

Isparljivi spojevi arome ličke janjetine

Krvavica, M.¹, M. Bradaš¹, J. Rogošić², T. Jug³, I. Vnućec⁴, N. Marušić Radovčić⁵

Originalni znanstveni rad

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi isparljive spojeve arome ličke janjetine kao nastavak istraživanja specifičnih isparljivih spojeva arome janječeg mesa hrvatskih pasmina ovaca, te time doprinijeti zaštiti njihove kvalitete na tržištu. Ujedno, navedeno istraživanje će doprinijeti mogućem utvrđivanju potencijalnih biomarkera janječeg mesa koji bi se s obzirom na florni sastav mogli povezati za određeno zemljopisno područje uzgoja. U tu svrhu izvršena je analiza isparljivih spojeva toplinski obrađene ličke janjetine na GC-MS (SPME metoda) pri čemu je izolirano ukupno 70 spojeva, od čega 16 aldehida (58,52%), 12 alkohola (20,60%), 5 ketona (9,40%), 11 alifatskih ugljikovodika (1,54%), 7 aromatskih spojeva (5,24%), 4 heterociklička spoja (0,72%), 2 furana (1,56%), 2 sumporna spoja (0,57%), 3 karboksilne kiseline (0,71%), 4 estera (0,58%) i 4 terpena (0,55%). Usporedbom s dostupnim podacima sličnih istraživanja, moguće je da su u uzorcima ličke janjetine po prvi put izolirana 34 isparljiva spoja koja do sada nisu utvrđena u tkivima janjadi inozemnih pasmina ovaca, od kojih 5 nisu utvrđeni niti u uzorcima dalmatinske janjetine i to: linalol, metil-ciklopentan, 4-(bi(4-metil fenil sulfonil)metil)piridin, metil heksanoat i etil kaprilat. No razlike u odnosu na dalmatinsku janjetinu bile su znatno veće, s obzirom da je aroma ličke janjetine sadržavala ukupno 9 spojeva koji nisu utvrđeni u dalmatinskoj janjetini, a aroma dalmatinske janjetine čak 24 isparljiva spoja koji nisu pronađeni u mesu ličke janjetine. Navedeno upućuje na zaključak o mogućem značajnom utjecaju područja uzgoja ovaca (tzv. efekt teritorija) na aromu janjetine. Međutim, s obzirom da se radi o inicijalnim istraživanjima na relativno malom broju uzoraka mesa, za donošenje pouzdanih zaključaka potrebno je u ovom pravcu provoditi daljnja istraživanja.

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

UVOD

Lička pramenka nastala je u planinskim područjima Like i Gorskog kotara u uvjetima bogate i obilne ljetne paše, ali oskudnog obroka u prilično surovim zimskim klimatskim uvjetima. Za razliku od uzgoja ovaca u Dalmaciji (dalmatinska pramenka), gdje su zbog oskudne paše u ljetnim mjesecima ovce često izgonjene na obližnje pašnjake na višim nadmorskim visinama, a u kasnu jesen ponovo vraćane u niža područja, lička pramenka je cijelu godinu uzgajana na istom području. Tijekom dugih snježnih zimskih razdoblja uzgoj je organiziran bez ispaše, a ovce su tijekom zime boravile u nastambama smještenim uz naselja i hranjene pretežno sijenom. Stoljetni uzgoj na navedeni način ostavio je trajne posljedice na genetske i fenotipske odlike ličke pramenke

koja pripada skupini srednje razvijenih ovaca, ali izražene otpornosti, skromnosti i prilagodljivosti (Mioč i sur., 2007). Prema godišnjem izvješću HPA za 2013. godinu (HPA, 2014) procjenjuje se da lička pramenka broji oko 30.000 grla te se zajedno s paškom ovcom po brojnosti nalazi na drugom mjestu (iza dalmatinske pramenke) u ukupnoj populaciji ovaca u Republici Hrvatskoj.

Iako se radi o pasmini kombiniranih proizvodnih svojstava, lička pramenka se uzgaja uglavnom radi proizvodnje na daleko poznate mlade ličke janjetine koja se slično drugim našim tipovima janjetine tradicionalno za konzumaciju, osobito u svečanim prilikama, priprema pečenjem cijelog trupa na ražnju. Potrošači prepoznaju i posebno cijene ličku janjetinu prije svega zbog nježne strukture mišićnog tkiva te specifične arome i okusa.

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

2 **Prof.dr.sc. Jozo Rogošić,** Sveučilište u Zadru, Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu, Trg kneza Višeslava 9, Zadar

3 **Dr. Tjaša Jug;** Kmetijsko gozdarski zavod, Pri hrastu 18, Nova Gorica, Slovenija

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

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

Autor za korespondenciju: mkrvavica@veleknin.hr

Upravo je aroma toplinski obrađenog mesa jedan od najvjerljivijih pokazatelja po kojem se janjeće meso može razlikovati s obzirom na zemljopisno područje uzgoja. Međutim, senzorna svojstva arome nije moguće opisno definirati do mjere da bi isto moglo poslužiti u razlikovanju pojedinih vrsta janjetine na tržištu. Stoga znanstvenici već dulje vrijeme pokušavaju utvrditi isparljive spojeve arome i kemizam njihova nastanka, te čimbenike koji utječu na formiranje arome tipične za pojedine vrste janjetine (i drugih prehrambenih proizvoda animalnog podrijetla).

Veći broj provedenih istraživanja zadnjih godina pokazuje da sastav isparljivih spojeva mesa ovisi o nekoliko ključnih čimbenika, od kojih treba istaknuti vrstu i genotip, hranidbu i sastav obroka te dob pri klanju i priplodnu kondiciju životinja muškog spola (Vasta i Priolo, 2006). Nesporno je dokazano da aroma profil kao jedan od značajnih pokazatelja kvalitete janječeg mesa (osobito senzornih svojstava), osim o pasmini, značajno ovisi i o sustavu uzgoja i hranidbe janjadi i ovaca (Priolo i sur., 2004; Prache i sur., 2005; Sivadier i sur., 2010; Vasta i sur., 2012a). Štoviše, navedeni istraživači ističu da je upravo hranidba i sastav obroka ključan čimbenik o kojem ovisi profil isparljivih spojeva mesa. Nadalje, brojna istraživanja ukazuju na mogućnost da se aroma profil mesa iskoristi kao pokazatelj kod utvrđivanja podrijetla mesa, osobito kada se radi o pašnom ili stajskom sustavu uzgoja (Vasta i Priolo, 2006; Vasta i sur., 2012b). Poznato je da isparljivi spojevi (kao i njihovi prekursori koji pri toplinskoj obradi mesa sudjeluju u procesima Maillardovih reakcija i oksidacije lipida), u meso mogu biti ugrađeni nepromijenjeni izravno iz hrane, a mogu nastati i kao produkti metabolizma životinje (endogena sinteza) ili djelovanjem mikroflora buraga (Suzuky i Bailey, 1985). Složeni metabolički put razgradnje hranjivih tvari hrane i njihove ugradnje u tjelesna tkiva životinje teško je pratiti osobito u preživača u čijim složenim želucima pod utjecajem mikroflora pojedini hranjivi sastojci hrane prolaze značajne biokemijske transformacije. Poznato je da lipidi hrane u buragu preživača prolaze put razgradnje i hidrogenacije masnih kiselina od strane prisutne mikroflora. Međutim, dio nezasićenih masnih kiselina ipak zaobilazi djelovanje mikroorganizama, te se izravno ugrađuje u tjelesna tkiva i životinjske proizvode. Osobito je to slučaj s nezasićenom esencijalnom linolenskom masnom kiselinom (C18:3n-3) koju u velikoj količini sadrže biljni lipidi, a životinjski je organizmi nisu u stanju sintetizirati što ovu masnu kiselinu svrstava u moguće neizravne markere pašnog sustava uzgoja (Prache i sur., 2005). No tu su i derivati linolenske masne kiseline, također esencijalne EPA (C20:3n-3) i DHA (C22:6n-3; Elmore i sur., 2000). Masno tkivo životinja uzgojenih u staji na krepkim krmivima sadrže znat-

no veći udio linolne masne kiseline (C18:2n-6) te bi se stoga i odnos n-3/n-6 masnih kiselina u fosfolipidima mesa janjadi također mogao koristiti kao jedan od pouzdanih pokazatelja pašnog u odnosu na stajski načina uzgoja (Aurousseau i sur., 2004). Nadalje, istraživanjima su utvrđeni i drugi potencijalni biomarkeri pašnog sustava uzgoja, među kojima se naročito spominje isparljivi keton 2,3-oktanedion (Suzuky i Bailey, 1985; Young i sur., 1997; Sebastian i sur., 2003) te skatol (3-metilindol), kao i veći broj drugih isparljivih spojeva. Sivadier i sur., (2010) navode čak 125 isparljivih spojeva kao potencijalnih markera pašnog sustava uzgoja. Povećan udio ketona 2,3-oktanediona u mesu janjadi uzgojenih na paši u odnosu na one uzgojene u staji na krepkim krmivima, najvjerojatnije je posljedica prisutnosti velike količine enzima lipoksigenaze u listu biljaka (kojeg nedostaje u zrnatoj hrani), kao i njegovih supstrata linolne i linolenske masne kiseline koji se međusobno miješaju još u ustima prilikom žvakanja (Suzuky i Bailey, 1985; Young i sur., 1997; Sebastian i sur., 2003). Nasuprot tome, povećan udio laktona koji nastaju iz odgovarajućih hidroksi- masnih kiselina, koje pak nastaju u buragu oksidacijom oleinske i linolne masne kiseline, dovodi se u snažnu vezu s uzgojem janjadi u staji na krepkim krmivima (Gargouri i sur., 2003; Sebastian i sur., 2003; Suzuky i Bailey, 1985). Navedene dvije masne kiseline zastupljenije su u krepkim krmivima u odnosu na pašu. Aledihidi kao jedni od brojčano najzastupljenijih spojeva arome janječeg mesa, najvjerojatnije nastaju u procesima lipidne oksidacije (Mottram, 1998), a generalno ih ima više u mesu janjadi uzgojenih u staji nego na paši, što se pripisuje većem udjelu linolne masne kiseline u krepkim krmivima, ali i oksidoprotektivnom učinku karotena i tokoferola kojima paša obiluje (Young i sur., 1997). Fenolni spojevi kao sekundarni metaboliti biljaka u meso dopijevaju nepromijenjeni izravno iz hrane, ali nastaju i kao produkti sinteze djelovanjem mikroflora buraga (Ha i Lindsay, 1991). U tom slučaju njihovi prekursori su diterpeni, aminokiselina tirozin ili polimer lignin (Knudsen, 1997). Povećan udio 3-metilindola (koji u probavnom traktu nastaje degradacijom triptofana) u mesu pašne janjadi, najvjerojatnije je posljedica visokog omjera bjelančevina u odnosu na ugljikohidrate siromašne vlaknima u dnevnom obroku pašne janjadi, što potiče dezaminaciju proteina od strane mikroflora buraga i produkciju skatola koji se akumulira u masnom tkivu janjadi (Prache i sur., 2005).

Međutim, isparljive kemijske spojeve životinjskih proizvoda (mesa i mlijeka), odnosno njihove prekursore nastale sintezom u složenim metaboličkim procesima teško je pratiti te se oni teško mogu iskoristiti kao pouzdan pokazatelj geografskog područja ispaše. No njihova prisutnost ipak ukazuje na sustav uzgoja i hranidbe

životinja (paša vs. staja). Ipak u literaturi je geografsko područje ispaše jasno istaknuto kao važan čimbenik koji utječe na formiranje specifične arome animalnih proizvoda, te se u tom smislu znanstvenici slažu da vezu treba tražiti u specifičnom botaničkom sastavu livada i pašnjaka na kojima se životinje uzgajaju. U literaturi se ovaj učinak spominje kao „*terroir effect*“ ili efekt teritorija (Prache i sur., 2005; Vasta i Priolo, 2006). Dosadašnja istraživanja u tom smjeru pokazuju da profil isparljivih spojeva janječeg mesa i mlijeka ovaca uzgojenih na paši ovisi o većem broju okolišnih čimbenika, od kojih su najznačajniji sezona i duljina ispaše, te geografsko područje ispaše (Viallon i sur., 2000) i s njime povezan botanički sastav pašnjaka (Mariaca i sur., 1997). Navedena istraživanja ukazuju na prisutnost određenih kemijskih spojeva (karotenoidi, terpeni, fenolni spojevi itd.), osobito iz skupine terpena koji se izravno iz biljaka nepromijenjeni ugrađuju u životinjske masti (mliječnu mast i tjelesna masna tkiva), koji bi se kod životinja uzgojenih na paši mogli koristiti kao potencijalni biljni biomarkeri određenog zemljopisnog područja uzgoja.

Međutim, unatoč brojnim istraživanjima, osobito zadnjih godina, još uvijek nisu identificirani isparljivi spojevi koji se izravno iz hrane ugrađuju u životinjska tkiva (i proizvode), a koji bi se pouzdano mogli povezati s točno određenim zemljopisnim područjem proizvodnje. Istraživanja koja se provode na janjetini *Agneau prés-salés de la Baie du Mont Saint-Michel* s oznakom izvornosti (PDO), cijenjenoj upravo radi posebne arome mesa koja potječe od specifične flore zemljopisnog područja uzgoja janjadi (slani močvarni pašnjaci tzv. *prés-salés* s tipičnom halofilnom vrstom slanice *Puccinellia maritima*) su najbliža navedenom cilju (Prache i sur., 2005). Slijedom navedenog, jasno je da je poznavanje prirodnih obilježja zemljopisnog područja, a osobito botaničkog sastava pašnjaka i livada jedan od preduvjeta mogućeg povezivanja zemljopisnog područja uzgoja sa specifičnim aroma profilom ličke janjetine.

Prirodna obilježja ličkih pašnjaka i livada

Područje Like obuhvaća visoravan, okruženu gorskim lancima Velebita na jugu, Velike Kapele na zapadu, Male Kapele na sjeveru te Ličke Plješivice na istoku. Liku od Gorskog Kotara razdvaja Ogulinsko-Plašćanska dolina koja čini prijelazni prostor prema planinskoj regiji Gorskog Kotara. S biljnogeografskog gledišta, niže područje Like od Kravskog polja prema kanjonu Zrmanje ima obilježja submediteranske klime, dok se ostala područja Like nalaze na višoj nadmorskoj visini, koju karakterizira oštrija kontinentalna klima. Naročito snažno djelovanje vjetera uz dugotrajne zime ima značajan utjecaj na biljni pokrov, te sastav i raspored biljnih zajednica. Pašnjačka vegetacija Like razvijena je dijelom u obliku kontinen-

talnih travnjaka - košanica koji se jednom do dva puta godišnje kose, a ostali dio godine se koriste za ispašu i dijelom u obliku prostranih kamenjarskih pašnjaka (Rogošić, 2000). Vegetacija ličkih travnjaka koji zauzimaju položaje na manjim nadmorskim visinama te gorskih kamenjarskih pašnjaka Like pripadaju južноеuropskom vegetacijskom razredu *Festuco-Brometea* i to u opsegu posebnog vegetacijskog reda *Scorzoneretalia villosae*. U okviru spomenutog reda uključene su tri vegetacijske sveze: *Scorzonerion villosae* (lički travnjaci košanice), *Hypochoeridion maculatae* (gorski suhi travnjaci) i *Satureion subspicatae* (gorski kamenjarski pašnjaci). Na osnovu prirodnih obilježja, rasprostranjenosti i gospodarske vrijednosti najvažnije su sljedeće četiri pašnjačke zajednice ličkog područja: 1) *Ass. Danthonio-Scorzoneretum villosae* (livada murave ili zmijka i šiljke) zauzima velike površine u nižim i ravničarskim područjima Like, gdje na ujednačenim staništima ima vrlo jednoličan florni sastav (Horvat i sur., 1974). To je izrazito livadna zajednica vezana za razmjerno duboka djelomično više ili manje isprana smeđa lička tla. U njezinom flornom sastavu najveću važnost imaju vrste *Bromus erectus*, *Scorzonera villosa* i *Chrysopogon gryllus*, dok se na nešto vlažnijim staništima mjestimično, ali vrlo obilno javlja vrsta ljetna zasukica (*Schoenus nigricans*) koja ponekad čini zasebnu subasocijaciju; 2) *As. Chrysopogoni-Euphorbietum nicaeensis* (travnjak kršina i mlječke) zauzima velike površine na središnjem području Ličke visoravni gdje graniči s livadnim zajednicama srednjoeuropskog vegetacijskog reda *Brometalia erecti*, odnosno sveze *Bromion erecti*. U spomenutom području rasprostranjenosti, zajednica *Chrysopogoni-Euphorbietum nicaeensis* uglavnom je vezana za razmjerno plitka tla krških područja na kojima zamjenjuje zajednicu *Danthonio-Scorzoneretum villosae* (Rogošić, 2000). Sastojine navedenih zajednica često su u izravnom kontaktu u prirodi te su u graničnim područjima njihove sastojine uglavnom izmiješane. Od pašnjačkih vrsta mogu se istaknuti *Chrysopogon gryllus*, *Festuca pseudovina*, *Scorzonera villosa*, *Bromus erectus* i *Dichanthium ischaemum*; 3) *Satureio-Edraianthetum* (kamenjarski pašnjak modrog vrijesa) razvija se na izloženijim padinama i obroncima ličkih planina i uzvišenja, preko kojih se velikom snagom obrušava vjetar i jedna je od najvažnijih kamenjarskih pašnjačkih zajednica kontinentalnog područja Like (Horvat i sur., 1974). Raširena je na višim nadmorskim visinama sve do Udbine i Kravskog polja. Bez obzira na prostornu udaljenost, zajednica *Satureio-Edraianthetum* uvijek je slična po svom fizionomskom izgledu i flornom sastavu, što odražava ekstremne prilike u kojima raste. U prirodi je zajednica više ili manje otvorenog sastava, ali je ponekad i potpuno obrasla. Niska je i prilagođena jakom vjetru. Tlo na kojem se razvija je plitko, najčešće humusna

rendzina na propusnoj podlozi; 4) *As. Carici-Centaureetum rupestris* (kamenjarski pašnjak šaša crljenka i žute kraške zečine) jedna je od najvažnijih i najrasprostranjenijih pašnjačkih zajednica vegetacije kamenjarskih livada prostranih ličkih pašnjaka. Raširena je više-manje u jednolikom i vrlo bogatom flornom sastavu duž cijele ličke visoravni. Zajednica *Carici-Centaureetum rupestris* ne služi samo kao pašnjak nego se i kosi. Tlo na kojem se razvija zajednica je vrlo humusno, kamenito i plitko. Zajednica je vrlo raščlanjena, pa se može istaknuti više biljnih vrsta koje ju karakteriziraju: u toplijim i zaštićenim područjima, to su *Filipendula hexapetala*, *Lotus corniculatus*, *Leontodon hispidus*, *Sanguisorba muricata*, *Scorzonera villosa*, *Eryngium amethystinum* i dr., na izloženijim staništima javlja se *Sesleria tenuifolia*, *Trina carniolica*, *Gentiana symphyandra*, *Gentiana clusii*, *Genista holopetala*, dok na dubljim terenima preteže vrsta *Arcostaphylos uva-ursi*.

Međutim, osim prirodnih obilježja i botaničkog sastava ličkih livada i pašnjaka neophodno je provesti detaljnija istraživanja njihovih specifičnih kemijskih spojeva koji bi se mogli identificirati kao mogući biljni biomarkeri ličke janjetine. Nadalje, kako je ovo istraživanje jedno od prvih koje se provodi u pravcu utvrđivanja isparljivih spojeva specifičnih za aroma profile janječeg mesa hrvatskih pasmina ovaca, primarni cilj ovog rada je dati početni doprinos identifikaciji isparljivih spojeva arome ličke janjetine te eventualno ukazati na moguće specifične biljne i metaboličke markere svojstvene samo ličkoj janjetini koji bi se u daljnjim istraživanjima mogli povezati s kemijskim sastavom specifične flore pašnjaka i livada zemljopisnog područja uzgoja ličke pramenke.

MATERIJAL I METODE

Uzgoj janjadi i uzimanje uzoraka mesa: Uzgoj ličke pramenke se zasniva uglavnom na ekstenzivnom sustavu pri čemu je ispaša i sijeno u zimskim mjesecima glavni izvor hrane za ovce, a janjad se uzgaja uglavnom na mlijeku, sijenu i paši. Stoga su za ovo istraživanje uzeta janjad iz istog stada s područja općine Lovinac u Ličko-senjskoj županiji uzgojena u tipičnom ekstenzivnom sustavu uzgoja na način da su prvih 15 dana po rođenju janjad držana u staji i hranjena isključivo majčinim mlijekom. Nakon 15 dana započinje izgon janjadi na pašu zajedno s ovcama, odnosno od tada su janjad praktično neprekidno boravila s ovcama (na paši i u staji) sve do klanja u dobi od 3-4 mjeseca. Osim mlijeka i paše, janjadi je na raspolaganju i sijeno u staji, koje započinju grickati već u dobi od 15-ak dana. S navršenih 100±5 dana i tjelesnom masom od 24 do 28 kg izvršeno je klanje i klaonička obrada janjadi sukladno postupku Krvavice i sur. (2013). Nakon klanja i klaoničke obrade janjadi, za potrebe analize isparljivih spojeva slučajnim su odabi-

rom s trupova dva janjeta uzeti 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 vakumirani 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, Bellfonte, 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 50°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 Quadra 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 aritmetička sredina % ukupne površine pikova dvije ponovljene analize.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Analizom vršnih para uzoraka toplinski obrađene ličke janjetine izolirano je ukupno 70 spojeva (tablica 1; slika 1), od čega 16 aldehida (58,52%), 12 alkohola (20,60%), 5 ketona (9,40%), 11 alifatskih ugljikovodika (1,54%), 7 aromatskih spojeva (5,24%), 4 heterociklička spoja

(0,72%), 2 furana (1,56%), 2 sumporna spoja (0,57%), 3 karboksilne kiseline (0,71%), 4 estera (0,58%) i 4 terpena (0,55%). 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, moguće je da se aroma ličke janjetine sastoji od **34 isparljiva spoja** koji do sada nisu utvrđeni u toplinski obrađenom mišićnom tkivu janjadi inozemnih pasmina ovaca i to: 4 aldehida (propanal, 5-heksanal, 2-heksanal i tridekanal), 7 alkohola (etanol, heptanol, 2-decen-1-ol, 2-nonanol, linalol, 1,2-heptanediol i 1-tetradekanol), 1 keton (6-metil-5-hepten-2-on), 1 alkan (1-(eteniloksi)-heksadekan), 4 alkena (1-decen; 3,5,5-tri-

metil-2-heksen; 2,7-dimetil-1,7-oktadien i 1-tetradecen), 1 aromatski spoj (4-etil-benzaldehid), 4 heterociklična spoja [metil-ciklopentan; 3-etilpiridin; 1,4-ciklooktadien i 2-metil-5-(1-metiletenil)-2-ciklohexen-1-on], 2 fenolna spoja (metoksi-fenil-oksim; 1-feniletanon), 2 sumporna spoja [4-(bi(4-metil fenil sulfonil)metil)piridin i cikloheksil izotiocijanat], 2 karboksilne kiseline (2-etilbutanoična kiselina; 1,2-benzendikarboksilna kiselina), 4 estera (metilester octanoična kiselina, metil heksanoat, etil karpilat i tributilester fosforne kiseline) i 2 terpena (kariofilen i α -kopaen) koja su do sada izolirana samo iz masnog tkiva janjadi. Međutim, rezultati nedavnih istraživanja provedenih na mesu dalmatinske janjetine (Krvavica i sur., 2015) znatno su sličniji rezultatima ovog istraživanja, odnosno od navedena 34 isparljiva spoja, tek njih 5 nisu utvrđeni kao sastojci arome dalmatinske janjetine i to linalol, metil-ciklopentan, cikloheksil izotiocijanat,

Tablica 1. Aroma profil ličke janjetine (*m. longissimus dorsi*), izraženo kao % ukupne površine pika

R.br.	RT	ISPARLJIVI SPOJEVI	Uzorak (%)		\bar{x}	SD	CV, %
			I	II			
ALDEHIDI			58,48	58,56	58,52	0,04	0,07
1.	4.763	Etanal (Acetaldehid)	0,12	0,18	0,15	0,03	18,83
2.	5.932	Propanal [#]	0,63	0,82	0,73	0,10	13,21
3.	7.592	Butanal	0,05	0,10	0,08	0,02	32,32
4.	9.750	Pentanal	3,85	3,61	3,73	0,12	3,21
5.	11.845	5-Heksanal [#]	0,10	0,09	0,09	0,00	2,74
6.	11.945	Heksanal	27,24	27,74	27,49	0,25	0,92
7.	13.347	2-Heksanal [#]	0,31	0,14	0,23	0,08	35,86
8.	14.157	Heptanal	8,54	7,94	8,24	0,30	3,63
9.	14.298	4-Heptenal	0,85	0,79	0,82	0,03	3,50
10.	16.686	Oktanal	5,99	5,81	5,90	0,09	1,53
11.	18.328	2-Oktenal	0,51	0,49	0,50	0,01	1,97
12.	19.053	Nonanal	9,26	9,89	9,58	0,31	3,27
13.	20.504	2-Nonenal	0,38	0,29	0,34	0,05	13,94
14.	21.150	Dekanal	0,40	0,36	0,38	0,02	5,56
15.	26.212	Tridekanal [#]	0,12	0,16	0,14	0,02	12,02
16.	27.852	Heksadekanal	0,13	0,14	0,13	0,01	4,47
ALKOHOLI			19,40	21,81	20,60	1,21	5,85
17.	5.239	Etanol [#]	9,99	13,84	11,91	1,92	16,15
18.	9.147	1-Penten-3-ol	0,37	0,33	0,35	0,02	6,17
19.	12.238	1-Pentanol	0,08	0,07	0,08	0,00	5,07
20.	14.863	1-Butoksi-2-propanol	1,89	1,29	1,59	0,30	18,71
21.	15.560	Heptanol [#]	0,60	0,43	0,52	0,08	16,11
22.	15.796	1-Okten-3-ol	3,97	3,52	3,75	0,23	6,03
23.	17.021	2-Etil-1-heksanol	0,37	0,28	0,33	0,05	14,45
24.	18.217	2-Decen-1-ol [#]	0,79	0,76	0,77	0,02	1,98
25.	18.572	2-Nonanol [#]	0,21	0,23	0,22	0,01	4,36
26.	18.843	Linalol [#]	0,88	0,84	0,86	0,02	2,39
27.	19.297	1,2-Heptanediol [#]	0,15	0,13	0,14	0,01	9,56
28.	23.016	1-Tetradekanol [#]	0,09	0,09	0,09	0,00	1,41
KETONI			9,41	9,38	9,40	0,01	0,16
29.	7.681	2-Butanon	0,10	0,16	0,13	0,03	24,09
30.	16.072	2,3-Oktonedion	9,05	8,97	9,01	0,04	0,48
31.	16.351	2-Oktonon	0,09	0,08	0,08	0,00	2,63
32.	16.459	6-Metil-5-hepten-2-on [#]	0,09	0,09	0,09	0,00	6,62
33.	18.732	2-Nonanon	0,09	0,08	0,09	0,00	0,47
ALIFATSKI UGLJIKOVODICI			1,49	1,60	1,54	0,06	3,75
Alkani			0,83	0,90	0,86	0,04	4,45
34.	13.699	Nonan	0,06	0,06	0,06	0,00	1,83
35.	15.086	2,2,4,6,6-pentametil-heptan	0,09	0,08	0,09	0,00	5,43
36.	17.642	Undekan	0,15	0,16	0,16	0,00	1,31

R.br.	RT	ISPARLJIVI SPOJEVI	Uzorak (%)		\bar{x}	SD	CV, %
			I	II			
37.	19.861	Dodekan	0,24	0,30	0,27	0,03	10,54
38.	21.816	Tridekan	0,10	0,16	0,13	0,03	21,58
39.	24.670	1-(eteniloksi)-heksadekan [#]	0,18	0,15	0,16	0,02	9,97
Alkeni			0,66	0,70	0,68	0,02	2,87
40.	11.126	2-Okten	0,10	0,08	0,09	0,01	10,88
41.	15.224	1-Decen [#]	0,09	0,09	0,09	0,00	2,67
42.	15.936	3,5,5-Trimetil-2-heksen [#]	0,26	0,24	0,25	0,01	5,04
43.	23.310	2,7-Dimetil-1,7-oktadien [#]	0,06	0,06	0,06	0,00	0,33
44.	25.099	1-Tetradecen [#]	0,15	0,23	0,19	0,04	20,52
AROMATSKI SPOJEVI			6,37	4,12	5,24	1,13	21,48
45.	11.355	Toluen	0,39	0,41	0,40	0,01	3,02
46.	13.592	p-Ksilen	3,66	1,54	2,60	1,06	40,84
47.	13.075	Methoksi-fenil-oksim [#]	0,10	0,12	0,11	0,01	9,42
48.	17.156	Benzaldehid	1,79	1,65	1,72	0,07	4,14
49.	19.160	Benzenacetaldhid	0,10	0,10	0,10	0,00	1,39
50.	19.678	1-Feniletanon [#]	0,07	0,06	0,07	0,00	5,73
51.	21.623	4-Etil-benzaldehid [#]	0,25	0,23	0,24	0,01	4,52
HETEROCIKLIČKI SPOJEVI			0,72	0,72	0,72	0,00	0,39
52.	14.486	Metil-ciklopentan [#]	0,11	0,12	0,11	0,01	6,93
53.	16.540	3-Etilpiridin [#]	0,16	0,16	0,16	0,00	1,09
54.	18.496	1,4-Ciklooktadien [#]	0,33	0,32	0,33	0,00	0,46
55.	23.063	2-metil-5-(1-metiletenil)-2-cikloheksen-1-on [#]	0,12	0,12	0,12	0,00	1,54
FURANI			1,58	1,54	1,56	0,02	1,23
56.	9.578	2-etilfuran	0,09	0,07	0,08	0,01	8,93
57.	16.182	2-pentil-furan	1,49	1,47	1,48	0,01	0,80
SUMPORNI SPOJEVI			0,58	0,56	0,57	0,01	1,70
58.	22.235	4-(bi(4-metil fenil sulfonil)metil)piridin [#]	0,19	0,18	0,19	0,01	2,80
59.	22.445	Cikloheksil izotiocijanat [#]	0,39	0,38	0,38	0,00	1,17
KARBOKSILNE KISELINE			0,78	0,65	0,71	0,06	8,88
60.	15.404	n-Heksanoična kiselina	0,39	0,33	0,36	0,03	8,13
61.	21.718	2-Etilbutanoična kiselina [#]	0,15	0,12	0,14	0,02	11,23
62.	27.367	1,2-Benzendikarboksilna kiselina [#]	0,23	0,19	0,21	0,02	8,61
ESTERI			0,65	0,51	0,58	0,07	11,58
63.	19.230	Metilester oktanoinske kiseline [#]	0,32	0,32	0,32	0,00	0,37
64.	20.260	Metil heksanoat [#]	0,12	0,05	0,09	0,03	35,88
65.	20.661	Etil karpilat [#]	0,12	0,09	0,11	0,01	11,22
66.	26.557	Tributilester fosforne kiseline [#]	0,10	0,04	0,07	0,03	36,84
TERPENI			0,55	0,54	0,55	0,00	0,70
67.	14.716	α -Pinen	0,11	0,10	0,11	0,00	4,49
68.	17.271	D-Limonen	0,32	0,31	0,32	0,00	1,33
69.	24.547	α -Kopaen [#]	0,07	0,07	0,07	0,00	0,04
70.	25.634	Kariofilen [#]	0,05	0,06	0,06	0,01	9,24

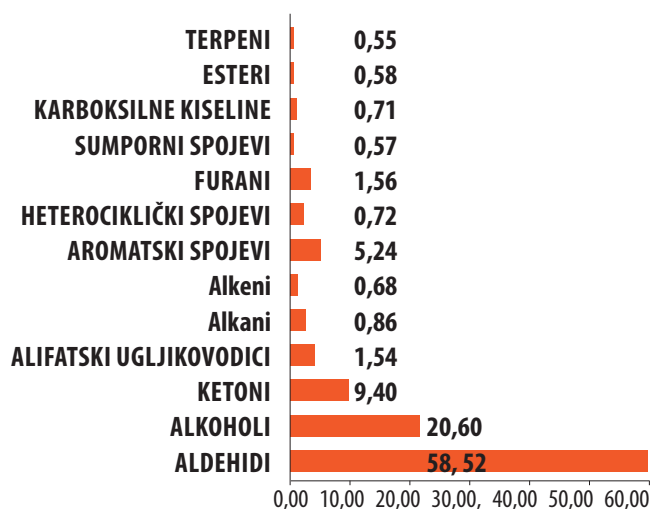
RT- vrijeme retencije; \bar{x} – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; CV – Koeficijent varijacije; # – isparljivi spojevi prvi put izolirani iz toplinski obrađenog janječeg mesa (spojevi označeni podebljano nisu utvrđeni ni u masnom tkivu janjadi, a spojevi označeni crvenim slovima nisu utvrđeni ni u mesu dalmatinske janjetine)

4-(bi(4-metil fenil sulfonil)metil)piridin, metil heksanoat i etil kaprilat. No unatoč tome, međusobne razlike između dalmatinske i ličke janjetine znatno su veće, odnosno aroma ličke janjetine sadrži ukupno 9 spojeva koji nisu utvrđeni u dalmatinskoj janjetini (heksadekanal, 1-pentanol, 1-butoksi-2-propanol, linalol, metil-ciklopentan, cikloheksil izotiocijanat, 4-(bi(4-metil fenil sulfonil)metil)piridin, metil heksanoat i etil kaprilat), dok aroma dalmatinske janjetine sadrži čak 23 isparljiva spoja koja nisu izolirana iz mesa ličke janjadi (2-heptenal; 2,6-nonadienal; 2,3-pentanedion, 3,5-oktadien-2-on; 2-undekanon; 2-tridekanon; heptan; tetradekan; 2-metileiokozan; etilbenzen; 1,2,4-trimetilbenzen; 3-ciklohepten-1-on; 1-(1-metiletil)-ciklopenten; 2,4,7,9-tetrametil-5-dicin-4,7-diol; 3-(N-izopropil-N-fenil)-prop-2-enal; metanetiol; dimetil sulfon; etilacetat; etilester dodekanoinske kiseline; p-cimen; mentol; α -kubeben i β -bisabolen; Kravica i sur., 2015).

Aldehidi, alkoholi i ketoni najzastupljenije su skupine isparljivih spojeva i čine 88,52% ukupno izoliranih spojeva u istraživanim uzorcima ličke janjetine. Slične rezultate o najzastupljenijim skupinama isparljivih spojeva toplinski obrađene janjetine navode i drugi autori (Krvavica i sur., 2015; Madruga i sur., 2013; Roldán i sur., 2015), koji između ostalog ističu i značajan utjecaj načina toplinske obrade (različita temperatura i vrijeme, te različiti način toplinske obrade; Roldán i sur., 2015). Dva najzastupljenija isparljiva spoja su aldehid heksanal (27,49%) i alkohol etanol (11,91%). Slični su rezultati utvrđeni i za dalmatinsku janjetinu, ali s nešto manjim udjelom aldehida (47,45% vs. 58,52%) i manjim udjelom etanola (16,81% vs. 11,91%) u dalmatinskoj janjetini (Krvavica i sur., 2015). S obzirom da su aldehidi i alkoholi produkti lipidne razgradnje i oksidacije, navedene razlike bi se mogle objasniti razlikama u masnokiselinskom profilu biljaka te činjenicom da biljke dalmatinskih pašnjaka vjerojatno sadrže veći udio oksidoprotektivnih spojeva (karoteni, tokoferoli, vitamin E itd.). Nadalje, i profil aldehida i alkohola između ove dvije vrste janjetine međusobno se razlikuju za 4 isparljiva spoja, pri čemu je u ličkoj janjetini izoliran aldehid heksadekanal (koji je čest satojak arome svih vrsta toplinski tretiranog mesa), te terpeniski alkohol linalol, kojih nije bilo u dalmatinskoj janjetini. Međutim dalmatinaka janjetina sadrži 2,3-nonadienal koji nije utvrđen u ličkoj janjetini, što upućuje na pretpostavku da biljke ličkih pašnjaka u odnosu na dalmatinske sadrže manji udio esencijalne α -linolenske masne kiseline (i veći udio linolne masne kiseline), s obzirom da navedeni spoj nastaje u procesu njene razgradnje i oksidacije (Sebastian i sur., 2003; Young i sur. 2003). Navedeno podupire i veći udio heksanala u aromi ličke janjetine, koji uz još neke druge aldehide nastaje u procesu degradacije i oksidacije linolne masne kiseline (što

je ujedno svojstveno mesu janjadi hranjenih krepkim krmivima). Visok udio heksanala (ali i pentanala) u pečenoj janjetini utvrdili su Roldán i sur. (2015), dok je u ovom istraživanju kao i kod dalmatinske janjeine utvrđen veći udio heptanala (8,24%) nego pentanala (3,73%). 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). Tako Vasta i Priolo (2006) citirajući Caporaso i sur. (1977) i Lorenz i sur. (1983) navode da je čak 11 aldehida izoliranih iz potkožnog masnog tkiva janjadi odgovorno za stvaranje tipične, potrošačima često odbojne, arome ovčjeg mesa. 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 raskletljivim mirisom, no 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, pa tako 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 (uključujući aromatski benzaldehid) u ovom istraživanju iznosi 10,78% (dok isti udio u dalmatinskoj janjetini iznosi 11,56%), od čega najviše ima heptanala (8,24%) koji je treći po udjelu najzastupljeniji spoj u istraživanim uzorcima. Nadalje, treći po zastupljenosti isparljivi spoj je keton 2,3-oktanedion s visokim udjelom (9,01%) što upućuje na utjecaj pašnog sustava uzgoja janjadi na aroma profil ličke janjetine. Prache (2009) navodi da je udio 2,3-oktanediona 25 puta veći u mesu janjadi uzgojene na paši nego na krepkim krmivima (cit. Priolo i sur., 2004b). Od alifatskih ugljikovodika (većina ravnolančanih alifatskih ugljikovodika produkti su lipidne oksidacije) najzastupljeniji su bili, alkan dodekan (0,27%) i alken 3,5,5-trimetil-2-heksen (0,25%). Roldán i sur. (2015) navode da isparljivi ugljikovodici kao što su alkani i alkeni u toplinski tretiranom mesu mogu nastati u većim količinama kao rezultat razgradnje hidroperoksida, pod utjecajem topline na brojne sekundarne derivate prekursora isparljivih spojeva arome. Relativno je malo (po broju i ukupnom udjelu) produkata Maillardovih reakcija (Strecckerovi aldehidi, pirazini, tiofeni, heterociklički ugljikovodici, furani, sumporni spojevi) na čiji nastanak u velikoj

mjeri utječe temperatura toplinske obrade mesa, utvrđeno ovim istraživanjem, što je vjerojatno rezultat primjene relativno niske temperature pečenja istraživanih uzoraka (174°C), kao i kod dalmatinske janjetine (Krvavica i sur., 2015). Navedeno potvrđuju i rezultati Roldán i sur. (2015), premda neki furani (kao što je utvrđeni 2-pentilfuran) nastaju i oksidacijom nezasićenih α - i γ -linolenske masne kiseline (Elmore i sur., 1999), kao i iz brojnih drugih prekursora prisutnih u mesu (aminokiseline, zasićene masne kiseline, karotenoidi itd.). Međutim, čini se da furani kao produkti oksidacije nezasićenih masnih kiselina nastaju pri nižim temperaturama pečenja (Roldán i sur., 2015).



Slika 1. Isparljivi sastojci ličke janjetine (izraženo kao % ukupne površine pika)

Rezultati ovog istraživanja te razlike u odnosu na dalmatinsku janjetinu (ali i druge vrste janjetine) svakako upućuju na pretpostavku o znatnom utjecaju zemljopisnog područja uzgoja, odnosno botaničkog sastava livada i pašnjaka na kojima su janjad uzgojena. Osobito ovu pretpostavku potvrđuju znatne razlike u broju izoliranih terpena koji se u životinjska tkiva ugrađuju izravno iz biljaka (Priolo i sur., 2004) ili nastaju kao rezultat razgradnje klorofila pod utjecajem mikroflora buraga (Prache i sur., 2005; Vasta i Priolo, 2006). Tako Cornu i sur. (2001) kao razliku između mesa goveda uzgojenih u dva različita zemljopisna područja Francuske navode prisutnost β -pinena i β -kubebena u adipoznom tkivu, a Mariaca i sur. (1997) navode mogućnost razlikovanja nizinskih i planinskih pašnjaka upravo na temelju sastava terpena prisutnih u bilju, tvrdeći da bilje koje pripadaju botaničkoj klasi dvosupnica (dikotiledona) zastupljenijih u nizinskim pašnjacima (osobito Sredozemlja), sadrže više terpena u odnosu na one koje pripadaju klasi jednosupnica (monokotiledona). Nadalje, prema Cornu i sur. (2001) dvosupnice iz porodice *Apiaceae* (štitarke), određene *Asteraceae* (glavočike) i *Laminaceae* (usnatice) sadrže znatno veće količine i veći broj različitih terpena

nego npr. biljke iz porodice *Poaceae* (prave trave). Stoga se smatra da bi botanički sastav pašnjaka kao jedan od najvažnijih čimbenika tzv. efekta teritorija i njihov „terpensi profil“ mogao korisno poslužiti za dokazivanje zemljopisnog podrijetla odgovarajućih animalnih proizvoda (Prache i sur., 2005; Prache, 2009). Stoga su terpeni do sada dosta uspješno korišteni za dokazivanje načina hranidbe životinja kao i određivanje zemljopisnog područja uzgoja pašnih životinja (Cornu i sur., 2001 i Martin i sur., 2005; cit. Prache i sur., 2005). Navedenu pretpostavku podupiru i rezultati ovog istraživanja s obzirom da je u ličkoj janjetini izoliran znatno manji udio terpena (0,55% vs. 4,02%) kao i znatno manji broj različitih terpena (4 vs. 8) u usporedbi s dalmatinskom janjetinom.

UMJESTO ZAKLJUČKA

Rezultati ovog istraživanja nesporno ukazuju da je aroma profil ličke janjetine specifičan, osobito ako se uspoređi s aroma profilom dalmatinske janjetine, te ako se uzme u obzir da su područja uzgoja dalmatinske i ličke janjadi, iako teritorijalno vrlo blizu, po botaničkom sastavu livada i pašnjaka vrlo različiti, što je očito i ostavilo traga na sastav ispaljivih spojeva aroma navedenih vrsta janjetine. Međutim, s obzirom na složenost istraživane problematike, teško je na temelju jednog istraživanja prosuditi o aroma profilu ličke janjetine. Stoga rezultati ovog istraživanja trebaju poslužiti prije svega kao poticaj daljnjim istraživanjima u ovom pravcu, kako bi se u budućnosti definirali isparljivi spojevi karakteristični za aromu ličke janjetine i drugih sličnih proizvoda u Hrvatskoj. Također, s ciljem povezivanja potencijalnih biljnih biomarkera mesa sa zemljopisnim područjem uzgoja janjadi, potrebno je provesti dodatna istraživanja specifičnih kemijskih spojeva flore pašnjaka i livada koji bi se nakon toga eventualno mogli identificirati kao potencijalni biomarkeri janjetine te drugih animalnih proizvoda.

LITERATURA

- Adams, R.P. (2001). *Identification of essential oil components by GCMS (3rd edition)*. Carol Stream IL.: Allured Publishing Corporation.
- Arousseau, B., D. Bauchart, E. Calichon, D. Micol, A. Priolo (2004). Effect of grass or concentrate feeding systems and rate of growth on triglyceride and phospholipid and their fatty acids in the M. longissimus thoracis of lambs. *Meat Science* 66, 531–541.
- Cornu, A., A.P. Carnat, B. Martin, J.B. Coulon, J.L. La-maison, J.L. Berdagué (2001). Solid-phase microextraction of volatile components from natural grassland plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 203–209.
- 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.
- Gargouri, M., P. Drouet, M.D. Legoy (2003). Synthesis of a novel macrolactone

by lipase-catalyzed intra-esterification of hydroxyl-fatty acid in organic media. *Journal of Biotechnology* 92, 259-266.

Ha, J., R.C. Lindsay (1991). Volatile alkylphenols and thiophenol in species-related characterizing flavors of red meats. *Journal of food science* 56, 1197-1202.

Horvat, I., V. Glavač, H. Ellenberg (1974). *Vegetation Südosteruropas*. Gustav Fisher Verlag, Stuttgart.

HPA (2014). Ovčarstvo, kozarstvo i male životinje. Godišnje izvješće za 2013.

Krvavica, M., J. Rogošić, T. Šarić, I. Župan, A. Ganić, A. Madir (2013). Pokazatelji kilaoničke vrijednosti i kvalitete trupa janjadi dalmatinske pramenke. *Meso* 6, 455-463.

Krvavica, M., I. Boltar, M. Bradaš, T. Jug, I. Vnučec, N. Marušić Radovčić (2015). Isparljivi sastojci arome dalmatinske janjetine. *Meso* 1, 57-64.

Knudsen, K.E.B. (1997). Carbohydrate and lignin contents of plant materials used in animal feeding. *Animal Feed Science and Technology* 67, 319-338.

Madruha, 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.

Mariaca R.G., T.F.H. Berger, G. Roland, M.I. Imhof, B. Jeangros, J.O. Bosset (1997). Occurrence of Volatile Mono- and Sesquiterpenoids in Highland and Lowland Plant Species as Possible Precursors for Flavor Compounds in Milk and Dairy Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 4423-4434.

Mioč, B., Pavić V., Sušić V. (2007). Ovčarstvo. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb

Mottram, D.S. (1998). Flavour formation in meat and meat products: a review. *Food Chemistry* 62, 415-424.

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.

Prache, S. (2009). Diet authentication in sheep from the composition of animal tissue and products. *Revista Brasileira de Zootecnia* 38, 362-370.

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.

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, E. Engel (2009). Latency and Persistence of Diet Volatile Biomarkers in Lamb Fats. *Agricultural and Food Chemistry* 57, 645-652.

Suzuky, J., M.E. Bailey (1985). Direct sampling capillary GLC analysis of flavour volatiles from ovine fat. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 33, 343-347.

Vasta, V., A. Priolo (2006). Ruminant fat volatiles as affected by diet: A review. *Meat Science* 73, 218-228.

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.

Vallon, C., B. Martin, I. Verdier-Metz, P. Pradel, J.P. Garel, J.B. Coulon, J.L. Berdagué (2000). Transfer of monoterpenes and sesquiterpenes from forages into milk fat. *Le Lait* 80, 635-641.

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.

Young, O.A., G.A. Lane, A. Priolo, K. Fraser (2003). Pastoral and species flavour in lamb raised on pasture, Lucerne or maize. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83, 93-104.

Došavljenno: 29.4.2015.

Prihvaćeno: 6.5.2015.

Flüchtige Verbindungen des aromas beim Lammfleisch aus Lika

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, als Fortsetzung der Untersuchung der Unterscheidung von spezifischen flüchtigen Verbindungen des Aromas von Lammfleisch bei kroatischen Schafsrassen, die flüchtigen Verbindungen des Aromas beim aus Lika stammenden Lammfleisch zu bestimmen und dadurch dem Schutz seiner Qualität auf dem Markt beizutragen. Zugleich wird die genannte Untersuchung zur etwaigen Bestimmung der potentiellen Biomarker des Lammfleisches beitragen, die in Anbetracht der Zusammensetzung der Flora mit einem bestimmten geographischen Zuchtgebiet in Verbindung gebracht werden könnten. Zu diesem Zweck wurde eine Analyse der flüchtigen Verbindungen des thermisch behandelten Lammfleisches aus Lika auf GC-MS (SPME-Methode) durchgeführt, wobei insgesamt 70 Verbindungen isoliert wurden; davon 16 Aldehyde (58,52%), 12 Alkohole (20,60%), 5 Ketone (9,40%), 11 aliphatische Kohlenwasserstoffe (1,54%), 7 aromatische Verbindungen (5,24%), 4 heterozyklische Verbindungen (0,72%), 2 Furane (1,56%), 2 Schwefelverbindungen (0,57%), 3 Carbonsäuren (0,71%), 4 Ester (0,58%) und 4 Terpene (0,55%). Bei einem Vergleich mit verfügbaren Daten aus ähnlichen Untersuchungen besteht die Möglichkeit, dass in den Proben des aus Lika stammenden Lammfleisches zum ersten Mal 34 flüchtige Verbindungen isoliert wurden, die im Lammfleischgewebe ausländischer Schafsrassen bis dato noch nicht entdeckt wurden; davon wurden 5 nicht mal in den Proben des dalmatinischen Lammfleisches festgestellt, und zwar: Linalool, Methylcyclopentan, 4-(bi(4-Methyl Phenyl Sylfonyl)Methyl)Pyridin, Methylhexanoat und Ethylcaprylat. Die Unterschiede im Hinblick auf das dalmatinische Lammfleisch waren bedeutend größer, da das Aroma des aus Lika stammenden Lammfleisches insgesamt 9 Verbindungen enthält, die im dalmatinischen Lammfleisch nicht festgelegt wurden, während das Aroma des dalmatinischen Lammfleisches sogar 24 flüchtige Verbindungen beinhaltet, die im aus Lika stammenden Lammfleisch nicht nachgewiesen wurden. Dies weist auf die Schlussfolgerung über eine mögliche Auswirkung des Zuchtgebiets der Schafe (so genannte Auswirkung des Territoriums) auf das Aroma von Lammfleisch hin. Da es sich aber um erste Forschungen mit einer relativ geringer Anzahl von Fleischproben handelt, bedarf es für verlässlichere Schlussfolgerungen einer Fortsetzung der Forschungen.

Schlüsselwörter: aus Lika stammendes Lammfleisch, kroatische Schafsrassen, Aromaprofil, flüchtige Fleischverbindungen

Composti volatili dell'aroma della carne d'agnello della Lika

RESÚMEN

L'obiettivo di questo lavoro consiste nell'accertare i composti volatili dell'aroma della carne d'agnello della Lika come continuazione degli studi volti ad analizzare i composti volatili specifici degli aromi della carne d'agnello delle razze ovine autoctone croate, e così contribuire alla salvaguardia della loro qualità sul mercato. Detta ricerca contribuirà anche al possibile accertamento dei biomarcatori potenziali della carne d'agnello che, vista la loro composizione microbica, potrebbero essere collegati a una certa regione geografica d'allevamento. A questo fine, i composti volatili della carne d'agnello della Lika termicamente trattata sono stati sottoposti all'analisi GC-MS (metodo SPME), grazie alla quale sono stati isolati complessivamente 70 composti di cui 16 aldeidi (58,52%), 12 alcoli (20,60%), 5 chetoni (9,40%), 11 idrocarburi alifatici (1,54%), 7 composti aromatici (5,24%), 4 composti eterociclici (0,72%), 2 furani (1,56%), 2 composti solfurei (0,57%), 3 acidi carbossilici (0,71%), 4 esteri (0,58%) e 4 terpeni (0,55%). Dal confronto con i dati disponibili di altre simili ricerche, è possibile che nei campioni di carne d'agnello della Lika 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 straniere, 5 dei quali non sono mai stati accertati neanche nei campioni della carne d'agnello dalmata: il linalolo, il metil-ciclopentano, il 4-(bis(4-metil fenil sulfonil)metil)piridin, il metil esanoato e l'etil caprilato. Le differenze rispetto alla carne d'agnello dalmata, tuttavia, sono molto maggiori, dato che l'aroma della carne d'agnello della Lika contiene un totale di 9 composti che non sono stati riscontrati nella carne d'agnello dalmata, mentre l'aroma di quest'ultima contiene ben 24 composti volatili che non sono stati trovati nella carne d'agnello della Lika. Quanto detto rimanda alla possibilità che il territorio d'allevamento degli ovini (il cd. effetto territorio) incida significativamente sull'aroma della carne d'agnello. Tuttavia, poiché si tratta di ricerche in fase iniziale su un campione di carni relativamente piccolo, per poter giungere a conclusioni affidabili in questa direzione è necessario eseguire ulteriori ricerche.

Palabras claves: carne d'agnello della Lika, razze ovine autoctone croate, profilo aromatico, composti volatili della carne

Compuestos evaporativos del aroma del cordero de Lika

SUNTO

El objetivo de este estudio fue determinar los ingredientes evaporativos del aroma del cordero de Lika como la continuación de la investigación de las especificidades de los compuestos evaporativos del aroma de la carne de cordero de las razas croatas de ovejas y de este modo contribuir a la protección de su calidad en el mercado. La susodicha investigación va a contribuir a la vez a la posible determinación de los biomarcadores potenciales de la carne del cordero, los cuales, teniendo en cuenta el sistema floral, se podrían conectar a una determinada área geográfica de la crianza. Con ese fin fue hecho el análisis de los compuestos evaporativos del cordero elaborado de Lika en GC-MS (método MEFS) con lo cual fueron aislados 70 compuestos, de lo cual 16 aldeídos (58,52%), 12 alcoholes (20,60%), 5 cetonas (9,40%), 11 hidrocarburos alifáticos (1,54%), 7 compuestos aromáticos (5,24%), 4 compuestos heterocíclicos (0,72%), 2 furanos (1,56%), 2 compuestos azufrados (0,57%), 3 ácidos carboxílicos (0,71%), 4 ésteres (0,58%) y 4 terpenos (0,55%). Comparando los datos accesibles de las investigaciones similares, se mostró la posibilidad de que en las muestras de cordero de Lika fueron por primera vez aislados 34 compuestos evaporativos nunca antes determinados en los tejidos de los corderos de las razas extranjeras de ovejas, de los cuales 5 no fueron determinados ni siquiera en las muestras de cordero de Dalmacia: linalool, metilciclopentano, 4-(bis(4 metil-fenilo sulfonilo)metil)piridina, hexanoato de metilo y etil caprilato. Pero las diferencias con el respecto al cordero de Dalmacia eran significativamente más altas, visto que el aroma del cordero de Lika contiene 9 compuestos en total, los cuales no fueron determinados en el cordero de Dalmacia, y el aroma del cordero de Dalmacia contiene hasta 24 compuestos evaporativos no encontrados en la carne del cordero de Lika. Lo antedicho sugiere la conclusión sobre el posible significado de la área de crianza de las ovejas sobre el aroma del cordero (así llamado el efecto territorio). No obstante, puesto que se trata de las investigaciones iniciales con el número de muestras relativamente pequeño, es necesario hacer más investigaciones de este tipo para sacar conclusiones más fiables.

Parole chiave: cordero de Lika, razas croatas de ovejas, perfil de aroma, compuestos evaporativos de la carne

5. Znanstveno-stručni skup – OKOLIŠNO PRIHVATLJIVA PROIZVODNJA KVALITETNE I SIGURNE HRANE Osijek, Hrvatska

— 11. prosinca 2015. —

U organizaciji Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i suorganizaciji Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, Pre-

hrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Poljoprivrednog instituta Osijek, Hrvatske agencije za hranu, Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Osijeku, Grada Osijeka i Osječko-baranjske županije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku 11. prosinca 2015. godine održava se 5. Znanstveno-stručni skup – OKOLIŠNO PRIHVATLJIVA PROIZVODNJA KVALITETNE I SIGURNE HRANE. Više pročitajte na www.pfos.unios.hr