

# Hlapivi spojevi arome dalmatinske pečenice proizvedene različitim postupcima dimljenja

Marina Krvavica<sup>1</sup>, Marijana Drinovac Topalović<sup>1</sup>, Jelena Đugum<sup>2</sup>, Sara Bešlija<sup>1</sup>

Stručni rad

## SAŽETAK

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi u kojoj mjeri razlike u načinu dimljenja (otvoreno ložište unutar objekta – objekt A vs. ložište izvan objekta i dovod dima dimovodom – objekt B) utječu na sastav hlapivih spojeva arome dalmatinske pečenice. U navedenu svrhu uzeta su po 2 uzorka dalmatinske pečenice iz dva različita preradbena objekta (A i B) na području Dalmacije, u kojima je pečenica proizvedena na sličan način (osim načina dimljenja). Analizom hlapivih spojeva arome dalmatinske pečenice (mikroekstrakcija na čvrstoj fazi – HS-SPME te analiza hlapivih spojeva plinskom kromatografijom-masenom spektrometrijom – GC-MS) identificirano je 97 kemijskih spojeva od kojih 6 alkohola, 9 aldehida, 14 ketona, 7 estera, 2 amina, 2 kiseline, 5 alkana, 3 alkena, 11 aromatskih ugljikovodika, 2 policiklička aromatska ugljikovodika (PAH), 5 terpena, 7 furana, 13 fenola (od kojih čak 8 metoksifenola), 6 organosulfurnih spojeva i 5 heterocikličkih dušičnih spojeva. Aroma dalmatinske pečenice sadrži visok udio spojeva dima, od kojih je osobito visok udio fenola (46,97 %) među kojima su većina iz skupine poželjnih metoksifenola (31,38 %), koji zbog vrlo niskog praga detekcije imaju značajan učinak na ukupnu aromu proizvoda. U uzorcima iz objekta A detektirana su 75, a u uzorcima iz objekta B 68 kemijskih spojeva, pri čemu su značajne razlike utvrđene u udjelu alkohola (A vs. B; 0,67 % vs. 1,50 %;  $P < 0,05$ ), ketona (A vs. B; 11,40 % vs. 8,78 %;  $P < 0,05$ ), alkana (A vs. B; 0,10 % vs. 1,28 %;  $P < 0,05$ ), aromatskih ugljikovodika (A vs. B; 10,26 % vs. 4,64 %;  $P < 0,05$ ), PAH (A vs. B; 0,84 % vs. 0,00 %;  $P < 0,05$ ), terpena (A vs. B; 2,05 % vs. 5,67 %;  $P < 0,05$ ), fenola (A vs. B; 40,50 % vs. 53,44 %;  $P < 0,05$ ) i metoksifenola (A vs. B; 27,47 % vs. 35,30 %;  $P < 0,05$ ) te organosulfurnih spojeva (A vs. B; 0,29 % vs. 2,56 %;  $P < 0,01$ ). Visoki udjeli fenola među kojima su najzastupljeniji poželjni metoksifenoli (uz visok udio gvajakola i kreosola) koji nastaju pirolizom lignina, utvrđeni su u obje skupine uzoraka, premda je njihov udio bio znatno veći u uzorcima iz objekta B. Većina utvrđenih razlika su posljedica različitog načina dimljenja u objektima, a osobito je primjetan negativan učinak dimljenja otvorenim ložištem u objektu na broj i udio aromatskih ugljikovodika.

**Ključne riječi:** trajni suhomesnati proizvodi, dalmatinska pečenica, dimljenje, hlapivi spojevi arome

## UVOD

Dalmatinska pečenica je trajni suhomesnati proizvod bez kosti koji se od oblikovanog dugog leđnog mišića svinja, proizvodi postupcima soljenja ili salamurenja, hladnog dimljenja, sušenja i zrenja isključivo u zemljopisnom području definiranom specifikacijom proizvoda, odnosno unutar administrativnih područja županija Dubrovačko-neretvanske, Splitsko-dalmatinske i šibensko-kninske, područja Zadarske županije izuzev područja Grada Gračaca, te područja Grada Novalje u Ličko-senjskoj županiji (Udruga pro-

izvođača drniškog pršuta, 2018.). Radi se o tradicionalnom dalmatinskom suhomesnatom proizvodu za kojeg je lokalna Udruga proizvođača Drniškog pršuta pokrenula postupak registracije oznake zemljopisnog podrijetla, koji je upravo u tijeku.

Zaštita zemljopisnog podrijetla dalmatinske pečenice temelji se na ugledu i tradicionalnom načinu proizvodnje u navedenom zemljopisnom području. Danas je opće prihvaćeno da su tradicionalni prehrambeni proizvodi proizvedeni na poseban način, korištenjem tradicionalnih metoda i receptata lokal-

<sup>1</sup> dr.sc. Marina Krvavica, prof.v.š.; dr.sc. Marijana Drinovac Topalović, v.pred.; Sara Bešlija, studentica; Veleučilište „Marko Marulić“, Petra Krešimira IV 30, 22300 Knin, mkravica@veleknin.hr

<sup>2</sup> doc.dr.sc. Jelena Đugum; Ministarstvo poljoprivrede RH, Ulica grada Vukovara 78, 10000 Zagreb

Autor za korespondenciju: mkravica@veleknin.hr

nih proizvođača uz učinak specifičnosti zemljopisnog područja proizvodnje, posebne specifične kvalitete i vrlo su traženi na tržištu. Potražnja tržišta za tradicionalnim suhomesnatim proizvodima u stalnom je porastu, a rastući broj proizvođača sve više nude trajne proizvode jedinstvene visoke kvalitete i visoke cijene (Górska i sur., 2017.).

Dalmatinska pečenica je tradicionalni, trajni suhomesnati proizvod od svinjskog mesa koji se od davnina proizvodi u Dalmaciji na specifičan način. Posebni zemljopisni uvjeti dalmatinskog krša, osobito specifična klima koju odlikuje prije svega česta izmjena vjetrova (toplog juga i hladne bure), doprinijeli su činjenici da se dalmatinska pečenica razlikuje i izdvaja od sličnih proizvoda u drugim područjima Hrvatske i Sredozemlja (Krvavica i sur., 2016.).

Moderna tehnologija danas omogućava proizvodnju trajnih suhomesnatih proizvoda tijekom cijele godine, no specifični klimatski uvjeti zemljopisnog područja proizvodnje dalmatinske pečeni-ce kroz utjecaj na mikroklimu unutar preradbenih objekata, utječu i na biokemijske procese i enzimsku aktivnost u tkivima proizvoda, stvarajući na taj način uvjete za postizanje specifičnih senzornih svojstva, osobito okusa i arome proizvoda. Zbog toga je obvezno dalmatinsku pečenicu, kad god za to postoje povoljni klimatski uvjeti (suho, vjetrovito i hladno vrijeme), izlagati utjecaju vanjske atmosfere, odnosno prirodnoj cirkulaciji zraka.

Nadalje, tradicionalna tehnologija proizvodnje dalmatinske pečeni-ce koja se temelji na praktičnim vještinama i znanjima lokalnog stanovništva, unaprjeđivana je i usavršavana iz generacije u generaciju. Odabir kvalitetne sirovine i način obrade dugog leđnog mišića svinje, način, duljina i uvjeti soljenja, blago dimljenje hladnim dimom tvrdog drveta te izlaganje proizvoda uvjetima vanjske klime tijekom sušenja i zrenja, osiguravaju postizanje specifičnih odlika kvalitete dalmatinske pečeni-ce. Pri tome je od ključne važnosti iskustvo i znanje proizvođača u fazi soljenja (postupak i duljina soljenja), fazi sušenja i dimljenja (određivanje najpovoljnijeg vremena i duljina primjene dima, procjena odgovarajućeg momenta i duljine izlaganja proizvoda vanjskim klimatskim uvjetima, procjena stupnja osušenosti proizvoda), te fazi zrenja (određivanje duljine zrenja na temelju senzornih svojstava proizvoda).

Postizanje karakteristične boje (površina je svijetlo- do tamno-smeđe boje) i specifične, blago izražene arome proizvoda po dimu, ovise prije svega o vještini proizvođača da pravilno procijeni optimalno vrijeme primjene dima, da osigura kvalitetno drvo ili piljevinu isključivo odabranih vrsta tzv. tvrdog drve-

ta, te da dim proizvede postupkom pirolize (tinjanja) i osigura da temperatura dima u kontaktu s mesom ne prelazi 22 °C (Udruga proizvođača drniškog pršuta, 2018.). Dimljenje je vrlo čest postupak u proizvodnji različitih mesnih proizvoda (Andrée i sur., 2010.), a obvezan je u proizvodnji tradicionalne dalmatinske pečeni-ce. Osim izravnog utjecaja na sušenje, antimikrobnog i antioksidativnog učinka, sastojci dima snažno utječu na organoleptička svojstva, osobito miris, okus, aromu i boju (Krvavica i sur., 2013.), pri čemu način i duljina dimljenja te temperatura dima imaju ključan učinak na kvalitetu i sigurnost gotovog proizvoda (Krvavica i sur., 2017.). Naime, poznato je da mnogi od velikog broja sastojaka dima, imaju značajno negativan učinak na ljudsko zdravlje. Optimalna temperatura sagorijevanja drveta je između 350 i 500 °C, a niže i više temperature uzrokuju značajno povećanje koncentracije neželjenih tvari u dimu koje u dimljenom mesu ostavljaju rezidue opasne po ljudsko zdravlje (Krvavica i sur., 2013.). To su u najvećoj mjeri različiti policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u koje spada čak 660 različitih spojeva (Krvavica i sur., 2013., cit. Sanders i Wise, 1997.), od kojih neki pokazuju karcinogenu i mutagenu aktivnost (Krvavica i sur., 2013., cit. IARC, 2009.). Nadalje, brojni autori navode i vrlo značajan utjecaj duljine procesa zrenja suhomesnatih proizvoda na okus i aromu proizvoda, a osobito na generaciju i sastav hlapivih spojeva arome (Ruiz i sur., 1999.; Bolzoni i sur., 1996.; Flores i sur., 1997.; Krvavica i sur., 2010.).

Okus i aroma suhomesnatih proizvoda su vjerojatno ključna svojstva koja određuju ukupnu kvalitetu proizvoda, a ovise u najvećoj mjeri o kvaliteti sirovine, procesnoj tehnologiji i vremenu zrenja (Górska i sur., 2017.). Specifična aroma suhomesnatih proizvoda nastala tijekom procesa prerade, a osobito u procesu zrenja, rezultat je brojnih složenih kemijskih i biokemijskih promjena glavnih sastojaka mesa, proteina i lipida. Produkti navedenih reakcija su uglavnom prekursori (ili sastojci) okusa i arome (peptidi, slobodne amino- i masne kiseline itd.) koji se u konačnici transformiraju u hlapive komponente (Górska i sur., 2017.). Osim navedenih, hlapive komponente okusa i arome mogu potjecati od začina, dima i drugih dodataka.

S obzirom na značajan utjecaj načina dimljenja i temperature dima na sastav hlapivih spojeva arome proizvoda, cilj ovog istraživanja je bio utvrditi u kojoj mjeri razlike u načinu dimljenja (izravno dimljenje otvorenim ložištem unutar objekta vs. dovod dima dimovodom povezanim s ložištem izvan objekta) i temperatura dima u doticaju s proizvodom utječu na sastav hlapivih spojeva arome dalmatinske pečeni-ce

## MATERIJAL I METODE

Istraživanje hlapivih spojeva arome dalmatinske pečenice provedeno je na uzorcima gotovih proizvoda proizvedenih u okviru projekta opisanog u radu Krvavice i sur. (2016.). U navedenu svrhu uzet je po 1 uzorak dalmatinske pečenice iz dva različita pregradbena objekta na području Dalmacije (u daljnjem tekstu objekt A i objekt B). Za istraživanje je upotrijebljena dalmatinska pečenica proizvedena od dugog leđnog mišića svinja, početne mase > 3,5 kg (Krvavica i sur., 2017.). Sirova pečenica za oba objekta nabavljena je od istog dobavljača.

Tehnologija prerade: Za proizvodnju dalmatinske pečenice korišten je dio leđa i slabina svinje koji se od ohlađene svinjske polovice odvoja na sljedeći način: od buta rezom između zadnjeg slabinskog (*v. lumbales*) i prvog križnog kralješka (*v. sacrales*), od vrata rezom u visini između 5. i 6. rebra (*os costale*), a od rebara i potrbušine uzdužnim rezom paralelno s kralježnicom.

Soljenje je obavljeno čistom morskom solju krupne granulacije, utrljavanjem neodređene količine soli po površini mesa. Utrošak soli po kg sirove pečenice u objektu A je bio 0,05 kg (5,15 %), a u objektu B 0,06 kg (6,29 %), pri čemu je faza soljenja u oba objekta trajala 3 dana.

Blago dimljenje hladnim dimom proizvedenim postupkom tinjanja (piroliza) tzv. tvrdog drveta, grab (*Carpinus* sp.), bukva (*Fagus sylvatica*), hrast (*Quercus* sp.), jasen (*Fraxinus* sp.) i javor (*Acer* sp.) obavljeno je višekratno tijekom prvih 20-ak dana početne faze sušenja, za vlažnog vremena (kiša i jugo). U objektu A dimljenje je obavljeno 6 puta (6 dana), a u objektu B 4 puta (4 dana). Za proizvodnju dima u objektu A je korišteno otvoreno ložište smješteno u prostoru za dimljenje/sušenje, a u objektu B je u prostor za dimljenje/sušenje dim doveden dimovodom spojenim na ložište izvan objekta. Mjerenja temperature zraka u neposrednoj blizini mesa prilikom dimljenja pokazala su da je temperatura u objektu A bila < 22 °C, a u objektu B < 18 °C.

Sušenje i zrenje pečenice u oba objekta trajalo je 45 dana, odnosno cjelokupan postupak prerade dalmatinske pečenice od početka faze soljenja do kraja faze zrenja trajao je 48 dana.

Uzimanje uzoraka: za potrebe provedbe planiranih analiza uzet je po jedan uzorak zrele dalmatinske pečenice (200 g) iz svakog objekta. Uzorci su vakimirani i zamrznuti na -18 °C do provedbe planiranih analiza.

Priprema uzoraka i analiza hlapivih organskih spojeva: Hlapivi spojevi izolirani su metodom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (HS-SPME) te analizirani

plinskom kromatografijom - masenom spektrometrijom (GC-MS) korištenjem plinskog kromatografa (GC) 5975C povezanog s masenim spektrometrom (MS) 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA).

Nakon odmrzavanja svaki je uzorak homogeniziran u komercijalnom homogenizatoru hrane uz dodatak zasićene otopine NaCl, te pripremljen prema metodi Marušić Radović i sur. (2015.). 10 mL uzorka kvantitativno je preneseno u stakleni vial od 20 mL u koji je stavljen magnet za miješanje, koji je potom zatvoren PTEF septumom. Za ekstrakciju je korišteno SPME vlakno obloženo DVB/Carboxen/PDMS punilom (divinilbenzen/karboksen/poli-dimetilsiloksan) debljine 50/30 μm i duljine 2 cm, koje je prije same ekstrakcije kondicionirano 2 minute na 240 °C. Stakleni vial s uzorkom je stavljen u vodenu kupelj na 40 °C, a uzorak je prije umetanja vlakna kondicioniran 15 minuta na istoj temperaturi. Ekstrakcija je provedena u trajanju od 180 minuta uz konstantno miješanje. Vlakno je po završetku ekstrakcije izvađeno iz viala i odmah injektirano u injektor plinskog kromatografa. Temperatura injektora u splitless modu bila je 250 °C, a vrijeme desorpcije 2 minuta. Temperatura detektora postavljena je na 250 °C, a temperatura prijelazne linije (transfer line) na 280 °C. Brzina protoka helija, plina nosača, iznosila je 1,0 mL/min, a razdvajanje hlapivih spojeva izvršeno je pomoću DB-5ms, 30m×0,25mm kapilarne kolone debljine filma 0,25 μm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), u sljedećem temperaturnom programu: početna temperatura 40 °C, 10 min; 200 °C, 5 °C/min; 250 °C, 20 °C/min u trajanju od 5 min. Maseni spektri dobiveni su u Electron Ionization (EI) mode (Agilent Technologies, USA) na 70 eV brzinom očitavanja od 1 scan/s u rasponu skeniranja od 50 do 450 m/z, a temperature izvora iona i analizatora mase iznosile su 230 °C i 150 °C. Dobiveni spektri su naknadno analizirani pomoću Enhanced ChemStation Data Analysis programa, usporedbom dobivenih masenih spektara sa spektrima sadržanim u NIST 08 (US National Institute of Standards and Technology) i Wiley 8th Ed. bazama podataka masenih spektara. Identifikacija izdvojenih hlapivih spojeva provedena je na temelju usporedbe masenih spektara, koji su potom potvrđeni retencijskim indeksima (RI), korištenjem standarda čistih spojeva za odabrane hlapive tvari. Za kalibraciju RI, analizirana je smjesa alkana C8-C20 i čisti standardi heksana i heptana (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) prema istom programu rada GC-MS, kao i analizirani uzorci. Kao baza podataka RI korištena je NIST 08 baza podataka masenih spektara. Dobiveni podatci su prikazani kao % površine pika pojedinog hlapivog spoja u odnosu na

ukupnu površinu svih pikova. Svaki uzorak je analiziran dva puta (jedno ponavljanje), a za statističku obradu podataka korištena je srednja vrijednost dvije ponovljene analize.

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

## REZULTATI I RASPRAVA

### Hlapivi spojevi arome dalmatinske pečnice

Analizom hlapivih spojeva dalmatinske pečnice plinskom kromatografijom - masenom spektrometrijom (GC-MS), detektirano je 97 kemijskih spojeva, od kojih 6 alkohola, 9 aldehida, 14 ketona, 7 estera, 2 amina, 2 kiseline, 5 alkana, 3 alkena, 11 aromatskih ugljikovodika, 2 policiklička aromatska ugljikovodika (PAH), 5 terpena, 7 furana, 13 fenola (od kojih 8 metoksifenola), 6 organosulfurnih spojeva i 5 heterocikličkih dušičnih spojeva (tablica 1).

Najzastupljeniji hlapivi spojevi arome dalmatinske pancete su bili fenoli (46,97 %), ketoni (10,09 %) i aromatski ugljikovodici (7,45 %) koji zajedno čine 64,51 % ukupne površine pikova. Po zastupljenosti nadalje slijede aldehidi (6,34 %), esteri (6,15 %), terpeni (3,86 %), furani (2,00 %), heterociklički dušični spojevi (1,82 %), organosulfurni spojevi (1,43 %), alifatski ugljikovodici (1,39 %) od kojih alkani (0,69 %) i alkeni (0,70 %), alkoholi (1,08 %), policiklički aromatski ugljikovodici - PAH (0,42 %), te kiseline i amini (0,11 %). Međutim, iako su fenoli zajedno činili najveći udio ukupne površine pikova, u uzorcima je otkriven najveći broj ugljikovodika (ukupno 21) i to 8 alifatskih, 11 aromatskih i 2 PAH-a, s prosječnom ukupnom površinom pikova 9,26 %.

Visok udio fenola u uzorcima dalmatinske pečnice (ali i drugih sastojaka dima te njihovih derivata) očekivan je, s obzirom da je postupak dimljenja obavezan u njenom procesu proizvodnje. Fenolni spojevi, te derivati furana i ketona 2-ciklopenten-1-ona su spojevi koji nastaju pirolizom celuloze, hemiceluloze i lignina (Maga, 1987.). Sporim izgaranjem drveta na određenoj temperaturi (piroliza) od 50 do 70 % sastojaka drveta (50 % celuloze, 25 % hemiceluloze i 25 % lignina) se pretvara u dim, a preostali dio u drveni ugljen (Krvavica i sur., 2013.). U postupku pirolize drveta na temperaturi od 160 do 250°C nastaju alifatske karboksilne kiseline i karbonili važni za stvaranje

karakteristične boje dimljenog mesa, na temperaturi između 250 i 300°C nastaju uglavnom organske kiseline i karbonilni spojevi, a na temperaturi između 300 i 550°C nastaju fenoli i fenolni spojevi koji su integralni dio okusa i arome po dimu (Krvavica i sur., 2013; cit. Dawn, 1979.). Najzastupljeniji fenoli istraživanih uzoraka dalmatinske pečnice bili su 2-metoksi-fenol ili gvajakol (14,17 %) i 2-metoksi-4-metilfenol ili kreosol (9,67 %). Štoviše, zastupljenost metoksifenola bila je izrazito visoka, odnosno od ukupnog udjela fenola (46,97 %) čak 31,38 % zauzimaju metoksifenoli, koji kao i ostali fenoli, pripadaju skupini aromatskih spojeva, arome po dimu i paljevini, izrazite antioksidativne i antimikrobne aktivnosti (Krvavica i sur., 2017.; cit. Marušić Radović i sur., 2015). Fenoli imaju sposobnost denaturacije bjelancevina i stvaranja ruptura staničnih membrana što može dovesti do smrti stanice ili sprječavanja njenog razmnožavanja (Krvavica i sur., 2017.; cit. Hui i sur., 2001). Struktura metoksifenola dima odgovara strukturi lignina drva (Jerković i sur., 2007) što potvrđuje njihovo podrijetlo u dimljenim mesnim proizvodima (Krvavica i sur. 2017). Prema Kjällstrand i sur. (2000), tri najvažnija i najzastupljenija fenola koja dimljenim mesnim proizvodima određuju aromu po dimu, su metoksifenoli, gvajakol (2-metoksifenol), 4-metil gvajakol ili kreosol (2-metoksi-4-metilfenol) i siringol (1,3-Dimetoksi-2-hidroksibenzen), čiji su visoki udjeli utvrđeni u istraživanim uzorcima dalmatinske pancete (Krvavica i sur., 2017). Slični odnosi fenola i metoksifenola su utvrđeni i u istraživanim uzorcima dalmatinske pečnice, ali je profil metoksifenola ipak nešto različit u odnosu na pancetu. Naime, gvajakol i kreosol čine većinu metoksifenola istraživanih uzoraka (23,84 %), za razliku od dalmatinske pancete u kojoj gvajakol uopće nije utvrđen (Krvavica i sur., 2017.). Visoki udjeli metoksifenola te ukupnih fenola utvrđeni su i kod arome kineske tradicionalne dimljene slanine (Yu i sur., 2008.). Nadalje, aromu mesnih proizvoda po dimu određuje i niz sastojaka kao što su hlapljiva ulja, terpeni, masne kiseline, ugljikovodici i alkoholi koji mogu biti ekstrakti drveta i osobito doprinose stvaranju arome i boje karakteristične za određenu vrstu uporabljenog drveta (Kjällstrand i sur, 2000.). Kjällstrand i Petersson (2001.) navode da su metoksifenoli najzastupljeniji sastojci dima i to osobito dima tvrdog drveta, te da 20-30 % metoksifenola otpada na 2-metoksifenole, a 70-80 % na 2,6-dimetoksifenole, pri čemu 2,6-dimetoksifenol ima znatno jaču protektivnu antioksidativnu aktivnost. Nizak senzorni prag detekcije (0,1 do 1 ng/L; Hierro i sur., 2004.) čini metoksifenole i fenole vrlo bitnim sastojcima arome.

**Tablica 1.** Hlapivi spojevi arome dalmatinske pečenice (% od ukupne površine pikova)  
**Table 1.** Volatile aroma compounds of Dalmatian dry-cured loin (% of the total area)

R.br N°	RT	RI	ID	Kemijski spoj Chemical compound	Površine pika, Total area, %		SV, A	Površine pika, Total area, %		SV, B	SV	SD	P
					A			U2					
					U1	U2		U1	U2				
				<b>ALKOHOLI (ALCOHOLS)</b>	<b>0,56</b>	<b>0,77</b>	<b>0,67</b>	<b>1,32</b>	<b>1,68</b>	<b>1,50</b>	<b>1,08</b>	<b>0,51</b>	<b>*</b>
1	1,261	686	MS, RI	1-Penten-3-ol	0,00	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	nz
2	2,016	703	MS, RI	1-Butanol	0,09	0,10	0,10	0,00	0,03	0,02	0,06	0,05	*
3	13,132	906	MS, RI	2-Butoksietanol	0,00	0,00	0,00	0,16	0,21	0,19	0,09	0,11	**
4	26,773	1255	MS, RI	4-Methoksi- benzenmetanol	0,47	0,51	0,49	0,00	0,00	0,00	0,25	0,28	***
5	27,479	1279	MS, RI	2-Hidroksi- benzenetanol	0,00	0,01	0,01	0,49	0,63	0,56	0,28	0,33	**
6	33,308	1499	MS, RI	1-Dodekanol	0,00	0,07	0,04	0,67	0,81	0,74	0,39	0,41	**
				<b>ALDEHIDI (ALDEHYDES)</b>	<b>8,19</b>	<b>8,98</b>	<b>8,59</b>	<b>1,64</b>	<b>6,55</b>	<b>4,10</b>	<b>6,34</b>	<b>3,29</b>	<b>nz</b>
7	0,213	663	MS, RI	3-Metil-butanal	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13	0,07	0,04	0,06	nz
8	1,709	696	MS, RI	2-Metilbutanal	0,59	0,81	0,70	0,00	0,09	0,05	0,37	0,39	*
9	16,632	974	MS, RI	Benzaldehid	0,00	0,00	0,00	0,35	0,28	0,32	0,16	0,18	**
10	18,143	1005	MS, RI	Oktanal	5,84	6,22	6,03	0,00	2,04	1,02	3,53	3,01	*
11	24,434	1179	MS, RI	2-Dodekanal	0,82	0,67	0,75	1,02	3,57	2,30	1,52	1,37	nz
12	24,79	1189	MS, RI	2-Nonenal	0,27	0,36	0,32	0,00	0,00	0,00	0,16	0,19	**
13	35,012	1613	MS, RI	Tetradekanal	0,02	0,01	0,02	0,24	0,31	0,28	0,15	0,15	**
14	43,124	1896	MS, RI	Heptadekanal	0,01	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	nz
15	44,555	1996	MS, RI	Oktadekanal	0,64	0,87	0,76	0,02	0,13	0,08	0,42	0,41	*
				<b>KETONI (KETONES)</b>	<b>10,71</b>	<b>12,09</b>	<b>11,40</b>	<b>8,81</b>	<b>8,75</b>	<b>8,78</b>	<b>10,09</b>	<b>1,61</b>	<b>*</b>
16	4,501	758	MS, RI	3-Metil-2-pentanon	0,00	0,00	0,00	0,06	0,12	0,09	0,05	0,06	*
17	13,887	921	MS, RI	2-Metil-2-ciklopenten- 1-on	0,28	0,34	0,31	0,00	0,12	0,06	0,19	0,15	*
18	14,486	933	MS, RI	1-(2-furanil)-Etanon	0,14	0,21	0,18	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	*
19	15,691	956	MS, RI	2-Heptanon	0,04	0,10	0,07	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	nz
20	17,717	995	MS, RI	2-Oktanon	0,00	0,00	0,00	0,38	0,47	0,43	0,21	0,25	**
21	18,825	1022	MS, RI	(E,E)-3,5-Oktadien- 2-on	0,37	0,12	0,25	0,00	0,00	0,00	0,12	0,17	nz
22	19,971	1052	MS, RI	2,3-Dimetil-2- ciklopenten-1-on	4,30	3,52	3,91	0,00	0,00	0,00	1,96	2,28	**
23	20,662	1070	MS, RI	1-(1H-pirol-2-il)- Etanon	0,00	0,00	0,00	0,97	0,56	0,77	0,38	0,47	*
24	20,766	1072	MS, RI	2,3,4-Trimetil-2- ciklopenten-1-on	1,62	1,32	1,47	0,00	0,00	0,00	0,74	0,86	**
25	21,098	1081	MS, RI	Acetofenon	1,32	0,92	1,12	0,00	0,00	0,00	0,56	0,67	*
26	22,075	1107	MS, RI	2,3,4-Trimetil- ciklopent-2-ene-1-on	0,00	1,34	0,67	6,00	4,85	5,43	3,05	2,84	*
27	22,659	1125	MS, RI	3,4,4-Trimetil-2- ciklopenten-1-on	0,63	0,98	0,81	0,00	0,00	0,00	0,40	0,49	*
28	24,962	1195	MS, RI	2,5-Dihidroksitoluen	2,01	3,24	2,63	0,00	0,81	0,41	1,52	1,42	*
29	29,137	1338	MS, RI	1-(2,5-dihidroksifenil)- Etanon	0,00	0,00	0,00	1,40	1,82	1,61	0,81	0,95	**
				<b>ESTERI (ESTERS)</b>	<b>9,51</b>	<b>6,39</b>	<b>7,95</b>	<b>3,45</b>	<b>5,23</b>	<b>4,34</b>	<b>6,15</b>	<b>2,55</b>	<b>nz</b>
30	1,889	700	MS, RI	Metil-3-metilbutanoat	0,00	0,00	0,00	0,18	0,27	0,23	0,11	0,14	*
31	16,772	977	MS, RI	2-heksenska kiselina, Metil ester	1,04	1,27	1,16	0,00	0,00	0,00	0,58	0,67	**
32	18,867	1024	MS, RI	2-furankarboksilna kiselina, Etil ester	0,42	0,22	0,32	0,00	0,00	0,00	0,16	0,20	*
33	20,036	1054	MS, RI	octena kiselina, Fenil ester	0,00	0,00	0,00	0,49	0,87	0,68	0,34	0,42	*
34	20,454	1064	MS, RI	1H-pirol-2- karboksilna kiselina, Etil ester	0,00	0,01	0,01	0,44	0,27	0,36	0,18	0,21	*
35	21,365	1088	MS, RI	mravlja kiselina, Fenilmetil ester	0,64	0,00	0,32	1,27	1,63	1,45	0,89	0,72	*
36	44,958	2024	MS, RI	heksadekanska kiselina, Metil ester	7,41	4,89	6,15	1,07	2,19	1,63	3,89	2,84	*
				<b>KISELINE, AMINI (ACIDS, AMINES)</b>	<b>0,10</b>	<b>0,14</b>	<b>0,12</b>	<b>0,06</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	<b>nz</b>
37	2,171	706	MS, RI	1-Metil-pentilamin	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	*
39	27,942	1295	MS, RI	4-Methoksi-3-metil- 1,2-benzendiamin	0,04	0,10	0,07	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	nz
40	43,949	1953	MS, RI	Heksadekanoična kiselina	0,05	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	nz
41	49,075	2102	MS, RI	(E)-9-Oktadekanoična kiselina	0,00	0,00	0,00	0,06	0,12	0,09	0,05	0,06	*

R.br	RT	RI	ID	Kemijski spoj	Površine pika, Total area, %		SV, A	Površine pika, Total area, %		SV, B	SV	SD	P
					A								
					U1	U2		U1	U2				
				<b>ALIFATSKI UGLJIKOVODICI (ALIPHATIC HYDROCARBONS)</b>	<b>0,35</b>	<b>0,80</b>	<b>0,58</b>	<b>1,59</b>	<b>2,80</b>	<b>2,20</b>	<b>1,39</b>	<b>1,07</b>	<b>nz</b>
				<b>Alkani (Alkanes)</b>	<b>0,08</b>	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	<b>0,91</b>	<b>1,64</b>	<b>1,28</b>	<b>0,69</b>	<b>0,74</b>	<b>*</b>
42	2,834	721	MS, RI	Cikloheksan	0,00	0,00	0,00	0,14	0,23	0,19	0,09	0,11	*
43	17,349	988	MS, RI	2,2,4,6,6-Pentametil-heptan	0,00	0,00	0,00	0,27	0,64	0,46	0,23	0,30	nz
44	18,667	1018	MS, RI	1,1,2-Trimetil-ciklopentan	0,00	0,02	0,01	0,50	0,77	0,64	0,32	0,38	*
45	30,951	1406	MS, RI	Tetradekan	0,05	0,09	0,07	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	*
46	33,503	1507	MS, RI	Pentadekan	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	nz
				Alkeni (Alkenes)	0,27	0,69	0,48	0,68	1,16	0,92	0,70	0,36	nz
47	15,282	948	MS, RI	2,3-Dimetil-1,4-heksadien	0,27	0,39	0,33	0,00	0,00	0,00	0,17	0,20	*
48	15,427	951	MS, RI	4,5-Dimetil-1,4-heksadien	0,00	0,09	0,05	0,12	0,29	0,21	0,13	0,12	nz
49	15,559	953	MS, RI	2,5-Dimetil-2,4-heksadien	0,00	0,21	0,11	0,56	0,87	0,72	0,41	0,38	*
				<b>AROMATSKI UGLJIKOVODICI (AROMATIC HYDROCARBONS)</b>	<b>9,22</b>	<b>11,29</b>	<b>10,26</b>	<b>4,96</b>	<b>4,32</b>	<b>4,64</b>	<b>7,45</b>	<b>3,36</b>	<b>*</b>
50	5,189	773	MS, RI	Toluen	4,32	3,43	3,88	2,27	1,28	1,78	2,83	1,33	*
51	10,134	858	MS, RI	Etilbenzen	0,24	0,37	0,31	0,00	0,09	0,05	0,18	0,16	*
52	10,776	868	MS, RI	p-Ksilen	1,75	2,05	1,90	0,00	0,23	0,12	1,01	1,04	**
53	11,689	882	MS, RI	1,2-Dimetil-benzen	0,06	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	*
54	12	887	MS, RI	1,3-Dimetil-benzen	0,00	0,04	0,02	0,05	0,09	0,07	0,05	0,04	nz
55	16,041	963	MS, RI	4-Etilpiridin	0,00	0,00	0,00	0,24	0,32	0,28	0,14	0,16	**
56	17,736	996	MS, RI	Benzonitril	1,00	1,34	1,17	0,00	0,03	0,02	0,59	0,68	*
57	18,955	1026	MS, RI	1,2,3,4-Tetrametil-benzen	0,35	0,65	0,50	0,05	0,00	0,03	0,26	0,30	*
58	23,9	1162	MS, RI	1,2-Dimetoksi-benzen	1,47	2,19	1,83	0,00	0,00	0,00	0,92	1,10	*
59	24,807	1190	MS, RI	Azulen	0,00	1,09	0,55	2,35	2,28	2,32	1,43	1,11	*
60	37,809	1692	MS, RI	6-kloro-1-nitro-Naftalen	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	**
				<b>POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI - PAH (POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS)</b>	<b>1,04</b>	<b>0,63</b>	<b>0,84</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,42</b>	<b>0,51</b>	<b>*</b>
61	44,507	1993	MS, RI	5,9-Dimetil-benz(c)akridin	0,48	0,29	0,39	0,00	0,00	0,00	0,19	0,24	*
62	45,267	2046	MS, RI	5,10-Dimetil-benz(c)akridin	0,56	0,34	0,45	0,00	0,00	0,00	0,23	0,27	*
				TERPENI (TERPENES)	2,01	2,09	2,05	6,15	5,19	5,67	3,86	2,13	*
63	19,282	1034	MS, RI	D-Limonen	1,51	1,19	1,35	1,74	2,07	1,91	1,63	0,37	nz
64	19,382	1037	MS, RI	1,3,3-Trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2.]octane / Eukaliptol	0,20	0,18	0,19	0,00	0,21	0,11	0,15	0,10	nz
65	21,544	1092	MS, RI	1-Metil-4-(1-metiletiliden)-cikloheksan / $\alpha$ -Terpinolen	0,30	0,49	0,40	0,00	0,11	0,06	0,23	0,22	*
66	27,936	1295	MS, RI	$\alpha$ -Terpineol	0,00	0,23	0,12	3,91	2,17	3,04	1,58	1,83	*
67	33,103	1490	MS, RI	$\beta$ -Kariofilen	0,00	0,00	0,00	0,50	0,63	0,57	0,28	0,33	**
				FURANI (FURANES)	2,17	3,81	2,99	1,54	0,48	1,01	2,00	1,39	nz
68	2,383	711	MS, RI	2-Metil-furan	0,00	0,08	0,04	0,09	0,00	0,05	0,04	0,05	nz
69	4,063	748	MS, RI	2-Etenilfuran	0,08	0,11	0,10	0,02	0,00	0,01	0,05	0,05	*
70	12,736	899	MS, RI	2-Furanmetanol	0,12	0,18	0,15	0,57	0,19	0,38	0,27	0,21	nz
71	14,415	931	MS, RI	1-(2-furanil)-Etanon	0,72	1,19	0,96	0,00	0,00	0,00	0,48	0,58	*
72	17,353	988	MS, RI	2,5-Dimetil-furan	1,25	1,84	1,55	0,00	0,00	0,00	0,77	0,92	*
73	17,596	993	MS, RI	2-Etil-furan	0,00	0,41	0,21	0,53	0,29	0,41	0,31	0,23	nz
74	34,644	1554	MS, RI	2,3-Dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,17	0,08	0,17	nz
				<b>FENOLI (PHENOLS)</b>	<b>41,80</b>	<b>39,19</b>	<b>40,50</b>	<b>56,66</b>	<b>50,21</b>	<b>53,44</b>	<b>46,97</b>	<b>7,99</b>	<b>*</b>
				Metoksifenoli (Methoxyphenols)	28,28	26,66	27,47	36,94	33,65	35,30	31,38	4,76	*
75	19,763	1047	MS, RI	Fenol	2,88	3,15	3,02	4,30	3,38	3,84	3,43	0,62	nz
76	21,846	1100	MS, RI	2-Metil-fenol / Krezol / Hidroksitoluen	9,62	7,89	8,76	2,04	3,19	2,62	5,69	3,64	*

R.br	RT	RI	ID	Kemijski spoj	Površine pika, Total area, %		SV, A	Površine pika, Total area, %		SV, B	SV	SD	P
					A			U					
					U1	U2		U1	U2				
77	22,084	1107	MS, RI	2-Metoksi-fenol / Gvajakol	10,11	9,91	10,01	19,66	16,98	18,32	14,17	4,92	*
78	23,045	1137	MS, RI	4-Metoksi-fenol / Mekinol	1,92	2,29	2,11	1,35	1,08	1,22	1,66	0,55	*
79	24,618	1184	MS, RI	3-Metil-fenol	0,73	1,03	0,88	2,71	3,21	2,96	1,92	1,22	**
80	24,82	1190	MS, RI	4-Metil-fenol	0,29	0,46	0,38	9,37	5,87	7,62	4,00	4,42	*
81	25,1	1199	MS, RI	2,3-Dimetil-fenol	0,00	0,00	0,00	1,30	0,91	1,11	0,55	0,66	*
82	25,105	1199	MS, RI	3-Metoksi-2-metil-fenol	1,00	0,82	0,91	4,09	5,67	4,88	2,90	2,38	*
83	25,491	1212	MS, RI	2-Metoksi-4-metil-fenol / Kreosol	12,74	10,28	11,51	8,54	7,11	7,83	9,67	2,42	nz
84	28,09	1300	MS, RI	4-Etil-2-metoksi-fenol	1,31	1,18	1,25	1,83	1,65	1,74	1,49	0,30	*
85	30,766	1399	MS, RI	2-Metoksi-4-(prop-2-en-1-il)fenol / Eugenol	0,00	0,00	0,00	0,59	0,67	0,63	0,32	0,37	**
86	31,05	1410	MS, RI	3-Alil-6-metoksifenol / 6-Alilgvajakol	0,00	0,00	0,00	0,88	0,49	0,69	0,34	0,43	*
87	31,422	1424	MS, RI	2-Metoksi-3-(2-propenil)-fenol	1,20	2,18	1,69	0,00	0,00	0,00	0,85	1,05	*
				<b>ORGANOSULFURNE KOMPONENTE (ORGANOSULPHUR COMPOUNDS)</b>	<b>0,00</b>	<b>0,58</b>	<b>0,29</b>	<b>2,66</b>	<b>2,46</b>	<b>2,56</b>	<b>1,43</b>	<b>1,33</b>	<b>**</b>
38	6,937	808	MS, RI	Tiofen, 3-metil	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	nz
88	17,186	985	MS, RI	N-Metil-1,3-ditioisindolin	0,00	0,00	0,00	0,41	0,78	0,60	0,30	0,38	*
89	29,653	1358	MS, RI	3-Izopropiltiofenol	0,00	0,11	0,06	0,23	0,33	0,28	0,17	0,14	*
90	29,746	1361	MS, RI	o-Izopropil-benzotiol	0,00	0,24	0,12	0,95	0,09	0,52	0,32	0,43	nz
91	32,442	1464	MS, RI	Alil(4-metilfenil)sulfid	0,00	0,19	0,10	0,52	0,42	0,47	0,28	0,23	*
92	32,861	1481	MS, RI	3-(2-tienil)-2-Propenova kiselina	0,00	0,00	0,00	0,55	0,84	0,70	0,35	0,42	*
				<b>HETEROCIKLIČNI DUŠIČNI SPOJEVI (HETEROCYCLIC NITROGENOUS COMPOUNDS)</b>	<b>1,57</b>	<b>2,43</b>	<b>2,00</b>	<b>1,80</b>	<b>1,47</b>	<b>1,64</b>	<b>1,82</b>	<b>0,43</b>	<b>nz</b>
93	3,374	733	MS, RI	2-Metilperhidro-1,3-oksazin	0,00	0,00	0,00	0,10	0,13	0,12	0,06	0,07	**
94	21,413	1089	MS, RI	2-Acetil-1-pirolin	0,15	0,26	0,21	0,00	0,00	0,00	0,10	0,13	*
95	32,014	1448	MS, RI	1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-dihidroksi-1-metil-izokinolin	0,00	0,00	0,00	0,31	0,23	0,27	0,14	0,16	*
96	33,964	1526	MS, RI	3,4-Dihidro-2H-pirol-2,5-dikarbonitril	0,00	0,34	0,17	0,41	0,27	0,34	0,26	0,18	nz
97	43,748	1939	MS, RI	N-(2-trifluorometilfenil)-piridin-3-karboksiamid, Oksim	1,42	1,83	1,63	0,98	0,84	0,91	1,27	0,45	*

RT – Vrijeme retencije/Retention time; RI – Retencijski indeks/Retention index; ID – Metode identifikacije/Method of identification; MS – MS baza podataka/MS dana base; A, B – Objekti/Facilities; U1, U2 – uzorci/Samples; SV – srednja vrijednost/Average; SD – Standardna devijacija/Standard deviation; \*P<0,05; \*\*P<0,01; \*\*\*P<0,001; nz P>0,05

Ketoni, kao druga najzastupljenija skupina zauzeli su 10,09 % ukupne površine pikova detektiranih spojeva, a najzastupljeniji ketoni su bila dva derivata ciklopenten-1-ona (zajedno čine 5,01 % prosječne površine pikova) koji su najvjerojatnije produkti Maillardovih reakcija nastalih pirolizom složenih ugljikohidrata (celuloze) tijekom dimljenja (Krvavica i sur., 2017.; cit. Jerković i sur., 2010.). Ostali spojevi iz skupine ketona produkti su nastali u procesima oksidacije lipida. Većina metil ketona te acikličkih alifatskih aldehida vjerojatno su produkti β-oksidacije masnih kiselina (Krvavica i sur., 2017.; cit. Yu i sur., 2008.).

Aromatski ugljikovodici treći su po zastupljenosti hlapivi spojevi arome dalmatinske pečenice (7,45 %).

Najzastupljeniji aromatski ugljikovodici su bili derivat benzena (metilbenzen) - toluen (2,83 %), azulen (1,43 %), p-k silen (1,01 %) te 1,2-dimetoksibenzen (0,92 %), dok je zastupljenost ostalih pojedinačno bila ispod 0,60 %. Górska i sur. (2017.) također navode toluen kao najzastupljeniji aromatski ugljikovodik u aromi poljskog suhog svinjskog karea u čijoj se proizvodnji također primjenjuje dimljenje. Identificirani aromatski ugljikovodici najvjerojatnije potječu iz sastojaka dima (Ansorena i sur., 2001.; Górska i sur., 2017.). No, mogu potjecati i iz mesa, osobito ako su svinje hranjene zelenom masom (Ruiz i sur., 1999.), što u ovom istraživanju najvjerojatnije nije slučaj (Krvavica i sur., 2017.). Pateiro i sur. (2015.) navode da

aromatski ugljikovodici utvrđeni u suhom svinjskom kareu (tradicionalni „celta“ koji se proizvodi bez dimljenja) potječu od lipidne oksidacije. Uzimajući u obzir i veći broj ostalih ugljikovodika (alkani, alkeni, PAH-i, furani itd.) treba istaknuti da više od 1/3 broja ukupno detektiranih hlapivih spojeva pripada nekoj od skupina ugljikovodika, a slično je utvrđeno i kod hlapivih spojeva arome dalmatinske pancete (Krvavica i sur., 2017.). Ugljikovodici su najvjerojatnije produkti oksidativne razgradnje lipida (osobito alifatski s manje od 10 C atoma; Ruiz i sur., 2002.), što navodi veći broj autora (Ramírez i Cava, 2007.; Toldrá, 1998.; López i sur., 1992.; Martín i sur., 2006.). Reakcije oksidacije lipida mogu biti katalizirane od strane hemoglobina i mioglobina (Narváez-Rivas i sur., 2012.). Alifatski ugljikovodici dugog lanca (više od 10 C atoma) vjerojatno potječu od hrane i akumuliraju se tijekom uzgoja u masnom tkivu svinja (Meynier i sur., 1998.). Pojedinačni udjeli pojedinih alifatskih ugljikovodika bili su vrlo niski, ispod 0,50 % površine pikova, a s obzirom na visok senzorni prag detekcije, njihov utjecaj na ukupnu aromu proizvoda nije značajan (Krvavica i sur., 2017.; cit. Lorenzo i Purriños, 2013.). Udio policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) zauzima 0,42 % ukupne površine pikova, pri čemu su ukupno utvrđena 2 različita PAH-a. Slične podatke za prisutnost PAH-a u aromi dalmatinske pancete, s nešto većim brojem različitih PAH-a (5) i većom ukupnom površinom pikova (1,28 %) navode Krvavica i sur. (2017.). Postupak dimljenja i dimni sastojci najčešći su uzrok prisutnosti PAH-a u dimljenim mesnim proizvodima, pri čemu ključnu ulogu igra temperatura i količina zraka pri izgaranju, vrsta drveta uporabljenog za proizvodnju dima, te metoda i uvjeti dovođenja dima u kontakt s mesnim proizvodom (Krvavica i sur., 2017.). PAH-i su velika skupina organskih spojeva s dva ili više kondenziranih aromatskih (benzenskih) prstena, a smatra se da su za ljudsko zdravlje opasni oni vezani za druge čestice, a tu sklonost osobito imaju PAH-i s pet ili više kondenziranih aromatskih (benzenskih) prstenova (Krvavica i sur., 2017.; cit. McDonald, 2015.). PAH-i s pet ili više prstenova, kao što su dibenz[a,h]antracen, BaP, indeno[1,2,3-c,d]piren, benzo[b,k]fluoranten i benzo[g,h,i]perilen, smatraju se potencijalno genotoksičnim i kancerogenim. 3,4-benzopiren ili benzo[a]piren (BaP) za kojeg se smatra da je kancerogen i mutagen (Wretling i sur., 2010.; Andrée i sur., 2010.), nije detektiran u istraživanim uzorcima, no detektirani su spojevi akridina (akridin je po strukturi sličan antracenu) koji su također potencijalno opasni za ljudsko zdravlje. S obzirom da svi PAH-i nisu označeni kao opasni za ljudsko zdravlje, EU

osim kontrole BaP-a, propisuje i kontrolu benzo[a]antracena, benzo[b]fluorantena i krizena (Krvavica i sur., 2013.), te njihova zbroja, tzv. PAH4.

Nadalje po zastupljenosti slijede aldehidi (6,34 %), a utvrđeno je 9 različitih aldehida. Veći broj autora aldehide često navode kao jedne od najzastupljenijih hlapivih spojeva arome trajnih suhomesnatih proizvoda osobito onih dugog zrenja kao što je pršut (Marušić i sur., 2011.; Marušić Radovčić i sur., 2016.; Krvavica i sur., 2010.), ali i proizvoda kraćeg zrenja sličnih dalmatinskoj panceti, čiji udio raste s odmicanjem procesa zrenja (Yu i sur., 2008.; Poligne i sur., 2001.; Lorenzo i Purriños, 2013.). Međutim, ima podataka koji navode manji broj i udio aldehida u aromi trajnih suhomesnatih proizvoda u odnosu na druge skupine spojeva (Pateiro i sur., 2015.; Górska i sur., 2017.). Aldehidi su spojevi uglavnom nastali oksidacijom lipida, a u koncentracijama iznad senzornog praga detekcije mogu negativno utjecati na aromu, dok koncentracije ispod navedenog praga uglavnom imaju značajnu ulogu u formiranju poželjne arome gotovog proizvoda (Krvavica i sur., 2017.; cit. Lorenzo i Purriños, 2013.). Tako su alifatski aldehidi ravnog lanca tipični produkti lipidne oksidacije (Pateiro i sur., 2015.; Górska i sur., 2017.) i imaju vrlo nizak senzorni prag detekcije, a odgovorni su za aromu proizvoda po masti (Górska i sur., 2017.). Hlapivi spojevi arome istraživanih uzoraka dalmatinske pečenice sadrže uglavnom aldehide ravnog lanca, kao što su oktanal (3,53 %) i 2-dodekanal (1,52 %). Oktanal doprinosi aromi proizvoda po svježem mesu, travi, citrusima, bilju i cvijeću (Górska i sur., 2017.). Veći broj autora navodi heksanal kao najzastupljeniji aldehyd nastao vjerojatno oksidacijom nezasićenih masnih kiselina kao što su linolna i arahidonska (Górska i sur., 2017.; Poligné i sur., 2001.; Park i sur., 2009.) koji vrlo često može imati i negativan utjecaj na aromu (ranketljiva, jaka, neugodna i odbojna aroma te arome po masti, po travi). Lorenzo i Purriños (2013.) su utvrdili najveći udio 3-metilbutanala (čiji je udio u istraživanim uzorcima iznosio prosječno 0,37 %), te heksanala (koji nije utvrđen u istraživanim uzorcima) u aromi tradicionalnog „Lacon“ proizvoda (suhi svinjski kare), proizvedenog od mesa autohtone pasmine svinja. Pateiro i sur. (2015.) navode da je 3-metilbutanal produkt katabolizma aminokiselina vjerojatno uzrokovan aktivnošću mikroorganizama.

Udio estera u istraživanim uzorcima pečenice bio je 6,15 % ukupne površine pikova, a najzastupljeniji od 7 estera je bio metil ester heksadekanske kiseline (3,89 %). Slični rezultati su utvrđeni i za dalmatinsku pancetu (6 različitih estera s 5,45 % ukupne površine pikova) gdje je pak najzastupljeniji bio 3-hekse-



nil ester heksanske kiseline (2,45 %; Krvavica i sur., 2017.). Esteri u suhomesnatim proizvodima nastaju uglavnom djelovanjem mikroorganizama, najčešće mikrokoka, čije enzime odlikuje visoka esterazna aktivnost (Wu i sur., 2015.; Pateiro i sur., 2015.). Ujedno, esteri imaju vrlo nizak senzorni prag detekcije i voćnu notu arome, osobito onih nastalih iz kratkolančanih kiselina (Marušić Radovčić i sur., 2015.), pa se smatra da oni igraju vrlo važnu ulogu u formiranju karakteristične arome pojedinih suhomesnatih proizvoda, osobito fermentiranih kobasica (Krvavica i sur., 2017.; cit. Stahnke, 1994.).

Udio terpena prosječno je iznosio 3,86 % površine pikova, a detektirano je 5 različitih terpena, od kojih su najzastupljeniji bili d-limonen (1,63 %) i  $\alpha$ -terpineol (1,58 %). Slično je utvrđeno i za aromu dalmatinske pancete, u kojoj je također detektirano 5 različitih terpena, ali u većem udjelu (ukupno 7,41 %; Krvavica i sur., 2017.). Međutim, i kod dalmatinske pancete je najzastupljeniji terpen bio d-limonen (3,29 %), čija prisutnost u svinjskom mesu, kao i drugih terpena, dolazi iz hrane, s obzirom da su oni uobičajeni sastojak nesaponificirajuće frakcije biljnih ulja, te u tjelesna tkiva svinja dospijevaju iz hrane (Krvavica i sur., 2017.; cit. Naváez-Rivas i sur., 2012.), no mogu potjecati i iz dima (Kjällstrand i sur., 2000.). Navedeno osobito vrijedi za limonen, koji je uobičajeni sastojak svinjskog mesa. Aroma dalmatinske pancete imala je visok udio linalola (3,23 %; Krvavica i sur., 2017.) koji nije detek-

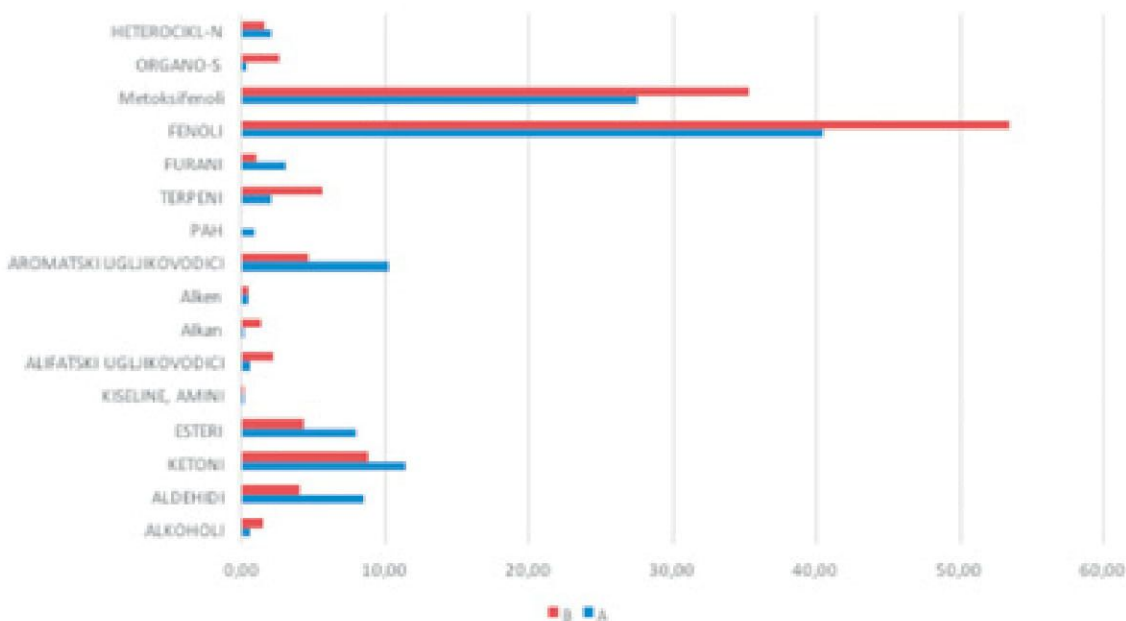
tiran u istraživanim uzorcima dalmatinske pečenice.

Zastupljenost furana koji potječu od dima i Mailardovih reakcija i imaju notu karamel arome (Marušić Radovčić i sur., 2015.), iznosila je prosječno 2,00 % ukupne površine pikova, a najzastupljeniji je bio 2,5-dimetil-furan (0,77 %).

Heterociklični dušični spojevi prosječno čine 1,82 % ukupne površine pikova hlapivih spojeva arome dalmatinske pečenice, od kojih je najzastupljeniji N-(2-trifluorometilfenil)-piridin-3-karboksamid, oksim (1,27 %), koji pripada skupini aldooksima, nastalih u reakcijama hidroksiamina i aldehida.

Organosulfurni spojevi čiji je udio iznosio 1,42 % ukupne površine pikova, vjerojatno su produkti razgradnje aminokiselina koje sadrže sumpor (Ramirez i Cava, 2007.) ili produkti djelovanja mikroflora (Martin i sur., 2006.), s obzirom da u preradi istraživane dalmatinske pečenice nisu korišteni začini od kojih također mogu potjecati (Pateiro i sur., 2015.). Utjecaj ovih spojeva na ukupnu aromu proizvoda uglavnom je pozitivan, ukoliko im je prag senzorne detekcije nizak.

Alkoholi zauzimaju tek 1,08 % ukupne površine pikova, a detektirano je 6 različitih alkohola od kojih je najzastupljeniji bio 1-dodekanol (0,39 %). Navedeni rezultati se znatno razlikuju od rezultata istraživanja arome dalmatinske pancete kod koje je detektirano 10 različitih alkohola s udjelom od 4,55 % ukupne površine pikova, pri čemu je najzastupljeniji alkohol bio o-metoksi- $\alpha$ -metilbenzil alkohol (1,40 %;



**Slika 1.**  
Hlapivi spojevi dalmatinske pečenice po skupinama (% od ukupne površine pikova)  
**Figure 1.**  
Volatile aroma compounds of Dalmatian dry-cured loin by chemical groups (% of the total area)

PAH - Policiklički aromatski ugljikovodici; ORGANO S - Organosulfurni spojevi; HETEROCIKL-N - Heterociklični dušični spojevi  
A, B - Objekti (A - otvoreno ložište unutar objekta; B - vanjsko ložište i dimovod)

PAH - Polycyclic aromatic hydrocarbons; ORGANO S - Organosulphur compounds; HETEROCIKL-N - heterocyclic nitrogenous compounds; A, B - Facilities (A - open furnace within the facility; B - fireplace outside the building and smoke supply)

Krvavica i sur., 2017.). Međutim, kao i kod dalmatinske pancete, u aromi dalmatinske pečenice prevladavaju aromatski alkoholi s benzenskim prstenom. Krvavica i sur. (2017.) citirajući druge autore navode da je aroma alkohola najčešće ugodna, voćna ili cvjetna, a senzorni prag detekcije najčešće je visok, pa je njihov utjecaj na ukupnu aromu (za razliku od aldehida i nekih fenola) vjerojatno nizak, osim nezasićenih alkohola kao što su 1-penten-3-ol (detektiran u istraživanim uzorcima) čiji je prag detekcije niži (Naváez-Rivas i sur., 2012.). Jednostavni ravnolančani alkoholi produkti su oksidativne razgradnje lipida, dok razgranati mogu nastati redukcijom razgranatih aldehida u Streckerovoj degradaciji aminokiselina (Naváez-Rivas i sur., 2012.).

Kiseline i amini zauzimaju samo 0,11 % ukupne površine pikova, pri čemu su identificirane 2 kiseline i 2 amina. Prema Krvavica i sur. (2017.) navedene skupine spojeva mogu nastati hidrolizom triacilglicerola (Marušić Radovčić i sur., 2015.), mikrobnom degradacijom piruvata i fermentacijom ugljikohidrata ili Maillardovim reakcijama (Martin i sur., 2006.), a neki autori smatraju da ovi spojevi mogu nastati i kao rezultat aktivnosti plijesni (Bruna i sur., 2001.).

### Učinak razlika u načinu dimljenja i temperature dima na sastav hlapivih spojeva arome dalmatinske pečenice

U uzorcima pečenice proizvedene u objektu A detektirana je 75 različitih hlapivih spojeva od kojih 5 alkohola, 7 aldehida, 10 ketona, 5 estera, 2 amina, 1 kiselina, 3 alkana, 3 alkena, 10 aromatskih ugljikovodika, 2 PAH-a, 4 terpena, 6 furana, 10 fenola od kojih 6 metoksifenola te 3 organosulfurna spoja i 3 heterociklička dušična spoja (tablica 1). U uzorcima proizvedenim u objektu B je detektirano 68 različitih hlapivih spojeva arome od kojih 2 alkohola, 7 aldehida, 7 ketona, 5 estera, 5 amina, 1 kiselina, 3 alkana, 2 alkena, 8 aromatska ugljikovodika, 5 terpena, 5 furana, 12 fenola od kojih 7 metoksifenola, te 5 organosulfurnih i 4 heterociklička dušična spoja (tablica 1). Rezultati t-testa pokazuju značajne razlike u % površine pikova za neke skupine spojeva te pojedinačne spojeve između uzoraka iz objekata A i B (tablica 1; slika 1). Udjeli nekih skupina spojeva podrijetlom iz dima (objekt A vs. objekt B) bili su značajno različiti, kao što su udjeli fenola (40,50 % vs. 53,44 %;  $P < 0,05$ ) i metoksifenola (27,47 % vs. 35,30 %;  $P < 0,05$ ), te udjeli aromatskih ugljikovodika (10,26 % vs. 4,64 %;  $P < 0,05$ ), PAH-e (0,84 % vs. nisu detektirani;  $P < 0,05$ ), dok se udio furana nije razlikovao (2,99 % vs. 1,01 %;  $P > 0,05$ ). Između uzoraka je najviše uočljiva razlika u ukupnom i pojedinačnom udjelu aromatskih

ugljikovodika i policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH). U uzorku dimljenom iznad otvorenog ložišta unutar objekta (uzorak A), utvrđeno je čak 10 različitih aromatskih ugljikovodika, od kojih su najzastupljeniji bili toluen (3,88 %), p-ksilen (1,90 %) i 1,2-dimetoksibenzen (1,83 %). U uzorcima B nisu detektirani 1,2-dimetilbenzen, 1,2-dimetoksibenzen i 6-kloro-1-nitro-naftalen, a u uzorcima A 4-etilpiridin. Prosječni udjeli pojedinih spojeva većinom su bili značajno veći ( $P < 0,05$  i  $P < 0,01$ ) u uzorcima A, osim 1,3-dimetilbenzena (razlika nije bila značajna), te 4-etilpiridina i azulena čiji udio je bio veći u uzorcima B ( $P < 0,05$  i  $P < 0,01$ ). Nadalje, u uzorcima A su detektirana 2 različita PAH iz skupine akridina (0,84 %) srodnih antracenu, dok u uzorcima koji su dimljeni pročišćenim i ohlađenim dimom iz vanjskog ložišta (objekt B) nije utvrđen niti jedan PAH. Akridini su spojevi koji se mogu vezati za strukturu DNA i RNA (interkalacija), što ih čini potencijalno mutagenim, genotoksičnim i kancerogenim iako većina, upravo zbog tih svojstava, djeluju antiseptički (Auerbach, 1976; Gatasheh i sur., 2017.). Nasuprot tomu, udjeli alifatskih ugljikovodika nisu bili značajno različiti (0,58 % vs. 2,20 %;  $P > 0,05$ ). Većina autora se slaže da su ugljikovodici (osobito alifatski s manje od 10 C atoma) vjerojatno produkti oksidativne razgradnje lipida (Ramírez i Cava, 2007.; Ruiz i sur., 2002.; Martín i sur., 2006.; Krvavica i sur., 2017.). Nadalje, bitna razlika uočava se i u sastavu i udjelu fenola, odnosno metoksifenola, i to osobito gvajakola (2-metoksifenola) koji je u uzorku A bio zastupljen s 10,01 %, a u uzorku B s 18,32 % ( $P < 0,05$ ) ukupne površine pikova, dok se udio drugozastupljenog kreosola (2-metoksi-4-metilfenol) nije statistički razlikovao (11,51 % vs. 7,83 %). Udjeli većine fenola i metoksifenola bili su značajno veći u uzorcima B ( $P < 0,05$  i  $P < 0,01$ ), osim 2-metilfenola (8,76 % vs. 2,62 %;  $P < 0,05$ ). Iz navedenog bi se moglo zaključiti da primjena dima iz otvorenog ložišta unutar objekta, koja za posljedicu ima nešto veću temperaturu dima u kontaktu s mesom, utječe na ukupno povećanje komponenti dima u aromi proizvoda, uglavnom nepoželjnih. Međutim, tako izražene razlike u sastavu fenola nisu utvrđene u uzorcima dalmatinske pancete, a udio ukupnih metoksifenola, je bio veći u uzorcima dimljenim iznad otvorenog ložišta (Krvavica i sur., 2017.) negoli u istraživanim uzorcima pečenice, unatoč istoj razlici u načinu dimljenja. Međutim, navedeni autori ipak navode da detekcija dva bis-fenola u uzorcima dimljenim iznad otvorenog ložišta ukazuje na mogući negativan utjecaj načina dimljenja na sastav fenola. Isto tako, za razliku od istraživanih uzoraka pečenice, aroma dalmatinske pancete dimljene iznad otvorenog ložišta

sadržavala je manji udio ukupnih metoksifenola. Sličan, premda ne i statistički različit odnos, utvrđen je i za udio furana (2,99 % vs. 2,00 %,  $P > 0,05$ ), te nekih ketona iz skupine ciklopenten-1-ona i nekih aldehida ( $P < 0,05$  i  $P < 0,01$ ), što također doprinosi navedenom zaključku. Nadalje, udio organosulfurnih spojeva, ukupno i pojedinačno, bio je značajno veći u uzorcima B ( $P < 0,05$  i  $P < 0,01$ ), osim aromatskog o-izopropilbenzentiola čiji su udjeli bili slični u obje skupine uzoraka. Organosulfurne komponente su najvjerojatnije rezultat degradacije aminokiselina koje u svom sastavu sadrže sumpor, premda mogu biti začinskog podrijetla (Pateiro i sur., 2015.), što ne može biti slučaj kod istraživanih uzoraka (nisu korišteni začini). Veći udio alkohola utvrđen je u uzorcima B (0,67 % vs. 1,50 %;  $P < 0,05$ ), pri čemu su značajne razlike utvrđene za većinu alkohola, osim 1-penten-3-ol. Manje razlike između uzoraka su utvrđene za udjele pojedinih kiselina i amina, pri čemu uzorci B ne sadrže amide, a sadrže samo jednu kiselinu.

## ZAKLJUČAK

Analizom hlapivih spojeva arome dalmatinske pečnice detektirano je 97 različitih kemijskih spojeva, od kojih 6 alkohola, 9 aldehida, 14 ketona, 7 estera, 2 amina, 2 kiseline, 5 alkana, 3 alkena, 11 aromatskih ugljikovodika, 2 policiklička aromatska ugljikovodika (PAH), 5 terpen, 7 furana, 13 fenola (od kojih čak 8 metoksifenola), 6 organosulfurnih spojeva i 5 heterocikličkih dušičnih spojeva. Aroma dalmatinske pečnice sadrži visok udio spojeva podrijetlom iz dima, od kojih je osobito visok udio fenola (46,97 %) među kojima su većina iz skupine aromatskih metoksifenola (31,38 %), arome po dimu i paljevini, izrazite antioksidativne i antimikrobne aktivnosti. Jedni od najvažnijih i najzastupljenijih fenola koja dimljenim mesnim proizvodima određuju aromu po dimu su metoksifenoli gvajakol (2-metoksifenol) i 4-metil gvajakol ili kreosol (2-metoksi-4-metilfenol) čiji su visoki udjeli utvrđeni u istraživanim uzorcima dalmatinske pečnice, ali i veći broj derivata različitih metoksifenola. Ujedno, nizak senzorni prag detekcije čini metoksifenole i fenole vrlo bitnim sastojcima arome, a njihov pozitivan učinak na kvalitetu proizvoda očituje se i kroz izrazitu antimikrobnu i antioksidativnu aktivnost. Nadalje, između uzoraka dimljenih iznad otvorenog ložišta (uzorka A) i uzoraka dimljenih u prostoru u koji se dim dovodi dimovodom iz vanjskog ložišta (uzorak B) je uočljiva razlika u sastavu i udjelu policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), pri čemu su u uzorku A utvrđena 2 različita PAH spoja iz skupine akridina za koje je utvrđena mutagena, genotoksična i kancerogena aktivnost, ali i izrazit an-

timikrobni učinak. Ujedno, u uzorcima B nije utvrđen niti jedan PAH. U uzorcima iz objekta A detektirana je 75, a u uzorcima iz objekta B 68 kemijskih spojeva, pri čemu su značajne razlike utvrđene u udjelu alkohola (A vs. B; 0,67 % vs. 1,50 %;  $P < 0,05$ ), ketona (A vs. B; 11,40 % vs. 8,78 %;  $P < 0,05$ ), alkana (A vs. B; 0,10 % vs. 1,28 %;  $P < 0,05$ ), aromatskih ugljikovodika (A vs. B; 10,26 % vs. 4,64 %;  $P < 0,05$ ), PAH (A vs. B; 0,84 % vs. 0,00 %;  $P < 0,05$ ), terpena (A vs. B; 2,05 % vs. 5,67 %;  $P < 0,05$ ), fenola (A vs. B; 40,50 % vs. 53,44 %;  $P < 0,05$ ) i metoksifenola (A vs. B; 27,47 % vs. 35,30 %;  $P < 0,05$ ) te organosulfurnih spojeva (A vs. B; 0,29 % vs. 2,56 %;  $P < 0,01$ ). Visoki udjeli fenola među kojima su najzastupljeniji poželjni metoksifenoli (uz visok udio gvajakola i kreosola) koji nastaju pirolizom lignina, utvrđeni su u obje skupine uzoraka, premda je njihov udio bio znatno veći u uzorcima iz objekta B. Većina utvrđenih razlika su posljedica različitog načina dimljenja u objektima, a osobito je primjetan negativan učinak dimljenja otvorenim ložištem u objektu na broj i udio aromatskih ugljikovodika.

## LITERATURA

- Andrée, S., W. Jira, K.-H. Schwind, H. Wagner, F. Schwägele (2010). Chemical safety of meat and meat products. *Meat Science* 86, 38-48.
- Ansorena, D., O. Gimeno, I. Astiasaran, J. Bello (2001). Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: Chorizo de Pamplona. *Food Research International* 34, 67-75.
- Auerbach C. (1976). Chemical mutagens: purines; base analogues; acridines; hydroxylamine; hydrazine; bisulphite. Reversion analysis. In: *Mutation research*. Springer, Boston, MA.
- Bolzoni, L., G. Barbieri, R. Virgili (1996). Changes in volatile compounds of Parma ham during maturation. *Meat Science* 43, 301-310.
- Bruna, J.M., E.M. Hierro, L. De la Hoz, D.S. Mottram, M. Fernández, J.A. Ordóñez (2001). The contribution of *Penicillium aurantiogriseum* to the volatile composition and sensory quality of dry-fermented sausages. *Meat Science* 59, 97-107.
- Flores, M., C.C. Grimm, F. Toldrá, A.M. Spanier (1997). Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish Serrano dry-cured ham as a function of two processing times. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 2178-2186.
- Gatasheh, M.K., S. Kannan, K. Hemalatha, N. Imrana (2017). Proflavine an acridine DNA intercalating agent and strong antimicrobial possessing potential properties of carcinogen. *Karbala International Journal of Modern Science* 3 (4), 272-278.
- Górska, E., K. Nowicka, D. Jaworska, W. Przybylski, K.

- Tambor (2017).** Relationship between sensory attributes and volatile compounds of polish dry-cured loin. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* 30(5), 720-727.
- Hierro E., L. de la Hoz, J.A. Ordonez (2004).** Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species. *Food Chemistry* 45, 649-657.
- Kjällstrand, J., O. Ramnäs, G. Petersson (2000).** Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* 41, 735-741.
- Kjällstrand, J., G. Petersson (2001).** Phenolic antioxidants in wood smoke. *The Science of the Total Environment* 277, 69-75.
- Krvavica, M., J. Đugum, A. Kegalj, M. Vrdoljak (2013).** Dimljenje – postupci i učinci na mesne proizvode. *Meso* 3, 202-208.
- Krvavica, M., I. Babić, I. Cvitković, J. Đugum, M. Konjačić (2010):** Hlapljive tvari istarskog pršuta u različitim periodima zrenja. *Meso* 5, 276-282.
- Krvavica, M., M. Jelić, A. Velić, A. Križanac, J. Gajdoš Kljusurić (2017).** Učinak različitih tehnoloških postupaka i kvalitete sirovine na fizikalna svojstva i oksidativni status dalmatinske pancete. *Meso* 2, 128-140.
- Krvavica, M., M. Jelić, A. Velić, M. Lučin, J. Gajdoš Kljusurić (2016).** Fizikalna svojstva i oksidativni status dalmatinske pečenice proizvedene u različitim tehnološkim uvjetima. *Meso* 5, 414-423.
- López, M.O., L. de la Hoz, M.I. Cambero, E. Gallardo, G. Reglero, J.A. Ordóñez (1992).** Volatile compounds of dry hams from Iberian pigs. *Meat Science* 31, 267-277.
- Lorenzo, J.M., L. Purriños (2013).** Changes on Physico-chemical, textural, Proteolysis, Lipolysis and Volatile Compounds During the Manufacture of Dry-cured „Lacon“ from Celta Pig Breed. *Journal of Biological Science* 2013, 1-15.
- Maga, J.A. (1987).** The flavor chemistry of wood smoke. *Food Review International* 31, 139-183.
- Martin, A., J.J. Córdoba, E. Aranda, M. Guía Córdoba, M.A. Asensio (2006).** Contribution of a salted fungal population to the volatile compounds on dry-cured ham. *International Journal of Food Microbiology* 110, 8-18.
- Marušić, N., M. Petrović, S. Vidaček, T. Petrak, H. Medić (2011).** Characterization of traditional Istrian dry-cured ham by means of physical and chemical analyses and volatile compounds. *Meat Science* 88, 786-790.
- Marušić Radovčić, N., A. Brekalo, T. Janči, S. Vidaček, G. Kušec, H. Medić (2015).** Određivanje hlapivih komponenta arome kulena. *Meso* 4, 338-344.
- Meynier, A. E., E. Novelli, R. Chizzolini, E. Zanardi, G. Gandemer (1998).** volatile compounds of commercial Milano salami. *Meat Science* 51, 175-183.
- Navárez-Rivas, M., E. Gallardo, M. León-Camacho (2012).** Analysis of volatile compounds from Iberian hams: a review. *Grasas y Aceites*, 63(4), 432-454.
- Park, S.Y., Yoon, Y.M., Schilling, M. W., Bok Chin, K.B. (2009).** Evaluation of Volatile Compounds Isolated from Pork Loin (*Longissimus dorsi*) as Affected by Fiber Type of Solid-phase Microextraction (SPME), Preheating and Storage Time. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources* 29(5), 579-589.
- Piplović, S. (2003).** Prilog poznavanju dalmatinskih solana u XIX. Stoljeću. *Radovi Zavoda za povijesne znanosti HAZU u Zadru (1330-0474)* 45, 309-326.
- Poligne, I., A. Collignan, G. Trystram (2001).** Characterization of traditional processing of pork meat into boucané. *Meat Science* 59, 377-389.
- Ramirez, R., R. Cava (2007).** Volatile profiles of dry-cured meat products from three different Iberian X Duroc genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 1923-1931.
- Ruiz, J., J. Ventanas, R. Cava, A. Andrés, C. García (1999).** Volatile compounds of dry-cured Iberian ham affected by the length of the curing process. *Meat Science* 52, 19-27.
- Ruiz, J., E. Muriel, J. Ventanas (2002).** The Flavour of Iberian ham. In „Research Advances in the Quality of Meat and Meat Products, F. Toldra (ed.). Research Signpost, Trivandrum, India, 289-310.
- Smith, B.A., Engels W.J., G. Smit (2009).** Branched chain aldehydes: production and breakdown pathways and relevance for flavour in foods. *Applied Microbiology and Biotechnology* 81, 987-999.
- Toldra, F. (1998).** Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products. *Meat Science* 49, 101-110.
- Yu, A.N., B.G. Sun, D.T. Tian, W.Y. Qu (2008).** Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coating using SPME. *Analytical Methods* 110, 233-238.
- Udruga proizvođača Drniškog pršuta (2018).** Dalmatinska pečenica – oznaka zemljopisnog podrijetla. Specifikacija proizvoda.: <http://www.mps.hr/hr/veterinarstvo-i-hrana/oznake-kvalitete/zoi-zozp-zts-poljoprivrednih-i-prehrambenih-proizvoda/nacionalni-postupak-zastite-naziva-zoi-zozp-i-zts>, preuzeto 29.06.2018.

Dostavljeno: 2.7.2018.

Prihvaćeno: 12.10.2018.

## Volatile flavour compounds of dalmatian traditional dry-cured loin "Dalmatinska pečenica" manufactured by different smoking techniques

### SUMMARY

The aim of this study was to determine the extent to which the differences in smoking method (open furnace within the facility - A vs. the fireplace outside the building and smoke supply - B) affect the composition of volatile compounds in the aroma of traditional „Dalmatinska pečenica“ (dry-cured pork loin), and especially the proportion of volatile smoke-induced compounds. For this purpose, two samples of „Dalmatinska pečenica“ from two different processing plants in Dalmatia, which were processed in a similar way (except smoking), has been taken. During the first 20 days of the initial drying phase, smoking in the facility A was carried out 6 times (6 days), and in the facility B 4 times (4 days). The entire processing in both facilities lasted for 48 days. The analysis of volatile compounds in the aroma of „Dalmatinska pečenica“ (solid phase microextraction, HS-SPME, gas-chromatography-mass spectrometry analysis of volatile compounds, GC-MS) helped us to identify 97 chemical compounds, 6 of which were alcohols, 9 aldehydes, 14 ketones, 7 esters, 2 amines, 2 acids, 5 alkanes, 3 alkenes, 11 aromatic hydrocarbons, 2 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), 5 terpenes, 7 furans, 13 phenols (including 8 methoxyphenols), 6 organosulfur compounds and 5 heterocyclic nitrogen compounds. The aroma of „Dalmatinska pečenica“ contains a high proportion of smoke compounds, which include a particularly high phenolic content (46.97 %), most of which are among the preferred methoxyphenols (31.38 %), which, due to the very low detection threshold, have a significant effect on the total aroma of the product. In the samples from the facility A, 75 chemical compounds were detected, while the samples from the facility B contained 68 chemical compounds. The noticeable differences between the facilities (A vs. B) were in the proportion of alcohols (0.67 % vs. 1.50 %;  $P < 0,05$ ), ketones (11.40 % vs. 8.78 %;  $P < 0,05$ ), alkanes (0.10 % vs. 1.28 %;  $P < 0,05$ ), aromatic hydrocarbons (10.26 % vs. 4.64 %;  $P < 0,05$ ), PAHs (0.84 % vs. 0.00 %;  $P < 0,05$ ), terpenes (2.05 % vs. 5.67 %;  $P < 0,05$ ), phenols (40.50 % vs. 53.44 %;  $P < 0,05$ ) and methoxyphenols (27,47 % vs. 35,30 %;  $P < 0,05$ ) as well as organosulfur compounds (0.29 % vs. 2.56 %;  $P < 0,01$ ), respectively. High levels of phenols, including the most preferred methoxyphenols (with a high proportion of guaiacol and creosol), produced by pyrolysis of lignin, were identified in both groups of samples, although their share was significantly higher in the samples from the facility B. Most of the observed differences were probably caused by different methods of smoking in the facilities. There was a particularly noticeable adverse effect of smoking in open furnace at facility A on the number and proportion of aromatic hydrocarbons and PAHs that were not detected in samples from facility B.

**Key words:** dry-cured meat products, Dalmatian dry-cured loin, smoking, volatile compounds, aroma

## Flüchtige aromatische Verbindungen im geräucherten dalmatinischen Schweinskarree (dalmatinische pečenica), das mit unterschiedlichen Räucherungsverfahren hergestellt wurde

### ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Untersuchung war es festzulegen, in welchem Umfang sich die Unterschiede beim Räucherungsverfahren (Räucherofen innerhalb oder außerhalb des Betriebs und Rauchzuführung) auf die Zusammensetzung der flüchtigen aromatischen Verbindungen bei der Dalmatinischen pečenica auswirken, insbesondere auf den Anteil von flüchtigen Verbindungen, die aus dem Rauch stammen. Zu diesem Zweck wurde je 1 Probe der Dalmatinischen pečenica aus zwei unterschiedlichen Verarbeitungsbetrieben in Dalmatien entnommen, in welchen die Dalmatinische pečenica auf eine ähnliche Weise hergestellt wird (mit Ausnahme der Räucherung). Die Rohstoffe stammen von demselben Lieferanten und die Bearbeitung ist in den zwei Betrieben sehr ähnlich. Die Pökung erfolgte in beiden Betrieben durch reines grobkörniges Meersalz in Dauer von 3 Tagen. Die Trocknung und Reifung dauerte in beiden Betrieben 45 Tage. In den ersten 20 Tagen der Trocknungsphase wurde die Räucherung im Betrieb A 6 mal durchgeführt (6 Tage) und im Betrieb B 4 mal (4 Tage), wobei im Betrieb A ein offener Räucherofen in der Räucherammer verwendet wurde (direkte Räucherung unterhalb des Produkts), während sich der Räucherofen im Betrieb B außerhalb der Räucherammer befand und der Rauch per Rauchführung zugeführt wurde. Die Rauchtemperatur (gemessen in unmittelbarer Nähe des Fleisches) betrug im Betrieb A  $< 22^{\circ}\text{C}$  und im Betrieb B  $< 18^{\circ}\text{C}$ . Anhand der Analyse der flüchtigen aromatischen Verbindungen bei der Dalmatinische pečenica (Methode der Festphasenmikroextraktion, HS-SPME, Analyse der flüchtigen aromatischen Verbindungen anhand der Gaschromatographie und Massenspektrometrie, GC-MS) wurden 113 chemische Verbindungen identifiziert, davon 6 Alkohole, 4 Aldehyde, 17 Ketone, 7 Ester, 4 Amide, 2 Säuren, 5 Amine, 10 Alkane, 8 Alkene, 15 aromatische Kohlenwasserstoffe, 3 polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAK), 1 Terpen, 6 Furane, 15 Phenole (darunter sogar 10 Methoxyphenole), 5 Organoschwefelverbindungen und 5 heterozyklische Stickstoffverbindungen. Das Aroma der Dalmatinischen pečenica enthält einen hohen Anteil an Rauchverbindungen; darunter ist der Anteil von Phenolen (45,43 %) besonders hoch; diese stammen aus der Gruppe der wünschenswerten Methoxyphenolen (32,94 %), die wegen der niedrigen Detektionsschwelle eine bedeutende Auswirkung auf das Gesamtaroma des Produktes haben. In den Proben aus dem Betrieb A wurden 64 und aus dem Betrieb B 76 chemische Verbindungen festgestellt, wobei der größte Unterschied bei der Zahl und dem Anteil von aromatischen Kohlenwasserstoffen (A vs. B; 13 vs. 2; 17,59 % vs. 2,47 %), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - PAK (A vs. B; 3 vs. 0; 6,88 % vs. Wurden nicht detektiert), Phenolen (A vs. B; 11 vs. 13; 47,33 % vs. 43,54 %), Methoxyphenolen (A vs. B; 6 vs. 8; 36,81 % vs. 23,82 %) und der Organoschwefelverbindungen (A vs. B; 0 vs. 5; wurden nicht detektiert vs. 2,66 %) beobachtet wurden. Hohe Anteile von Phenolen, mit einem höchsten Anteil der wünschenswerten Methoxyphenolen (bei einem hohen Anteil von Guajakolen und Kreosolen), die durch Pyrolyse von Lignin gewonnen werden, wurden in beiden Probengruppen ermittelt, obwohl ihr Anteil in den Proben aus dem Betrieb A erheblich größer war. Die meisten Unterschiede ergeben sich wahrscheinlich aus dem unterschiedlichen Räucherungsverfahren, das in den Betrieben eingesetzt wird; insbesondere wurde eine negative Auswirkung der Räucherung bei offenen Räucheröfen im Betrieb beobachtet, welche sich negativ auf die Zahl und den Anteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe auswirkt, in erster Linie der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe, was in den Proben aus dem Betrieb B nicht festgestellt werden konnte.

**Schlüsselwörter:** haltbares getrocknetes Rohfleischerzeugnis, Dalmatinische pečenica, Räucherung, flüchtige aromatische Verbindungen

## Compuestos volátiles aromáticos de carne rostizada de Dalmacia producida por diferentes procesos de ahumado

### RESUMEN

El fin de este estudio fue determinar en qué medida las formas diferentes de ahumado (chimenea abierta dentro de la instalación vs. la chimenea al exterior de la instalación y la tubería de suministro del humo) influyen sobre la composición de los compuestos volátiles aromáticos de carne rostizada de Dalmacia, especialmente sobre el contenido de los compuestos volátiles provenientes del humo. Con el propósito antedicho fue tomada 1 muestra de carne rostizada de Dalmacia de dos diferentes instalaciones de procesamiento en Dalmacia en las cuales la carne rostizada fue producida de maneras similares (excepto el proceso de ahumado). La materia prima para la producción de la carne rostizada fue adquirida del mismo proveedor y el procesamiento fue muy similar en ambas instalaciones. La salazón se hizo con la sal marina granulada en ambas instalaciones por 3 días y la desecación y la maduración duraron 45 días en ambas instalaciones. Durante primeros 20 días de la fase inicial de la desecación, en la instalación A el ahumado se hizo 6 veces (6 días) y en la instalación B 4 veces (4 días), donde la chimenea en la sala para curado (el ahumado directo) fue usada en la instalación A y en la instalación B fue usada la chimenea al exterior con la tubería de suministro del humo. La temperatura del humo (medida en la proximidad de la carne) en la instalación A fue  $<22^{\circ}\text{C}$  y en la instalación B  $<22^{\circ}\text{C}$ . Por el análisis de los compuestos volátiles aromáticos de la carne rostizada de Dalmacia (microextracción en fase sólida, SPME; el análisis de los compuestos volátiles por la cromatografía de gases-espectrometría de masas, GC-MS) fueron identificados 113 compuestos químicos, de los cuales 6 alcoholes, 4 aldehídos, 17 cetonas, 7 ésteres, 4 amidas, 2 ácidos, 5 aminas, 10 alcanos, 8 alquenos, 15 hidrocarburos aromáticos, 3 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), 1 terpeno, 6 furanos, 15 fenoles (de los cuales 10 metoxifenoles), 5 compuestos de organosulfato y 5 compuestos de nitrógeno heterocíclicos. El aroma de la carne rostizada de Dalmacia contiene un alto contenido de los compuestos de humo, de los cuales el contenido de los fenoles es especialmente alto (45,43 %) entre los cuales la mayoría son del grupo de los deseables metoxifenoles (32,94 %) con una influencia significativa sobre el aroma general del producto por su bajo umbral de detección. En las muestras de la instalación A fueron detectados 64 compuestos químicos y en las muestras de la instalación B 76 compuestos químicos, en lo cual las diferencias entre el número y el contenido fueron más evidentes en los hidrocarburos aromáticos (A vs. B; 13 vs. 2; 17,59 vs. 2,47 %), en los hidrocarburos aromáticos policíclicos - PAH (A vs. B; 3 vs. 0; 6,88 % vs. no detectados), los fenoles (A vs. B; 11 vs. 13; 47,33 % vs. 43,54 %), los metoxifenoles (A vs. B; 6 vs. 8; 36,81 % vs. 23,82 %) y los compuestos de organosulfato (A vs. B; 0 vs. 5; no detectados vs. 2,66 %). Un contenido alto de los fenoles, entre los cuales los más comunes fueron los deseables metoxifenoles (con una alta proporción de guaiacol y creosol) que se forman por pirólisis de lignina, fueron detectados en ambos grupos de muestras, aunque su contenido fue significativamente más alto en las muestras de la instalación A. La mayoría de las diferencias detectadas probablemente son el resultados de diferentes maneras de ahumado en las instalaciones y el impacto negativo del ahumado en la chimenea abierta en la instalación es especialmente notable sobre el número y el contenido de los hidrocarburos aromáticos, principalmente de los PAH, no detectados en las muestras de la instalación B.

**Palabras claves:** productos cárnicos crudo-curados, carne rostizada de Dalmacia, ahumado, compuestos volátiles aromáticos

## Composti volatili dell'aroma del carré di maiale dalmata prodotto con differenti procedimenti di affumicatura

### RIASSUNTO

L'obiettivo di questo studio è stato quello di stabilire in che misura le differenze nelle metodiche di affumicatura (focolare aperto interno vs. focolare esterno e conduzione del fumo mediante condotta) incidono sulla composizione dei composti volatili dell'aroma del carré di maiale dalmata, in particolare su quella parte di composti volatili che derivano dall'affumicatura. A tal fine è stato prelevato 1 campione di carré di maiale dalmata da due differenti stabilimenti di produzione nel territorio della Dalmazia, nei quali il carré di maiale viene prodotto secondo metodiche simili (ad eccezione delle modalità d'affumicatura). È stato accertato che la materia prima per la produzione del carré di maiale è stata acquistata presso lo stesso fornitore e che il processo di lavorazione del carré di maiale in entrambi gli stabilimenti è molto simile. Per la salatura, che è durata 3 giorni, è stato usato puro sale marino grosso in entrambi gli stabilimenti. L'asciugatura e la stagionatura in entrambi gli stabilimenti sono durate 45 giorni. Nel corso dei primi 20 giorni della fase iniziale dell'asciugatura, nello stabilimento A l'affumicatura è stata effettuata 6 volte (per 6 giorni), nello stabilimento B, invece, 4 volte (4 giorni), fermo restando che nello stabilimento A è stato impiegato il focolare aperto interno (con affumicatura diretta sotto il prodotto), mentre nello stabilimento B è stato impiegato il focolare esterno con conduzione del fumo mediante condotta. La temperatura del fumo, rilevata nelle immediate vicinanze della carne, nello stabilimento A era  $<22^{\circ}\text{C}$ , nello stabilimento B  $<18^{\circ}\text{C}$ . Grazie all'analisi dei composti volatili dell'aroma del carré di maiale dalmata (microestrazione nella fase solida, HS-SPME; analisi dei composti volatili con la gascromatografia - spettrometria di massa, GC-MS) sono stati identificati 113 differenti composti chimici di cui 6 alcoli, 4 aldeidi, 17 chetoni, 7 esteri, 4 amidi, 2 acidi, 5 ammine, 10 alcani, 8 alcheni, 15 idrocarburi aromatici, 3 idrocarburi aromatici policiclici (IPA), 1 terpene, 6 furani, 15 fenoli (di cui ben 10 metossifenoli), 5 composti organici solfurei e 5 composti eterociclici azotati. L'aroma del carré di maiale dalmata contiene un'alta percentuale di composti volatili del fumo, con una forte presenza di fenoli (45,43 %), la maggior parte dei appartengono al gruppo dei metossifenoli (32,94 %) che, per la loro bassissima soglia di rilevazione, hanno un significativo impatto sull'aroma complessivo del prodotto. Nei campioni provenienti dallo stabilimento A è stata accertata la presenza di 60 composti chimici contro i 76 dei campioni provenienti dallo stabilimento B. Le differenze più evidenti sono state riscontrate nel numero e nella percentuale d'idrocarburi aromatici (A vs. B; 13 vs. 2; 17,59 vs. 2,47 %), d'idrocarburi aromatici policiclici - IPA (A vs. B; 3 vs. 0; 6,88 % vs. non rilevati), di fenoli (A vs. B; 11 vs. 13; 47,33 % vs. 43,54 %), di metossifenoli (A vs. B; 6 vs. 8; 36,81 % vs. 23,82 %) e di composti organici solfurei (A vs. B; 0 vs. 5; non rilevati vs. 2,66 %). Alte percentuali di fenoli, con prevalenza di metossifenoli (con un'alta percentuale di guaiacoli e creosoli) che si formano con la pirólisi della lignina, sono state rilevate in entrambi i gruppi di campioni, anche se la loro percentuale era molto più alta nei campioni dello stabilimento A. La maggior parte delle differenze accertate sono probabilmente conseguenza delle differenti metodiche di affumicatura applicate in ciascuno stabilimento. In particolare, si rileva l'effetto negativo dell'affumicatura mediante focolare aperto interno sul numero e sulla percentuale d'idrocarburi aromatici, specialmente d'idrocarburi aromatici policiclici - IPA non rilevati nei campioni provenienti dallo stabilimento B.

**Parole chiave:** prodotti stagionati a base di carne essiccata, carré di maiale dalmata, affumicatura, composti volatili dell'aroma