

Sezonske varijacije u sastavu masnih kiselina Istarskog i Dalmatinskog pršuta

Pleadin¹, J., N. Vahčić², M. Malenica Staver³, G. Krešić⁴, T. Bogdanović⁵, T. Lešić¹, I. Raspović², D. Kovačević⁶

Originalni znanstveni rad

SAŽETAK

U ovom radu istraživane su sezonske varijacije u sastavu zasićenih (SFA), jednostruko nezasićenih (MUFA) i višestruko nezasićenih (PUFA) masnih kiselina Istarskog i Dalmatinskog pršuta. Uzorci pršuta, proizvedeni prema tradicionalnim recepturama i pomoću tradicionalnih tehnologija, od strane različitih proizvođača iz Istre (n = 43) i Dalmacije (n = 30), uzorkovani su na godišnjim sajmovima tijekom trogodišnjeg razdoblja proizvodnje (2012-2014). Metilni esteri masnih kiselina analizirani su pomoću plinske kromatografije sa plameno-ionijskom detekcijom (GC-FID) nakon ekstrakcije masti pomoću standardiziranog Soxhlet postupka. U obje vrste pršuta, dobiveni rezultati su pokazali najveću zastupljenost oleinske kiseline (C18:1n-9c), potom palmitinske (C16:0), stearinske (C18:0) te linolne (C18:2n-6) kiseline, ujedno predstavljajući sastav masnih kiselina tipičan za proizvode od svinjskog mesa. Između Istarskog i Dalmatinskog pršuta u pojedinim masnim kiselinama tijekom trogodišnjeg proizvodnog razdoblja nisu utvrđene statistički značajne razlike. S obzirom na godinu proizvodnje, u Istarskom pršutu utvrđene su značajne razlike ($p < 0,05$) u količinama SFA, MUFA, PUFA n-6 i PUFA n-3, te njihovim omjerima, osim za omjer PUFA/SFA. Međutim, u istom vremenskom razdoblju u uzorcima Dalmatinskog pršuta značajna razlika zabilježena je samo za MUFA. Istraživanje pokazuje da sezona proizvodnje može značajno utjecati na profil masnih kiselina suhomesnatih proizvoda, naročito kod Istarskog pršuta.

Ključne riječi: sastav masnih kiselina, sezonske varijacije, Istarski pršut, Dalmatinski pršut, SFA, MUFA i PUFA

UVOD

Dalmatinski i Istarski pršut zaštićeni su na nacionalnoj razini oznakama zemljopisnog podrijetla (Dalmatinski pršut), odnosno izvornosti (Istarski/Istrski pršut). Specifikacijom proizvoda definirano je da se Istarski pršut proizvodi isključivo od butova teških svinja (>160 kg) plemenitih mesnatih pasmina (osim pietrena) i njihovih križanaca u svim kombinacijama te da svinje moraju biti oprašene i utovljene na zemljopisnom području proizvodnje, dok je kod Dalmatinskog pršuta dozvoljeno korištenje svježih butova svih komercijalnih mesnatih pasmina i njihovih križanaca bez ograničenja (zemljopisno podrijetlo, način uzgoja, ishrana i dr.). Za razliku od Dalmatinskog pršuta, Istarski pršut se dobiva od butova kojima se odstranjuje koža i masno tkivo, tijekom proizvodnje se ne dimi, te se salamuri smjesom morske soli i začina (crni papar, lovor, ružmarin i češnjak) koja daje

specifičan i prepoznatljiv okus i miris zrelog proizvoda, dok se Dalmatinski pršut podvrgava isključivo suhom soljenju morskom soli.

Također, tijekom zrenja Istarski pršut, za razliku od Dalmatinskog, obrastaju kolonije sive plijesni (Comi i sur., 2004), čija bujnost, a kasnije i paučinasti ostatci predstavljaju specifičnost Istarskog pršuta te su indikator pravilnog procesa sušenja i zrenja. Zbog primjene različitih tehnoloških procesa tijekom proizvodnje pršuta, na mastima se događaju brojne promjene koje uključuju hidrolitičke procese, oslobađanje kratko-lančanih masnih kiselina i naknadnu oksidaciju kiselina, uz stvaranje peroksida i hlapivih spojeva, što doprinosi aromi finalnog proizvoda (Jiménez-Colmenero i sur., 2001; Siciliano i sur., 2013; Barbir i sur., 2014).

Masti su danas u fokusu interesa prilikom procjene nutritivne vrijednosti hrane. Potrošačima se savjetuje

1 Doc. dr. sc. Jelka Pleadin, znanstveni savjetnik; Tina Lešić, mag. ing. biotehnologije, Hrvatski veterinarski institut, Laboratorij za analitičku kemiju, Savska cesta 143, 10000 Zagreb;

2 Prof. dr. sc. Nada Vahčić, redoviti profesor; Ivana Raspović, student, Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb;

3 Doc. dr. sc. Mladenka Malenica Staver, Odjel za biotehnologiju Sveučilišta u Rijeci, Radmile Matejčić 2, 51000 Rijeka;

4 Prof. dr. sc. Greta Krešić, redoviti profesor, Fakultet za menadžment u turizmu i ugostiteljstvu Opatija, Sveučilište u Rijeci, Primorska 42, 51410 Opatija;

5 Dr. sc. Tanja Bogdanović, znanstveni suradnik, Hrvatski veterinarski institut, Veterinarski zavod Split, Laboratorij za analitičku kemiju i rezidue, Poljička cesta 33, 21000 Split;

6 Prof. dr. sc. Dragan Kovačević, redoviti profesor, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Autor za korespondenciju: pleadin@veinst.hr

da smanje unos hrane bogate mastima, među kojom se posebno naglašavaju meso i mesni proizvodi, koji zbog velikog udjela zasićenih masnih kiselina (SFA) značajno doprinose dnevnom unosu masti i SFA u ljudskoj prehrani. Jedno od obilježja suvremene prehrane je upravo prekomjeran unos masti, posebno SFA, te istovremeno nezadovoljavajući omjer višestruko nezasićenih masnih kiselina (PUFA), u smislu prevelikog unosa PUFA iz skupine n-6 u odnosu na PUFA iz skupine n-3. Istraživanja pokazuju da na udio masti i profil masnih kiselina utječu brojni faktori, od pasmine životinja, hranidbe i farmskih uvjeta, do tehnoloških procesa i parametara tijekom proizvodnje. Svinjsko meso i njegove prerađevine općenito odlikuje visok udio SFA te mali udio jednostruko nezasićenih masnih kiselina (MUFA) i PUFA (Wood i sur., 2004; Wood i sur., 2008; Woods i Fearon, 2009).

Proizvođači zato nastoje modificirati profil masnih kiselina mesnih prerađevina, sa ciljem povećavanja nutritivne vrijednosti i prihvatljivosti (Muguerza i sur., 2004; Pelser i sur., 2007; Fernandez i sur., 2007; Valencia i sur., 2006). Jiménez-Colmenero i sur. (2001) su pokazali da su modifikacija sastava trupova, manipulacija sa sirovim mesom i reformulacija mesnih proizvoda tri fundamentalne strategije za dobivanje nutritivno vrijednijeg mesa i mesnih prerađevina. Modifikacija profila masnih kiselina u proizvodima od svinjskog mesa najčešće se postiže kombinacijom genetske selekcije i načina hranidbe. Djelomična zamjena svinjskog masnog tkiva sa uljima biljnog ili životinjskog podrijetla koja su bogata sa PUFA (sojino ulje, ulje lanenih sjemenki i riblje ulje) se također često koristi (Ansorena i Astiasaran, 2007).

Cilj ovog rada bio je istražiti razlike u udjelima SFA, MUFA i PUFA Istarskog i Dalmatinskog pršuta te usporediti utvrđeni sastav prema sezonama tijekom trogodišnjeg razdoblja proizvodnje.

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje i priprema uzoraka

Uzorci Istarskog i Dalmatinskog pršuta su uzorkovani tijekom razdoblja 2012-2014 na sajmovima u Istri i Dalmaciji (Tablica 1). Pršuti su proizvedeni prema tradicionalnim recepturama i tehnologijama od različitih proizvođača s područja Istre i Dalmacije. Proizvodnja obje vrste pršuta traje najmanje godinu dana, a karakterizira je proces dugotrajnog zrenja te aktivitet vode (a_w) finalnih proizvoda manji od 0,93 i maseni udio soli do najviše 7,5% (Dalmatinski pršut) odnosno 8% (Istarski pršut). S obzirom da su obje vrste pršuta zaštićene na nacionalnoj razini oznakama izvornosti i zemljopisnog podrijetla, njihove tehnologije proizvodnje detaljno su opisane u Specifikacijama proizvoda "Istarski/Istrski pršut" i "Dalmatinski pršut".

Reprezentativni uzorci za analizu pripremljeni su u skladu sa normom ISO 3100-1:1991, homogenizacijom tijekom 15 sekundi pri 6000 rpm, te uporabom homogenizatora Grindomix GM 200 (Retch, Njemačka). Prije analize masti i sastava masnih kiselina uzorci su pohranjeni na +4 °C.

Tablica 1. Godina proizvodnje i broj uzoraka Istarskog i Dalmatinskog pršuta iz istraživanja

Godina proizvodnje	n (Istarski pršut)	n (Dalmatinski pršut)
2012	11	10
2013	12	9
2014	20	11
Ukupno	43	30

Standardi i reagensi

Standardna otopina metilnih estera masnih kiselina (FAME), koncentracije 10 mg/mL, pripremljena je otapanjem 100 mg standarda Supelco™ 37 komponenti FAME Mix (Bellefonte, Pennsylvania, SAD) u 10 mL heksana. Pripremljena otopina pohranjena je u ledenici na -20 °C te korištena za identifikaciju FAME sa svakom analizom.

Heksan i metanol korišteni u analizama sastava masnih kiselina bili su HPLC čistoće (J.T. Baker Derwent, Nizozemska). Ultra čista voda, elektrolitičke provodljivosti $\leq 0,05$ S/cm, dobivena je pomoću uređaja Direct-Q 3UV (Merck, Darmstadt, Njemačka). Sve ostale kemikalije korištene u analizama bile su analitičke čistoće (Kemika, Zagreb, Hrvatska).

Određivanje ukupne masti

Ukupne masti određene su metodom po Soxhlet-u (EN ISO 1443:1999), koja uključuje razlaganje uzorka kiselinskom hidrolizom te ekstrakciju masti petroleterom pomoću uređaja za ekstrakciju Soxtherm 2000 Automatic (Gerhardt, Königswinter, Njemačka) i sušenje u sušioniku Epsa 2000 (Ba-Ri, Velika Gorica, Hrvatska). Rezultati ukupne masti izraženi su kao srednja vrijednost dva paralelna određivanja, u postotku (%) mase, sa preciznošću od 0,01%. Za verifikaciju metode određivanja ukupnih masti sa svakom analizom korišten je certificirani referentni materijal CRM T0149 (FAPAS, York, Engleska).

Određivanje masnih kiselina

Metilni esteri masnih kiselina su pripremljeni iz ekstrahirane masti prema EN ISO 5509: 2000. 100 mg ekstrahirane masti uzorka otopljeno je u 10 mL heksana i promućkano na tresilici HS260 control (IKA, Königswinter, Njemačka). Potom je dodano 200 μ L 2N-metanolne otopine kalijevog hidroksida te su uzorci mućkani tijekom 30 s, a zatim centrifugirani na 320AR centrifugi (Hettich, Tuttlingen, Germany) tijekom 15 minuta pri 3000 rpm i temperaturi od 15 °C. 200 μ L svakog uzorka je filtrirano kroz PTFE filtar u bočice za analizu.

Pripravljeni metilni esteri masnih kiselina analizirani su prema Pleadin i sur. (2014), primjenom plinske kromatografije, na plinskom kromatografu 7890 BA (Agilent Technologies, SAD) s kapilarnom kolonom HP88 dužine 100 m, promjera 0,25 mm te debljine sloja nepokretne faze 0,20 μm (Agilent Technologies, SAD). Komponente su detektirane plameno-ionizacijskim detektorom, uz temperaturu od 280 °C, protok vodika od 40 mL/min, zraka 450 mL/min i dušika 30 mL/min. Temperaturni program kolone bio je: početna temperatura kolone 120 °C, nakon 1 minute programirano je povećavana brzinom od 10 °C/min do 175 °C/min, uz zadržavanje 10 minuta, zatim je brzinom od 5 °C/min grijana do 210 °C, uz zadržavanje od 5 minuta, nakon toga se ponovno brzinom od 5 °C/min zagrijavala do 230 °C uz zadržavanje od 5 minuta. Uzorak (1 μL) je injektiran u split-splitless injektor temperature 250 °C, uz omjer razdjeljenja 1:50. Plin nosioc bio je helij (99,9999%) uz konstantni protok od 2 mL/min. FAME su identificirani usporedbom sa vremenima zadržavanja FAME standardne smjese (10 mg/mL, Supelco™ 37 Component FAME Mix) analizirane pri istim uvjetima. Rezultati su izraženi kao postotak (%) pojedine masne kiseline u odnosu na ukupno određene masne kiseline, sa preciznošću od 0,01%. Sa svakom analizom uzoraka korišten je i CRM BCR-163 (Institute for Reference Materials and Measurements, Belgija), sa označenim udjelima sedam pojedinačnih masnih kiselina koji je pripremljen i analiziran na isti način kao i uzorci.

Statistička obrada podataka

Statistička obrada provedena je primjenom računalnog programa SPSS 20.0 (SPSS Inc., USA). Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija. Shapiro-Wilks test proveden je kako bi se utvrdilo da li rezultati analiziranih parametara imaju normalnu distribuciju ($p > 0,05$). S obzirom na to, za utvrđivanje razlika među skupinama u udjelu masti i masnih kiselina, korišteni su One way ANOVA te Kruskal Wallis test, pri čemu je statistička značajnost definirana na razini $p < 0,05$.

REZULTATI I RASPRAVA

Prema preporukama, dnevni unos masnoća ne smije premašiti procijenjenih 15-30% od ukupnog energetskog unosa, među kojima SFA treba činiti do 10%, PUFA 6-10% (n-6: 5-8% n-3: 1-2%), MUFA 10-15% te trans masne kiseline manje od 1% ukupnog dnevnog energetskog unosa (Whitney i Rolfes, 2005). Istraživanja pokazuju da prehrambene masnoće imaju zdravstvene posljedice na ljude, što proizlazi iz prisutnosti SFA, MUFA i PUFA n-6 i n-3 masnih kiselina te njihovih omjera. Omjer n-6/n-3 povezuje se s poremećajem brojnih fizioloških procesa koji uzrokuju pojavu tzv. kroničnih bolesti pove-

zanih s prehranom, prvenstveno bolesti srca i krvožilnog sustava (Cordain et al., 2005). U suhomesnatim proizvodima najveći je udio masnih kiselina iz skupine MUFA (41-59%), slijede masne kiseline iz skupine SFA (30-45%), a najmanji je udio PUFA (9-18%). Brojni faktori, od odabira pasmine životinje, ishrane i načina uzgoja, mogu utjecati na sastav masnih kiselina gotovih proizvoda i rezultirati omjerom PUFA/SFA i n-6/n-3 karakterističnim za zdraviju prehranu (Jiménez-Colmenero i sur., 2001; Siciliano i sur., 2013; Barbir i sur., 2014).

U ovom radu istraživane su sezonske varijacije u sastavu masnih kiselina te u omjeru SFA, MUFA i PUFA, Istarskog i Dalmatinskog pršuta tijekom trogodišnjeg razdoblja proizvodnje.

Korištene analitičke metode za određivanje sadržaja masti i sastava masnih kiselina su prethodno verificirane određivanjem parametra istinitosti i korištenjem CRM sa svakom skupinom uzoraka. Dobivene vrijednosti CRM-a, u usporedbi s kriterijima validacije analitičkih metoda i tumačenju rezultata (NN 2/2005), kao i sa kriterijima ponovljivosti definiranim u ISO standardima za svaku metodu pojedinačno, pokazale su se prihvatljivim. Dobiveni rezultati provjere prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati verifikacije analitičkih metoda za određivanje ukupne masti i masnih kiselina

Analički parametar	Označena vrijednost (%)	Dobivena vrijednost ^c (%)
Ukupna mast	2,12–2,87 ^a	2,44 \pm 0,07
C14:0	2,29 \pm 0,04 ^b	2,27 \pm 0,04
C16:0	25,96 \pm 0,30 ^b	26,49 \pm 0,31
C16:1	2,58 \pm 0,16 ^b	2,34 \pm 0,08
C18:0	18,29 \pm 0,17 ^b	19,22 \pm 0,21
C18:1n-9c	38,30 \pm 0,40 ^b	37,64 \pm 0,27
C18:2n-6c	7,05 \pm 0,17 ^b	7,12 \pm 0,09
C18:3n-3	0,86 \pm 0,14 ^b	0,75 \pm 0,09

^a označena vrijednost CRM za ukupnu mast izražena je kao raspon

^b označena vrijednost CRM za masne kiseline izražena je kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija

^c dobivena vrijednost je izražena kao srednja vrijednost za sve analize provedene u istraživanju

Rezultati udjela ukupne masti u Istarskom i Dalmatinskom pršutu, prema godini proizvodnje, su prikazani u Tablici 3.

Tablica 3. Ukupan sadržaj masti u Istarskom i Dalmatinskom pršutu s obzirom na godinu proizvodnje

Godina proizvodnje	Ukupna mast / Srednja vrijednost \pm SD (%)	
	Istarski pršut	Dalmatinski pršut
2012	15,78 \pm 5,66	18,37 \pm 5,81
2013	19,03 \pm 8,42	17,30 \pm 4,82
2014	20,13 \pm 4,51	21,08 \pm 6,33

Prosječan sastav masnih kiselina određen u Istarskom i Dalmatinskom pršutu tijekom cijelog razdoblja istraživanja prikazan je u Tablici 4.

Slika 1. prikazuje udjele SFA, MUFA i PUFA utvrđene za cijelo trogodišnje razdoblje proizvodnje posebno za svaki tip pršuta.

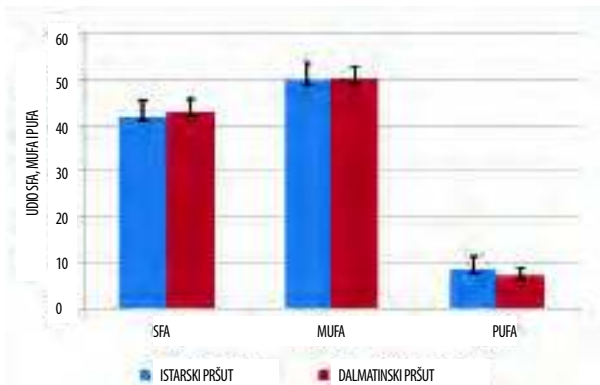
Tablica 4. Prosječan udio masnih kiselina u Istarskom i Dalmatinskom pršutu tijekom trogodišnjeg razdoblja proizvodnje

Masne kiseline	Maseni udjel masne kiseline* Srednja vrijednost ± SD (%)	
	Istarski pršut	Dalmatinski pršut
C10:0	0,10±0,02	0,11±0,03
C12:0	0,10±0,04	0,10±0,03
C14:0	1,42±0,26	1,43±0,12
C16:0	25,95±1,98	26,38±1,63
C17:0	0,29±0,12	0,25±0,13
C18:0	13,51±1,71	14,03±1,52
C20:0	0,24±0,08	0,29±0,14
C16:1	2,85±0,67	2,92±0,66
C18:1n-9t	0,05±0,08	0,15±0,06
C18:1n-9c	46,25±3,58	46,77±2,21
C20:1	0,59±0,45	< 0,10
C21:0	0,10±0,16	0,33±0,19
C22:1n-9	0,03±0,07	0,11±0,11
C18:2n-6c	7,51±2,99	6,15±1,91
C18:3n-6	0,07±0,11	0,19±0,08
C20:2n6	0,26±0,22	< 0,10
C20:4n6	0,10±0,09	< 0,10
Σ n-6	7,94±2,99**	6,34±1,92**
C18:3n-3	0,57±0,30	0,82±0,15
Σ n-3	0,58±0,30**	0,82±0,15**
n-6 /n-3	17,04±9,11**	8,38±4,59**
PUFA/SFA	0,21±0,08	0,17±0,05
MUFA/SFA	1,21±0,17	1,17±0,13

*maseni udjel masne kiseline izražen je na ukupni udjel masnih kiselina

**statistički značajna razlika (p < 0,05)

SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline, PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline



SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline, PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline

Slika 1. Udjeli SFA, MUFA i PUFA određeni u Istarskom i Dalmatinskom pršutu tijekom proizvodnog razdoblja 2012-2014

Između Istarskog i Dalmatinskog pršuta nije utvrđena statistički značajna razlika (p > 0,05) u sastavu pojedinačnih masnih kiselina tijekom trogodišnjeg razdoblja proizvodnje (2012-2014). Uočljivo je da Istarski pršut ima

značajno veći (p < 0,05) prosječan udio masnih kiselina iz skupine n-6, ali ujedno i manji prosječan udio masnih kiselina iz skupine n-3, u odnosu na Dalmatinski pršut. Posljedično, omjer n-6/n-3 je značajno veći (p < 0,05) u Istarskom pršutu, tijekom cijelog razdoblja istraživanja.

Dobivene vrijednosti omjera PUFA/SFA i n-6/n-3 masnih kiselina su iznosile 0,21±0,08 i 17,04±9,11 u Istarskom, odnosno 0,17±0,05 i 8,38±4,59 u Dalmatinskom pršutu, što je usporedivo sa ostalim rezultatima analiza pršuta i općenito određenim za proizvode od svinjskog mesa. U ranijim se istraživanjima u Istarskom pršutu omjer PUFA/SFA kretao u rasponu od 0,2 do 0,3, a n-6/n-3 od 12,9 do 16,6 (Karolyi, 2006; Marušić i sur., 2013). U Dalmatinskom pršutu određen je omjer PUFA/SFA i n-6/n-3 sa vrijednošću 0,2 odnosno 14,7 (Marušić i sur., 2013). Također, u studijama provedenim na drugim sličnim proizvodima od svinjskog mesa dobivene vrijednosti su se kretale u rasponu 0,2 do 0,6 za omjer PUFA/SFA i od 7,6 do 39,9 za omjer n-6/n-3, ukazujući na značajne razlike obzirom na vrstu proizvoda (Santos i sur., 2008; Jiménez-Colmenero i sur., 2010; Campo i Sierra 2011; Pugliese, 2009; Fernández i sur., 2007; Ventanas i sur., 2007; Pastorelli i sur., 2003; LoFiego i sur., 2005; Gandemer, 2009). Objavljeni rezultati potvrđuju da je u tradicionalnim fermentiranim proizvodima od svinjskog mesa, neovisno o zemljopisnom podrijetlu, u pravilu najveći udio oleinske masne kiseline (C18:1n-9), nakon čega slijede palmitinska (C16:0), stearinska (C18:0) i linolna (C18:2n-6) (Casaburi i sur., 2007; Visessanguan i sur., 2006; Marušić i sur., 2013; Pleadin i sur., 2014). Rezultati ovog istraživanja su usporedivi s literaturnim podacima koji pokazuju da u suhomesnatim proizvodima prevladavaju jednostruko nezasićene masne kiseline (41-59%), zatim zasićene masne kiseline (30-45%), dok su najmanje zastupljene višestruko nezasićene masne kiseline (9-18%). Najviše dominantna masna kiselina iz skupine MUFA je oleinska kiselina (C18:1n-9) (40-50%), dok su iz skupine SFA to palmitinska (C16:0) (23-26%) i stearinska (C18:0) (10-15%) masna kiselina (Fernández i sur., 2007; Pleadin i sur., 2014). Najzastupljenija masna kiselina iz skupine PUFA je linolna kiselina C18:2n-6c, u pršutima sa udjelom od 6-10% (Moretti i sur., 2004; Jiménez-Colmenero i sur., 2010; Karolyi, 2006; Jurado i sur., 2008).

Pugliese i suradnici (2015) su zaključili da se masne kiseline Semimebranosus (SM) i Biceps femoris (BF) mišićja mogu razlikovati zbog različitog sadržaja među-mišićne masti, kao i veće lipolitičke aktivnosti SM mišića, što ima za posljedicu veći udio masnih kiselina. Rezultati pokazuju da se intenzivna lipoliza događa tijekom prvih pet mjeseci zrenja pršuta (sol i sniženi aktivitet vode u kiselom okruženju potiču aktivnost lipaze) te da masti prolaze kroz niz transformacija tijekom zrenja. Promjene uključuju hidrolitičke procese kojima

se oslobađaju masne kiseline (posebice kratko-lančane masne kiseline koje značajno doprinose razvoju arome) te oksidaciju tih masnih kiselina, uz nastanak peroksida i hlapivih komponenti, što dodatno doprinosi aromi gotovog proizvoda (Toldrá, 1998; Pleadin i sur., 2014; Pugliese i sur., 2015).

Nutritivno poželjna svojstva fermentiranih mesnih proizvoda se općenito određuju kroz omjer PUFA/SFA i n-6/n-3 masnih kiselina. Omjeri PUFA/SFA iznad 0,4-0,5 i n-6/n-3 ispod 4 se smatraju preporučljivim (Wood i sur., 2004; Wood i sur., 2008). Rezultati potvrđuju da s obzirom na navedene preporuke, pršut nije u okviru poželjnih vrijednosti za omjer PUFA/SFA, kao ni za omjer n-6/n-3 (Santos i sur., 2008; Jiménez-Colmenero i sur., 2010; Campo i Sierra 2011; Pugliese, 2009; Fernández i sur., 2007; Ventanasi sur., 2007; Gandemer, 2009).

Sastav masnih kiselina u Istarskom i Dalmatinskom pršutu tijekom trogodišnjeg razdoblja istraživanja prikazan je u Tablicama 5 i 6.

U uzorcima Istarskog pršuta, s obzirom na godinu proizvodnje, utvrđena je statistički značajna razlika ($p < 0,05$) u sadržaju SFA, MUFA i PUFA (i skupina n-3 i n-6),

kao i njihovih omjera, uz iznimku omjera PUFA/SFA, dok je u uzorcima Dalmatinskog pršuta značajna razlika ($p < 0,05$) s obzirom na godinu proizvodnje uočena samo za udio MUFA.

Razlika između Istarskog i Dalmatinskog pršuta je bila najuočljivija u uzorcima iz 2013. godine, u kojima je omjer n-6/n-3 masnih kiselina u Istarskom pršutu bio dvostruko veći nego u Dalmatinskom pršutu iz iste godine (16,94 vs 6,98). Uočena razlika u omjeru n-6/n-3 objašnjava se značajno nižim udjelom n-3 masnih kiselina u uzorcima Istarskog pršuta iz 2013. godine u usporedbi sa Dalmatinskim pršutom (0,58 vs 0,86).

Istarski pršut sadrži više PUFA i veće prosječne vrijednosti PUFA/SFA i MUFA/SFA. Za Istarski pršut uočeno je povećanje vrijednosti za SFA, PUFA i n-6 masnih kiselina, ali i smanjenje za MUFA i masne kiseline iz skupine n-3 ($p < 0,05$). Posljedično, došlo je do povećanja omjera n-6/n-3 i PUFA/SFA, dok se omjer MUFA/SFA smanjio ($p < 0,05$). Općenito, slične sezonske varijacije uočene su u Dalmatinskom pršutu, uz iznimku uzoraka iz 2013. godine. Zanimljivo je da je Dalmatinski pršut iz 2013. godine imao najniže vrijednosti za SFA i n-6/n-3, ali

Tablica 5. Sastav masnih kiselina Istarskog pršuta prema godini proizvodnje

Godina proizvodnje	Statistički parametar	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA/n-6 (%)	PUFA/n-3 (%)	n-6/n-3	PUFA/SFA	MUFA/SFA
2012	Mean	39,21	52,74	7,11	0,93	8,38	0,20	1,35
	SD	1,67	2,77	1,66	0,18	3,27	0,04	0,12
	Min	35,40	47,27	4,55	0,66	3,76	0,13	1,08
	Max	43,77	58,41	10,1	1,30	15,30	0,27	1,65
2013	Mean	41,83	50,61	6,98	0,58	16,94	0,18	1,22
	SD	2,14	1,95	2,34	0,26	9,77	0,06	0,10
	Min	37,24	45,22	3,48	0,16	4,23	0,09	1,01
	Max	46,45	54,27	11,05	0,99	29,10	0,30	1,38
2014	Mean	42,77	47,93	8,88	0,42	20,99	0,22	1,13
	SD	2,66	3,03	2,42	0,14	5,28	0,07	0,12
	Min	36,04	41,08	2,67	0,12	2,67	0,05	0,80
	Max	54,14	55,94	17,07	0,67	32,28	0,43	1,44
p-vrijednost		0,043	0,001	0,015	0,23x10 ⁻⁹	1,01x10 ⁻⁸	0,096	0,003

SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline, PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline

Tablica 6. Sastav masnih kiselina Dalmatinskog pršuta prema godini proizvodnje

Godina proizvodnje	Statistički parametar	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA/n-6 (%)	PUFA/n-3 (%)	n-6/n-3	PUFA/SFA	MUFA/SFA
2012	Mean	43,20	50,12	5,87	0,80	7,59	0,16	1,16
	SD	1,56	1,59	1,16	0,08	2,21	0,03	0,07
	Min	40,38	47,39	4,05	0,61	4,57	0,11	1,02
	Max	46,80	53,03	7,88	1,03	12,54	0,20	1,31
2013	Mean	41,43	51,67	6,05	0,86	6,98	0,17	1,26
	SD	2,52	1,45	2,12	0,06	2,13	0,06	0,10
	Min	38,46	48,97	3,65	0,74	4,01	0,10	1,05
	Max	46,47	54,54	8,94	0,92	9,72	0,26	1,35
2014	Mean	43,52	48,42	7,22	0,81	10,49	0,19	1,12
	SD	2,69	2,39	1,92	0,15	4,69	0,05	0,13
	Min	37,10	45,25	4,75	0,35	4,94	0,14	0,99
	Max	46,99	52,26	10,14	1,02	24,57	0,30	1,39
p-vrijednost		0,182	0,019	0,316	0,751	0,300	0,592	0,059

SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline, PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline

ujedno i najveće vrijednosti za MUFA, n-3 i MUFA/SFA. Vrijednosti za n-6 masne kiseline i PUFA/SFA su kontinuirano rasle tijekom trogodišnjeg razdoblja.

ZAKLJUČAK

U Istarskom i Dalmatinskom pršutu utvrđen je najveći udio oleinske kiseline (C18:1n-9), potom palmitinske (C16:0), stearinske (C18:0) i linolne (C18:2n-6) kiseline, predstavljajući sastav masnih kiselina tipičan za proizvode od svinjskog mesa. Statistički značajna razlika u sastavu pojedinačnih masnih kiselina Istarskog i Dalmatinskog pršuta tijekom trogodišnjeg razdoblja proizvodnje nije utvrđena. Obzirom na godinu proizvodnje, u uzorcima Istarskog pršuta uočena je razlika u udjelima SFA, MUFA, PUFA n-6 i PUFA n-3, kao i njihovim omjerima, što ukazuje da sezona proizvodnje može značajno utjecati na sastav masnih kiselina suhomesnatih proizvoda.

LITERATURA

- Ansorena, D., I. Astiasarán (2007):** Functional Meat Products. pp. 257–266. In: F. Toldrá (ed.). Handbook of fermented meat and poultry. Blackwell Publishing, Iowa.
- Barbir, T., A. Vulić, J. Pleadin (2014):** Fat and fatty acids in food of animal origin. Veterinarska stanica 2, 97-110.
- Campo, M.M., I. Sierra (2011):** Fatty acid composition of selected varieties of Spanish dry-cured ham. Surveys from 1995 and 2007. Spanish Journal of Agricultural Research 9, 66-73.
- Casaburi, A., M. C. Aristoy, S. Cavella, R. Di Monaco, D. Ercolini, F. Toldra, F. Villani (2007):** Biochemical and sensory characteristics of traditional fermented sausages of Vallo di Diano (Southern Italy) as affected by the use of starter culture. Meat Science 76, 295-307.
- Comi, G., S. Orlic, S. Redzepovic, R. Urso, L. Iacumin (2004):** Moulds isolated from Istrian dried ham at the pre-ripening and ripening level. International Journal of Food Microbiology 96, 29-34.
- Cordain, L., B. S. Eaton, A. Sebastian, N. Mannine, S. Lindeberg, B. A. Watkins, J. H. O'Keefe, J. Brand-Miller (2005):** Origins and evolution of the Western diet: health implications for the 21st century. The American Journal of Clinical Nutrition 81, 341-354.
- EN ISO 1443:1999.** Meat and meat products – Determination of total fat
- Fernández M., H. A. Ordóñez, I. Cambero, C. Santos, C. Pin, L. De la Hoz (2007):** Fatty acid compositions of selected varieties of Spanish dry ham related to their nutritional implications. Food Chemistry 101, 107–112.
- Gandemer, G. (2009):** Dry cured ham quality as related to lipid quality of raw material and lipid changes during processing: A review. Grasas Aceites, 60: 297–307.
- HRN EN ISO 5509:2000.** Animal and vegetable fats and oils - Preparation of methyl esters of fatty acids
- ISO 3100-1:1991.** Meat and meat products - Sampling and preparation of test samples
- Jiménez-Colmenero, F., J. Carballo, S. Cofrades (2001):** Healthier meat and meat products: their role as functional food. Meat Science 59, 5-13.
- Jiménez-Colmenero, F., J. Ventanas, F. Toldrá (2010):** Nutritional composition of dry-cured ham and its role in a healthy diet. Meat Science 84, 585-593.
- Jurado, Á., C. García, M.L. Timón, A.I. Carrapiso (2008):** Improvement of dry-cured Iberian ham sensory characteristics through the use of a concentrate high in oleic acid for pig feeding Irish. Journal of Agricultural and Food Research 47, 195–203.
- Karolyi, D. (2006):** Chemical properties and quality of Istrian dry-cured ham. Meso 7, 224-228.
- Lo Fiego, D.P., P. Macchioni, P. Santoro, G. Pastorelli, C. Corino (2005):** Effect of dietary conjugated linoleic acid (CLA) supplementation on CLA isomers content and fatty acid composition of dry-cured Parma ham. Meat Science 70, 285–291.
- Marušić, N., M. Petrović, S. Vidaček, T. Jančić, T. Petrak, H. Medić (2013):** Fat content and fatty acid composition in Istrian and Dalmatian dry-cured ham. Meso 15, 279–284.
- Marušić, N., S. Vidaček, T. Jančić, T. Petrak, H. Medić (2014):** Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham. Meat Science 96, 1409–1416.
- Moretti, V.M., G. Madonia, C. Diaferia, T. Mentasti, M. A. Paleari, S. Panseri, G. Piro-ne, G. Gandini (2004):** Chemical and microbiological parameters and sensory attributes of a typical Sicilian salami ripened in different conditions. Meat Science 66, 845–854.
- Muguerza, E., D. Ansorena, I. Astiasaran (2004):** Functional dry fermented sausages manufactured with high levels of n-3 fattyacids: nutritional benefits and evaluation of oxidation. Journal of the Science of Food and Agriculture 84, 1061-1068.
- Pastorelli, G., S. Magni, R. Rossi, E. Pagliarini, P. Baldini, P. Dirinck, F. Van Opstaele, C. Corino (2003):** Influence of dietary fat, on fatty acid composition and sensory properties of dry cured Parma ham. Meat Science 65, 571–580.
- Pelser, W.M., J.P.H. Linssen, A. Legger, J.H. Houben (2007):** Lipid oxidation in n-3 fatty acid enriched Dutch style fermented sausages. Meat Science 75, 1-11.
- Pleadin, J., G. Krešić, T. Barbir, M. Petrović, I. Milinović, D. Kovačević (2014):** Changes in basic nutrition and fatty acid composition during production of „Slavonski kulen“. Meso 16, 514-519.
- Pravilnik o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva (OG 2/2005).
- Pugliese, C. (2009):** Effect of genetic type and rearing conditions on characteristics of Italian quality hams: The instance of Tuscan ham. In: Proceeding of 5th world congress of dry-cured ham, Aracena, Spain.
- Pugliese, C., F. Sirtori, M. Škrlep, E. Piasentier, L. Calamai, O. Franci, M. Čandek-Potokar (2015):** The effect of ripening time on the chemical, textural, volatile and sensorial traits of Biceps femoris and Semimembranosus muscles of the Slovenian dry-cured ham Kraški pršut. Meat Science 100, 58–68.
- Santos, C., L. Hoz, M.I. Cambero, M.C. Cabeza, J.A. Ordoñez (2008):** Enrichment of dry-cured ham with α -linolenic acid and α -tocopherol by use of linseed oil and α -tocopheryl acetate. Meat Science 80, 668–674.
- Siciliano, C., E. Belsito, R. De Marco, M.L. DiGioia, A. Leggio, A. Liguori (2013):** Quantitative determination of fatty acid chain composition in pork meat products by high resolution 1H NMR spectroscopy. Food Chemistry 136, 546-554.
- Toldrá, F. (1998):** Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry cured meat products. Meat Science 49, 101-110.
- Valencia, I., D. Ansorena, I. Astiasaran (2006):** Nutritional and sensory properties of dry fermented sausages enriched with n-3 PUFAs. Meat Science 72, 727-733.
- Ventanas, S., J. Ventanas, J. Tovar, C. García, M. Estevez (2007):** Extensive versus oleic acid and tocopherol enriched mixed diets for the production of Iberian dry-cured hams: Effect on chemical composition, oxidative status and sensory traits. Meat Science 77, 246–256.
- Visessanguan, W., S. Benjakul, S. Riebroy, M. Yarchai, W. Tapingkae (2006):** Changes in the lipid composition and fatty acid profile of Nham, a Thai fermented pork sausage, during fermentation. Food Chemistry 94, 580-588.
- Whitney, E., S.R. Rolfe (2005):** Understanding nutrition, Wadsworth Publishing.
- Wood, J. D., M. Enser, A. V. Fisher, G. R. Nute, P. R. Sheard, R. I. Richardson, S. I. Hughes, F. M. Whittington (2008):** Fat deposition, fatty acids composition and meat quality: A review. Meat Science 78, 343-358.
- Wood, J. D., R. I. Richardson, G. R. Nute, A. V. Fisher, M. M. Campo, E. Kasapidou, P. R. Sheard, M. Enser (2004):** Effects of fatty acids on meat quality: a review. Meat Science 66, 21-32.
- Woods, V. B., A. M. Fearon (2009):** Dietary sources of unsaturated fatty acids for animals and their transfer into meat, milk and eggs: A review. Livestock Science 126, 1-20.

Dostavljeno: 16.7.2015.

Odobreno: 8.9.2015.

Saisonbedingte Variationen in der Fettsäurezusammensetzung beim istrischen und dalmatinischen Räucherschinken

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die saisonbedingten Variationen in der Zusammensetzung der gesättigten (SFA), einfach ungesättigten (MUFA) und mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA) beim istrischen und dalmatinischen Räucherschinken untersucht. Die Probemuster des Räucherschinkens, hergestellt nach traditionellen Rezepturen und anhand traditioneller Technologien durch diverse Hersteller aus Istrien (n = 43) und Dalmatien (n = 30), wurden bei Jahresmessen während eines dreijährigen Herstellungszeitraums entnommen (2012-2014). Die Methylester der Fettsäuren wurden anhand der Gaschromatographie mit einem Flammen-Ionisierungsdetektor (GC-FID) nach Extraktion des Fettes durch das standardisierte Soxhlet-Verfahren analysiert. Die Ergebnisse zeigten bei beiden Räucherschinken, dass der größte Anteil auf die Oleinsäure (C18:1n-9c) entfällt, gefolgt von der Palmitin- (C16:0), Stearin- (C18:0) und Linolsäure (C18:2n-6); darüber hinaus zeigten die Ergebnisse eine für Schweinefleischprodukte typische Zusammensetzung. Zwischen dem istrischen und dem dalmatinischen Räucherschinken konnten bei einzelnen Fettsäuren im dreijährigen Herstellungszeitraum keine statistisch relevanten Unterschiede festgelegt werden. In Anbetracht des Herstellungsjahres wurden beim istrischen Räucherschinken bedeutende Unterschiede ($p < 0,05$) bei den Mengen von SFA, MUFA, PUFA n-6 und PUFA n-3 sowie in ihrem gegenseitigen Verhältnis beobachtet, mit Ausnahme des PUFA/SFA-Verhältnisses. Im gleichen Zeitraum konnte aber bei den Proben des dalmatinischen Räucherschinkens ein bedeutender Unterschied nur bei den MUFA-Werten festgestellt werden. Die Untersuchung zeigt, dass die Produktionszeit einen bedeutenden Einfluss auf das Profil der Fettsäuren bei geräucherten Produkten haben kann, insbesondere beim istrischen Räucherschinken.

Schlüsselwörter: Fettsäurezusammensetzung, saisonbedingte Variationen, istrischer Räucherschinken, dalmatinischer Räucherschinken, SFA, MUFA und PUFA

Variaciones estacionales en la composición de los ácidos grasos de los jamones de Istria y Dalmacia

RESUMEN

En este trabajo fueron investigadas las variaciones estacionales en la composición de los ácidos grasos saturados (SFA), ácidos grasos monoinsaturados (MUFA) y en los ácidos grasos poliinsaturados (PUFA) del jamón de Istria y de Dalmacia. Las muestras del jamón, producidos según la receta tradicional y con la ayuda de las tecnologías tradicionales, por los productores de Istria (n = 43) y de Dalmacia (n = 30), las muestras fueron tomadas en las ferias durante el periodo de tres años de producción (2012-2014). Los ésteres metílicos de ácidos grasos fueron analizados mediante la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) después de la extracción de las grasas mediante el procedimiento Soxhlet estandarizado. En ambas variedades del jamón los resultados obtenidos mostraron la más alta presencia del ácido oleico (C18:1n-9c), entonces del ácido palmítico (C16:0), del ácido esteárico (C18:0) y del ácido linoleico (C18:2n-6), lo que al mismo tiempo representa la composición de los ácidos grasos típica para los productos de la carne del cerdo. No fueron determinadas las diferencias estadísticamente significantes entre algunos ácidos grasos del jamón de Istria y del jamón de Dalmacia durante el periodo de tres años de producción. Tomando en cuenta el año de la producción, fueron determinadas las diferencias significantes ($p < 0,05$) en las cantidades de los SFA, MUFA, PUFA n-6 y PUFA N-3 del jamón de Istria y en sus proporciones, excepto para la proporción de PUFA/SFA. Sin embargo, en las muestras del jamón de Dalmacia del mismo periodo de tiempo fue determinada la diferencia significativa solamente para los MUFA. La investigación muestra que la temporada de producción puede influir significativamente sobre el perfil de los ácidos grasos de los productos cárnicos crudo-curados, especialmente sobre el jamón de Istria.

Palabras claves: la composición de los ácidos grasos, variaciones estacionales, jamón de Istria, jamón de Dalmacia, SFA, MUFA, PUFA

Variazioni stagionali nella composizione degli acidi grassi del prosciutto crudo istriano e dalmata

SUNTO

In questo studio sono state analizzate le variazioni stagionali nella composizione degli acidi grassi saturi (SFA), monoinsaturi (MUFA) e poliinsaturi (PUFA) del prosciutto crudo istriano (Istarski pršut) e del prosciutto crudo dalmata (Dalmatinski pršut). I campioni di prosciutto crudo, prodotti secondo ricette originali e con tecnologie tradizionali da parte di diversi prosciuttifici dell'Istria (n = 43) e della Dalmazia (n = 30), sono stati prelevati alle fiere annuali durante il triennio di produzione 2012 – 2014. Avvenuta l'estrazione dei grassi mediante il procedimento Soxhlet standardizzato, gli esteri metilici degli acidi grassi sono stati analizzati tramite gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID). In entrambi i tipi di prosciutto crudo, l'analisi ha mostrato una maggior presenza degli acidi oleici (C18:1n-9c), seguiti dagli acidi palmitici (C16:0), stearici (C18:0) e linoleici (C18:2n-6), nel contempo evidenziando la composizione degli acidi grassi tipica dei prodotti di carne suina. Durante il periodo di produzione triennale, tra il prosciutto crudo istriano e quello dalmata, a livello di ogni singolo acido grasso, non sono state evidenziate differenze statisticamente rilevanti. Rispetto all'anno di produzione, nel prosciutto crudo istriano sono state evidenziate significative differenze ($p < 0,05$) nelle quantità di SFA, MUFA, PUFA n-6 e PUFA n-3, e nelle loro proporzioni, ad eccezione del rapporto PUFA/SFA. Per quanto riguarda, invece, il prosciutto crudo dalmata, nel medesimo periodo è stata evidenziata una differenza significativa soltanto negli acidi grassi monoinsaturi (MUFA). La ricerca dimostra, dunque, che la stagione di produzione può incidere significativamente sul profilo degli acidi grassi dei salumi, in particolare con riferimento al prosciutto crudo istriano.

Parole chiave: composizione degli acidi grassi, variazioni stagionali, prosciutto crudo istriano, prosciutto crudo dalmata, SFA, MUFA e PUFA