

Hlapljive tvari istarskog pršuta u različitim periodima zrenja

Marina Krvavica¹, Ivona Babić², Irena Cvitković¹, Jelena Đugum², Miljenko Konjačić³

Znanstveni rad

Sažetak

S ciljem da se utvrdi u kojoj mjeri produljenje faze zrenja od 4 mjeseca utječe na sastav hlapljivih spojeva istarskog pršuta, 20 svinjskih butova (švedski landras) obrađeni su i podvrgnuti procesu prerade na tradicionalan istarski način. Uzorci za analizu hlapljivih tvari uzeti su nakon 10 i 14 mjeseci preradbenog procesa (2 grupe od po 10 pršuta). Kod pripreme uzoraka za analizu hlapljivih tvari korištena je tehnika mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME - solid phase microextraction), a određivanje udjela hlapljivih sastojaka u uzorcima provedeno je primjenom instrumentalne metode GC-MS. Od ukupno 40 izoliranih hlapljivih spojeva, kod pršuta dobi 10 mjeseci identificirano je 38, (95,2% od ukupne količine izoliranih spojeva), a kod pršuta dobi 14 mjeseci 29 spojeva (96,37% od ukupne količine izoliranih spojeva). Kod pršuta dobi 10 mjeseci identificirano je 11 spojeva kojih nije bilo u pršuta dobi 14 mjeseci (2-hidroksiopropan kiselina, butanal, 3-metilbutanal, 1-heksanol, 2-propil-1-heptanol, 1-kloro-3-metilbutan, heksan, 2,3,5-trimetildekan, n-dekan, bickloheks-2-en i α -pinen), a kod pršuta dobi 14 mjeseci 2 spoja (butan kiselina i non-2-en-1-ol). Najzastupljenija grupa spojeva kod obje grupe pršuta su aldehidi (43,60% vs. 41,76%), a slijede alkoholi i karboksilne kiseline. Sve tri ove grupe spojeva su zastupljenije kod pršuta dobi 10 mjeseci (83,5% vs. 87,72%), ali razlike nisu statistički značajne. Najzastupljeniji hlapljivi spoj kod obje grupe pršuta je aldehid, 4-hidroksi-3-metilbutanal. Nađena je veća vrijednost ovog spoja kod pršuta dobi 10 mjeseci, ali razlika nije statistički značajna. Iz provedenog istraživanja može se zaključiti da je produžen period zrenja utjecao na sastav hlapljivih spojeva pršuta, a za veći broj spojeva utvrđena razlika bila je statistički značajna.

ključne riječi: Istarski pršut, hlapljive tvari.

Uvod

Jedna od važnih tehnoloških specifičnosti proizvodnje pršuta je zrenje u posebnim mikroklimatskim uvjetima određeni vremenski period koji može potrajati i nekoliko mjeseci, ovisno o tipu pršuta. Proces prerade dalmatinskog i istarskog pršuta (tradicionalni tipovi) traje najčešće 12 do 24 mjeseci. Poznato je da se tijekom ovog procesa u tkivima pršuta događaju brojne enzimske i neenzimske reakcije kao što su proteoliza, lipoliza i oksidacija lipida, a u produženom periodu zrenja i Strecker – Mallardove reakcije. Sve ove promjene, između ostalog, rezultiraju i stvaranjem hlapljivih spojeva kao što su aldehidi, karboksilne kiseline, alkoholi, ketoni, esteri, terpeni, alka-

ni i alkeni, sumporni i dušični spojevi, aromatski i ciklički ugljikovodici (Toldrá, 2002).

Duljina procesa zrenja uz ostale specifičnosti pojedinih tipova pršuta (npr. sastav salamure, dodatak začina, dimljenje itd), jedan je od važnih čimbenika koji utječe na sastav i količinu stvorenih hlapljivih tvari u pršutu (Ruiz i sur., 1999; Bolzoni i sur., 1996; Flores i sur., 1997). Upravo su reakcije koje se događaju u produženom zrenju (reakcije slobodnih aminokiselina i slobodnih masnih kiselina s drugim spojevima, oksidacija slobodnih masnih kiselina), iako neke od njih u osnovi nepoželjne (oksidacija lipida), odgovorne za stvaranje tipične arome i okusa po-

jedinih tipova pršuta (Toldrá, 2002).

Većina hlapljivih tvari koje nastaju u pršutu tijekom preradbenog postupka, rezultat su kemijske ili enzimske oksidacije nezasićenih masnih kiselina i daljnjih interakcija s proteinima, peptidima i slobodnim aminokiselinama. Utvrđen je veliki broj hlapljivih tvari u pršutu (više od 200). Jedni od najvažnijih su ugljikovodici (alkani i metil razgranati alkani), aldehidi, alkoholi, ketoni, slobodne masne kiseline, nastali hidrolizom triglicerida i fosfolipida (Motilva i sur. 1992), β -laktoni nastali dehidracijom i ciklizacijom β -hidroksi kiselina (Berdagué i sur. 1991), esteri i drugi spojevi kao što su derivati benzena, amini i amidi (Ruiz i sur., 1999; Bol-

¹ mr.sc. Marina Krvavica, viši predavač; Irena Cvitković, bacc.ing.polj.krs., Veleučilište „Marko Marulić“, Petra Krešimira IV 30, 22300 Knin, mkrvavica@veleknin.hr

² doc.dr.sc. Jelena Đugum; Ivona Babić, mag.preh.teh., Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Vukovarska 78, 10000 Zagreb, jelena.dugum@mps.hr

³ dr.sc. Miljenko Konjačić, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetosimunska 25, 10000 Zagreb, mkonjadic@agr.hr

zoni i sur., 1996; Flores i sur., 1997; Sabio i sur., 1998; Luna i sur., 2006; García-González i sur., 2008; Narváez-Rivas i sur., 2010). Udio svake od ovih komponenata u stvaranju konačnog okusa i arome ovisi o njihovim specifičnim aromama. Neki autori navode mogućnost karakterizacije nekih vrsta pršuta na osnovu izoliranih hlapljivih tvari (Luna i sur., 2006; Narváez-Rivas i sur., 2010). U osnovi, alkani su bez mirisa. Aldehidi imaju aromu na svježe meso, ali u nekim slučajevima mogu imati miris na užeglost. Neki ketoni mirišu slično maslacu, a laktoni odaju voćnu aromu (Toldrá, 2002). Zato je tipična aroma pršuta uglavnom vezana za veliki broj komponenata, koje nastaju u tehnološkom procesu prerade pršuta u slijedećim reakcijama (Toldrá, 2002):

Razgradnjom slobodnih aminokiselina, nastaju hlapljive tvari, kao što su aldehidi, alkoholi i ketoni, koje su vrlo česte u trajnim suhomesnatim proizvodima, a snažno utječu na aromu. Primjerice 2-metilpropanal, 2-metilbutanal i 3-metilbutanal nastaju u Streckerovoj razgradnji aminokiselina valina, izoleucina i leucina. Druge komponente, kao dimetil-disulfid, uglavnom nastaju od aminokiselina koje sadrže sumpor (metionin, cistein i cistin) tj. njihovom razgradnjom kroz Streckerove reakcije do tiola ili tijekom složenih enzimskih reakcija. Smjer tih reakcija vodi ka različitim produktima razgradnje, koji daju različite karakteristike gotovom proizvodu.

Rekcije aminokiselina s drugim spojevima rezultiraju stvaranje hlapljivih tvari koje razvijaju posebne arome. Rezultat Maillardovih reakcija aminokiselina i šećera su pirazini različitih aroma na orah, na svježe meso, na zemlju. Nadalje, u reakcijama aminokiselina i aldehida mogu nastati neki piridini, a furani nastaju u reakcijama ugljikohidrata i aminokiselina koje sadrže sumpor, a imaju

miris na spaljenu gumu. Međutim, rastvor veoma niske koncentracije furana ima vrlo prijatan miris na pečenje. Stoga niska zastupljenost furana u pršutu pridonosi poželjnoj aromi.

Nezasićene slobodne masne kiseline nastale u procesu lipolize, prekursori su oksidativnih procesa u kojima nastaju hlapljive komponente koje formiraju konačnu aromu pršuta. Nakupljanje slobodnih masnih kiselina podložnih oksidaciji, ključni je čimbenik u formiranju arome pršuta. Oksidacija je u manjoj mjeri nepoželjna za postizanje tipične arome zrelog pršuta, dok prekomjerna oksidacija razvija odbojnu aromu na užeglu mast i žutu boju masnog tkiva. Prekomjerna oksidacija može se spriječiti dodavanjem antioksidansa i korištenjem soli iz koje su uklonjeni ioni teških metala. Razvoj poželjne arome trajnih suhomesnatih proizvoda u osnovi se podudara s početnim stadijem lipidne oksidacije (Buscailhon i sur., 1993). Najzastupljenije hlapljive tvari, nastale oksidacijom nezasićenih slobodnih masnih kiselina su alifatski ugljikovodici, alkoholi, aldehidi i ketoni. Alifatski ugljikovodici nastaju autooksidacijom lipida (Toldrá, 2002), ali ne utječu značajno na aromu pršuta. Alkoholi uglavnom nastaju oksidativnim razlaganjem određenih lipida. Aldehidi nastali oksidacijom slobodnih masnih kiselina, mogu stupati u reakcije s drugim tvarima, stvarajući tako mirisne komponente. Heksanal je tipičan aldehyd nastao oksidacijom linolne masne kiseline, a prema Luna i sur., (2006) mogu davati aromu na svježe meso, travu ili ranketljivost. Ove mirisne komponente značajno utječu na aromu, čak i u malim količinama. Aldehidi su podložni daljnjoj oksidaciji u kojoj nastaju kraći lanci aldehida. Ketoni nastaju dekarboksilacijom β -keto kiseline ili β -oksidacijom masnih kiselina (Berdagué i sur., 1991). Npr. 2-heptanon je produkt oksidacije linolne kiseline.

Esteri su derivati nastali u interakciji slobodnih masnih kiselina i različitih alkohola stvorenih intramuskularnom lipidnom oksidacijom. Aroma zrelog pršuta kod talijanskih tipova pršuta, rezultat je prisustva estera, aromatskih ugljikovodika i cikličkih dušičnih spojeva (Careri i sur., 1993). Kod francuskih (Buscailhon i sur. 1994) i španjolskih pršuta (Flores i sur. 1997a), prisustvo nekih aldehida veže se s aromom svježeg svinjskog mesa, a ketona s aromom pršuta. Karakteristika talijanskih pršuta proizvedenih bez uporabe nitrata je veći sadržaj estera. Zato je niža koncentracija estera u francuskim i španjolskim pršutima, vjerojatno posljedica inhibitornog učinka nitrata i nitrita na lipidnu oksidaciju (Toldrá, 2002).

Ostale reakcije – Stvaranje mliječne kiseline, proizvoda anaerobne glikolize, stimulira prisutnost nekih začina koji se koriste u proizvodnji trajnih suhomesnatih proizvoda (papar, crvena paprika i sl.), najvjerojatnije zbog sadržaja mangana u njima, koji može biti uključen u Embden-Mayerhofov put razgradnje glukoze (kvantitativno najvažniji metabolički put glukoze). Octena kiselina, proizvod aerobne glikolize, nastaje iz heksoza i aminokiselina, a njena koncentracija ovisi o prisutnim bakterijama. Prekomjerna produkcija mliječne kiseline može uzrokovati pojavu neprijatnog kiselog okusa kod trajnih suhomesnatih proizvoda, osobito kod trajnih kobasica. Također, u procesu glikolize mogu nastati i drugi spojevi s 2-4 atoma ugljika, kao što su etanol, 3-hidroksi-2-butanon, 2,3-butanodin i 2,3-butanediol (Toldrá, 2002).

Korištenje raznih začina uobičajeno je u proizvodnji trajnih suhomesnatih proizvoda, a njihova je uloga uglavnom poboljšanje organoleptičkih osobina proizvoda (okus, miris, boja). Češnjak ima čak 27 identificiranih hlapljivih komponenti od kojih je alicin najzastupljeniji, a značajna

Tablica 1. Hlapljivi spojevi istarskog pršuta (grupno)
Table 1 Volatile compounds of dry-cured Istrian ham (grouped)

HLAPLJIVI SPOJEVI	VOLATILE COMPOUNDS	DULJINA PRERADE (LSM±S.E) PROCESSING TIME		Nivo značajnosti Level of significance
		10 mjeseci 10 months	14 mjeseci 14 months	
		Karbonske kiseline	Carboxylic acid	
Aldehidi	Aldehydes	43.60±1.67	41.76±1.67	NS
Alkoholi	Alcohols	30.53±1.14	28.47±1.14	NS
Alifatski ugljikovodici	Aliphatic hydrocarbons	2.65±0.37	1.80±0.37	NS
Aromatski ugljikovodici	Aromatic hydrocarbons	2.79±0.23	4.84±0.23	***
Ciklički ugljikovodici	Cyclic hydrocarbons	0.83±0.12	2.02±0.12	***
Terpeni	Terpenes	1.05±0.08	2.41±0.08	***
Ketoni	Ketones	1.32±0.23	0.62±0.23	*
Ostali spojevi	Other compounds	3.63±0.35	4.81±0.35	*

NS- nije signifikantno/not significant; *** p<0,001; * P<0,05

je i koncentracija sumpornih spojeva (Toldrá, 2002). Papar sadrži piperin i izomere piperina (piperidin, piperonaldehid itd.) i njihove ugljikovodične terpene, od kojih potječe papreni okus. Nadalje, češnjak i papar sadrže i neke antioksidativne tvari (češnjak je i bakteriostatik), te na taj način imaju i antiautooksidativnu ulogu (Toldrá, 2002).

Jasno je da duljina postupka prerade pršuta značajno utječe na ekonomsku isplativost proizvodnje. Stoga je razumljivo nastojanje proizvođača da taj proces što je moguće više skrate, ne narušavajući bitno kvalitetu konačnog proizvoda. Mogućnosti u tom smislu odnose se jedino na skraćivanje perioda zrenja, jer su prethodne tehnološke faze inače kratke, odnosno najduža faza je faza zrenja pršuta. U industrijskoj proizvodnji pršuta skraćeni period zrenja je gotovo uobičajen, ali je i finalni proizvod znatno lošije kvalitete te je i cijena tih proizvoda znatno niža. Brojna istraživanja pokazuju da skraćivanje faze zrenja značajno utječe na konačna organoleptička svojstva, osobito na sastav i količinu hlapljivih spojeva specifičnih za pojedine tipove pršuta (Ruiz i sur., 1999; Bolzoni i sur., 1996; Flores i sur., 1997; Sabio i sur., 1998; Luna i sur., 2006; García-González i sur., 2008; Narváez-Rivas i sur., 2010).

Cilj ovog rada je bio istražiti razlike u sastavu i količini hlapljivih tvari istarskog pršuta u različitim periodima zrenja, odnosno utvrditi u kojoj mjeri produljenje perioda zrenja od 4 mjeseca utječe na sastav hlapljivih spojeva istarskog pršuta. Pretpostavka je da će pršuti s duljim periodom zrenja imati drugačiji profil hlapljivih tvari, a time i bogatiju aromu i okus, odnosno bolju kvalitetu.

Materijal i metode

Dvadeset butova dobivenih od svinja pasmine švedski landras iz produženog tova su podijeljeni u dvije grupe od po 10 butova, od kojih je zrenje jedne grupe trajalo 10, a druge 14 mjeseci. Svi su butovi obrađeni na tradicionalni istarski način, medijalno i lateralno bez kože i potkožnog masnog tkiva, sa zdjeličnim kostima, te podvrgnuti procesu prerade na tradicionalan istarski način.

Uzimanje uzoraka je izvršeno prema metodi Krvavica i sur. (2008).

Priprema uzorka – ekstrakcija: Priprema uzorka korištena je tehnika mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME - solid phase microextraction). U radu je za pripremu uzoraka korišteno punilo od carboxen-PDMS (poli-dimetilsiloxan), debljine 75 µm (Supelco, Bellefonte, PA). Postupak pripreme uzoraka proveden je pre-

ma metodi Ruiz i sur. (2001) i Gianelli i sur. (2002).

Analiza hlapljivih sastojaka: Određivanje udjela hlapljivih sastojaka u uzorcima provedeno je primjenom instrumentalne metode GC-MS (GC-2010, GC-MS-Q2010, Shimadzu, Japan). Separacija hlapljivih sastojaka je provedena pomoću 5 % difenil / 95 % dimetilsiloxan kapilarne kolone: SPB-TM 5 (Supelco), 60 m ; i.d.= 0.32 mm ; 0.25 µm. Uvjeti rada GC-MS: Column Oven Temp.: 40°C; Injection Temp.: 280°C; Injection Mode: *Splitless*; Sampling Time: 1.00 min; Pressure: 28.8 kPa; Total Flow: 11.1 ml/min; Column Flow: 1.0 ml/min; Linear Velocity: 25.5 cm/s; Purge Flow: 3 ml/min; Ion Source Temp.: 200°C; Interface Temp.: 280°C; Detector Gain: 2 kV; Sampling Rate: 0.80 sec; Start m/z: 45.00; End m/z: 450.00; Scan Speed: 1000; Plin nosač: helij; Desorpcija uzoraka u injektor: 10 min. GC-MS temperaturni režim: 40°C tijekom 10 min; 5°C/min to 200°C; Hold: 8 min na 200°C. Spojevi su identificirani usporedbom njihovog masenog spektra s onima sadržanima u NIST / EPA / NIH bazama podataka.

Statistička obrada podataka: Statistička obrada dobivenih podataka izvršena je analizom varijance korištenjem GLM (General Linear Models) procedure statističkog programa SAS (SAS, 1999). Rezultati su izraženi kao sredine dobivene metodom najmanjih kvadrata (LSMEAN – least squares means) ± standardna greška (SE – standard error). Utjecaj duljine zrenja pršuta na sastav hlapljivih tvari pršuta procijenjen je Tukey – Kramerovim testom uspoređujući srednje vrijednosti dobivene metodom najmanjih kvadrata. Na osnovu opaženog nivoa signifikantnosti (p), razlike su prihvaćene kao statistički značajne ukoliko je vjerojatnost nul-hipoteze bila manja od 5% (p<0,05), visoko značajne ako je bila manja od 1% (p<0,01) i vrlo visoko značajne ako je bila manja od 0,1% (p<0,001).

Tablica 2. Hlapljivi spojevi istarskog pršuta (pojedinačno)
Table 2 Volatile compounds of dry-cured Istrian ham (individually)

HLAPLJIVI SPOJEVI	VOLATILE COMPOUNDS	DULJINA PRERADE (LSM±S.E) PROCESSING TIME		Nivo značajnosti Level of significance
		10 mjeseci 10 months	14 mjeseci 14 months	
KARBOKSIILNE KISELINE	Carboxylic acid			
Octena kiselina	Acetic acid	8,55±0,36	9,91±0,36	*
2-heksil-ciklopropan-octena kiselina	2-hexyl-cyclopropane-acetic acid	0,03±0,01	0,04±0,01	NS
2-hidroksiopropan kiselina	2-hydroxypropan acid	1,70	-	#
Butan-kiselina	Bhutan-acid	-	0,95±0,02	#
2-metilbutan-kiselina	2-methylbhan-acid	2,06±0,14	0,96±0,14	***
3-metilbutan-kiselina	Methylbhan-3-acid	2,17±0,22	1,06±0,20	**
Pentan-kiselina	Pentane-acid	0,42±0,04	0,31±0,05	NS
2-heptan kiselina	2-heptane acid	0,20±0,01	0,17±0,02	NS
Trans-2-undekan kiselina	Trans-2-undecane acid	0,05±0,01	0,10±0,01	**
ALDEHIDI	Aldehydes			
Butanal	Butanal	3,33	-	#
2-metilbutanal	2-methylbutanal	1,05±0,36	2,96±0,11	***
3-metilbutanal	3-methylbutanal	8,42	-	#
4-hidroksi-3-metilbutanal	4-hydroxy-3-methylbutanal	35,74±2,02	35,61±2,02	NS
Butandial	Butandial	1,43	1,45	#
2-metilheptanal	2-methylheptanal	1,34±0,18	0,75±0,12	*
Benzaldehid	Benzaldehyde	0,48±0,12	1,28±0,11	***
3-benziloksi-2-fluoro-4-metoksibenzaldehid	3-benzyloxy-2-fluoro-4-metoxybenzaldehyde	1,78±0,07	1,03±0,05	***
ALKOHOLI	Alcohols			
Etanol	Ethanol	18,74±0,28	22,20±0,28	***
2-metil-1-butanol	2-methyl-1-butanol	6,02±0,34	3,03±0,28	***
3-metil-1-butanol	3-methyl-1-butanol	4,26±0,29	2,56±0,27	***
2,4-dimetil-3-pentanol	2.4-dimethyl-3-pentanol	0,86	0,82	#
1-heksanol	1-hexanol	6,33	-	#
2-propil-1-heptanol	2-propyl-1-heptanol	0,05	-	#
2-metil-1-oktanol	2-methyl-1-octanol	0,01±0,01	0,03±0,00	*
Non-2-en-1-ol	Non-2-en-1-ol	-	0,68	#
ALIFATSKI UGLJIKOVODICI	Aliphatic hydrocarbons			
1-kloro-3-metilbutan	1-chloro-3-methylbutane	2,05	-	#
Heksan	Hexane	2,99	-	#
2,6-dimetilnonan	2.6-dimethylnonane	0,25±0,03	0,16±0,02	*
2,3,5-trimetildekan	2,3,5-trimethyldecane	0,28	-	#
n-dekan	n-decane	2,30	-	#
n-dodekan	n-dodecane	0,03±0,02	0,21±0,01	***
n-undekan	n-undecane	0,43±0,016	1,44±0,13	***
AROMATSKI UGLJIKOVODICI	Aromatic hydrocarbons			
Etilbenzen	Ethylbenzene	1,01±0,07	0,27±0,07	***
1,2-dimetilbenzen	1.2-dimethylbenzene	2,05±0,21	3,50±0,15	***
p-ksilen	p-xylene	0,95±0,04	1,07±0,04	*
CIKLIČKI UGLJIKOVODICI	Cyclic hydrocarbons			
bicikloheks-2-en	Bicykloheks-2-ene	1,150	-	#
bicikloheptan	bicykloheptane	0,12±0,05	2,02±0,02	***
TERPENI	Terpenes			
d-limonen	d-limonene	0,78±0,07	2,41±0,07	***
α-pinen	α-pinene	0,50	-	#
KETONI	Ketones			
3-hidroksi-2-butanon	3-hydroxy-2-butanone	1,32±0,21	0,62±0,18	**
OSTALI SPOJEVI	Other compounds	3,63±0,35	4,81±0,35	*

NS- nije signifikantno/not significant; *** p<0,001; ** p<0,01; * p<0,05

- nedovoljno uzoraka za statističku obradu/insufficiently samples for statistical analysis

Model ANOVA:

$$Y_{ij} = \mu + T_i + e_{ij}$$

gdje je:

Y_{ij} - izmjereno svojstvo

μ - ukupna srednja vrijednost

T_i - utjecaj tretmana ($i=10$ mjeseci; 14 mjeseci)

e_{ij} - neprotumačeni utjecaj

Rezultati i rasprava

Kod svih 20 analiziranih uzoraka pršuta izolirano je ukupno 40 hlapljivih spojeva. Od toga broja 38 hlapljivih spojeva je identificirano kod pršuta dobi 10 mjeseci, a 29 kod pršuta dobi 14 mjeseci (tablica 2.). Od ukupne količine izoliranih spojeva kod pršuta dobi 14 mjeseci identificirano je 95,2%, a kod pršuta dobi 10 mjeseci 96,37%. Identificirani hlapljivi spojevi grupirani su prema kemijskoj pripadnosti u karboksilne kiseline, aldehide, alkohole, alifatske, aromatske i cikličke ugljikovodike, terpene, ketone i ostale neidentificirane spojeve (tablica 1.).

Utvrđena je najveća zastupljenost spojeva iz grupe aldehida kojih je, kao i alifatskih ugljikovodika, nađeno više kod pršuta dobi 10 mjeseci, ali utvrđene razlike nisu statistički značajne. Po zastupljenosti slijede alkoholi i karboksilne kiseline kojih je više kod mlađih pršuta, ali utvrđene razlike također nisu statistički značajne. Nalaz veće zastupljenosti aldehida i alkohola u pršuta s kraćim zrenjem u skladu su s nalazima nekih autora (Flores i sur. 1997a, Flores i sur. 1998, Toldrá, 2002) koji navode da oni daju pršutu aromu na svježije svinjsko meso. Aldehidi, alkoholi i karboksilne kiseline zajedno čine 83,5% ukupne količine izoliranih sastojaka kod pršuta dobi 14 mjeseci, odnosno 87,72% kod pršuta dobi 10 mjeseci. Kod pršuta dobi 14 mjeseci je utvrđena veća zastupljenost aromatskih i cikličkih ugljikovodika te terpena, a utvrđene razlike su statistički vrlo visoko značajne ($p < 0,001$). Za ketone je utvrđena statistički

značajno veća zastupljenost kod pršuta dobi 10 mjeseci ($p < 0,05$), dok je ostalih spojeva (zbirno) bilo više kod starijih pršuta ($p < 0,05$).

U tablici 2. su navedene vrijednosti površine pikova (%) za svaki pojedini identificirani hlapljivi spoj, izraženo kao srednja vrijednosti \pm standardna greška. Najzastupljeniji hlapljivi spoj kod obje grupe pršuta je aldehid, 4-hidroksi-3-metilbutanal. Nađena je veća vrijednost ovog spoja kod pršuta dobi 10 mjeseci, ali razlika nije statistički značajna.

Kod **pršuta dobi 10** mjeseci identificirani su 2-hidroksipropan kiselina, butanal, 3-metilbutanal, 1-heksanol, 2-propil-1-heptanol, 1-kloro-3-metilbutan, heksan, 2,3,5-trimetildekan, n-dekan, bicikloheks-2-en i α -pinen, a kojih nije bilo u pršuta dobi 14 mjeseci. Nadalje, kod ove grupe pršuta utvrđena je veća pojedinačna zastupljenost 2-metilbutan-kiseline i 3-metilbutan-kiseline (karboksilne kiseline), 2-metilheptanala i 3-benziloksi-2-fluoro-4-metiloksibenzaldehida (aldehidi), 2-metil-1-butanola i 3-metil-1-butanola (alkoholi), 2,6-dimetilnonana (alifatski ugljikovodici), etilbenzena (aromatski ugljikovodici) i 3-hidroksi-2-butanona (ketoni). Utvrđene razlike su statistički značajne na nivou sigurnosti $p < 0,001$, $p < 0,01$ ili $p < 0,05$.

Kod **pršuta dobi 14** mjeseci identificirani su butan kiselina i non-2-en-1-ol, kojih nije bilo u pršuta dobi 10 mjeseci. Nadalje, kod ove grupe pršuta je utvrđena veća pojedinačna zastupljenost octene i trans-2-undekan kiseline (karboksilne kiseline), 2-metilbutanala i benzaldehida (aldehidi), etanola i 2-metil-1-oktanola (alkoholi), *n*-dodekana i *n*-undekana (alifatski ugljikovodici), 1,2-dimetilbenzena i *p*-ksilena (aromatski ugljikovodici), bicikloheptana (ciklički ugljikovodici), *d*-limonena (terpeni) i ostalih neidentificiranih spojeva ($p < 0,001$, $p < 0,01$ ili $p < 0,05$). Razlike

utvrđene za preostale spojeve nisu statistički značajne. U tablici 2. su navedene vrijednosti površine pikova (%) za svaki pojedini identificirani hlapljivi spoj, izraženo kao srednja vrijednosti \pm standardna greška. Najzastupljeniji hlapljivi spoj kod obje grupe pršuta je aldehid, 4-hidroksi-3-metilbutanal. Nađena je veća vrijednost ovog spoja kod pršuta dobi 10 mjeseci, ali razlika nije statistički značajna.

Kod **pršuta dobi 10** mjeseci identificirani su 2-hidroksipropan kiselina, butanal, 3-metilbutanal, 1-heksanol, 2-propil-1-heptanol, 1-kloro-3-metilbutan, heksan, 2,3,5-trimetildekan, n-dekan, bicikloheks-2-en i α -pinen, a kojih nije bilo u pršuta dobi 14 mjeseci. Nadalje, kod ove grupe pršuta utvrđena je veća pojedinačna zastupljenost 2-metilbutan-kiseline i 3-metilbutan-kiseline (karboksilne kiseline), 2-metilheptanala i 3-benziloksi-2-fluoro-4-metiloksibenzaldehida (aldehidi), 2-metil-1-butanola i 3-metil-1-butanola (alkoholi), 2,6-dimetilnonana (alifatski ugljikovodici), etilbenzena (aromatski ugljikovodici) i 3-hidroksi-2-butanona (ketoni). Utvrđene razlike su statistički značajne na nivou sigurnosti $p < 0,001$, $p < 0,01$ ili $p < 0,05$.

Kod **pršuta dobi 14** mjeseci identificirani su butan kiselina i non-2-en-1-ol, kojih nije bilo u pršuta dobi 10 mjeseci. Nadalje, kod ove grupe pršuta je utvrđena veća pojedinačna zastupljenost octene i trans-2-undekan kiseline (karboksilne kiseline), 2-metilbutanala i benzaldehida (aldehidi), etanola i 2-metil-1-oktanola (alkoholi), *n*-dodekana i *n*-undekana (alifatski ugljikovodici), 1,2-dimetilbenzena i *p*-ksilena (aromatski ugljikovodici), bicikloheptana (ciklički ugljikovodici), *d*-limonena (terpeni) i ostalih neidentificiranih spojeva ($p < 0,001$, $p < 0,01$ ili $p < 0,05$).

Razlike utvrđene za preostale spojeve nisu statistički značajne.

Pojedini spojevi identificirani su kod malog broja uzoraka, koji nije bio dovoljan za statističku obradu. Međutim, sama prisutnost nekog od hlapljivih spojeva u tragovima može imati presudan učinak na konačnu aromu pršuta, pa je čak i identifikacija u samo jednom uzorku relevantan pokazatelj specifične arome.

Zaključak

Iz provedenog istraživanja može se zaključiti da je produžen period zrenja utjecao na sastav hlapljivih spojeva pršuta, a za veći broj spojeva utvrđena razlika bila je statistički značajna.

Od ukupno 40 izoliranih hlapljivih spojeva kod pršuta dobi 10 mjeseci identificirano je 38, (95,2% od ukupne količine izoliranih spojeva), a kod pršuta dobi 14 mjeseci 29 spojeva (96,37% od ukupne količine izoliranih spojeva). Kod pršuta dobi 10 mjeseci identificirano je 11 spojeva kojih nije bilo u pršuta dobi 14 mjeseci (2-hidroksipropan kiselina, butanal, 3-metilbutanal, 1-heksanol, 2-propil-1-heptanol, 1-kloro-3-metilbutan, heksan, 2,3,5-trimetildekan, n-dekan, bicikloheks-2-en i α -pinen), a kod pršuta dobi 14 mjeseci 2 spoja (butan kiselina i non-2-en-1-ol). Najzastupljenija grupa spojeva kod obje

grupe pršuta su aldehidi (43,60% vs. 41,76%), a slijede alkoholi i karboksilne kiseline. Sve tri ove grupe spojeva su zastupljenije kod pršuta dobi 10 mjeseci (83,5% vs. 87,72%), ali razlike nisu statistički značajne. Najzastupljeniji hlapljivi spoj kod obje grupe pršuta je aldehid, 4-hidroksi-3-metilbutanal. Nađena je veća vrijednost ovog spoja kod pršuta dobi 10 mjeseci, ali razlika nije statistički značajna.

Literatura

Berdagué, J.L., Denoyer, C., Le Queré, E. Simon (1991): Volatile compounds of dry-cured ham. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39, 1257-1261.

Bolzoni, L., G. Barbieri, R. Virgili (1996): Changes in volatile compounds of Parma ham during maturation. *Meat Science* 43, 301-310.

Buscaillon, S., J.L. Berdagué, G. Monin (1993): Time-related changes in volatile compounds of lean tissue during processing of French dry-cured ham. *J. Sci. Food Agric.* 63, 69-75.

Buscaillon, S., G. Monin (1994): Time-related changes in nitrogen fraction and free amino acids of lean tissue of French dry-cured ham. *Meat Science* 37, 449-456.

Careri, M., A. Mangia, G. Barbieri, L. Bolzoni, R. Virgili, G. Parolari (1993): Sensory property relationships to chemical data of Italian type dry-cured ham. *Journal of Food Science* 58, 968-972.

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.

Flores, M., M.C. Aristoy, A.M. Spanier, F. Toldrá (1997a): Non-volatile components effects on quality of Serrano dry-cured ham as related to processing time. *Journal of Food Science* 62, 1235-1239.

Flores, M., A.M. Spanier, F. Toldrá (1998): Flavour analysis of dry-cured ham. *In Flavor of Meat, Meat Products and Seafoods*, pp. 320-341. F. Shahidi (ed.), Blackie Academic & Professional, London.

Gianelli, H.P., M. Flores, F. Toldrá (2002): Optimisation of solid phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile compounds in dry-cured ham. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82, 1703-1709.

García-González, D.L., N. Tena, R. Aparicio-Ruiz, M.T. Morales (2008): Relationship between sensory attributes and volatile compounds qualifying dry-cured hams. *Meat Science*, 80, 315-325.

Krvavica, M., S. Vidaček, M. Konjačić, K. Botka-Petrak, T. Petrak, J. Đugum, S. Kolarić, H. Medić (2008): A study of chemical profiles and appearance of white crystals in Istrian dry-cured ham: effect of desalting. *Italian Journal of Animal Science* 7, 337-382.

Luna, G., R. Aparicio, D.L. García-González (2006): A tentative characterization of white dry-cured hams from Teruel (Spain) by SPME-

Volatilne tvari istarskog pršuta u različitim periodima zrenja

Summary

In order to determine the effect of a 4-month extension of ripening phase on the composition of volatile compounds of Istrian dry-cured ham, 20 pork legs (Swedish Landrace) were processed in a traditional Istrian manner. The samples for analysis of volatile compounds were taken after 10 and 14 months of processing (2 groups of 10 hams). The samples were prepared using the technique of solid phase microextraction (SPME) and the determination of volatiles in the samples was carried out using instrumental methods of GC-MS. From a total of 40 isolated volatiles, 38 were identified at the dry-cured hams aged 10 months (95.2% of the total amount of isolated compounds) and 29 volatiles were identified at the hams aged 14 months (96.37% of the total amount of isolated compounds). The 11 compounds were found in the hams aged 10 months that were not found in the hams aged 14 months (2-hydroxypropan acid, butanal, 3-metilbutanal, 1-hexanol, 2-propyl-1-heptanol, 1-chloro-3-methylbutan, hexane, 2,3,5-trimethyldecane, n-decane, bicyklohex-2-en and α -pinene), and 2 volatiles were found in the hams aged 14 months that were not found in the hams aged 10 months (propane acid and non-2-en-1-ol). The most abundant group of compounds in both groups of ham were aldehydes (43.60% vs. 41.76%), followed by alcohols and carboxylic acids. All three of these groups of compounds were present in hams aged 10 months (83.5% vs. 87.72%), but differences were not statistically significant. The most common volatile in both groups of hams was aldehyde (4-hydroxy-3-metilbutanal). There was a higher value of this compound in the hams aged 10 months, but the difference was not statistically significant. From this research it can be concluded that the extended phase of ripening influenced the composition of volatile compounds of Istrian dry-cured ham and for a large number of identified compounds the differences were statistically significant.

Keywords: Istrian dry-cured ham, volatile compound.

Verdampfbare Stoffe im trockengeräucherten Schinken (prosciutto) aus Istrien in verschiedenen Reifep Perioden

Zusammenfassung

Mit dem Ziel der Feststellung, in welchem Maße die Verlängerung der Reifephase von 4 Monaten auf die Zusammensetzung der verdampfbaren Stoffe im trockengeräucherten Schinken aus Istrien einen Einfluss hat, wurden 20 Schweineunterschenkel (Schwedisch Landrace) bearbeitet und dem traditionellen Prozess der Verarbeitung auf istrianische Art unterworfen. Die Muster zur Analyse der verdampfbaren Stoffe wurden nach 10 und 14 Monaten des Verarbeitungsprozesses (2 Gruppen je 10 Schinken) genommen. Bei der Vorbereitung der Muster für die Analyse von verdampfbaren Stoffen wurde die Technik der Mikroextraktion auf fester Phase (SPME – solid phase microextraction) verwendet, während die Bestimmung des Anteiles von isolierten verdampfbaren Verbindungen in den Mustern durch die Anwendung der instrumentalen Methode GC-MS vorgenommen wurde. Von insgesamt 40 isolierten verdampfbaren Verbindungen wurden bei den Schinken von 10 Monaten 38 (95,2 % von der gesamten Menge der isolierten Verbindungen) und bei den Schinken von 14 Monaten 29 Verbindungen (96,37 % von der gesamten Menge der isolierten Verbindungen) identifiziert. Bei Schinken von 10 Monaten wurden 11 Verbindungen identifiziert, die nicht bei Schinken von 14 Monaten vorgefunden wurden (2-hydroxypropan Säure, butanal, 3-methylbutanal, 1-hexanol, 2-propyl-1-heptanol, 1-chloro-3-methylbutan, hexane, 2,3,5-trimethyldecane, n-decane, bicyklohex-2-en und α -pinene), bei Schinken von 14 Monaten wurden zwei Verbindungen (butan Säure und non-2-en-1-ol) festgestellt. Die meist vertretene Gruppe der Verbindungen sind bei beiden Schinkengruppen Aldehyde (43,60 % vs. 41,76 %), folgen Alkohol- und Karbonsäure. Alle drei von diesen Verbindungsgruppen sind bei Schinken von 10 Monaten (83,5 % vs. 87,72%) vertreten, jedoch sind die Unterschiede statistisch nicht bedeutend. Die meist vertretene verdampfbare Verbindung bei beiden Schinkengruppen ist Aldehyd, 4-hydroxy-3-methylbutanal. Ein größerer Wert dieser Verbindung ist bei Schinken von 10 Monaten festgestellt, aber der Unterschied ist statistisch nicht bedeutend. Aus der durchgeführten Forschung kann man feststellen, dass die verlängerte Reifephase auf die Zusammensetzung der verdampfbaren Verbindungen einen Einfluss hatte, und dass für eine größere Zahl der Verbindungen der bestimmte Unterschied statistisch bedeutend war.

Schlüsselwörter: trockengeräucherter Schinken (prosciutto) aus Istrien, verdampfbare Stoffe

Sostanze vaporizzanti dal prosciutto Istriano nei diversi periodi di maturazione

Sommario

Il soggetto di questa ricerca sono 20 cosce (di landras svedese) che sono state trattate e sottoposte al processo di lavorazione in maniera tradizionale istriana, con lo scopo di determinare quanto il prolungamento di fase di maturazione di 4 mesi influisce la composizione di sostanze vaporizzanti di prosciutto d'Istria. I campioni per l'analisi di sostanze vaporizzanti sono stati presi dopo 10 e 14 mesi di processo di rifacimento (2 gruppi con 10 prosciutti ciascuna). Nella preparazione di campioni per l'analisi di sostanze vaporizzanti è stata usata la tecnica microestrazione in fase solida (SPME - solid phase microextraction), e la determinazione di percentuale di ingredienti vaporizzanti nei campioni è stata fatta con l'applicazione di metodo strumentale GC-MS. Da 40 composti vaporizzanti sono stati identificati 38 di loro nei prosciutti di 10 mesi di età (il 95,2% di quantità totale di composti isolati), e nei prosciutti di età di 14 mesi sono stati identificati 29 composti (il 96,37% di quantità totale di composti isolati). Nei prosciutti di età di 10 mesi sono stati identificati 11 composti chimici che non erano presenti nei prosciutti di età di 14 mesi (acido 2-idrossipropano, butanolo, 3-metilbutanolo, 1-essanolo, 2-propilo-1-ettanolo, 1-cloro-3-metilbutano, essano, 2,3,5-trimetildecano, n-decano, biciclo-2-en e α -pinene), e nel gruppo di prosciutti di 14 mesi sono stati scoperti due composti (acido butanico e non-2-en-1-ol). Il gruppo di composti chimici che prevaleva in tutti e due i gruppi erano gli aldechidi (il 43,60% vs. il 41,76%), e seguono gli alcool e gli acidi carbossili. Tutti e tre i gruppi di composti prevalgono nel gruppo di prosciutti di 10 mesi di età (l'83,5% vs. l'87,72%), ma le differenze non sono importanti statisticamente. Il più frequente composto chimico in ambedue gruppi di prosciutto è aldechido, 4-idrossi-3-metilbutanolo. Un valore più grande di questo composto è stato scoperto nei prosciutti di età di 10 mesi, ma la differenza non è statisticamente importante. Dalla ricerca fatta è possibile concludere che il periodo prolungato di maturazione aveva l'influsso sulla composizione div +composti vaporizzanti di prosciutto, e per un numero maggiore la differenza determinata era statisticamente importante.

Parole chiave: prosciutto istriano (prosciutto d'Istria), sostanze vaporizzanti

GC. Food Chemistry 97, 621-630.

Motilva, M.J., F. Toldrá, J. Flores (1992): Assay of lipase and esterase activities in fresh pork meat and dry-cured ham. Z. Lebensm. Unters Forsch. 195, 446-450.

Narváez-Rivas, M., I.M. Vicario, M.J. Alcalde, M. León-Camacho (2010): Volatile hydrocarbon profile of Iberian dry-cured hams. A possible tool for authentication of hams according to the fattening diet. Talanta 81, 1224-1228.

Ruiz, J., J. Ventanas, R. Cava, A. Andrés, C. García (1999): Volatile compounds of dry-cured Iberian hams affected by the length of the curing process. Meat Science 52, 19-27.

Ruiz, J., J. Ventanas, R. Cava (2001): New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME. Journal of Agricultural Food Chemistry. 49, 5115-5121.

Sabio, E., M.C. Vidal-Aragón, M.J. Bernalte, J.L. Gata, J.L. (1998): Volatile compounds pre-

sent in six types of dry-cured ham from south European countries. Food Chemistry 61, 493-503.

Toldrá, F. (2002). Dry-cured meat products. Food and Nutrition press, inc. Trumbull, Connecticut, USA.

Poslano: 31. kolovoz 2010.

Odobreno: 30. rujna 2010.

