani (3,84%), 5 alcheni (0,91%) 7 composti aromatici (4,25%), 6 composti eterociclici (0,81%), 2 furani (1,21%), 3 composti fenolici (2,11%), 3 composti solforati (2,05%), 3 acidi carbossilici (0,49%), 5 esteri (0,77%) e 8 terpeni (4,02%). Dal confronto con i dati disponibili di altre ricerche simili, esiste la possibilità che nei campioni di carne d'agnello dalmata siano stati isolati per la prima volta 34 composti volatili la cui presenza sinora non era mai stata riscontrata nei tessuti degli ovini di altre razze. Tuttavia, per poter arrivare a conclusioni affidabili è necessario eseguire ulteriori ricerche in questa direzione.

Parole chiave: carne d'agnello dalmata, razze ovine autoctone croate, profilo aromatico, composti volatili della carne

**OBRADA METALA
vl. Radečić Nikola
ing.strojarstva**

Tel./fax: 01/ 6282 855
Mob.: 098 382 116
e-mail:
nikola.radecic@zg.t-com.hr
web : www.obrada-metala.hr



Oprema u mesnoj industriji

- oprema za klaonice i prerade mesa
- linije za vješanje i transport mesa , hidraulične rampe
- metalne konstrukcije , čelik – inox
- komore za hlađenje , fasade objekta
- automatizacija i nadzor procesa