

Sastav masnih kiselina slavonske šunke soljene s krupnom morskom i sitnom kamenom soli

Krešimir Mastanjević¹, Dragan Kovačević¹, Nives Bušić¹, Dunja Čeple¹, Tina Lešić², Jelka Pleadin²

Sažetak

Cilj rada je bio procijeniti utjecaj različitih vrsta soli (krupne morske (KMS) i sitne kamen soli (SKS)) na sastav masnih kiselina slavonske šunke. Određivanje sastava masnih kiselina je provedeno na kraju proizvodnog procesa. Nakon ekstrakcije masti pomoću standardiziranog Soxhlet postupka, metilni esteri masnih kiselina analizirani su pomoću plinske kromatografije sa plameno-ionizacijskom detekcijom (GC-FID). Određen je sastav masnih kiselina s obzirom na skupine zasićenih (SFA), mononezasićenih (MUFA) i polinezasićenih (PUFA) masnih kiselina, kao i omjeri n-6/n-3 te PUFA/SFA. Rezultati određivanja sastava masnih kiselina slavonske šunke soljenih s KMS i SKS pokazuju da je oleinska kiselina (C18:1n9) najdominantnija masna kiselina iz skupine MUFA (43,43 i 43,44%), najzastupljenija SFA kiselina bila je palmitinska kiselina (C16:0) (23,67 i 23, 21%), a PUFA linolna kiselina (C18:2n-6c)(9,74 i 10,48%). Vrsta soli je statistički značajno ($p < 0,05$) utjecala na sastav masnih kiselina slavonske šunke. Omjeri PUFA/SFA (0,29 - 0,32) i n-6/n-3 (19,60 - 19,88) za uzorke slavonske šunke soljene s KMS i SKS u skladu su s ranije objavljenim podacima za različite hrvatske i europske pršute i šunke.

Ključne riječi: slavonska šunka, masne kiseline, SFA, MUFA i PUFA

Uvod

Slavonska šunka je prema članku 24. Pravilnika o mesnim proizvodima (N.N. 62/18) trajni suhomesnati proizvod od svinjskog buta sa ili bez kože i kostiju, koji se konzervira postupcima soljenja ili salamurenja, sušenja i zrenja, sa ili bez provedbe postupka dimljenja.

Tijekom procesa zrenja dolazi do razgradnje proteinskih i lipidnih sastojaka mesa buta pod utjecajem vlastitih enzima. Na aktivnost tih enzima utječe količina kuhinjske soli i sadržaj vode, pri čemu je proteoliza intenzivnija u šunkama koje sadrže manje soli (Martin i sur., 1999.).

Prosječni maseni udio masti tijekom tehnološkog procesa pršuta/šunki kontinuirano raste zbog smanjenja masenog udjela vode i proizvodnog kala. S početnih 4 - 7% u mesu, zbog sušenja i smanjenja masenog udjela vode kontinuirano raste do 10 - 20% u zreloj šunki (pršutu). Najveći udio masti ($\geq 20\%$) određen je u Iberijskom pršutu koji se proizvodi od mesa (butova) s visokim sadržajem adipoznog masnog tkiva i intramuskularne masti (I.M.F.) (Kovačević 2017.a).

Najzastupljenije masne kiseline u šunkama (pršutima) pripadaju MUFA (41 - 59%), zatim SFA

¹dr. sc. Krešimir Mastanjević, izvanredni profesor; dr. sc. Dragan Kovačević, redoviti profesor; Nives Bušić, student; Dunja Čeple, student, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku; Zavod za prehrambene tehnologije, Kuhačeva 20, 31 000 Osijek
²Tina Lešić, mag. ing. mol. biotehnol., asistent; dr. sc. Jelka Pleadin, znanstveni savjetnik, Hrvatski veterinarski institut, Laboratorij za analitičku kemiju, Savska cesta 143, 10 000 Zagreb.

Autor za korespondenciju: kresimir.mastanjevic@ptfos.hr

(30 - 45%) te PUFA (9 - 18%) (Campo i Sierra 2011; Marušić i sur. 2013). U skupini MUFA najzastupljenije su oleinska (C18:1n9) (38 - 42%) i palmitoleinska (C16:1n7) (2 - 3%) masna kiselina (Toldrá, 2010). Iberijske svinje te Cinta Senese, autohtona pasmina svinja u srednjoj Italiji, regiji Toscana koja se uzgaja u otvorenom sustavu držanja (prehrana žirom, kestenom, ispašom) i koristi za proizvodnju Toskanskog pršuta (PDO), sadrže veću količinu oleinske kiseline kao posljedicu hranidbe svinja žirom (Pugliese i sur. 2010.). Glavne SFA su palmitinska (C16:0) (23 - 24%) i stearinska (C18:0) (10 - 15%) kiselina. Glavna komponenta PUFA je linolna kiselina (C18:2n-6) s udjelom od 6 - 16%, općenito nižim u suhomesnatim proizvodima (7 - 10%) u usporedbi sa fermentiranim kobasicama (10 - 16%). Najveća zastupljenost oleinske, palmitinske, linolne i stearinske masne kiseline u zreloj šunki (pršutu) rezultat je njihove najveće početne koncentracije u svježem butu te njihove stabilnosti, odnosno otpornosti na oksidaciju (Kovačević 2017.a).

Lipoliza uz proteolizu predstavlja jednu od najvažnijih složenih biokemijskih promjena u tkivima buta tijekom tehnološkog procesa prerade svinjskog buta u šunku (pršut). Lipoliza je složeni biokemijski proces u kojem pod utjecajem endogenih, a manjim dijelom i egzogenih enzima, dolazi do razgradnje lipida intermuskularnog, intramuskularnog i adipoznog tkiva do slobodnih masnih kiselina (Krvavica i sur., 2007.). Nastanak slobodnih masnih kiselina te njihova razgradnja na kratkolančaste masne kiseline i oksidacija, najvažnije su reakcije tijekom operacije zrenja koje utječu na formiranje specifičnog okusa i mirisa (Kovačević, 2014.). Produkti lipolize imaju značajnu ulogu u stvaranju komponenata arome i okusa pršuta i šunki te njihovih prekursora (Toldrá, 1998.; Toldrá, 2004.).

Lipide pršuta i šunki čine gliceridi sastavljeni od mono-, di-, triglicerida koji su esterificirani na jednu, dvije ili tri masne kiseline te fosfolipidi i kolesterol. Količina masnih kiselina uobičajeno iznosi 40 - 50%, a najzastupljenija masna kiselina je oleinska, kako u mišićnom, tako i u masnom tkivu (Krvavica i sur., 2007.; Pleadin i sur., 2016.). Razgradnja lipida mišićnog tkiva započinje hidrolizom najvažnijih triglicerida i hidrolizom fosfolipida. Daljnom razgradnjom pod utjecajem monoglicerol lipaze i lizofosfolipaze nastaju di- i monoacilglicerol i lizofosfolipidi, a slobodne masne kiseline krajnji su produkt lipolize. Tijek lipolize u pršutu uglavnom ovisi o tipu šunke (pršuta), tipu masnog tkiva (potkožno, inter-

intramuskularno) te količini endogenih lipolitičkih enzima (Toldrá, 2002.; Toldrá, 2007.), a porast masenog udjela slobodnih masnih kiselina prisutan je do desetog mjeseca proizvodnje, uglavnom zahvaljujući djelovanju endogenih enzimskih sustava mišićnog i masnog tkiva pršuta (Toldrá i Flores, 1998.).

Cilj ovoga rada bio je ispitati utjecaj soljenja s dvije različite vrste soli, sitne kamene i krupne morske soli, na sastav masnih kiselina slavonske šunke nakon 8 mjeseci proizvodnje.

Materijali i metode

Proizvodnja slavonske šunke

Obrada svinjskih butova za proizvodnju slavonske šunke provedena je tradicionalnim postupkom (Senčić, 2009). Butovi (4 buta soljena s KMS i 4 buta soljena s SKS) su prethodno masirani te je istisnuta i uklonjena krv iz bedrenih arterija (a. femoralis) i prokrvavljenih dijelova. Nakon toga butovi su soljeni ručnim utrljavanjem soli (sitne kamene i krupne morske) pri čemu su šupljine, zasjekotine, područje glavice bedrene kosti i rez skočnog zgloba dodatno popunjeni solju. Korišteno je 6 - 8% soli na masu buta nakon čega su butovi poslagani u inoks kadu smještenu u rashladnoj komori. Butovi su odležali 28 dana pri 2 - 6 °C i relativnoj vlažnosti zraka oko 80%, s time da su prvih 7 dana s unutarnjom stranom bili okrenuti prema gore (radi sprječavanja rasipanja soli), potom su okretani te su sljedećih 7 dana bili otvorenom stranom okrenuti prema dolje. Sirove slavonske šunke su nakon soljenja podvrgnute procesu mehaničkog prešanja u trajanju od 12 dana pri 4 °C i relativnoj vlažnosti zraka od oko 80%. Šunke su nakon 5 - 6 dana brisane (posušene) suhom pamučnom krpom, okretane te prešane tijekom sljedećih 5 - 6 dana.

Dimljenje, sušenje i zrenje slavonske šunke provedeno je u automatiziranoj komori (Euclid d. o.o., Vinkovci, Hrvatska) s mogućnošću programiranja i regulacije temperature, brzine strujanja zraka, relativne vlažnosti zraka i dima te vremena trajanja pojedinih procesa. Dimljenje hladnim dimom provedeno je 2 - 3 sata svaki drugi dan, tijekom ukupno 28 dana, pri čemu temperatura dima nije prelazila 25 °C. Nakon toga su uzorci slavonske šunke podvrgnuti procesima sušenja i zrenja (T = 15 - 18 °C, Rh ≈ 75%). Proizvodnja slavonskih šunki trajala je ukupno 8 mjeseci (240 dana).

Određivanje sastava masnih kiselina

Prije provedbe analiza uzorci (*m. semimembranosus*) homogenizirani primjenom homogenizatora Grindomix GM 200 (Retch, Njemačka), tijekom 15 s pri 6000 rpm, u skladu s normom ISO 3100-1:1991, te su potom pohranjeni u plastične posudice na +4 °C do provedbe analiza.

Pri određivanju sastava masnih kiselina ukupne masti određene su metodom po Soxhlet-u (HRN ISO 1443:1999), koja uključuje razlaganje uzorka kiselinskom hidrolizom te ekstrakciju masti petroleterom pomoću uređaja za ekstrakciju Soxtherm 2000 Automatic (Gerhardt, Njemačka) i sušenje u sušioniku Epsa 2000 (Ba-Ri, Hrvatska). Za verifikaciju metode određivanja ukupnih masti sa svakom analizom korišten je certificirani referentni materijal CRM T0149 (FAPAS, Engleska).

Metilni esteri masnih kiselina su pripremljeni iz ekstrahirane masti prema HRN EN ISO 12966-2:2011. 100 mg ekstrahirane masti uzorka otopljeno je u 10 mL heksana i promućkanona tresilici HS260 control (IKA, Njemačka). Potom je dodano 200 µL 2N-metanolne otopine kalijevog hidroksida te su uzorci miješani tijekom 30 s, a zatim centrifugirani na 320AR centrifugi (Hettich, Njemačka) tijekom 15 minuta pri 3000 rpm i temperaturi od 15 °C. 200 µL svakog uzorka je filtrirano kroz PTFE filter u bočice za analizu. Pripremljeni 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 injektor temperature 250 °C uz omjer razdjeljenja 1:50. Plin nosioc bio je helij (99,99%) 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

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost tri ponavljanja. Analiza varijance (one-way ANOVA) i potom Fischer-ov LSD test najmanje značajne razlike (engl. least significant difference) provedeni su na podacima za SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline i PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline, a statistički značajne razlike izražene su na razini vjerojatnosti od 95% ($p < 0,05$). Za statističku obradu korišten je program Statistica 12.7 (StatSoft Inc. Tulsa, 2015., OK, SAD).

Rezultati i rasprava

Maseni udio masti u uzorcima slavonske šunke soljene s krupnom morskom soli (KMS), nakon 8 mjeseci proizvodnje iznosio je 18,30%, a za uzorke soljene sitnom kamenom soli (SKS) 18,10%. Analiza varijance je pokazala statistički značajno ($p < 0,05$) veći maseni udio masti u uzorcima soljenim s morskom soli.

Sastav masnih kiselina slavonske šunke soljene s KMS i SKS nakon 8 mjeseci proizvodnje prikazan je u Tablici 1. Pršuti i šunke od komercijalnih pasmina svinja u prosjeku sadrže 35-40% zasićenih masnih kiselina (SFA), 45-50% jednostruko nezasićenih masnih kiselina (MUFA) i 10-15% višestruko nezasićenih masnih kiselina (PUFA) (Toldrá, 2010; Pleadin i sur., 2016). Slavonska šunka soljena KMS sadržavala je 37,37% SFA, 51,72% MUFA i 10, 91% PUFA, a slavonska šunka soljena s SKS 36,76% SFA, 51,47% MUFA i 11,72% PUFA. Uzorci slavonske šunke soljene s KMS imali su statistički značajno ($p < 0,05$) veće udjele SFA, MUFA i PUFA u odnosu na uzorke soljene s SKS (Tablica 1.). Veći udjeli masti, a s time u vezi i veći udjeli masnih kiselina, u uzorcima slavonske šunke soljene s KMS posljedica su većeg proizvodnog kala i manjeg masenog udjela vode u navedenim uzorcima (Kovačević i sur. 2017.b).

Sličan udio SFA kao i slavonska šunka imaju Bayonne pršut (36,52%) (Monin i sur. 1997.), Jinhua

pršut (37,10%) (Du i Ahn, 2001.), Serrano šunka (36,71%) (Estévez i sur., 2007.) i Vipavski pršut (38%) (Žlender i sur. 2008.). Navedeno je najvjerojatnije posljedica slične dužine trajanja zrenja navedenih pršuta/šunki. Veći udio SFA određen je u Dalmatinskom pršutu (41,82%) (Marušić i sur. 2013; Pleadin i sur. 2016), Istarskom pršutu (39,21 -42,77%) (Pleadin i sur. 2015.), Drniškom pršutu (45,19%) (Tomić i sur. 2016.) i Kraškom pršutu (57,2 – 59,3%) (Pleadin i sur. 2015.). Općenito niži udio SFA imaju Parma pršut (35,58%) (Lo Fiego i sur. 2000.), Cinta

Sinese (33,26%) i Toskanski pršut (32,30 – 34,20%) (Pugliese i sur. 2010.). Viši udjeli MUFA u Iberijskom pršutu (čak do 60%) (Juradno i sur. 2008), rezultat je posebnog uzgoja Iberijskih svinja, pri čemu se minimalno zadnja dva mjeseca tova prije klanja svinje hrane ispašom i žirom.

Literaturni podaci pokazuju da je u tradicionalnim proizvodima od svinjskog mesa oleinska masna kiselina najzastupljenija, nakon čega slijede palmitinska (C16:0), stearinska (C18:0) i linola

Tablica 1. Sastav masnih kiselina slavonske šunke soljene krupnom morskom i sitnom kamenom soli nakon 8 mjeseci proizvodnje

Table 1 Fatty acids composition of Slavonian Ham salted with coarse sea and fine rock salt after 8 months days od production

MASNE KISELINE / FATTY ACIDS	MASENI UDIO (%) / MASS FRACTION (%)	
	KRUPNA MORSKA SOL / COARSE SEA SALT	SITNA KAMENA SOL / FINE ROCK SALT
C8:0	< LOD	< LOD
C10:0	0,10	0,10
C12:0	0,09	0,09
C14:0	1,29	1,26
C15:0	ND	0,05
C16:0	23,67	23,21
C17:0	0,28	0,29
C18:0	11,75	11,55
C20:0	0,17	0,18
C16:1n-7t	0,29	0,29
C16:1n-7c	3,06	2,90
C17:1	0,29	0,31
C18:1n-9t	0,35	0,35
C18:1n-9c	43,43	43,44
C18:1n7	3,59	3,46
C20:1n9	0,70	0,72
C18:2n-6c	9,74	10,48
C20:2n6	0,46	0,51
C20:4n6	0,19	0,20
∑ n-6	10,39	11,19
C18:3n-3	0,45	0,49
C20:3n3	0,08	0,08
∑ n-3	0,52 ^a	0,57 ^b
SFA	37,37 ^a	36,76 ^b
MUFA	51,72 ^b	51,47 ^a
PUFA	10,91 ^b	11,77 ^a

maseni udjel masne kiseline izražen je na ukupni udjel masnih kiselina; LOD - limit detekcije = 0,05%; ND nije detektirano; SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline, PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline, razlike vrijednosti unutar retka označene različitim slovom u eksponentu (a - b) su statistički značajne (p < 0,05) / mass fraction of fatty acid is expressed as the total proportion of fatty acids SFA=saturated fatty acids, MUFA=monounsaturated fatty acids, PUFA=polyunsaturated

kiselina (Casaburi i sur., 2007.; Visessanguan i sur., 2006.; Marušić i sur., 2013.; Pleadin i sur., 2014.; Lešić i sur., 2017). Općenito, u suhomesnatim proizvodima prevladavaju jednostruko nezasićene masne kiseline (SFA) dok su najmanje zastupljene višestruko nezasićene masne kiseline (PUFA).

Oleinska kiselina (C18:1n-9c) iz skupine MUFA, s masenim udjelima od 43,43% u uzorcima soljenim s KMS i 43,44% u uzorcima soljenim s SKS je najdominantnija masna kiselina u obje skupine uzoraka slavonske šunke. U usporedbi sa masenim udjelom oleinske kiseline u drugim šunkama i pršutima slavonska šunka je imala slične masene udjele oleinske kiseline, kao i Bayonne pršut (Marušić i sur. 2013.) i Kraški pršut (Pleadin i sur. 2016.). Viši udjeli oleinske kiseline određeni su u Iberijskom i Serrano pršutu (Campo i Sierra 2011), Dalmatinskom i Istarskom pršutu (Pleadin i sur. 2015.) te u Parma pršutu (Marušić i su. 2013.), što se može povezati s dužim vremenom zrenja navedenih pršuta, ali i s genotipom i načinom ishrane svinja čiji se butovi koriste za proizvodnju navedenih pršuta.

Iz skupine SFA najzastupljenija je bila palmitska kiselina (C16:0) (23,67% za uzorke soljene s KMS i 23,21% za uzorke soljene s SKS), a najveći udio iz skupine PUFA imala je linolna kiselina (C18:2n-6c) i to za uzorke soljene s KMS 9,47% i 10,48% za uzorke soljene s SKS (Tablica 1).

Način i tip hranidbe odnosno sastav obroka koji se daju farmskim životinjama presudno utječu na sastav masnih kiselina intramuskularne masti. Masne kiseline iz hrane ugrađuju se u masno tkivo svinja, a stupanj ugradnje ovisi o specifičnostima masnih kiselina i tipa obroka. Promjene u hranidbi svinja imaju za cilj proizvesti zdraviji proizvod tako da u mesu bude manji udio SFA te veći udio MUFA i PUFA. Fernandez i sur. (2007.) su naveli da sastav

masnih kiselina u tkivu svinja ovisi o masnim kiselinama unesenim hranom te da zbog tradicionalnog slobodnog uzgoja Iberijskih svinja i hranidbe sa žirevima i travom Iberijski pršuti sadrže više MUFA nego Serrano pršuti. Larick i sur. (1992) i Monahan i sur. (1992.) su naveli da dodavanjem veće količine visoko nezasićenih ulja (suncokretovo, sojino, ulje uljane repice) u obroku smanjuje udio palmitinske i oleinske, a povećava udio dugolančanih masnih kiselina.

Nutritivno poželjna svojstva masnih kiselina slavonske šunke soljene KMS i SKS nakon 8 mjeseci proizvodnje mogu se općenito odrediti kroz omjer PUFA/SFA i n-6/n-3 (Tablica 2). Omjeri PUFA/SFA iznad 0,4 i n-6/n-3 ispod 4 se smatraju preporučljivim (Wood i sur., 2004.; 2008.). U ovom radu određen je PUFA/SFA u šunki soljenoj KMS od 0,29, dok je PUFA/SFA u uzorku šunke soljene SKS bio 0,32. n-6/n-3 određen u ovom radu za uzorak šunke koja je soljena KMS iznosi 19,88, a u uzorku šunke soljene SKS 19,60. Rezultati potvrđuju da s obzirom na navedene preporuke šunka nije u okviru poželjnih vrijednosti za omjer PUFA/SFA, kao ni za omjer n-6/n-3.

Omjer PUFA/SFA trenutno je jedan od glavnih parametara korišten za procjenu nutritivne kvalitete lipidnih frakcija u hrani zajedno sa omjerom n-6/n-3 zbog povoljnih učinaka linolenske kiseline (n-6) na zdravlje, koji se odvijaju samo kada omjer PUFA/SFA nije veći od 1,5. Za SFA se smatra da povećavaju kolesterol u plazmi, izuzev stearinske kiseline koja reducira ukupni LDL kolesterol, stoga se udio ove masne kiseline (stearinske) izuzima iz skupine SFA kada se istražuje povezanost između SFA u hrani i rizika od srčanih bolesti (Kris-Etherton, 1999.). Zbog navedenog preporučuje se umjerena konzumacija ovakve vrste mesnih proizvoda.

Tablica 2. Omjeri masnih kiselina slavonske šunke soljene krupnom morskom i sitnom kamenom soli nakon 8 mjeseci proizvodnje

Table 2 Ratios of fatty acid of of Slavonian Ham salted with coarse sea and fine rock salt after 8 months days od production

PARAMETRI / PARAMETERS	KRUPNA MORSKA SOL / COARSE SEA SALT	SITNA KAMENOM SOL / FINE ROCK SALT	PREPORUČENI OMJER / RECOMMENDED RATIO
n-6/n-3	19,88	19,60	< 4
PUFA/SFA	0,29	0,32	> 0,4
MUFA/SFA	1,38	1,40	-

SFA = zasićene masne kiseline, MUFA = jednostruko nezasićene masne kiseline, PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline, n-3 omega-3 masne kiseline, n-6 omega-6 masne kiseline / SFA=saturated fatty acids, MUFA=monounsaturated fatty acids, PUFA=polyunsaturated fatty acids, n-3 omega-3 fatty acids, n-6 omega-6 fatty acids

Zaključak

Rezultati određivanja sastava masnih kiselina slavonske šunke soljene s krupnom morskom te sitnom kamenom soli pokazuju da je oleinska kiselina (C18:1n9) najdominatnija masna kiselina iz skupine MUFA, linolna kiselina (C18:2n6) iz skupine PUFA te palmitinska kiselina (C16:0) iz skupine SFA, što je u skladu s literaturnim podacima za druge vrste šunki i pršuta. Omjeri PUFA/SFA za oba analizirana uzorka slavonske šunke (0,29 - 0,32) i

n-6/n-3 (19,60 - 19,88) su slični kao i kod ostalih vrsta šunki i pršuta (literaturni podaci). Osim brojnih od ranije poznatih čimbenika utjecaja, rezultati ovog istraživanja pokazuju da soljenje, kao jedna od početnih operacija u procesu proizvodnje slavonske šunke, također može značajno utjecati na sastav masnih kiselina u finalnom proizvodu.

Literatura

- [1] **Campo, M. M., I. Sierra (2011):** Fatty acid composition of selected varieties of Spanish dry-cured ham. Surveys from 1995 and 2007. *Span J Agric Res* 9, 66-73.
- [2] **Du, M., D. U. Ahn (2001):** Volatile Substances of Chinese Traditional Jinhua Ham and Cantonese Sausage. *J Food Sci* 66(6), 827-831.
- [3] **Estévez M., D. Morcuende, J. Ventanas, S. Ventanas (2007):** Mediterranean Products. U: Handbook of Fermented Meat and Poultry, (Toldra, F., ured.) Blackwell Publishing, Ames, Iowa, USA.
- [4] **Fernandez, M., J. A. Ordoñez, I. Cambero, C. Santos, C. Pin, L. de la Hoz (2007):** Fatty acids compositions of selected varieties of Spanish dry ham related to their nutritional implications. *Food Chem* 101, 107-112.
- [5] **HRN EN ISO 12966-2:2011** Animal and vegetable fats and oils - Preparation of methyl esters of fatty acids
- [6] **HRN ISO 1443:1999** Meat and meat products - Determination of total fat content.
- [7] **ISO 3100-1:1991** Meat and meat products - Sampling and preparation of test samples - Part 1: Sampling.
- [8] **Jurado, Á., C. García, M. L. Timón, A.I. Carrapiso (2008):** Improvement of drycured Iberian ham sensory characteristics through the use of a concentrate high in oleic acid for pig feeding. *Irish J Agr Food Res* 47, 195-203.
- [9] **Kovačević, D. (2014):** Tehnologija kulena i drugih fermentiranih kobasica. Osijek; Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.
- [10] **Kovačević, D. (2017a)** Kemija i tehnologija šunki i pršuta. Osijek; Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.
- [11] **Kovačević, D., K. Mastanjević, I. Kušurin (2017b):** Utjecaj različitih vrsta soli na proizvodni kalo i fizikalno-kemijska svojstva Slavonske šunke. *Meso* 19, 216-221.
- [12] **Kris-Etherton, P. M. (1999):** Monounsaturated fatty acids risk of cardiovascular disease. *Circulation* 100, 1253-1258.
- [13] **Krvavica, M., J. Đugum (2007):** Proizvodnja pršuta u svijetu i kod nas. *Meso* 8: 355 - 365, 2006.
- [14] **Larick, D. K, Turner, B. E. Schoenherr, W. D, Coffey, M. T, Pilkington, D. H. (1992):** Volatile compound content and fatty acid composition of pork as influenced by linoleic acid content of the diet. *J Anim Science* 70, 1397 - 1403.
- [15] **Lešić, T., S. Kolarić Kravar, G. Krešić, J. Pleadin (2017):** Nutritivna kvaliteta masti industrijskih kobasica. *Meso* 19, 496-503.
- [16] **Lo Fiego, D. P., P. Santoro, P. Macchioni, G. Minelli (2000):** Fatty acid composition of lipid fractions in Parma ham obtained from pigs fed on different levels of vitamin E (alpha-tocopherol acetate). *Options Méditerranéennes: Série A. Séminaires Méditerranéens* 41, 205-209.
- [17] **Martin, I., J. J. Cordoba, J. Ventanas, T. Antequera (1999):** Changes in intramuscular lipids during ripening of Iberian dry-cured ham. *Meat Sci* 51, 129-134

- [18] Marušić, N., M. Petrović, S. Vidaček, T. Janči, T. Petrak, H. Medić (2013): Fat content and fatty acid composition in Istrian and Dalmatian dry-cured ham. *Meso* 15, 279–284.
- [19] Ministarstvo poljoprivrede (2018): Pravilnik o mesnim proizvodima NN 62/2018.
- [20] Monahan F. J, D. J. Buckley, P. A. Morrissey, P. B. Lynch, J. I. Grey (1992): Influence of dietary fat and α -tocopheril acetate supplementation of pigs on oxidative deterioration and weight loss in sliced dry-cured ham. *Meat Sci* 51, 227 - 232.
- [21] Monin, G., P. Marinova, A. Talmant, F.J. Martin, M. Cornet, D. Lanore, F. Grasso (1997): Chemical and structural changes in dry-cured hams (Bayonne hams) during processing and effects of the dehairing technique. *Meat Sci* 47, 29-47.
- [22] Pleadin, J., G. Krešić, T. Barbir, M. Petrović, I. Milinović, D. Kovačević (2014): Promjene u osnovnom nutritivnom i masno- kiselinskom sastavu tijekom proizvodnje Slavenskog kulena. *Meso* 16, 487-492.
- [23] Pleadin, J., L. Demšar, T. Polak, A. Vulić, T. Lešić, D. Kovačević (2016): Sastav masnih kiselina tradicionalnih hrvatskih i slovenskih suhomesnatih proizvoda. *Meso* 18, 44–52.
- [24] Pleadin, J., N. Vahčić, M. Malenica Staver, G. Krešić, T. Bogdanović, T. Lešić, D. Kovačević (2015): Sezonske varijacije u sastavu masnih kiselina Istarskog i Dalmatinskog pršuta. *Meso* 17, 428–434.
- [25] Pugliese, C., F. Sirtori, L. Calamai, O. Francia (2010): The evolution of volatile compounds profile of “Toscana” dry-cured ham during ripening as revealed by SPME-GC-MS approach. *J Mass Spectrom* 45, 1056–1064
- [26] Senčić, Đ. (2009): Slavonska šunka - hrvatski autohtoni proizvod. Osijek; Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2009.
- [27] Toldrá F. (1998): Proteolysis and lipolysis in favour development of dry cured meat products. *Meat Science* 49, 101-110.
- [28] Toldrá F., M. Flores (1998): The role of muscle proteases and lipases in flavour development during the processing of dry-cured ham. *Crit Rev Food Sci Nutr* 38, 331 – 352.
- [29] Toldrá, F. (2002): Dry-cured meat products. Trumbull; Food & Nutrition Press, 2002.
- [30] Toldrá, F. (2004): Dry-cured ham / Y. H. Hui, L. Meunier-Goddik, A. S. Hansen, J. Josephsen, W. K. Nip, P.S. Stanfield, i F. Toldrá (ur.) u Handbook of food and beverage fermentation technology. New York; Marcel-Dekker Inc, 2004.
- [31] Toldrá, F. (2007): Handbook of Fermented Meat and Poultry. Oxford; Blackwell Publishing Ltd. 2007.
- [32] Tomić, M. A. Segarić, L. Kozačinski, B. Njari, J. Pleadin, D. Alagić, Ž. Cvrtila (2016): Kakvoća pršuta. *Meso* 19, 241-246.
- [33] 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 Chem* 94, 580-588.
- [34] Wood J.D., R. I. Richardson, G. R. Nute, A. V. Fisher, M. M. Campo, E. Kasapidpu, P. R. Sheard, Enser, M. (2004): Effects of fatty acids on meat quality: a review. *Meat Sci* 66, 21- 32.
- [35] Wood J. D., M. Enser, A. V. Fisher, G. R. Nute, P. R. Sheard, R. I. Richardson, S. I. Hughes Whittington, F.M. (2008): Fat deposition, fatty acids composition meat quality: a review. *Meat Sci* 78, 343 - 356.
- [36] Žlender, N., T. Polak, D. Špacapan, D. Andronikov, L. Gašperlin (2008): Influence of raw matter origin and production period on fatty acid composition of dry-cured hams. *Acta Agric Slov* 92, 53–60

Dostavljeno: 24.01.2019.

Prihvaćeno: 7.2.2019.

Fatty acids composition of Slavonian Ham salted with coarse sea and fine rock salt

Abstract

The aim of the paper was to evaluate the influence of different types of salt (coarse sea salt (CSS) and fine rock salt (FRS)) on the composition of fatty acids in Slavonian ham. The determination of fatty acid composition was carried out at the end of the production process. After the extraction of fat using the standardised Soxhlet method, fatty acid methyl esters were analysed using the gas chromatography with flame ionization detection method (GC-FID). The composition of fatty acids was determined with respect to groups of saturated (SFA), monounsaturated (MUFA) and polyunsaturated (PUFA) fatty acids, as well as ratios of n-6 / n-3 and PUFA/SFA. The results obtained by determining the fatty acid composition of Slavonian ham cured with CSS and FRS revealed that oleic acid (C18: 1n9) was the most dominant fatty acid from the MUFA group (43.43 and 43.44%), with palmitic acid (C16: 0) being the most dominant among SFA acids (23.67 and 23.21%) and linoleic acid (C18: 2n-6c) being the most dominant among PUFA acids (9.74 and 10.48%). The influence of the type of salt on the fatty acid composition of Slavonian ham was statistically significant ($p < 0.05$). The PUFA/SFA (0.29 - 0.32) and n-6 / n-3 (19.60 - 19.88) ratios for Slavonian hams cured with CSS and FRS corresponded with previously published data for different Croatian and European prosciuttos and hams.

Key words: Slavonian ham, fatty acids, SFA, MUFA and PUFA

Zusammensetzung der Fettsäuren beim slawonischen Schinken, der mit grobem Meersalz und feinem Steinsalz gesalzen wurde

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Auswirkung von diversen Salzsorten (grobkörniges Meersalz und feines Steinsalz) auf die Zusammensetzung von Fettsäuren beim slawonischen Schinken zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Fettsäuren wurde am Ende des Produktionsverfahrens ermittelt. Nach der Fettextraktion nach der Soxhlet -Methode wurden die Fettsäuremethylester anhand der Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (GC-FID) analysiert. Die Zusammensetzung der Fettsäuren wurde in Bezug auf die Gruppe der gesättigten (SFA), einfach gesättigten (MUFA) und mehrfach ungesättigten (PUFA) Fettsäuren sowie in Bezug auf das Verhältnis n-6/n-3 und PUFA/SFA festgelegt. Die Ergebnisse der Festlegung der Zusammensetzung der Fettsäuren beim slawonischen Schinken, der mit grobkörnigem Meersalz und mit feinem Steinsalz behandelt wurde, zeigen, dass aus der MUFA-Gruppe die Oleinsäure (C18:1n9) am dominantesten ist (43,43 und 43,44%), aus der Gruppe der SFA Säuren die Palmitinsäure (C16:0) (23,67 und 23, 21%), und von den PUFA Fettsäuren die Linolsäure (C18:2n-6c) (9,74 und 10,48%) am häufigsten vorkommen. Die Salzart hatte eine statistisch relevante ($p < 0,05$) Auswirkung auf die Zusammensetzung der Fettsäuren beim slawonischen Schinken. Das Verhältnis PUFA/SFA (0,29 - 0,32) und n-6/n-3 (19,60 - 19,88) bei den Proben des slawonischen Schinkens, der mit grobkörnigem Meersalz und feinem Steinsalz behandelt wurde, entspricht den früher gewonnenen Ergebnissen für diverse kroatische und europäische Schinken und Rohschinken.

Schlüsselwörter: slawonischer Schinken, Fettsäuren, SFA, MUFA und PUFA

La composizione degli acidi grassi del prosciutto cotto di Slavonia salato con sale marino grosso e con salgemma fine

Riassunto

Lo studio si propone di valutare l'impatto di diversi tipi di sale (sale marino grosso e salgemma fine) sulla composizione degli acidi grassi del prosciutto cotto di Slavonia. La composizione degli acidi grassi è stata determinata al termine del processo produttivo. Una volta estratto il grasso mediante il procedimento standardizzato Soxhlet, gli esteri metilici degli acidi grassi sono stati analizzati mediante la gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID). La composizione degli acidi grassi è stata determinata rispetto alle categorie dei grassi saturi (SFA), monoinsaturi (MUFA) e poliinsaturi (PUFA) e dei rapporti n-6/n-3 e PUFA/SFA. I risultati della determinazione della composizione degli acidi grassi del prosciutto cotto di Slavonia salato con sale marino grosso e con salgemma fine hanno mostrato che l'acido oleico (C18:1n9) è l'acido grasso più dominante nella categoria MUFA (43,43 e 43,44%). Tra gli acidi SFA è stato l'acido palmitico (C16:0) ad essere risultato il più rappresentato (23,67 e 23,21%), mentre tra gli acidi PUFA è stato l'acido linoleico (C18:2n-6c) (9,74 e 10,48%). Anche il tipo di sale impiegato per la salatura ha inciso in maniera statisticamente significativa ($p < 0,05$) sulla composizione degli acidi grassi del prosciutto cotto di Slavonia. I rapporti PUFA/SFA (0,29 - 0,32) e n-6/n-3 (19,60 - 19,88) per i campioni di prosciutto cotto di Slavonia salato con sale marino grosso e con salgemma sono risultati in sintonia con i dati pubblicati in precedenza per alcune varietà di prosciutti crudi e cotti originari della Croazia e dell'Europa.

Parole chiave: prosciutto cotto di Slavonia, acidi grassi, SFA, MUFA e PUFA

La composición de los ácidos grasos del jamón de Eslavonia salazonado por la sal marina gruesa y la sal de piedra

Resumen

El fin de este trabajo fue evaluar la influencia de diferentes tipos de sales (la sal marina gruesa (SMG) y la sal de piedra triturada (SPT)) sobre la composición de los ácidos grasos del jamón de Eslavonia. Después de la extracción de la grasa por el método Soxhlet, los ésteres metílicos de los ácidos grasos fueron analizados por la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). Fue determinada la composición de los ácidos grasos en relación con los ácidos grasos saturados (SFA), los ácidos grasos monoinsaturados (MUFA) y los poliinsaturados (PUFA), junto con las proporciones n-6/n-3 y PUFA/SFA. Los resultados de la determinación de la composición de los ácidos grasos del jamón de Eslavonia salazonado por la SMG y la SPT muestran que el ácido oleico (C18:1n9) es el ácido graso dominante en el grupo MUFA (43,43 i 43,44%), el ácido graso SFA más común fue el ácido palmítico (C16:0) (23,67 i 23,21%) y entre los PUFA el ácido linoleico (C18:2n-6c) (9,74 i 10,48%). El tipo de sal tuvo la influencia estadísticamente importante ($p < 0,05$) sobre la composición de los ácidos grasos del jamón de Eslavonia. Las proporciones PUFA/SFA (0,29 - 0,32) y n-6/n-3 (19,60 - 19,88) para las muestras del jamón de Eslavonia salazonado por la SMG y la SPT fueron de acuerdo con los datos publicados para diferentes tipos de jamones croatas y europeos.

Palabras claves: jamón de Eslavonia, ácidos grasos, SFA, MUFA y PUFA