

# Kakvoća sirovine i Baranjskog kulena (OZP) iz različitih proizvodnih lanaca

---

**Komlenić, Miodrag**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:*

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek /  
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:794596>*

*Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)*

*Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23***



Sveučilište Josipa Jurja  
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet  
agrobiotehničkih  
znanosti Osijek**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical  
Sciences Osijek - Repository of the Faculty of  
Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



REPUBLIKA HRVATSKA  
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA  
U OSIJEKU

FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

**Miodrag Komlenić, dipl.ing.**

**KAKVOĆA SIROVINE I BARANJSKOG KULENA (OZP) IZ  
RAZLIČITIH PROIZVODNIH LANACA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Osijek, 2021.

REPUBLIKA HRVATSKA  
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA  
U OSIJEKU  
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

**Miodrag Komlenić, dipl.ing.**

**KAKVOĆA SIROVINE I BARANJSKOG KULENA (OZP) IZ  
RAZLIČITIH PROIZVODNIH LANACA**

- Doktorska disertacija -

Osijek, 2021.

REPUBLIKA HRVATSKA  
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA  
U OSIJEKU  
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

**Miodrag Komlenić, dipl.ing.**

**KAKVOĆA SIROVINE I BARANJSKOG KULENA (OZP) IZ  
RAZLIČITIH PROIZVODNIH LANACA**

- Doktorska disertacija -

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivona Djurkin Kušec



**Povjerenstvo za ocjenu:**

1. **dr. sc. Goran Kušec, redoviti profesor Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, predsjednik**
2. **dr. sc. Vladimir Margeta, izvanredni profesor Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, mentor i član**
3. **dr. sc. Marina Krvavica, znanstvena suradnica Veleučilište marko Marulić u Kninu, član**

Osijek, 2021.

REPUBLIKA HRVATSKA  
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA  
U OSIJEKU  
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

**Miodrag Komlenić, dipl.ing.**

**KAKVOĆA SIROVINE I BARANJSKOG KULENA (OZP) IZ  
RAZLIČITIH PROIZVODNIH LANACA**

- Doktorska disertacija -

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivona Djurkin Kušec

**Javna obrana doktorske disertacije održana je 15. listopada 2015. godine pred  
Povjerenstvom za obranu:**

- 1. dr. sc. Goran Kušec, redoviti profesor Fakulteta agrobiotehničkih znanosti  
Osijek, predsjednik**
- 2. dr. sc. Vladimir Margeta, izvanredni profesor Fakulteta agrobiotehničkih  
znanosti Osijek, član**
- 4. dr. sc. Marina Krvavica, znanstvena suradnica Veleučilište marko Marulić u  
Kninu, član**

Osijek, 2021.

## **TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

---

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Doktorska disertacija**

**Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek**

**Poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij: Poljoprivredne znanosti**

**Smjer: Stočarstvo**

**UDK:**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti**

**Znanstveno polje: Poljoprivreda**

**Grana: Stočarstvo**

**Kakvoća sirovine i Baranjskog kulena (OZP) iz različitih proizvodnih lanaca**

**Miodrag Komlenić, dipl.ing**

**Disertacija je izradena na Fakultetu agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivona Djurkin Kušec**

Cilj istraživanja bio je utvrditi razlike u fizikalno-kemijskim i senzornim svojstvima Baranjskog kulena proizvedenim od mesa svinja uzgojenim u tri proizvodna lana koja su se međusobno razlikovala prema pasmini svinja držanih u uvjetima optimalnim za svaku od njih. U prvom proizvodnom lancu (CS) tovile su se svinje pasmine Crna slavonska svinja, uzgajane pašnjački do prosječne žive težine od 135 kg, odnosno dobi od 18 mjeseci. Drugi lanac (DU) predstavlja je križance Durok x Veliki Jorkšir uzgajane na dubokoj stelji i zaklane s približno 180 kg žive težine i u dobi od 12 mjeseci. Posljednji proizvodni lanac (PIC) odnosio se na hibridne svinje uzgojene u intenzivnom tovu do dobi 6 mjeseci, odnosno 160 kg prosječne žive mase. Iz svakog od proizvodnih lanaca odabранo je 8 nazimica i 8 kastrata za istraživanje svojstava kakvoće te kemijskog sastava sirovog mesa. Od dobivene sirovine proizvedene su nadalje tri serije Baranjskog kulena u istovjetnim uvjetima i po jednakoj recepturi. Iz svake serije odabранo je 6 kulena te su analizirana njihova kemijsko-fizikalna i senzorska svojstva. Meso svinja iz tri proizvodna lana međusobno se razlikovalo u kemijskom sastavu, kao i gotovo svim istraživanim svojstvima kakvoće, s iznimkom u nježnosti i otkapavanju vode iz mesa. Nadalje, u Baranjskom kulenu proizvedenom od mesa svinja iz tri proizvodna lana utvrđene su značajne razlike u udjelu proteina, masti, te njegovoj boji i teksturi (osim parametra elastičnosti) obzirom na podrijetlo sirovine. Statistički značajne razlike također su utvrđene u većini identificiranih masnih kiselina pojedinačno, a sve skupine međusobno su se značajno razlikovale u sadržaju zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina. Analizom vršnih para kulena detektirana su ukupno 133 različita hlapiva spoja aromе. Glede oksidativnog statusa Baranjskog kulena značajne razlike su utvrđene u pokazateljima oksidacije masti, dok su udjeli proteinskih karbonila bili slični u sve tri skupine. Rezultati senzorne analize Baranjskog kulena pokazuju statistički značajne razlike u opisnim svojstvima i svojstvima dopadljivosti osim u aromama i konzistenciji. Prikazana istraživanja ukazuju na važnost kakvoće sirovine u proizvodnji Baranjskog kulena i njezinom utjecaju na najvažnija svojstva proizvoda. Uporaba mesa podrijetlom iz proizvodnog lanca Crne slavonske svinje iz tradicionalnog uzgoja utječe na kakvoću Baranjskog kulena, a posebno povoljan utjecaj vidljiv je u poboljšanju kemijskog sastava s obzirom na masne kiseline i senzorički profil.

**Broj stranica: 133**

**Broj slika: 4**

**Broj tablica: 25**

**Broj literaturnih navoda: 257**

**Jezik izvornika: hrvatski**

**Ključne riječi:** proizvodni lanac, kulen, kvaliteta mesa, autohtona pasmina

**Datum obrane:**

**Povjerenstvo za obranu:**

1. **prof. dr. sc. Goran Kušec** – predsjednik
2. **izv.prof. dr. sc. Vladimir Margeta** – član
3. **doc. dr. sc. Marina Kravica** – član

**Disertacija je pohranjena u:**

Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Sveučilište u Zagrebu, Sveučilište u Rijeci, Sveučilište u Splitu

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

---

**University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek**

**PhD thesis**

**Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek**

**Postgraduate university study: Agricultural sciences**

**Course: Animal Science**

**UDK:**

**Scientific Area: Biotechnical Sciences**

**Scientific Field: Agriculture**

**Branch: Animal Science**

**Quality of meat and Baranja kulen (OZP) originated from different production chains**

**Miodrag Komlenić, dipl.ing.**

**Thesis performed at Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek**

**Supervisor: PhD Ivona Djurkin Kušec, Associate Professor**

The aim of the thesis was to investigate the differences in physical-chemical and sensory traits of Baranjski kulen produced from the meat of pigs reared in three different production systems which differed in pig breed that was used and reared under specific conditions optimal for each of the breeds. In the first production chain Crna slavonska (CS) breed was raised on pasture until 135 kg live weight, i.e., 18 months of age; in the second production chain crosses of Duroc x Large White (DU) were raised on deep litter up to approximately 180 kg live weight, i.e. 12 months of age; and in the third production chain PIC hybrids were fattened in an intensive system to approximately 6 months of age or 160 kg live weight. When the designated age/live weight was achieved, from each of the production chains 8 gilts and 8 barrows were randomly chosen and sacrificed. Meat quality parameters according to their origin was determined and three batches of Baranjski kulen was produced using the same recipe and production technology. From each of the batches, 6 commodities were randomly chosen and their physical-chemical properties were analysed. The meat of pigs from three production chains differed significantly in chemical composition and almost all investigated meat quality traits, except for tenderness and drip measures. Significant differences were observed in the share of protein and fat and also colour and texture (except elasticity parameter) of Baranjski kulen depending on the meat origin. Differences were observed in most of the fatty acids individually and all investigated groups statistically differed in content of saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acids. The analysis of overhead vapour identified 133 aroma vapour compounds. Significant differences between groups of Baranjski kulen in fat oxidation parameters were observed. The results of sensory analysis of Baranjski kulen showed significant differences in descriptive and likingness traits, except in aroma and consistency. The results of the study point to the importance of the raw material used for the production of Baranjski kulen and its influence on the most important product traits. The use of meat from the CS production chain influences the quality of Baranjski kulen; its advantageous influence is especially visible in the improvement of chemical composition regarding fatty acids and the sensory profile of the product.

**Number of pages:** 133

**Number of figures:** 4

**Number of tables:** 25

**Number of references:** 257

**Original in:** croatian

**Key words:** production chain, kulen, meat quality, autochthonous breed

**Date of the thesis defense:** October 15<sup>th</sup>, 2015.

**Reviewers:**

1. **PhD Goran Kušec, Professor** – president
2. **PhD Vladimir Margeta, Associate Professor** – member
3. **PhD Marina Krvavica, Assistant Professor** – member

**Thesis deposited in:**

National and University Library, University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, University of Zagreb; University of Rijeka; University of Split

# KAZALO

	Stranica
1. <b>UVOD</b>	1
1.1. <b>PREGLED LITERATURE</b>	3
1.1.1. Tradicionalni prehrambeni proizvodi (TPP)	3
1.1.2. Baranjski kulen (ZOZP)	7
1.2.3. Svojstva kakvoće svinjskog mesa	9
1.2.3.1. <i>Sposobnost zadržavanja mesnog soka</i>	10
1.2.3.2. <i>pH vrijednost</i>	10
1.2.3.3. <i>Boja mesa</i>	11
1.2.3.4. <i>Nježnost (čvrstoća) mesa</i>	12
1.2.4. Kakvoća trajnih kobasica	13
1.2.4.1. <i>Fizikalno-kemijska svojstva trajnih kobasica</i>	14
1.2.4.2. <i>Boja trajnih kobasica</i>	15
1.2.4.3. <i>Tekstura trajnih kobasica</i>	18
1.2.4.4. <i>Profil masnih kiselina</i>	19
1.2.4.5. <i>Hlapivi spojevi i oksidativni status trajnih kobasica</i>	21
1.2.4.6. <i>Senzorna (organoleptička) svojstva trajnih kobasica</i>	27
1.2.5. Proizvodni lanci u proizvodnji tradicionalnih proizvoda od svinjskog mesa	29
1.2. <b>CILJ ISTRAŽIVANJA</b>	35
2. <b>MATERIJAL I METODE RADA</b>	36
2.1. <i>Svinje i proizvodni lanci</i>	36
2.2. <i>Klanje i primarna obrada i sastav trupova</i>	37
2.3. <i>Svojstva kakvoće mesa</i>	37
2.3.1. Završne pH vrijednosti ( $\text{pH}_{24}$ ) u mišićima leđa (LT)	37
2.3.2. Otpuštanje mesnog soka (EZ drip)	37
2.3.3. Svojstva boje (CIE L*, a*, b*)	38
2.3.4. Nježnost mesa (Warner-Bratzler)	38
2.3.5. Kemijski sastav mesa	39
2.4. <i>Kakvoća Baranjskog kula (OZP)</i>	39
2.4.1. Fizikalno-kemijska svojstva	39
2.4.2. Profil masnih kiselina	40
2.4.3. Analiza hlapivih spojeva	40

2.4.3.1.	<i>Određivanje razine lipidne oksidacije</i>	41
2.4.3.2.	<i>Kvantifikacija proteinских karbonила</i>	42
2.4.4.	Oksidacijski status gotovog Baranjskog kulena	42
2.4.5.	Senzorini profili	42
2.5.	<i>Statistička obrada podataka</i>	43
3.	<b>REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA</b>	44
3.1.	Kakvoća i kemijski sastav svinjskog mesa (sirovine)	44
3.2.	<i>Fizikalno kemijska svojstva Baranjskog kulena</i>	50
3.3.	Boja Baranjskog kulena	53
3.4.	Tekstura Baranjskog kulena	55
3.5.	Profil masnih kiselina u Baranjskom kulenu	57
3.6.	Hlapivi spojevi arome Baranjskog kulena	62
3.7.	Oksidativni status Baranjskog kulena	93
3.7.1.	<i>Indikatori sekundarne lipidne oksidacije</i>	95
3.7.2.	<i>Proteinski karbonili – indikatori oksidacije proteina</i>	97
3.8.	Senzorna svojstva Baranjskog kulena	99
4.	<b>ZAKLJUČCI</b>	105
5.	<b>LITERATURA</b>	107
6.	<b>SAŽETAK</b>	129
7.	<b>SUMMARY</b>	131
8.	<b>PRILOG</b>	133
	<b>ŽIVOTOPIS</b>	

## 1. UVOD

Baranjski kulen je fermentirana kobasica od svinjskog mesa koja se tradicionalno proizvodi u istočnoj Hrvatskoj, čija se potrošnja uvelike povećala stjecanjem označenog zemljopisnog podrijetla (OZP) na razini Europske unije 2015 godine. Prema specifikaciji proizvoda to je „fermentirana trajna kobasica, proizvod od usitnjene svinjske masne, začinjenog mljevenom paprikom i bijelim lukom te paprom, napunjene svinjskom slijepom crijevom (caekum) ili „katicu“ kako se često naziva u Baranji“ (Kušec, 2014.).

Autohtoni sušeni mesni proizvodi od svinjskog mesa općenito su izrazito cijenjeni od strane potrošača zbog svoje prepoznatljivosti koju mogu zahvaliti dugoj tradiciji proizvodnje, specifičnim recepturama ali predodžbi o uporabi vrhunske sirovine od kojih najvažniju ulogu ima svinjsko meso. Kakvoća svinjskog mesa ponajviše zavisi o pasmini, genotipu, primijenjenom režimu hranidbe, manipulaciji prije klanja i ostalim čimbenicima te njihovim interakcijama (Olsson i Pickova 2005.; Li i sur., 2013.). Većina navedenih čimbenika može se pratiti kroz proizvodne lance koji se u današnje vrijeme i formiraju na takav način da je omogućena široka kontrola svojstava kakvoće svinjskog mesa. Bonneau i Lebret (2010.) izvjestili su o 80 proizvodnih lanaca za svinjsko meso u zemljama Europske Unije, a oko polovice od njih definirali su kao konvencionalne dok se ostatak može smatrati alternativnim lancima proizvodnje svinjskog mesa. Meso podrijetlom iz tih lanaca proglašava se svinjetinom visoke kakvoće na osnovi činjenice da se kvaliteta svinjskog mesa može značajno poboljšati odabirom odgovarajućih pasmina, sustava držanja, strategijom hranidbe i sličnim intervencijama tijekom proizvodnje sirovine. Neki proizvodni lanci osnivaju se na uzgoju lokalnih pasmina koji se drže u ekstenzivnim uvjetima proizvodnje, dok se u drugim sustavima, kao što je ne primjer francuski Labele Rouge, tove komercijalni hibridi svinja iz intenzivnog sustava uzgoja, ali sa jasno specificiranim uvjetom produženog tova ili definiranom dobi za klanja, poboljšanjima uvjeta u nastambama i slično.

Proizvodni lanci mogu se definirati na sličan način i u nas, ali to još nije postala uobičajena praksa prilikom isticanja svojstava kakvoće mesa ili proizvoda od mesa, nego se više računa na povjerenje potrošača u označke kao što su Meso hrvatskih farmi i slično. Kao definirani kvalitativni lanci u Hrvatskoj odnosno programi upravljanja kakvoćom hrane (Food Quality Schemes), u smislu nadzora nad proizvodnim procesom od strane certificirajućeg tijela, mogu se navesti zaštićene označke izvornosti (ZOI) i zaštićenog

zemljopisnog podrijetla (ZOZP). U proizvodnji tradicionalnih proizvoda od svinjskog mesa poželjno je koristiti sirovine podrijetlom iz definiranih proizvodnih lanaca i na taj način promovirati njihovu visoku kakvoću i posebnu vrijednost.

Na osnovi svojih osobitosti koje navode Bonneau i Lebret (2010.), u Hrvatskoj se mogu prepoznati tri alternativna lanaca za proizvodnju sirovine koja se koristi u proizvodnji Baranjskog kulena; produženi tov hibridnih svinja na industrijskim farmama, tov svinja iz hrvatskog uzgojnog programa na obiteljskim farmama do veće dobi (godišnjaci) i tov autohtone pasmine Crna slavonska svinja na tradicionalan način (pašnjački uzgoj). Definiranjem ovih lanaca može se utjecati na različita kvalitativna svojstva mesa, ali i na kemijski sastav i senzorička svojstva a gotovog proizvoda, Baranjskog kulena.

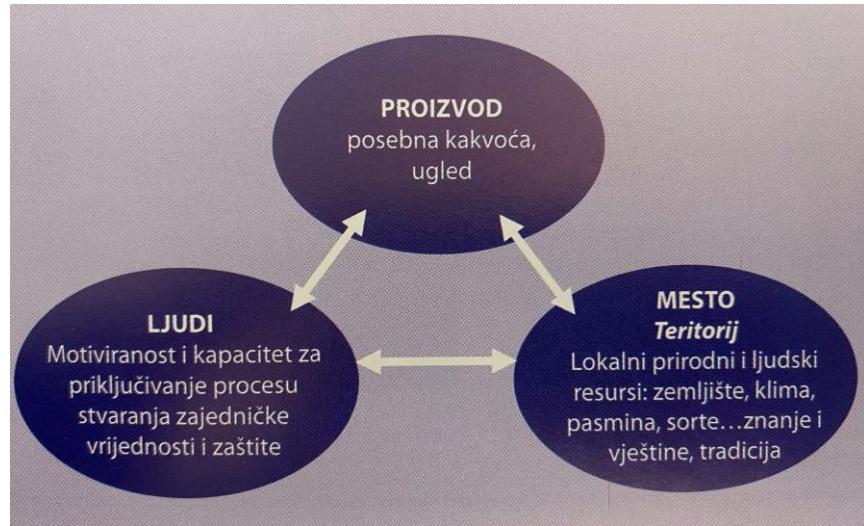
## 1.1. PREGLED LITERATURE

### 1.1.1. Tradicionalni prehrambeni proizvodi (TPP)

Tradicionalni prehrambeni proizvodi (TPP) predstavljaju proizvode izrađene u skladu s tradicijom koja se definira kao predaja, odnosno kao iskustva i kulturne stećevine (običaji, vjerovanja, norme, vrjednote i dr.) neke zajednice prenošeni – usmeno, pismeno ili primjenom – iz naraštaja u naraštaj (<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=61966>). Europski parlament i Europsko vijeće (2021.) definira TPP kao proizvode s „dokazanom uporabom na domaćem tržištu u razdoblju koji dozvoljava prijenos između generacija, a to je razdoblje od najmanje 30 godina“. Kao takvi, tradicionalni prehrambeni proizvodi predstavljaju važan element kulture, identiteta i naslijeđa (Europski odbor regija, 1996.). Sa stajališta potrošača, tradicionalna hrana definirana je kao „proizvod koji se često konzumira ili je povezan s određenim proslavama i/ili godišnjim dobima, obično se prenosi s jedne generacije na drugu, izrađen točno na specifičan način prema gastronomskoj baštini, s malo ili bez prerade /manipulacija, istaknuta i poznata zbog svojih osjetilnih svojstava i povezana s određenim lokalnim područjem, regijom ili državom“ (Guerrero i sur. 2009.; Cotillon i sur., 2013.).

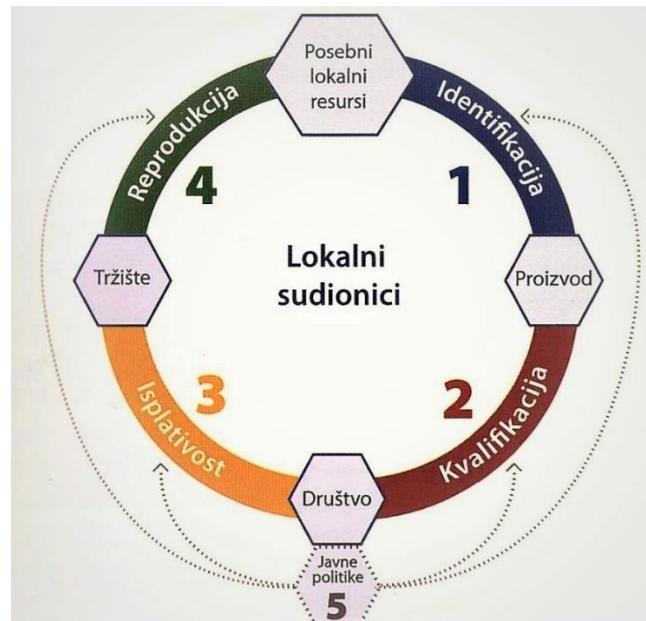
Kakvoća i identitet tih proizvoda proizlaze iz uzajamnog djelovanja posebnosti zemljopisne regije i ljudi koji тамо žive, odnosno njihova podrijetla kao što se može vidjeti na Slici 1 (Vandecandelaere i sur., 2013.). Ti proizvodi posjeduju jedinstvena svojstva i ne mogu se drugdje proizvoditi.

Termini koji se koriste za takvu hranu su različiti; lokalna, autohton, tipična, izvorna i drugi. Tradicionalni proizvodi razlikuju se od drugih upravo zbog svog regionalnog identiteta i lokalne tipičnosti. Oni imaju posebnu vrijednost koju potrošači prepoznaju na osnovi jedinstvenih svojstava i ugleda kojeg uživaju u lokalnoj zajednici i šire. Nadalje, autori opisuju neodvojivost tradicionalnih prehrambenih proizvoda od područja njihove proizvodnje u zemljopisnom i povijesnom smislu (Slika 1). Slika 2 prikazuje krug kakvoće, odnosno stvaranje dodane vrijednosti kroz četiri osnovne faze procesa zaštite, a to su: identifikacija, kvalifikacija, isplativost i reprodukcija.



Slika 1. Uzajamno djelovanje ljudi, proizvoda i mesta (Izvor: Vandecandelaere i sur., 2013.)

Prva faza je identifikacija proizvoda, odnosno njegovo prepoznavanje, a odnosi se na svjesnost o potencijalima proizvoda. Slijedi kvalifikacija tijekom koje se utvrđuje ispunjava li određeni proizvod uvjete za zaštitu lokalnog prirodnog i kulturološkog naslijeđa. Važno je također utvrditi isplativost, odnosno zaradu od proizvoda povezanu s marketinškim aspektima. U petoj fazi naglasak je na jačanju održivosti sustava kroz obnavljanje lokalnih prirodnih bogatstava. Posljednja faza je uspostavljanje javne strategije koja će dati institucionalni okvir i potporu tijekom svih faza unutar kruga kakvoće.



Slika 2. Krug kakvoće zasnovan na podrijetlu (Izvor: Vandecandelaere i sur., 2013.)

Središnja točka aktivnosti je zaštita lokalne prirodno-kulturološke baštine kroz proizvode s podrijetlom. Potencijal tih proizvoda temelji se na posebnoj kakvoći koja rezultira iz kombinacije klimatskih uvjeta, obilježja zemljишta, lokalnih biljnih i životinjskih vrsta, umijeća lokalnog stanovništva, povijesti, kulture i njegovanja tradicije u njihovoј proizvodnji i/ili preradi.

Tradicionalni proizvodi ne moraju, ali mogu imati neki oblik označavanja u smislu kvalitete. Označavanje kvalitete tradicionalnih proizvoda može se temeljiti na identificiranju specifičnih organoleptičkih svojstava i povezivanju istih sa posebnim sastavnim karakteristikama ili proizvodnom praksom koja se jedinstveno provodi u različitim zemljama, odnosno regijama. Stoga je Europska unija (EU) provedla posebno zakonodavstvo o shemama kvalitete koje pružaju pravnu zaštitu tim proizvodima ali i omogućavaju razlikovanje proizvoda s posebnim karakteristikama koje su povezane s njihovim zemljopisnim podrijetlom od sličnih proizvoda na tržištu. Sheme kvalitete EU nose oznake uvedene kako bi potrošačima omogućila informirani izbor i zaštitila proizvođače od nepoštenih postupaka. Također, takvo označavanje tradicionalnih namirnica štiti ih od imitacije te osigurava njihovu kvalitetu i u biti predstavlja dokaz o njihovu podrijetlu (Trichopoulou i sur., 2007.).

Europska unija uvela je dvije kategorije oznaka proizvoda: one povezane s zemljopisnom regijom ili teritorijem (zaštićena oznaka izvornosti - ZOI i zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla - ZOZP) i one koje se odnose na određenu metodu proizvodnje (zajamčeno tradicionalni specijalitet - ZTS). Godine 2012. objavljena je Uredba (EU) br. 1151/2012 Europskog parlamenta i Vijeća o shemama kvalitete za poljoprivredne proizvode i prehrambene proizvode. Ova uredba sastavlja prethodnu legislativu o ZOI, ZOZP i ZTS, ali uključuje i dva druga izborna pojma kvalitete, naime planinske proizvode i proizvode otočnog uzgoja.

Oznake povezane s određenom regijom prikazane su na slici 3. Oznaka izvornosti (ZOI) i zemljopisnog podrijetla (ZOZP) odnose se na naziv koji označava proizvod koji potječe iz određene regije, mjesta ili, iznimno, zemlje, s tim da se ZOI definira kao naziv proizvoda čija kvaliteta ili svojstva, u bitnom ili isključivo, proizlaze iz te zemljopisne sredine i nerazdvojivi su od prirodnih i ljudskih faktora koji vladaju u tom prostoru te čiji se svi proizvodni koraci odvijaju u tom definiranom zemljopisnom području. S druge strane, ZOZP podrazumijeva naziv koji identificira proizvod čija se kvaliteta, reputacija ili drugo

obilježje isključivo pripisuju njegovom zemljopisnom podrijetlu, a čiji se barem jedan proizvodni korak odvija u tom zemljopisnom području.



Slika 3. Izgled oznaka izvornosti i oznaka zemljopisnog podrijetla poljoprivrednih/prehrabnenih proizvoda

(Izvor: <https://ec.europa.eu/>)

Skladom navedenog, Mesić i sur. (2011.) ispitali su upoznatost proizvođača Slavonskog kulena sa zemljopisnim oznakama, te utvrditi njihova očekivanja glede povećanja konkurentnosti Slavonskog kulena korištenjem nekom od oznaka. Svi ispitanici (100%) očekivali su da će zaštita zemljopisnim oznakama povećati povjerenje potrošača u zdravstvenu sigurnost proizvoda, dok je neznatno manji udio ispitanika izrazilo očekivanja da će zaštita spriječiti zlouporabu imena (87%), povećati popularnost (83%) i smanjiti ilegalno tržište Slavonskog kulena (80%). Pozitivnija očekivanja glede utjecaja zemljopisne oznake na povećanje konkurentnosti Slavonskog kulena imali su veći te iskusniji i informiraniji proizvođači.

Albuquerque i sur. (2018.) ističu visoku svijest o EU shemama kakvoće u državama članicama, osobito u zemljama južne Europe što se posebno odnosi na prehrabene namirnice biljnog podrijetla kojih je najviše među registriranim proizvodima (17,2%)iza kojih slijede namirnice animalnog podrijetla (sirevi i mesni proizvodi) sa 13,5%. Također, autori iznose podatak da najviše registriranih proizvoda nosi ZOZP, što je slično i u nas.

Proizvodi koji nose zaštićenu oznaku izvornosti u Republici Hrvatskoj navedeni su na stranicama Ministarstva poljoprivrede . Samo je jedan proizvod od svinjskog mesa koji nosi Zaštićenu oznaku izvornosti (ZOI), a to je ZOI Istarski pršut / Istrski pršut. Nasuprot tome, znatno je više proizvoda od svinjskog mesa koji nose zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla (ZOZP), a to su:

1. ZOZP Krčki pršut
2. ZOZP Baranjski kulen
3. ZOZP Drniški pršut
4. ZOZP Dalmatinski pršut
5. ZOZP Slavonski kulen / Slavonski kulin
6. ZOZP Međimursko meso 'z tiblice

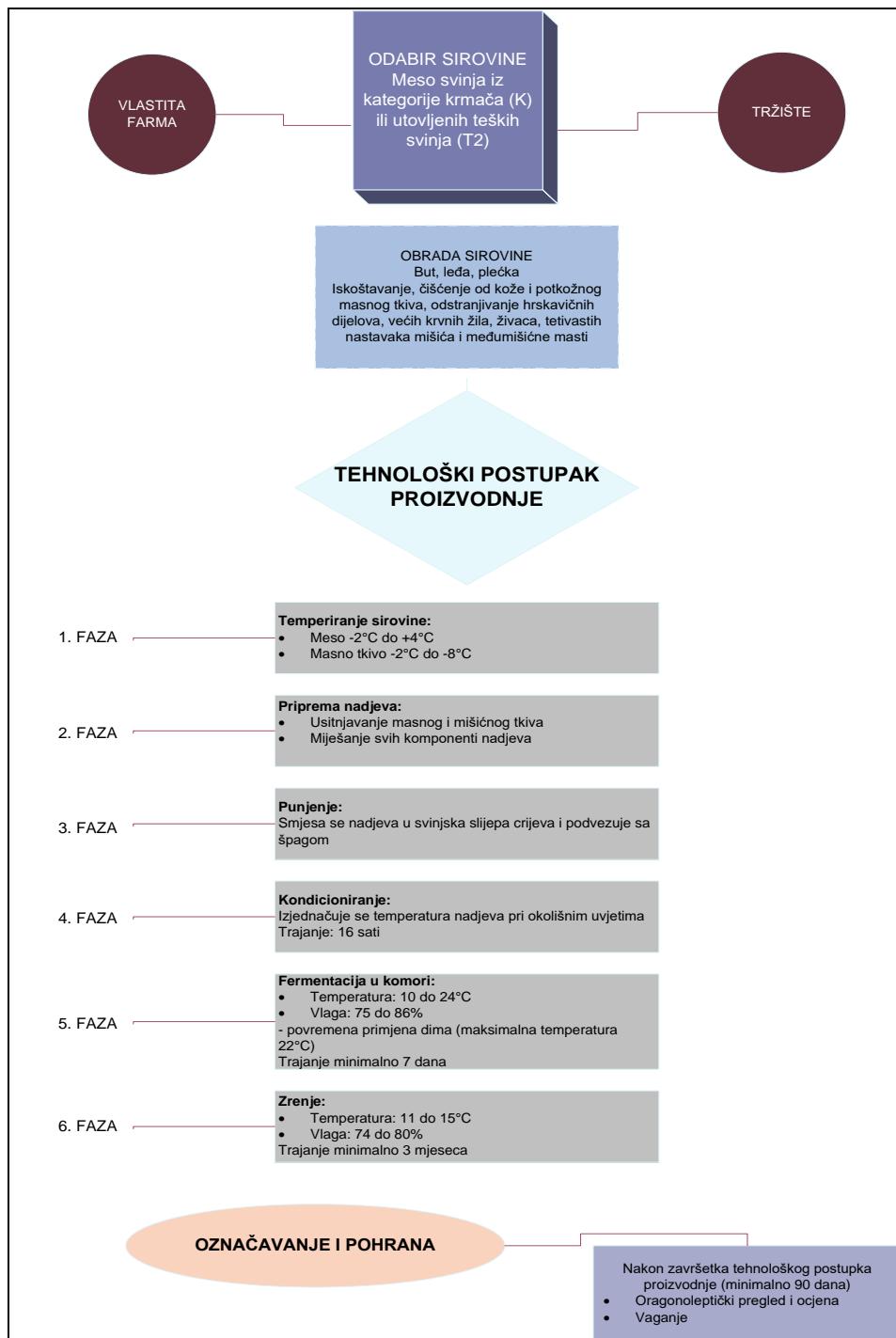
### ***1.1.2. Baranjski kulen (ZOZP)***

Specifikacija proizvoda definira Baranjski kulen kao fermentiranu trajnu kobasicu, proizvod od usitnjene svinjske mesne masne, začinjene mljevenom paprikom i bijelim lukom te paprom, napunjene svinjskom slijepom crijevom (*caekum*) ili „katicu“ kako se često naziva u Baranji (Kušec, 2014.). Prvi spomeni kulena u Baranji pojavljuju se krajem 19. stoljeća, uglavnom u zapisima o baranjskim Hrvatima i njihovim običajima, dok se početci njegove organizirane proizvodnje mogu pratiti od razdoblja na prijelazu između XIX i XX stoljeća. Ključnu ulogu u održanju i razvoju Baranjskog kulena ima poduzeće Belje u kojem se nakon II svjetskog rata nastavlja s proizvodnjom u tadašnjem PZ Baranjka smještenom u Belom Manastiru. U to su vrijeme gotovo sva seoska gospodarstva u Baranji bila u kooperantskom odnosu sa spomenutim kombinatom. Zbog izbijanja Domovinskog rata došlo je do petogodišnjeg prekida proizvodnje Baranjskog kulena ali to nije zaustavilo tradiciju proizvodnje. Dapače, lokalne obitelji nastavljaju tradiciju što se naročito intenzivira osnivanjem Udruge proizvođača kulena - „Baranjski kulen“ 2007. godine u namjera očuvanja tradicije te poticanja i unaprjeđenja kvalitete proizvodnje.

Glavna sirovina za njegovu proizvodnju je meso i masno tkivo (u odnosu 90 : 10%), a dobiva se klanjem svinja iz kategorija K (krmače izlučene iz rasploda) i T2 (svinje utovljene do većih završnih težina). Svinjskog mesa podrijetlom od drugih kategorija svinja nije dozvoljeno upotrebljavati. U specifikaciji stoji i da se meso za proizvodnju Baranjskog kulena dobiva iskorištavanjem dijelova svinjske polovice: butova i leđnog mišića koji čine

minimalno 80% mase mesnog dijela smjese dok mesa podrijetlom od plećke smije biti više od 20% u ukupnoj masi mesnog dijela smjese.

Tradicionalni recept za proizvodnju Baranjskog kulena uključuje slijedeće sastojke: mišićno i masno tkivo svinja (u odnosu 90 : 10 %), a od začina se koriste sol, slatka i ljuta mljevena paprika, bijeli luk te bijeli papar, a cjelokupni postupak proizvodnje prikazan je u Shemi 1.



Shema 1. Tehnološki postupak proizvodnje Baranjskog kulena

U specifikaciji proizvoda ističe se važnost odabira najvažnije sirovine, a to je svinjsko meso. Meso svinja za proizvodnju Baranjskog kulena mora biti vrhunske tehnološke kakvoće, a to se u prvom redu odnosi na sposobnost vezanja vode, pH vrijednosti i boju o čemu će se više riječi biti u poglavljju koje slijedi.

### **1.2.3. Svojstva kakvoće svinjskog mesa**

Najvažnija sirovina u proizvodnji kulena je svinjsko meso, a njegova kvaliteta najvažnija prepostavka za kakvoću finalnog proizvoda. Kvalitetu svinjskog mesa nije moguće jednoznačno definirati zbog suštinske kompleksnosti koja podrazumijeva raznovrsne aspekte a time i različita tumačenja što često dovodi do nerazumijevanja. Hoffman (1994.) opisuje aspekte kvalitete mesa koji su prikazani su zajedno sa pripadajućim svojstvima u Tablici 1. Sukladno identificiranim aspektima isti autor definirao je kvalitetu mesa kao zbir svih senzornih, nutritivnih, higijensko-toksikoloških i tehnoloških svojstava mesa.

Tablica 1. Aspekti kvalitete mesa (Hoffman, 1994.).

Tehnološki	Senzorni	Nutritivni	Higijensko-toksikološki
Struktura	Boja	Bjelančevine	
Tekstura	Oblik	Peptidi	Mikroorganizmi
Konzistencija	Miris	Aminokiseline	Toksini
Viskoznost	Okus	Masti	Rok trajanja
Sadržaj vode	Aroma	Vitamini	pH
Sp.v.v.	Mramoriranost	Minerali	Aktivnost vode
pH	Sastav masti	Probavljivost	Rezidue
Stanje	Nježnost	Iskoristivost	Kontaminanti
bjelančevina	Sočnost	Biološka vrijednost	
Stanje masti			

Za prerađivače mesa općenito, a posebice za proizvođače trajnih proizvoda od svinjskog mesa, najvažniju ulogu imaju tehnološka i senzorna svojstva. Na ta svojstva utječe više međusobno zavisnih čimbenika, a su najvažniji su pasmina (genotip), hranidba i držanje životinja, nadalje postupanje sa životnjama prije klanja, omamljivanje i klanje životinja, hlađenje polovica i način čuvanja mesa (Dalmau i sur., 2009.). U proizvodnji Baranjskog kulena od posebnog su interesa svojstva sposobnost zadržavanja vode, početne i završne pH vrijednosti, boja te nježnost mesa.

### 1.2.3.1. Sposobnost zadržavanja mesnog soka

Hamm (1986.) navodi da se gubitak tekućine može očitovati tijekom isticanja tekućine iz mesa bez primjene vanjske sile, isticanja tekućine iz mesa koje se odleđuje bez primjene vanjske sile, zatim tijekom zagrijavanja mesa sa ili bez primjene vanjske sile u vidu centrifugiranja ili pritiskanja, te primjenom vanjske sile na svježe meso ili meso koje se odleđuje u vidu pritiskanja (npr. metoda pritiskanja filter papirom), centrifugiranja ili metode usisavanja (npr. kapilarna volumetrijska metoda). Navedeno daje osnovu za mjerjenje svojstva sposobnosti zadržavanja vode koje se opisuje kao sposobnost mišića *post mortem* da zadrže vodu spontano i pod utjecajem vanjskih čimbenika, poput gravitacije ili termičke obrade (Huff-Lorengean, 2002.). Kako se najčešći problemi u preradi mesa očituju u pretjeranom otpuštanju vode, ovo sigurno pripada u najvažnija tehnološka svojstva. Pretjerano niska sposobnost zadržavanja vode, odnosno pretjerano istjecanje vode iz mesa naročito je nepoželjno u proizvodnji trajnih proizvoda visoke kvalitete, kao što je Baranjski kulen. Danas postoji više metoda utvrđivanja sposobnosti zadržavanja vode u mesu od kojih su najčešće kompresija prema Grau i Hammu (1952.), otpuštanje vode metodom vrećice (Honikel, 1998.), te EZ\_Drip metoda (Christensen, 2003.).

### 1.2.3.2. pH vrijednosti

Vrijednost pH zasigurno spada u najvažnije pokazatelje kakvoće sirovog svinjskog mesa jer utječe na najveći broj njegovih svojstava kao što su boja, sposobnost zadržavanja vode, nježnost okus i održivost.

Normalna pH vrijednost živoga mišića u stanju mirovanja iznosi oko 7,0 - 7,2 ali nakon smrti počinje padati zbog nakupljanja mlijecne kiseline što rezultira acidozom mišićnog tkiva. Da bi meso imalo poželjna tehnološka svojstva taj pad se treba odvijati umjerenom brzinom i u potpunosti (do završnih vrijednosti od 5,5 – 5,7). Zaustavljanje pada pH vrijednosti događa se kada se približi izoelektričnoj točki (IET) miozina (5,4) pri neto naboju 0, odnosno kada se broj pozitivnih i negativnih naboja na bjelančevini izjednači (Huff-Lorengean, 2002.). Općenito, pH vrijednost se može mjeriti u različito vrijeme nakon klanja svinja, u rasponu od 30 minuta do 24 sata (Santos i sur., 1997.) Međutim, općeprihvaćena praksa za mjerjenje pH vrijednosti u znanstvenim radovima je u vrijeme od 45 minuta te 24 sata nakon klanja (Fisher i sur., 2000.; Fortina i sur., 2005.; Correa i sur., 2006.; Mota-Rojas i sur., 2006.). Isto tako, u literaturi se kao optimalna pH vrijednost mesa, mjerena 45 minuta

nakon klanja ( $\text{pH}_{45}$ ), smatra manjom od 6,1 dok bi 24 sata nakon klanja ( $\text{pH}_{24}$ ) ona trebala iznositi između 5,4 i 5,85 (Honikel, 1999.). Prebrz pad pH vrijednosti u pravilu rezultira vodnjikavošću, bljedoćom i lošom konzistencijom (BMV meso) pa će slabo vezivati vodu. Nasuprot tome, spor i nepotpun pad pH vrijednosti ukazuje na tamno, čvrsto i suho (TČS) meso koje obilježava slaba održivost. Vrijednosti  $\text{pH}_{45}$  za navedena stanja su:  $<5,8$  za BMV meso; 5,8-6,0 za meso sumnjivo na BMV i  $\text{pH}_{45}>6,0$  za „normalno“ meso, dok TČS meso karakteriziraju završne pH vrijednosti veće ili jednake 6,2 (Hofmann, 1994.). Na tržištu se nalaze različite inačice pH metara, a za mjerjenja u klaonici koriste se prijenosni pH metri različitih proizvođača kao što su Metler-Toledo, Testo i drugi. U proizvodnji Baranjskog kulena kvaliteta mesa je od krucijalne važnosti i zbog toga se pH vrijednosti redovito prate. Granične vrijednosti parametara koje određuju stanja kakvoće svinjskog mesa prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Granične vrijednosti značajnih pokazatelja tehnoloških svojstava svinjskog mesa mjerениh u najdužem mišiću leđa (*M. longissimus dorsi*)

<b>Mjerna metoda - pokazatelj</b>	<b>Stanje kakvoće svinjskog mesa</b>		
	<b>BMV</b>	<b>Normalno</b>	<b>TČS</b>
pH <sub>45</sub> vrijednost	<5,6	>5,8	
pH <sub>24</sub> vrijednost		<5,8	>6,0
Sposobnost zadržavanja vode kompresijom	-	> 9 cm <sup>2</sup>	8-4 cm <sup>2</sup>
Boja – Göfo vrijednost	< 55	55-80	>80

### 1.2.3.3. Boja mesa

Kako je boja svježeg mesa prvo što potrošači mogu uočiti u vitrini, to svojstvo jedno je od najvažnijih karika u donošenju odluke pri kupnji (Faustman i Caness, 1990.). Različiti autori opisuju boju svinjskog mesa na različite načine: svijetlo-crveno-ružičasta (Lawrie, 1966.), svijetlo-ružičasta (Briskey i Kauffman, 1971.) i svijetlo-crvena (Mancini i Hunt, 2005.). Potrošači su skloni svježe svinjsko meso svjetlocrvene boje ocijeniti kvalitetnijim u odnosu na tamnije meso koje smatraju neprivlačnim, čak nesigurnim. Boja mesa ovisit će o udjelu pigmenta mioglobina u mišiću na kojeg utječe više čimbenika kao što su: genetski, manipulacija sa životinjom *ante mortem* te rukovanje mesom *post mortem*, vrsta mišićnih vlakana, kao i načini obrade mesa, pakiranje i skladištenje (Mancini i Hunt, 2005.). Boja mesa može se mjeriti senzorički, pomoću posebno educiranih panelista i objektivno,

pomoću uređaja. Pri tome se u senzoričkim analizama koriste skale kao što su NPPC (National Pork Producers Council) ili japanski sustav bodovanja (Japanese scoring system). Isto tako, ocjenjivanje boje mesa može se obaviti instrumentalno, primjerice uporabom uređaja kao što su Göfo (Göttingen fotometer), Labscan II (HunterLab) ili Minolta chromameter. Posljednja dva bilježe CIE (Commision Internationale de l' Eclairage, 1976.) vrijednosti kao što su: L\* (bljedoću/svjetloća), a\* (razina crvenog, odnosno crveno-zeleni spektar) i b\* vrijednost (stupanj žutoće, odnosno žuto-plavi spektar) kako opisuju Van Oeckel i sur. (1999.). Kako bi ocjena boje bila objektivnija, Dalmau i sur. (2009.) sugeriraju da bi mjerjenje senzoričkim i instrumentalnim metodama trebalo izvesti najmanje 24 sata nakon klanja, jer se tada stabilizira sposobnost zadržavanja vode pa se pigment više ne gubi. Pojava blijedog, mekanog i vodnjikavog mesa vrlo je česta pojava u mesu modernih svinja, najvažnije sirovine u proizvodnji Baranjskog kulena. Tato je važno je pratiti parametre koji ukazuju na intenzitet svjetla, odnosno bljedoću mesa. Tako Blendl i sur. (1991.) za razvrstavanje svinjskog mesa u BMV predlažu Göfo vrijednosti manje od 55, a da na TČS meso ukazuju Göfo vrijednosti veće od 80, dok se unutar tog intervala nalazi meso poželjnih tehnoloških svojstava. Kada se boja karakterizira CIE vrijednostima, očito je najvažniji parametar L\* vrijednost. Kao granične vrijednosti za BMV meso Hoffman (1994.) navodi L\* >53, za meso poželjnih tehnoloških svojstava predlaže L\* <50, dok TČS smatra meso kojemu je izmjereni L\*< manji od 35. Joo i sur. (1999.) pak navode da su poželjne vrijednosti ovog parametra u rasponu od 43-50, dok vrijednosti iznad 50 i ispod 43 karakteriziraju BMV, odnosno TČS meso.

#### 1.2.3.4. Nježnost (čvrstoća) mesa

Nježnost ili čvrstoća mesa predstavlja mjeru sile koju treba upotrijebiti kako bi se pregrizao komad mesa. Zajedno s okusom i mirisom, pripada među najvažnije osjetilne karakteristike mesa (Touraille, 1992.; Steenkamp i van Trijp, 1988.). Nježnost mesa je pod utjecajem struktturnih čimbenika, a najvažniji su udio vezivnog tkiva, stupanj povezanosti peptidnih lanaca u kolagenu, pH vrijednost, kontrahiranost mišića na početku mrtvačke ukočenosti (*rigor mortis*), učinak proteolitičkih enzima te sadržaj intramuskularne masti. Na to svojstvo također utječe starost, spol, pasmina i kondicija životinje što je u vezi s njihovim držanjem. Poznato je da meso s većim udjelom vezivnog tkiva čvršće, ali na to može utjecati stanje kolagena jer kolagen s manjim stupnjem unakrsnog povezivanja rezultira nižom čvrstoćom. Povećanje završne pH vrijednosti do 6,1 u odnosu na IET miozina vodit će

otvrdnjavanju mesa, dok se dalnjim povećanjem pH vrijednosti (od oko 6,2 do 7,0 ) meso omekšava. Prioj kontrakciji mišićnih vlakana, odnosno skraćenjem sarkomere meso postaje čvršće, međutim, vrlo jake kontrakcije mišića prilikom *rigora mortis* oštećuju strukturne bjelančevine mišića pa meso na posljetku omekšava. Nadalje, meso omekšavaju proteolitički enzimi koji se prirodno nalaze u mišićnim stanicama kao i udio intramuskularne masti. Istraživanja potrošača pokazala su kako je u njihovoј percepciji nježnost mesa vrlo varijabilno svojstvo zbog čega su u tom smislu imali pritužbe (Maltin i sur., 2003.). Nježnost, odnosno čvrstoća mesa može se mjeriti uporabom senzornih panela (ocjenjivača) ili mehaničkim metodama; potonje su češće u uporabi zbog ekonomičnosti u smislu cijene analize i vremena dobivanja rezultata ocjene koji su često vrlo varijabilni. Od mehaničkih metoda u istraživanju kakvoće mišićnog tkiva najčešće se koristi mjerjenje sile koja je potrebna za presijecanje posebno pripremljenih uzoraka pomoću Warner-Bratzler noža (Kušec, 2007.) Postoje i drugi načini utvrđivanja nježnosti mesa kao što su mjerjenje sila ugriza „metalnim zubom“ (umjetni ugriz), a osim presjeka mogu se mjeriti i ostala svojstva teksture kao što su kompresija, istezanje (elastičnost) i drugi (Purchas, 2004.).

#### **1.2.4. Kakvoća trajnih kobasicica**

U davna vremena, kobasičarski proizvodi služili su kao način čuvanja mesa kao važnog izvora bjelančevina. Međutim, današnja situacija je takva da se kobasičarski proizvodi na tržištu više cijene kao domaći regionalni proizvodi visoke kakvoće. Smatra se da su ti proizvodi vrhunske kvalitete i predstavljaju značajan izvor bjelančevina, dok kvaliteta mesa u kombinaciji s tradicionalnom proizvodnom tehnologijom osigurava njihova jedinstvena organoleptička svojstva. Nestandardizirana proizvodnja trajnih sušenih kobasicica u malim objektima rezultira heterogenošću u kakvoći, a karakterizirane su područjem proizvodnje, nenormiranim i promjenjivim uvjetima proizvodnje, sezonalnošću i malim opsegom (Lešić i sur., 2020.). Prehrambena industrija sve više pokušava reagirati na zahtjeve i očekivanja potrošača u pogledu kvalitete i sigurnosti hrane. Primjerice, u Portugalu se namjerava osigurati i poboljšati sanitarne, prehrambene i senzorne kvalitete tradicionalnih proizvoda (kobasicica) primjenom starter kultura kao što su bakterije mlječne kiseline (BMK) iz roda *Lactobacillus*: *L. sakei*, *L. plantarum* i *L. curvatus* te koagulaza negativni stafilokoki (KNS): *S. xylosus* i *S. equorum*, *Micrococcaceae* ili *Kocuriaae* (Dias i sur., 2018.). Kako bi stekli dodatnu autentičnost mnogi takvi proizvodi zaštićeni su zemljopisnim indikacijama pomoću EU shema kvalitete, a to se odnosi i na Baranjski kulen. Specifikacija proizvoda opisuje

Baranjski kulen kao kobasicu ovalna oblika i čvrste konzistencije na kojem nema zamjetnih oštećenja i mrlja kao ni značajnije prisutnosti pljesni na ovitku. Specifikacija nadalje opisuje oblik proizvoda kojeg određuje ovitak, slijepo crijevo svinje, težinu koja je minimalno 0,80 kg te izgled presjeka kojeg određuje granulacija (8 mm) mesa nakon mljevenja. Također su opisana i organoleptička svojstva te kemijski sastav (Tablica 3) koji se obavezno kontrolira (Kušec, 2014.).

Tablica 3. Zahtjevi glede kemijskog sastava Baranjskog kulena

Sastojak	Količina
Voda	Max. 40%
Bjelančevine	Min. 29%
Masti	Max. 25%

Sama specifikacija obavezan je dokument u stjecanju zaštićene oznake zemljopisnog podrijetla ali i snažan poticaj u standardizaciji proizvoda. Osim kemijskog sastava procesu standardizacije podvrgnuta su i druga važna svojstva proizvoda kao što su kemijski sastav, boja, tekstura i organoleptička svojstva.

#### 1.2.4.1. Fizikalno kemijska svojstva trajnih kobasica

Prerada trajnih kobasica temelji se na sušenju uz smanjivanje aktivnost vode i fermentaciju (pod kontroliranom temperaturom i relativnom vlagom), tijekom koje rast bakterija mliječne kiseline dovodi do pada pH vrijednosti važnog za suzbijanje bakterija kvarenja i patogena. Aktivitet vode dovodi se u rasponu od 0,83 do 0,93 kao što izvještava Talon (2006.) za usporedive francuske, španjolske, portugalske i talijanske kobasice. Kao što je poznato, pri aw-vrijednosti manjoj od 0,95 patogene bakterije ne mogu se razmnožavati, a pri aw-vrijednosti od 0,90 u proizvodima od mesa prestaje razmnožavanje gotovo svih bakterija (Leistner, 1985.). Tako je proizvod stabiliziran za dugotrajno konzerviranje.

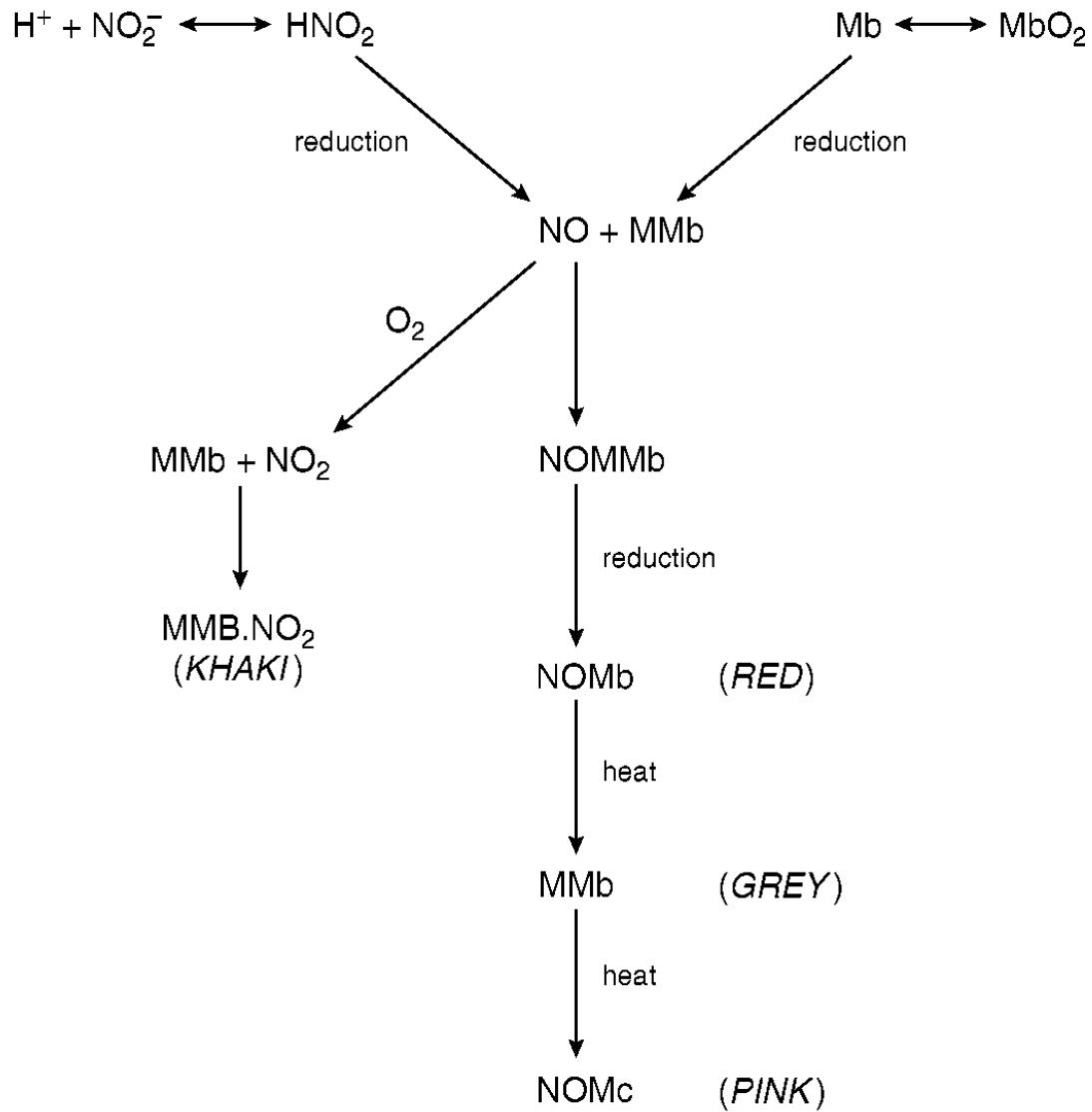
Lešić i sur. (2020.) proveli su istraživanja hrvatskih tradicionalnih kobasica proizvedenih u domaćinstvima. Rezultati analiza fizikalnih i kemijskih parametara koji opisuju hrvatske tradicionalne suho fermentirane kobasice pokazali su međusobne značajne razlike u pH i aw vrijednostima, kao i po sadržaju masti, vode i bjelančevina ( $p < 0,05$ ), dok

u sadržaju pepela, ugljikohidrata i soli nisu utvrđene statistički značajne razlike ( $p > 0,05$ ). Valja imati na umu da se u tim istraživanjima obuhvatila mediteranska i kontinentalna Hrvatska što je dovelo do visokih devijacija u rezultatima. Bez obzira na to, dobivene vrijednosti tipične su za mesne proizvode iz mediteranskih i kontinentalnih krajeva Hrvatske (od 5,06–6,3 za pH i 0,82-0,92 za aw).

Pleadin i sur. (2014.) istraživali su kemijski sastav Slavonskog kulena tijekom proizvodnje. Njihovi rezultati pokazali su da zrenjem dolazi do smanjenja udjela vode koji na kraju proizvodnje iznosi  $29,88 \pm 2,51\%$ , kada je određena i najveća količina bjelančevina ( $40,99 \pm 1,33\%$ ). Uslijed duljeg sušenja odnosno zrenja i visokog udjela krtog mesa koje se koristi u pripremi nadjeva, sadržaj vode i bjelančevina u zrelom Slavonskom kulenu na podjednakoj su razini (30%, odnosno 40%) što ukazuje na visoku nutritivnu vrijednost proizvoda (Karolyi 2011.). Osnovni kemijski sastav Slavonskog kulena istraživali su također Kovačević i sur. (2010.) koji su utvrdili udjel masti od 15,10% do 28,84% te ukupnih bjelančevina od 26,21% do 53,03%. Utvrđene su značajne razlike u nutritivnom sastavu ovog proizvoda što su autori pripisali razlikama u količini dodane leđne slanine i izboru više ili manje masnog mesa od strane pojedinih proizvođača.

#### 1.2.4.2. Boja trajnih kobasica

Slično kao i u slučaju sirovog mesa, jedna od glavnih odrednica prihvatljivosti kulena za potrošača je boja. Formiranje i stabilnost boje kobasica, šunki/pršuta i srodnih mesnih proizvoda usko je povezan s hidrolitičkim i specifično oksidativnim procesima u matrici mesa. Tijekom prerade u tim proizvodima dolazi do fizikalnih, kemijskih, biokemijskih i mikrobioloških transformacija. Na te promjene utječu čimbenici poput kakvoće sirovina, dodavanje nitrita i starter kultura. Nitrosilmioglobin je odgovoran za crvenu boju trajnih sušenih proizvoda. Nastaje reakcijom mioglobina s dušikovim oksidom.



Mb = Myoglobin

MMb = Metmyoglobin

Mc = Myochromogen = denatured myoglobin

Natrijev nitrit uobičajeni je izvor dušikovog oksida - u otopini nitrit ion u ravnoteži je s nedisociranim dušičnom kiselinom:



U kiselim uvjetima ta se ravnoteža gura ulijevo, što ima blagotvorni učinak na reakcije koje slijede. Smatra se da se dušična kiselina razgrađuje u blago kiselim uvjetima na sljedeći način dajući dušik oksid:



Nitrit je također oksidirajući agens koji brzo pretvara mioglobin (crveni) u metmioglobin (smeđi). Dušikov oksid zatim se kombinira s metmioglobinom u tvorbu nitrosil metmioglobina, koji se zatim reducira u nitrozil mioglobin:



Pretvorba mioglobina u nitrozilni oblik nije potpuna i nije baš dosljedna; može varirati između 35% i 75%, s ulaznim nitritom 100-150 ppm, u različitim uzorcima mesa (Ranken, 2000.).

Karakteristična crvena boja tradicionalnih sušenih kobasicica posljedica je dodavanja mljevene paprike i nitrozomioglobina, pigmenta koji nastaje tijekom salamurenja mnogih proizvoda ove vrste. Međutim, zabrinutost potrošača u vezi sa zdravstvenim rizicima povezanim s konzumacijom proizvoda koji sadrže nitrite i nitrozo-derivate navela je prerađivače mesa da traže alternativna rješenja (Škrlep i sur., 2019.). Tako se prerada suho fermentiranih kobasicica, uključujući i proizvodnju Baranjskog kulena u domaćinstvima (obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima) uglavnom temelji na sušenju i fermentaciji, bez uporabe salamure (nitritne soli).

U mesu i proizvodima od mesa čini se da je bljedoća ( $L^*$ ) najinformativniji parametar u tumačenju boje (Mielnik i Slinde, 1983.; Oellingrath i Slinde, 1985.), ali ni važnost crvene ( $a^*$ ) ne treba zanemariti (Ferreira i sur., 1994.). U istraživanju Kovačevića i sur. (2010.)  $L^*$  vrijednost Slavonskih kulena različitih proizvođača bila je u rasponu od 30,7 do 42,42,  $a^*$  vrijednost od 15,12 do 25,34 te  $b^*$  vrijednosti od 13,57 do 26,4. Navedene  $L^*$  vrijednosti nešto su niže u odnosu na druge slične proizvode, kao što je primjerice Chorizo de Pamplona ili Chorizo de Galicia, ali su vrijednosti za razinu crvene i žute boje ( $a^*$  i  $b^*$ ) bile slične

(Fernandez-Fernandez i sur., 1988.; Gimeno i sur., 2000.). Autori razlike u vrijednostima L\* objašnjavaju duljim razdobljem sazrijevanja u Slavonskog kulena nego u španjolskim kobasicama.

#### 1.2.4.3. Tekstura trajnih kobasicica

Tekstura je vrlo važan senzorni faktor za kobasice koji uvelike utječe na ukupan doživljaj okusa i kvalitete. Može se reći da tekstura nije samo osnovno objektivno svojstvo hrane, već u određenoj mjeri ovisi i o osobi koja ocjenjuje ili konzumira hranu. Zbog toga su osmišljeni instrumenti za analizu teksture koji se koriste za mjerjenja prilikom procjene kakvoće mesa i proizvoda od mesa.

Prema standardu ISO 2008 (International Standards Organization) standardu, „tekstura je kombinacija reoloških i strukturnih (geometrijskih i površinskih) svojstava prehrambenog proizvoda koji se mogu opaziti pomoću mehaničkih, taktilnih, a prema potrebi i vizualnih te slušnih receptora“. Instrumentalne tehnike za mjerjenje teksture mesa i mesnih prerađevina koriste se često umjesto senzornih analiza jer su potonje skupe, oduzimaju puno vremena i teško ih je učiniti kvantitativnim. Osim toga, instrumentalne tehnike pružaju objektivne informacije o različitim strukturnim parametrima.

U analizi teksture mesnih proizvoda, a posebno trajnih proizvoda od svinjskog mesa najčešće se koristi TPA (Texture Profile Analysis) test. Novaković i Tomašević (2017.) opisuju TPA kao tehniku kompresije koja kombinira više teksturalnih parametara kao što su tvrdoća, otpor žvakanju, ljepljivost, kohezivnost i elastičnost u jednom mjerenu. Parametri TPA mogu se podijeliti na primarne parametre (tvrdoća, elastičnost, ljepljivost i kohezivnost) i sekundarne parametre (gumastost, otpor žvakanju, elastičnost). Primarni parametri izravno se određuju iz dobivenog grafikona (sila/vrijeme), dok se sekundarni parametri izvode iz primarnih parametara. Test se temelji na simulaciji zagrivanog djelovanja čeljusti dvocikličnom kompresijskom serijom (Barbut, 2015.).

Teksturna svojstva mesnih proizvoda povezana su s vrijednostima masti, soli i pH. Mnoga su istraživanja na kobasicama pokazala da se tvrdoća smanjivala s povećanjem masnoće (Hand i sur., 1987.; Matulis i sur., 1995.). Smanjivanja koncentracije soli utjecalo je na smanjivanje tvrdoće kobasica frankfurter i bologna (Matulis i sur., 1995.; Seman i sur., 1980.). Tvrdoća, guma, žvakanje i posebno kohezivnost pokazali su značajne negativne

korelacije s pH. Matulis i sur. (1995.) istaknuli su da će se smanjenjem pH ispod izoelektrične točke ekstrahirati više proteina, stvarajući čvršće kobasice. Sadržaj proteina, a posebno količina vezivnog tkiva također utječe na teksturu proizvoda.

#### 1.2.4.4. Profil masnih kiselina

Općenito se može reći da su suhomesnati proizvodi važan izvor bjelančevina visoke biološke vrijednosti (Beriaín i sur., 2000.). Međutim, poznato je i da ti proizvodi istodobno predstavljaju faktor rizika za neke bolesti srca i krvožilnog sustava zbog visokog udjela životinjske masti, kolesterola i niskog omjera polinezasićenih i zasićenih masnih kiselina (Muguerza i sur., 2004.; Cordain i sur., 2005.). Nutritivni sastav tradicionalnih suhomesnatih proizvoda glede masno-kiselinskog sastava je pod utjecajem različitih čimbenika, prvenstveno od vrste životinje, pasmine (genotipa), režima hranidbe i držanja životinja do tehnoloških procesa i receptura primijenjenih tijekom proizvodnje (Jiménez-Colmenero i sur., 2001.; Siciliano i sur., 2013.; Pleadin i sur., 2015.). Proizvodi od svinjskog mesa sadrže visok udio zasićenih (SFA) dok je udio mononezasićenih (MUFA) i polinezasićenih (PUFA) masnih kiselina manji u odnosu na razine koju preporučaju zdravstveni stručnjaci (Wood i sur., 2004.; Wood i sur., 2008.; Woods i Fearon, 2009.; Pleadin i sur., 2014a.; Pleadin i sur., 2015.). Na sastav masnih kiselina svinjskog mišića i masnog tkiva utječe nekoliko čimbenika, uključujući tip svinje (masne ili mesnate pasmine), tjelesnu težinu i dob pri klanju, spol, hranidbu i držanje te genetsko podrijetlo (Karolyi i sur., 2007.; Kasprzyk i sur., 2015.; Nevrkla i sur., 2017.). Sastav masnih kiselina u mesu općenito sadrži prosječno oko 40% zasićenih (SFA), 40% jednostruko nezasićenih (MUFA) i oko 2-25% višestruko nezasićenih (PUFA) masnih kiselina, gdje je oleinska (C18:1) najzastupljenija jednostruko nezasićena masna kiselina u svim vrstama mesa i mesnih proizvoda (Barbir i sur., 2014a.; Barbir i sur., 2014b.).

Pleadin i sur. (2014.) utvrdili su također dominantan udjel oleinske masne kiseline u uzorcima Slavonskog kulena koji se po tom svojstvu nije razlikovao od ostalih tradicionalnih kobasičarskih proizvoda Europske unije (Casaburi i sur., 2007.; Visessanguan i sur., 2006.). Djurkin Kušec i sur. (2018.) utvrdili su značajno veći udio te masne kiseline ( $P < 0,05$ ) u Baranjskom kulenu proizvedenim od CS svinja nego u onima podrijetlom od PIC hibrida. Dobro je poznato da oleinska kiselina, koja se također nalazi u maslinovom ulju sa sličnim sadržajem kao u svinjetini ili proizvodima od svinjetine, ima mnoge zdravstvene prednosti, poput smanjenja kolesterola u krvi, pa je stoga posebno zanimljiva

za zdravlje ljudi. Još jedan od važnih parametara koji se koristi za procjenu nutritivne kvalitete lipidnih frakcija hrane je omjer PUFA/SFA, a opće je prihvaćeno da ne smije prelaziti 0,4. Djurkin Kušec i sur. (2018.) utvrdili su kako je u slučaju Baranjskog kulena proizведенog od mesa svinja autohtone pasmine Crna slavonska taj je omjer bio ispod praga i bio je značajno niži ( $P < 0,05$ ) nego u kulenima podrijetlom od hibridnih svinja. Rezultati ove studije u skladu su s onima koje su izvijestili Parunović i sur. (2017.) za kulen od pasmina svinja Mangalitsa, Moravka i Švedski Landras.

Nešto veće vrijednosti omjera PUFA/SFA određene su u uzorcima tradicionalno (0,41) proizведенog Baranjskog kulena, dok je taj omjer bio povoljniji (0,38) u industrijski proizведенom Baranjskom kulenu (Marušić Radovčić i sur., 2014.). Iz prethodno iznesenog očito je da se određenim postupcima u tehnologiji uzgoja životinja nastoji povećati udio jednostruko nezasićenih (MUFA) ili višestruko nezasićenih (PUFA) masnih kiselina u svinjskom mesu, odnosno u proizvodima od svinjskog mesa (Wood i sur., 2004.; Wood i sur., 2008.; Woods i Fearon, 2009.).

U skladu s navedenim, Djurkin Kušec i sur. (2018.) izvještavaju da je Baranjski kulen spravljen od mesa Crnih slavonskih svinja imao ukupno veći sadržaj MUFA i niži sadržaj PUFA, dok se u sadržaj SFA bio sličan s tendencijom povećanog sadržaja u kulenima od Crne slavonske. Slične razine masnih kiselina pronašli su i drugi istraživači u mesu tradicionalnih pasmina svinja, poput Pulavske svinje (Kasprzyk i sur., 2015.) ili u tradicionalnim kobasicama od autohtonih pasmina Mangulica i Moravka (Parunović i sur., 2017.).

Škrlep i sur. (2019.) uspoređivali su svojstva suhih, fermentiranih kobasicu podrijetlom od mesa i masnog tkiva svinja iz organskog i konvencionalnog uzgoja. S obzirom na sastav masnih kiselina, veće razine PUFA (paralelno s nižim SFA) utvrđene u organskim kobasicama autori su pripisali razlikama u hranidbi svinja, odnosno obogaćivanju obroka sijenom lucerke koje je bogato polinezasićenim mastima. Nadalje autori sugeriraju da niža zasićenost masti u organski uzgojenih svinja također može biti posljedica veće tjelesne aktivnosti organski proizvedenih svinja. Osim toga, utvrđeno je i da su kobasice od organskog svinjskog mesa imale i manje količine slobodnih masnih kiselina od konvencionalnih. To može ukazivati na nižu razinu lipolize ili višu razinu oksidativne razgradnje slobodnih masnih kiselina u organskim kobasicama.

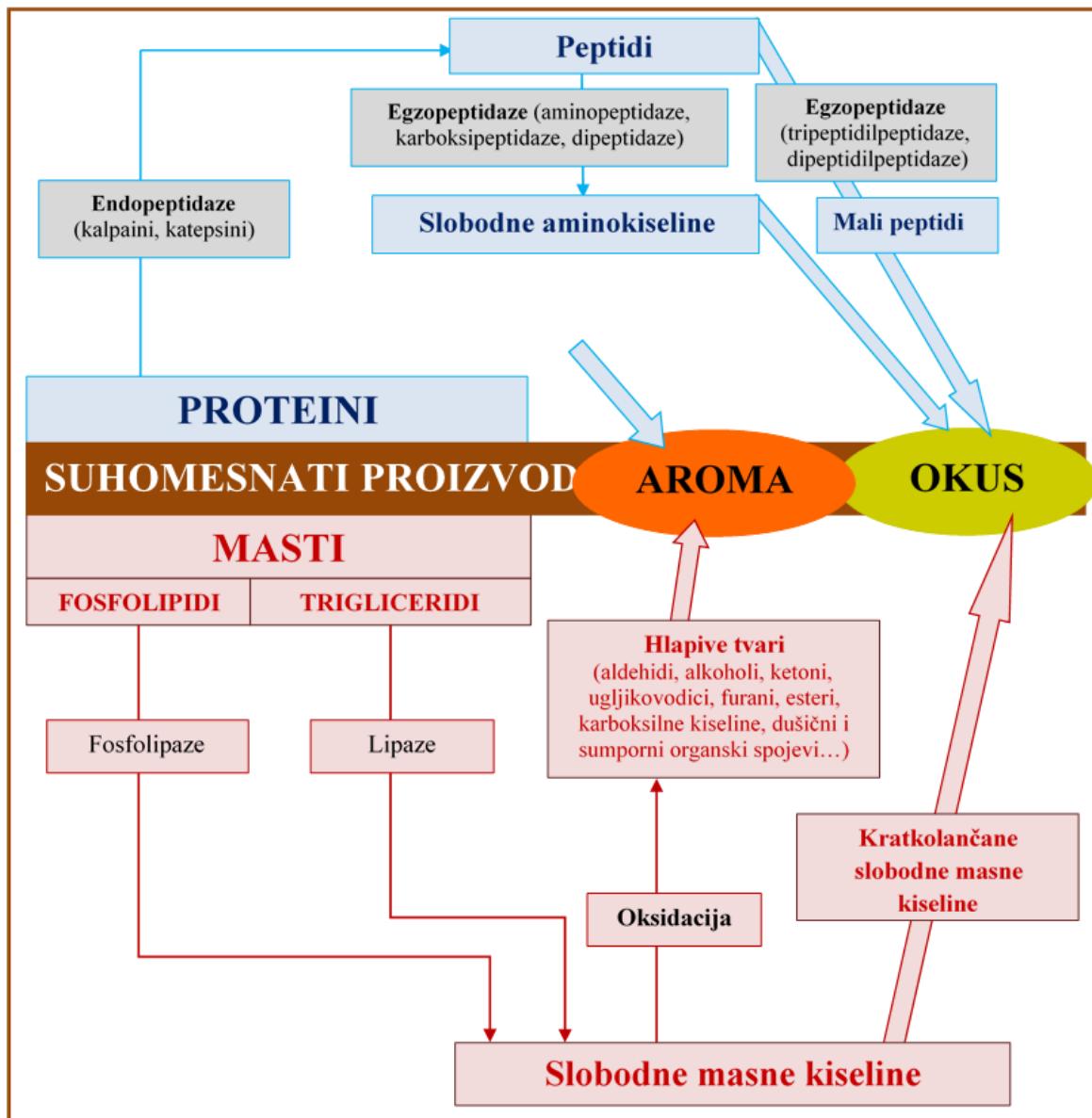
Tijekom različitih tehnoloških postupaka prerade lipidi se transformiraju u procesima hidrolize, stvaranja kratkolančanih masnih kiselina, oksidacije uz nastajanje peroksida i volatilnih sastojaka oblikujući na taj način senzorna svojstva proizvoda (Toldrá, 1998.; Jiménez-Colmenero i sur., 2001.; Siciliano i sur., 2013.; Barbir i sur., 2014.). Primjerice, slobodne masne kiseline (FFA) koje proizlaze iz lipolitičkih procesa igraju važnu ulogu u razvoju tipičnog okusa u suho fermentiranim kobasicama, a uz to su prekursori estera, aldehida, ketona, laktosa i alkohola, što može značajno pridonijeti konačni osjetilni profil kobasica.

#### *1.2.4.5. Hlapivi spojevi i oksidativni status trajnih kobasica*

Uz boju i teksturu, tipična aroma trajnih kobasica, jedna je od najvažnijih odlika koju i potrošači prepoznaju i cijene kao najvažniju te se upravo na temelju izraženosti tipične arome odlučuju za kupnju određenog suhomesnatog proizvoda (Bosse i sur., 2017.). Brojni čimbenici koji se u osnovi mogu podijeliti na unutarnje ili čimbenike sirovine (sirovog mesa) i vanjske ili čimbenike tehnologije prerade, utječu na formiranje tipične arume trajnih suhomesnatih proizvoda. Prema Domínguez i sur. (2019.) među najvažnije čimbenike sirovine ubrajaju se vrsta životinje, genotip, hranidba, sustav uzgoja, način klanja i klaoničke obrade, anatomska pozicija itd., dok se čimbenici tehnologije prerade mogu dodatno podijelite na utjecaj načina obrade sirovog mesa (komadni proizvodi, veličina komada, proizvodi od usitnjenog mesa, stupanj usitnjjenosti itd.), utjecaj recepture i način soljenja/salamurenja (vrsta i kvaliteta sirovog mesa, odnos meso/masno tkivo, vrsta, količina i formulacija soli, korištenje začina i aditiva) te utjecaj načina i uvjeta sušenja i zrenja (dimljenje, duljina procesa, temperatura, vlažnost i brzina strujanja zraka).

Međutim, ono što određuje tipičnu aromu suhomesnatih proizvoda, u osnovi su hlapivi organski spojevi od kojih je aroma sastavljena, nastali u složenim biokemijskim reakcijama razgradnje lipida i bjelančevina (Krvavica i sur., 2012.) u tkivima proizvoda tijekom procesa prerade (najvećim dijelom u fazi zrenja proizvoda). Za trajne kobasice od značaja su također i procesi fermentacije ugljikohidrata (Montanari i sur., 2018.). Ključne uloge u ovim biokemijskim reakcijama imaju endogeni enzimi (profil endogenih enzima sirovog mesa), a kod trajnih kobasica i enzimi mikroorganizama koji se uključuju u postojeće biokemijske procese, zatim svojstva supstrata, odnosno kemijski sastav sirovine (udio masti i bjelančevina, njihovo stanje i stabilnost, profili masnih i aminokiselina, prisutnost antioksidanata, pH mesa itd.) i dodatnih sastojaka (sol, aditivi, začini itd.) te mikroklimatski

uvjeti prerade (temperatura, vlažnost i strujanje zraka). Pojednostavljena shema formiranja arome i okusa trajnih suhomesnatih proizvoda prikazana je na Slici 4 (Krvavica i sur., 2012.).



Slika 4. Degradacija proteina i lipida (proteoliza i lipoliza) u tkivima suhomesnatih proizvoda tijekom prerade i njihov utjecaj na stvaranje tipične arome i okusa proizvoda  
(adaptirano prema Krvavica i sur., 2012.)

U procesima lipolize i proteolize oslobađaju se slobodne masne i aminokiseline, te peptidi koji služe kao supstrati za oksidacijske procese, Streckerove i Maillardove reakcije u kojima nastaju brojni različiti hlapivi spojevi različitih mirisnih nota i različitog mirisnog praga (Petričević i sur., 2018.).

Većina nastalih hlapivih organskih spojeva se može podijeliti u nekoliko kemijskih skupina a to su aldehidi, alkoholi, ketoni, esteri, laktoni, furani, organske kiseline, terpeni i ugljikovodici (Domínguez i sur., 2019.). Međutim, nemaju svi hlapivi spojevi jednak učinak na aromu i njenu percepciju već on ovisi o koncentraciji i o mirisnom pragu određenog kemijskog spoja (Rivas-Cañedo i sur., 2012.). Nadalje, začini i drugi dodatni sastojci koji se koriste u proizvodnji trajnih suhomesnatih proizvoda, osobito trajnih kobasicu, također su izvori specifičnih hlapivih spojeva arome, doprinoseći sveukupnoj aromi i okusu proizvoda, premda je njihov utjecaj na auto oksidativne procese također značajan (Domínguez i sur., 2019.).

Proteolitička aktivnost glavna je značajka endogenih enzimskih sustava u tkivima suhomesnatih proizvoda koji uz limitirajuće čimbenike (pH,  $a_w$ , koncentracija soli itd.), stvaraju nepovoljne uvjete za rast mikroorganizama te je i aktivnost mikrobnih enzima unutar tih proizvoda gotovo beznačajna (Molina i Toldrá, 1992.), uz izuzetak kobasicu iz skupine trajnih fermentiranih proizvoda (Krvavica i sur., 2012.). Kod suhomesnatih proizvoda koji dugo zriju (kao što je pršut) dugotrajna proteoliza mišićnog tkiva rezultira nagomilavanjem peptida i slobodnih aminokiselina koji spadaju u okusno aktivne spojeve te snažno utječu na konačni okus proizvoda (Toldrá, 1998.). Naime, istraživanja su pokazala da je zastupljenost nekih slobodnih aminokiselina, kao što su glutaminska i asparaginska aminokiselina, histidin, arginin, valin, metionin, izoleucin, leucin, fenilalanin, triptofan i lizin u visokoj pozitivnoj korelaciji s duljinom zrenja španjolskog Serrano pršuta, kao i s intenzitetom okusa koji je tipičan za trajne suhomesnate proizvode od svinjskog mesa (Toldrá, 1998.).

Osim izravnog doprinosa okusu, slobodne aminokiseline također predstavljaju izvor hlapivih aromatskih spojeva kao što su 2-metil propanal i 2-metil butanal, sulfidni spojevi ili tioli iz Streckerove razgradnje te, iako u vrlo niskim koncentracijama, pirazini iz Maillardovih reakcija sa šećerima (Toldra i Flores, 1998.). Većina hlapivih spojeva nastalih u procesu prerade mesa u trajne proizvode produkti su kemijske ili enzimske oksidacije nezasićenih masnih kiselina i dalnjih interakcija nastalih spojeva s bjelančevinama, peptidima i slobodnim aminokiselinama. Tu su još i već spomenuti spojevi nastali Streckerovom razgradnjom slobodnih aminokiselina i Maillardovim reakcijama. U trajnim suhomesnatim proizvodima je otkriveno više od 260 različitih hlapivih spojeva, a neki od najvažnijih su ugljikovodici (alkani i metili razgranati alkani) koji mogu nastati auto

oksidacijom lipida, aldehidi s više od šest atoma ugljika nastali oksidacijom slobodnih masnih kiselina, alkoholi, ketoni nastali dekarboksilacijom  $\beta$ -keto kiselina ili  $\beta$ -oksidacijom masnih kiselina, slobodne masne kiseline nastale hidrolizom triglicerida i fosfolipida,  $\gamma$ -laktoni nastali dehidracijom i ciklizacijom  $\gamma$ -hidroksikiselina, esteri nastali esterifikacijom različitih alkohola i karboksilnih kiselina i drugih spojeva kao što su derivati benzena, amini i amidi (Toldrá, 1998.). Uspoređujući šest različitih suhomesnatih proizvoda (u komadu i kobasice) proizvedenih sa i bez začina te u različitim tehnološkim uvjetima, Domínguez i sur. (2019.) su utvrdili 198 različitih hlapivih spojeva, od kojih su najzastupljeniji u trajnoj salami Salchichón bili ugljikovodici i terpeni, u trajnoj kobasici Chorizo ketoni i alkoholi, dok su u prštu i plećki najzastupljeniji bili aldehidi i ugljikovodici, a u pečenici organske kiseline i alkoholi.

Na temelju dosadašnjih brojnih istraživanja u ovom području, od kojih su neka citirana u ovom radu, može se zaključiti da tipična aroma nekog suhomesnatog proizvoda ovisi u osnovi o stvaranju hlapivih spojeva tijekom prerade, osobito u zadnjim fazama prerade (zrenje). U tim procesima ključnu ulogu, izravno ili neizravno, imaju proteolitičke i lipolitičke enzimske reakcije koje generiraju ključne hlapive i nehlapive komponente tipične arome i okusa nekog suhomesnatog proizvoda.

Najčešće nepoželjne promjene lipida u mesu koje tijekom skladištenja njegovih proizvoda su oksidacija i hidroliza. Masti koje sadrže više nezasićenih masnih kiselina su podložnije oksidaciji. Oksidacija se unutar lanca masne kiseline obično događa na C atomu koji se nalazi odmah do dvostrukе veze. Ovo ima za posljedicu kidanje ugljikovog lanca i stvaranje hlapljivih molekula (aldehidi, ketoni, alkoholi, masne kiseline kratkog lanca) i drugih spojeva. Konačni produkt razgradnje masnih kiselina su slobodni radikali koji mogu biti vrlo štetni za organizam (Kowale i sur., 1996.). Različite reakcije lipidne oksidacije ograničenog obima u kombinaciji s produktima Maillardovih reakcija doprinose stvaranju poželjnih organoleptičkih svojstva mesa i mesnih proizvoda, i to uglavnom arome i okusa. Tako su primjerice Priolo i sur. (2001.) utvrdili da su n-3 PNMK produkti oksidacije odgovorni za specifičnu aromu mesa janjadi uzgojenih na pašnjaku. Međutim, pretjerana oksidacija lipida može imati i sasvim suprotan učinak, narušavajući nutritivnu i senzorsku kvalitetu mesa. Nakon klanja i tijekom prerade mesa intenzitet je oksidativne razgradnje je ubrzan, čemu doprinose i različiti tehnološki postupci (rasijecanje, usitnjavanje, kuhanje, pasterizacija; Morrissey i sur., 1998.).

Hidroliza masti u uvjetima povišene temperature i vlažnosti zraka se odnosi na hidrolizu triacilglicerola, pri čemu nastaju slobodne masne kiseline, monoglyceridi, diglyceridi i glicerol. Pri tome je važno naglasiti da su polinezasićene masne kiseline zapravo podložnije hidrolizi od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina. Njihovom hidrolizom nastaju hidroksiperoksiđi koji imaju izrazito neugodan okus i miris. Njihovom dalnjom razgradnjom nastaju brojni kratkolančani organski spojevi (aldehidi, ketoni, alkoholi i kiseline) koji su odgovorni za jak i odbojan ranketljiv okus i miris proizvoda. Slobodne masne kiseline u lipidima čak i u vrlo malim koncentracijama djeluju kao pro oksidansi pa tako primjerice Mistry i Min (1987.) navode da zasićena stearinska masna kiselina ima isti učinak na inicijaciju procesa oksidacije kao i polinezasićene linolna i linolenska masna kiselina. Hidroliza koja nastaje pri reakciji triglycerida s vodom još je jedan izuzetno čest uzrok lipidnog kvarenja. Pri tome dolazi do kidanja lanca masnih kiselina i stvaranja slobodnih masnih kiselina, što povećava količinu slobodnih masnih kiselina podložnih auto oksidaciji. Hidrolizu ubrzavaju endogeni ili mikrobni lipolitički enzimi (a njihovu aktivnost može potaknuti prisutnost veće količine vode ili toplina. Ujedno voda, svjetlost, ili toplina mogu prouzročiti i izomerizaciju masnih kiselina (cis – trans izomerizacija).

Probavlјivost i kapacitet zadržavanja vode mišićnih proteina kao i omekšavanje mesa post mortem pod utjecajem su oksidacijskih reakcija (Xiong i Chen, 2011.). Vodeći uzročnici gubitka funkcionalnosti mišićnih proteina, te promjene u boji, teksturi i okusu mesa i mesnih proizvoda upravo su karbonili i umrežavanje proteina (Villaverde i sur., 2014.). Oksidacija proteina je definirana kao kovalentna modifikacija proteina inducirana direktnim reakcijama sa reaktivnim kisikovim vrstama (ROS) ili indirektnim reakcijama sa sekundarnim produktima oksidacijskog stresa (Zhang i sur., 2013.). Reaktivne kisikove vrste (ROS) uključuju slobodne radikale ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\cdot-$ ,  $\text{RS}\cdot$ , i  $\text{ROO}\cdot$ ), neradikalne vrste ( $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{ROOH}$ ) i reaktivne aldehyde i ketone (Estévez, 2011.). Nezasićeni lipidi, hem pigmenti, prijelazni metali i oksidacijski enzimi predstavljaju potencijalne prekursore ili katalizatori formiranja ROS te su važni za inicijaciju oksidacije proteina mišića (Xiong, 2000.). Osim prisutnosti prijelaznih metala, mioglobina i oksidacijskih lipida, na oksidaciju proteina i aminokiselina može utjecati niz različitih vanjskih čimbenika poput pH, temperature, aktiviteta vode te prisutnosti ostalih promotora ili inhibitora, poput fenolnih komponenti. Promjene prouzročene oksidacijom smanjuju bioiskoristivost aminokiselina i mijenjaju probavlјivost proteina, a ovo dalje negativno utječe na nutritivnu vrijednost proteina mesa (Lund i sur., 2011.). Karbonilacija proteina rezultira ireverzibilnim

promjenama esencijalnih amiokiselina poput lizina, treonina i arginina. Estévez i sur. (2011.) navode kako se glavna oksidacijska modifikacija proteina se odvija na bočnim stranama aminokiselina, što uključuje oksidaciju tiola, aromatskih hidroksilata i formiranje karbonilnih grupa. U blagim uvjetima, osjetljive aminokiseline kao što su to cistein i metionin, prve podlježu oksidaciji zbog visoke osjetljivosti njihovih sumpornih centara. Mjerenje formiranih karbonila se najčešće koristi u određivanju promjena nastalih oksidacijom proteina. Također, kao marker oksidacije proteina može se koristiti određivanje gubitaka sulfhidrilnih skupina. Kako je navedeno, cistein i metionin su aminokiseline osjetljive na reaktivne kisikove vrste, a njihov gubitak svježem mesu ili proizvodu od mesa može biti uzrokovan oksidacijskom štetom na proteinima mesa.

Oksidacija proteina može se manifestirati također kao umnožavanje proteina (Estévez i sur., 2008.), hidroksilacija aromatskih i alifatskih ogranačaka aminokiselina, nitracija ostataka aromatskih aminokiselina, nitrozilacija sulfhidrilnih grupa i kloriranje aromatskih grupa i primarnih amino skupina (Stadtman i Levine, 2003.). Povećanjem duljine vremena zrenja mesnog proizvoda povećava se i udio karbonila te smanjuje udio sulfhidrilnih grupa. Na progresiju ovih promjena uvelike utječu oksidacijski sustavi, uvjeti skladištenja i pakiranja (Santé-Lhoutellier i sur., 2008.). Oksidaciju proteina može pojačati i oksidacija lipida. Karbonilacija je ireverzibilna i neenzimatska modifikacija proteina koja uključuje formiranje karbonilnih skupina, a izazvana je oksidacijskim stresom ili drugim mehanizmima (Zhang i sur., 2013.). Karbonili se uglavnom formiraju oksidacijom treonina, prolina, arginina i lizina (Stadtman i Levine, 2003.). Formiranje karbonila iz proteina mesa uzrokuje izravna oksidacija osjetljivih aminokiselinskih bočnih ogranačaka te je ujedno i glavni put karbonilacije proteina (Estévez, 2011.). U uvjetima visoke ionske sile povećana je osjetljivost mišićnih proteina na oksidaciju. Sol ima direktni utjecaj na konformaciju proteina, te njihovu topljivost i funkcionalnost (Xiong, 2000.). Liu i sur. (2011.) navode da promjene konformacije mogu imati indirektni utjecaj na osjetljivost miofibrilarnih proteina na oksidaciju jer su pristupačniji radikalima i drugim pro oksidacijskim faktorima. Smatra se da postupci soljenja tijekom prerade mesa pojačavaju tendenciju za oksidaciju proteina kao i za oksidaciju lipida. Prirodne komponente mišića kao što je to mioglobin dokazano pospješuju proteinsku karbonilaciju i to u većoj mjeri od prijelaznih metala (Estévez i Heinonen, 2010.), stoga je mioglobin dobar marker za predviđanje formiranja karbonila u mesu i njegovim prerađevinama (Promeyrat i sur., 2011.).

#### 1.2.4.6. Senzorna (organoleptička) svojstva trajnih kobasica

Ako se pravilno primjenjuje, senzorna analiza je moćno oruđe jer pruža mjere koje niti jedan drugi instrument (do danas) ne može pružiti, a to je detaljan opis načina na koji namirnicu percipiraju ljudska osjetila i/ili koliko se ta stavka nekome sviđa. Stoga je temeljno razmisljiti o opsegu svakog senzornog testa i razmotriti dobru senzornu praksu. Kada se govori o opsegu senzornih testiranja najvažnije je razmišljati o njihovom opsegu jer postoje različiti pristupi koji služe za odgovaranje na različita pitanja. S obzirom na to, senzorne evaluacijske tehnike kategorizirane su u tri polja:

- deskriptivna analiza;
- testiranje diskriminacije (tzv. testiranje razlike);
- testiranje prihvatljivosti i sklonosti potrošača.

U karakterizaciji regionalnih tradicionalnih proizvoda koristi se deskriptivna senzorska analiza, tzv. senzorno profiliranje proizvoda. Deskriptivna senzorna analiza obično se koristi kada je od interesa smjer i veličina razlika. Odnosno, cilj je identificirati relevantne osjetilne attribute danog proizvoda ili u kojim se atributima različiti proizvodi razlikuju. Stoga se obučeno povjerenstvo (panel), koje se sastoji od odabranih ocjenjivača (tipično 8-12 ocjenjivača), koristi za razvoj senzornog leksikona za daljnju kvantitativnu procjenu proizvoda pomoću tog leksikona i (tipično) linijskih ljestvica koje pokazuju intenzitet danog atributa (Mörlein, 2019.).

Na primjer, kvantitativna deskriptivna analiza korištena je za karakterizaciju tradicionalnih kobasica proizvedenih u francuskoj središnjoj regiji Massif. Senzorni podaci povezani su s podacima o proizvodnji dobivenim od proizvođača putem upitnika. Tako je uspostavljen odnos receptura/proizvodnja i tako definirana senzorna svojstva konačnih proizvoda. Diskriminacijska analiza otkrila je da je moguće pravilno razvrstati kobasice u određene skupine proizvodne prakse na temelju senzornih podataka. Stoga se ovaj pristup može koristiti za označavanje kvalitete kao što je zaštićena oznaka izvornosti/ zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOI/ ZZOP) (Rason i sur., 2007.).

U Hrvatskoj je prisutna duga tradicija proizvodnje trajnih kobasica što je rezultiralo velikim brojem različitih tipova i načina proizvodnje kobasica, a time i različitim fizikalno-kemijskim i senzornim karakteristikama (Kos i sur., 2015).

Pleadin i sur. (2020.) daju dobar pregled senzornih svojstava hrvatskih fermentiranih kobasicica proizvedenih u Istri kao primjer mediteranske prakse i Slavoniji, tipičnim kontinentalnim primjerom. Autori navode da najveći utjecaj na kvalitetu sirovine utječe genotip domaćih životinja, načini njihovog držanja i hranjenja, postupci primijenjeni prije klanja i uvjeti nakon klanja. Tehnološki procesi, poput kondicioniranja, fermentacije, sušenja, dimljenja i sazrijevanja, kao i različiti tehnološki parametri, poput temperature, relativne vlažnosti zraka i brzine zraka/dima, također utječu na svojstva konačnog proizvoda. Senzorna kakvoća fermentiranih mesnih proizvoda ocjenjuje se na temelju njihove arome, izgleda, okusa, teksture, zaostalih okusa i zvučnih svojstava (Flores, 2011.). Važno je pri tome istaknuti da, za razliku od nekih namirnica, senzorna procjena fermentiranih kobasicica nije standardizirana, jer još nije postignut konsenzus o senzornim svojstvima koja bi trebala biti ocijenjena. U nekoliko radova ta su svojstva odabrana te procijenjena složenim postupcima koji uključuju stvaranje senzornog rječnika za sastavljanje leksikona koji će se poslije koristi za opis senzornog profila nekog fermentiranog mesnog proizvoda, kao i kroz kvantitativno-opisnu analizu (Ruiz-Pérez-Cacho i sur., 2005.; García-González i sur., 2006.; García-González i sur., 2008.; Benedini i sur., 2012.).

Tijekom proizvodnje kulena, zbog primjene različitih tehnoloških procesa, te zbog aktivnosti tehnološke mikroflore i dugotrajnog zrenja, događaju se složene mikrobiološke, fizikalno-kemijske i biokemijske promjene osnovnih kemijskih komponenti (masti, bjelančevina i ugljikohidrata), uz gubitak vode i posljedični porast udjela suhe tvari tijekom cijelog procesa.

Osim toga, izrazito značajan utjecaj na senzorna svojstva zrelog kulena imaju operacija dimljenja i dodatak češnjaka, a tek nakon toga spojevi koji su posljedica zrenja mesa u nadjevu (Kovačević i sur., 2010.; Jerković i sur., 2010.). Tijekom zrenja odvijaju se brojne enzimske i ne enzimske reakcije poput razgradnje i oksidacije proteina i lipida, Maillardove reakcije i reakcije Streckerove razgradnje. Te reakcije dovode do povećanja koncentracije hlapivih komponenata – aldehida, karboksilnih kiselina, alkohola, ketona, estera kao i sumpora, dušika i ostalih komponenata koje utječu na samu aromu proizvoda. Aroma je izuzetno važna za prihvatljivost menih proizvoda. U aromi fermentiranih kobasicica nađeno je oko 400 hlapivih spojeva Marušić Radovčić i sur. (2015.).

Glede dvaju inačica kulena koji nose zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla (ZZOP), Slavonski i Baranjski kulen, može se reći da su njihova senzorna svojstva opisana na sličan način. Tako Karolyi (2011.) navodi da Slavonski kulen visoke organoleptičke kakvoće mora biti pravilno nadjeven smećkaste, blago prodimljene vanjske površine. Pod opipom njegova struktura treba biti čvrsta ali ne pretvrda, omogućavajući dobro narezivanje. Narezan, slavonski kulen treba imati ugodan unutrašnji miris fermentiranog svinjskog mesa i dodanih začina uz blago naglašenu aromu dima. Presjek bi trebao biti skladan dobre povezanosti i pravilnog mozaika mesnih i masnih čestica. Mesni dijelovi bi trebali biti više ili manje intenzivne crvene boje, a masni dijelovi bijeli do narančasti (od paprike). Žvakanje treba biti lako s karakterističnim i dugotrajnim okusom i aromom fermentirane začinjene svinjetine. Slično, Kušec (2014.) definira opis Baranjskog kulena kako slijedi: Baranjski kulen izvana je svijetlo do tamnosmeđe boje, a na presjeku varira od svijetlo do tamnocrvene boja koja potječe od mljevene paprike i usitnjeno mesa. Dominira miris po dimu, karakterističan za proizvode od mesa koji se podvrgavaju hladnom dimljenju. Okus Baranjskog kulena blago je ljut, zbog dodatka mljevene paprike, s karakterističnom aromom dimljenog fermentiranog mesa koju nadopunjuje dodani bijeli luk i papar koji ne smiju dominirati. Dodatak papra specifičnost je Baranjskog kulena i ne nailazi se u proizvodnji kulena u drugim područjima. U oba slučaja radi o sličnim senzornim svojstvima koji su za ova dva proizvoda karakteristični i time podložni ocjeni uporabom senzornih analiza, odnosno profiliranju. Osim toga, potrošači svoju odluku o kupnji mesnog proizvoda također temelje na različitim senzornim svojstvima, uključujući boju, izgled, sočnost, aromu i okus (Krystallis i Arvanitoyannis, 2006.).

#### **1.2.5. Proizvodni lanci u proizvodnji tradicionalnih proizvoda od svinjskog mesa**

Rastuće potrebe za svinjskim mesom postavile su visoke zahtjeve za unaprjeđenjem svinjogojske proizvodnje. U skladu s tim, mnoge uzugajivačke tvrtke usmjerile su svoje programe prema unaprjeđenju dnevnih prirasta, povećanju mesnatosti svinjskih polovica, što je imalo za posljedicu općeg snižavanja kakvoće mesa, posebice boje, teksture, mramoriranosti i sadržaja intramuskularne masti (Schwab i sur., 2006.). Nasuprot tome, lokalne pasmine svinja koje nisu bile podvrgnute sličnim seleksijskim programima još uvijek imaju niske priraste i visok udio masnog tkiva u polovicama, ali su zadržale važna kvalitativna i senzorička svojstva mesa te mesnih proizvoda (Pugliese i Sirtori, 2012.). Lebret i sur. (2014.) također su utvrdili značajan utjecaj pasmine na karakteristike rasta,

sastava polovica i mišićnog tkiva, ali i da proizvodni lanci mogu modulirati ta proizvodna svojstva svinja. Kakvoća svinjskog mesa ponajviše zavisi o pasmini, genotipu, primjenjenom režimu hranidbe, manipulaciji prije klanja i ostalim čimbenicima te njihovim interakcijama (Olsson i Pickova 2005.; Li i sur., 2013.). Većina navedenih čimbenika može se pratiti kroz proizvodne lance koji se u današnje vrijeme i formiraju na takav način da je omogućena široka kontrola svojstava kakvoće svinjskog mesa.

Boneau i Lebret (2010.) izvjestili su o 80 proizvodnih lanaca za svinjsko meso u zemljama Europske Unije, a oko polovice od njih definirali su kao konvencionalne dok se ostatak može smatrati alternativnim lancima proizvodnje svinjskog mesa. Meso podrijetlom iz tih lanaca proglašava se svinjetinom visoke kakvoće na osnovi činjenice da se kvaliteta svinjskog mesa može značajno poboljšati odabirom odgovarajućih pasmina, sustava držanja, strategijom hranidbe i sličnim intervencijama tijekom proizvodnje sirovine. Neki proizvodni lanci osnivaju se na uzgoju lokalnih pasmina koji se drže u ekstenzivnim uvjetima proizvodnje, dok se u drugim sustavima, kao što je na primjer francuski Labele Rouge, tove komercijalni hibridi svinja iz intenzivnog sustava uzgoja, ali sa jasno specificiranim uvjetom produženog tova ili definiranom dobi pri klanju, poboljšanjima uvjeta u nastambama i slično.

Upravo iz tih razloga, u posljednje vrijeme svinjogojska proizvodnja Europske Unije sve više se organizira u vidu proizvodnih lanaca koji se utvrđuju na osnovi specifikacija usmjerjenih u cilju poboljšanja željenih svojstava svinjskih polovica ili kakvoće svinjskog mesa. Neki proizvodni lanci orijentirani su za proizvodnju visoko mesnatih polovica svinja, dok su neki usmjereni na proizvodnju svinjetine poboljšanog okusa, boje ili drugih svojstava kakvoće. Postoje i proizvodni lanci koji su osnovani s ciljem poboljšavanja nekih drugih dimenzija od društvene važnosti, kao na primjer dobrobiti životinja. Svi spomenuti načini organiziranja proizvodnih lanaca na neki način mijenjaju senzorička i druga svojstva kakvoće svinjskog mesa.

U slučaju hrane životinjskog podrijetla općenito, a posebno mesa, važno je ne samo zemljopisno podrijetlo, već je važno i provjeravanje hranidbenog režima životinja jer to može biti izrazito obilježje određenih proizvodnih lanaca, npr. "organski" ili "hranjeni travom" i mogu imati duboke učinke na sastav, kvalitetu i održivost proizvodnje prehrambenih proizvoda životinjskog podrijetla (Woods i Fearon, 2009.). Primjerice, organska proizvodnja u osnovi nije orijentirana na poboljšavanje gustatornih svojstava

mesa, ali unatoč tome postoji uvjerenje potrošača da je okus i aroma organski proizvedenih životinja poboljšana (Edwards, 2005.).

Visoka kakvoća mesa lokalnih pasmina svinja proizvedenih u specifičnim ekstenzivnim sustavima, kao što je silvo-pastoralni, vrlo je često isticana karakteristika u mnogim istraživanjima posebno se to odnosi na visok sadržaj intramuskularne masti (Pugliese i Sirtori, 2012; Budimir et al, 2014). Opća prihvaćenost tih proizvodnih lanaca i proizvoda koji iz njih proizlaze također je istražena (Bonneau i Lebret, 2010.). Slična percepcija kakvoće odnosi se i na proizvode od svinjskog mesa kao što su različite inačice šunke (pršuta) ili kobasičarskih proizvoda. Tako su deRoest i sur. (2014.) opisali tri različita lanca u proizvodnji talijanskih pršuta:

1. Parmski pršut zaštićen oznakom izvornosti (ZOI);
2. Tradicionalni pršut dobiven od svinja Cinta Senese, lokalne pasmine u Toskani;
3. Generički (nezaštićeni) suhi pršut proizveden od butova uvoznih svinja.

*Lanac svinjskog mesa u proizvodnji Parmskog pršuta* (ZOI) definiran je još 1963., a postavili su ga 23 proizvođača udruženih u prvotni konzorcij. Danas lanac u proizvodnji Parma pršuta (ZOI) uključuje 4286 uzgojnih farmi, 129 klaonica i 150 prerađivača (Dentoni, 2013.; Prosciutto di Parma PDO Consortium, 2013.). ZOI „Prosciutto di Parma” proizvodi se u Parmi, u regiji Emilia-Romagna; svi ovlašteni proizvođači Parmskog pršuta ZOI moraju biti smješteni unutar geografskih granica proizvodnog područja Parme (tj. 5 km južno od via Emilia, ograničeni na istoku rijekom Enza i na zapadu uz rijeku Stirone, do nadmorske visina 900 m). Svinje koje se koriste u proizvodnji Parma pršuta ZOI moraju se uzgajati u jednoj od deset sjevernih i središnjih talijanskih regija. Međutim, više od 85% svinja uzgaja se u samo tri sjevernotalijanske regije (Lombardija, Emilija-Romagna i Pijemont). Za parmsku šunku mogu se koristiti samo tri pasmine svinja: Veliki jorkšir, Landras i Durok. Svinje za proizvodnju Parma pršuta hrane se žitaricama i, u nekim lokalnim slučajevima, sirutkom iz proizvodnje sireva Parmigiano-Reggiano PDO i Grana Padano PDO. Lanac također definira i tehnologiju proizvodnje samog pršuta te načine pakiranja proizvoda.

*Lanac toskanskog pršuta* koji se osniva na uporabi pasmine svinja Cinta Senese posebno je zanimljiv jer se ovdje radi o autohtonoj pasmini. Cinta Senese je talijanska autohtona pasmina rasprostranjena u regiji Toskana. Ova pasmina, nakon dugog razdoblja tijekom

kojeg je skoro došlo do izumiranja, danas je oporavljena i izvan opasnosti. Zahvaljujući agro-ekološkim mjerama, tehničkoj pomoći i ponovnoj valorizaciji proizvoda na tržištu, poljoprivrednici su ponovno predstavili ovu autohtonu pasminu šireći je po Toskani (i u obližnjim regijama) i čuvajući tradicionalne načine uzgoja. U 2010. godini, statistička izvješća govore da je u Toskani prisutno 120 farmi s oko 980 krmača upisanih u službenu knjigu stada. Sustav uzgoja temelji se na ispaši svinja na livadama i/ili u šumi. Međutim, postoje farme koje koriste zgrade u kojima se nalaze krmače tijekom prašenja i odbića. Cinta Senese odlikuje visoka kvaliteta svježeg mesa koje se konzumira svježe i prerađuje u visokokvalitetne „salame“ i suhog pršuta.

Zaštita izvornosti (ZOI) za svježe meso Cinta Senese registrirana je Reg. UE 217 (17.03.2012. Objavljeno u EUOJ L 75, 15.03.2012.), dugo nakon prvog podnošenja zahtjeva (06.09.2005.). Prema specifikacijama proizvoda, ZOI označava meso svinja pasmine Cinta senese uzgojenih u regiji Toskana koje su potomstvo svinja upisanih u registar populacije i/ili u matičnu knjigu genetskog tipa „Cinta Senese“. Uzgajivači svinja iz Cinta Senese iz drugih regija u kojima se uzgaja pasmina (osobito Umbrije) usprotivili su se ovom zemljopisnom razgraničenju. Što se tiče načina proizvodnje, specifikacija proizvoda sa ZOI navodi da se životinje namijenjene za klanje moraju uzgajati u divljini/polu-divljini nakon što navrše četiri mjeseca. Maksimalna granica po hektaru je 1.500 kg žive težine. Svinjama se mora dopustiti da se svakodnevno hrane na područjima zemljišta koja su ili ograđena ili ne, a koja mogu uključivati skloništa za noć i/ili za loše vrijeme. Uzgojne krmače i nerasti mogu se smjestiti u odgovarajuće građevine (torove) u razdoblju parenja te prije i nakon prašenja radi lakše kontrole zdravlja.

Meso Cinta Senese koristi se za svježu konzumaciju ali i za proizvodnju različitih vrsta tradicionalnih toskanskih proizvoda od mesa. Među njima, sušena šunka ima poseban pozitivan ugled u Toskani i izvan nje. Oko 70% poljoprivrednika pridružuje se konzorciju Cinta Senese, a 60% poljoprivrednika također prerađuje svježe meso.

Konzorcij proizvođača ZOI mesa Cinta Senese registrirao je kolektivni privatni znak kvalitete dodijeljen članovima Konzorcija kako bi se osigurali proizvodi od kobasicu i šunke napravljeni samo od mesa ZOP Zinta Senese. Sušena šunka Cinta Senese uvijek uključuje papak (poput šunke San Daniele).

*Generički pršuti* također imaju svoje lance opskrbe svinjskim mesom, doduše s olakšanim kriterijima proizvodnje. Ovaj lanac opskrbe odnosi se na šunke proizvedene na istom zemljopisnom području kao i ZOP Parma Ham, često iste tvrtke koje proizvode ZOI šunku, ali bez ispunjavanja zahtjeva koje je postavio Konzorcij Parma Ham. Tijekom posljednjih desetljeća, nove tvrtke ušle su u Konzorcij proizvođača Parma pršuta i mnogi članovi počeli su proizvoditi šunke koje nisu zaštićene zaštićenim proizvodom na istom području, koristeći ista znanja, vještine i mogućnosti proizvodnje Parma pršuta. Ovi pršuti koji nisu zaštićeni ZOI proizvode se uglavnom od stranog mesa (tzv. "Strana šunka"), i minimalno od preostalog mesa lanca ZOI (tzv. "Nacionalna šunka"). Ova proizvodnja ima za cilj iskoristiti reputaciju Parma pršuta dok se prodaje po nižim cijenama. Mnogi proizvođači parmskog pršuta pate od konkurenkcije generičkih šunki koje nisu zaštićene oznakom zaštićenog proizvoda, žaleći se da ta ogromna proizvodnja negativno utječe na tržišnu cijenu Parma pršuta (ZOI).

Osim opisanog lanca opskrbe mesom Cinta Sense u svjetskoj se praksi susrećemo s nizom sličnih primjera, od kojih je najistaknutiji uporaba Iberijske pasmine svinja u Španjolskoj na kojoj se osniva veliki broj zaštićenih proizvoda. Slično se može vrlo lako uspostaviti i u Hrvatskoj na osnovi naše najpoznatije autohtone pasmine Crna slavonska svinja ili Fajferice. Genetska pozadina svinja pasmine Crna slavonska i njihova tradicionalna pašnjačka hranidba na prirodnim resursima poput trave i šuma slavonskog hrasta (*Quercus robur* L.) uz dodatak manjih količina kukuruza i ostalih žitarica ima veliku ulogu za izvanredne senzoričke osobine autohtonog slavonskog i baranjskog kulena te ostalih tradicionalnih slavonskih sušenih proizvoda od mesa (Karoly i sur., 2010.). Osim utjecaja tradicionalnih metoda prerade uz uporabu originalnih receptura najvažniji pozitivni utjecaj na kvalitativna svojstva kulena ima kemijski sastav mesa Crne slavonske svinje, posebice visok udio (6-8%) intramuskularne masti (Senčić i sur., 2005; Karoly i sur., 2007), visoka koncentracija pigmenata hema (Salajpal i sur., 2007) te specifični profili intramuskularnih masnih kiselina i aroma.

Osim uz uporabu lokalnih autohtonih pasmina proizvodni lanci mogu se utemeljivati i na drugim premissama kao što su načini držanja svinja. Tako su Schwalm i sur. (2013.) sproveli istraživanja koja upućuju da u uvjetima organske poljoprivrede pasmine svinja pasmine Saddleback i njihovi križanci s Pietrainom prikladni za proizvodnju teških svinja za proizvodnju vrhunskih svinjskih specijaliteta u obliku suho fermentiranih kobasica zbog

svojstava i trupa osobine kvalitete mesa. Nasuprot industrijski proizvedenim kobasicama na tržištu se danas ističu proizvodi koji se izrađuju od mesa svinja ekstenzivno uzgojenih svinja. Camponio i sur. (2006.) utvrdili da se kobasice podrijetlom od ekstenzivno uzgojenih svinja imale značajno više vlage, poželjniju boju i okus u usporedbi s kobasicama spravljenih od mesa svinja iz intenzivnog uzgoja.

U istraživanjima Komlenića i sur. (2018.) kombinirani su najutjecajniji čimbenici (pasmina, starost pri klanju, težina pri klanja, režim hranjenja, sustav uzgoja) u lance opskrbe svinjskim mesom namijenjenim proizvodnji mesa za preradu u Baranjski kulen (ZOZP). Rezultati su pokazali prednost hibridnih svinja u svojstvima polovica, ali je kvaliteta mesa očito bila povoljnija u mesu pasmine Crna slavonska, što ih čini boljim izborom za proizvodnju Baranjskog kulen (ZOZP).

## 1.2. Cilj istraživanja

Cilj predloženog istraživanja je utvrditi razlike u kakvoći svinjskog mesa kao sirovine te kemijskim i senzoričkim svojstvima Baranjskog kulena kao gotovog proizvoda, s obzirom lanac proizvodnje svinjskog mesa. Istraživani proizvodni lanci kreirati će se na osnovi čimbenika koji imaju utjecaj na kakvoću mesa i mesnih proizvoda kao što su pasmina, dob i težina pri klanju, način tova, sustav držanja) kako slijedi:

Lanac CS – Crna slavonska svinja uzgojena na tradicionalni način

Lanac DU – Svinje iz hrvatskog uzgojnog programa (Durok x Veliki jorkšir) s obiteljskog poljoprivrednog gospodarstva tovljene godinu dana (godišnjaci)

Lanac PIC – Komercijalni hibridi iz intenzivnog uzgoja proizvedeni u produženom tovu.

Pretpostavka je da će Baranjski kuleni proizvedeni od mesa podrijetlom od različitih proizvodnih lanaca imati različite fizikalno-kemijske i senzorske karakteristike. Slijedom naprijed iznesene hipoteze, svrha ovog istraživanja je identifikacija tipičnih fizikalno-kemijskih karakteristika i senzorskog profila autohtonog proizvoda Baranjski kulen s obzirom na podrijetlo sirovine – svinjskog mesa iz različitih lanaca proizvodnje.

## 2. MATERIJAL I METODE RADA

### 2.1. Svinje i proizvodni lanci

Sirovina za proizvodnju Baranjskog kulena potjecala je od mesa podrijetlom iz tri različita proizvodna lanca. U prvom proizvodnom lancu (CS) koristile su se svinje pasmine Crna slavonska koje su bile uzgajane u ekstenzivnim uvjetima te hranjene na pašnjaku do prosječne žive težine od 135 kg, te zaklanih u dobi od 18 mjeseci. Zatim je slijedio drugi proizvodni lanac (DU) u koji su bile uključene svinje iz hrvatskog uzgojnog programa (Durok x Veliki jorkšir) uzgojene na dubokoj stelji. Svinje iz ovog lanca imale su neograničen pristup komercijalnim obrocima (*ad libitum*) te su zaklane u prosječnoj težini od 180 kg i dobi od 12 mjeseci. Posljednji proizvodni lanac u ovom istraživanju (PIC) odnosio se na komercijalne hibride svinja utovljene do prosječno 160 kg žive mase koju se dostigli tijekom 6 mjeseci. Iz svakog od navedenih proizvodnih lanaca odabrano je 16 svinja, odnosno po 8 nazimica i 8 kastrata.

Hranidba svinja te pristup vodi tijekom cijelog razdoblja istraživanja bio je *ad libitum*. Komercijalni hibridi svinja podrijetlom iz prvog proizvodnog lanca hranjeni su s pet različitih komercijalnih smjesa koje su se sastojale od 3,58 MJ/ME i 17,36 g/kg sirovog proteina do 30 kg žive težine; 13,50 MJ/ME i 16,00 g/kg sirovog proteina od 30 kg do 55 kg žive težine, 13,05 MJ/ME i 14,00 g/kg sirovog proteina od 55 kg do 85 kg žive težine; 13,00 MJ/ME i 13,99 g/kg sirovog proteina od 85 kg do 115 kg žive težine i 12,81 MJ/ME i 13,01 g/kg sirovog proteina od 115 kg do težine za klanje. U Tablici 4 je prikazan sastav smjesa svinja iz tri proizvoda lanca.

Tablica 4. Kemijski sastav krmnih smjesa korištenih u hranidbi svinja podrijetlom iz tri različita proizvodna lanca

Sastav	CS	DU	PIC
Suha tvar, %	-	87.934	88.340
Sirovi proteini, %	13.230	13.127	13.008
Metabolička energija, MJ/kg	12.91	12.84	12.81
Vlakna, %	5.840	5.901	5.999
Mast, %	2.840	3.204	3.224
Pepeo, %	4.360	4.395	4.406

Metionin, %	-	0,251	0.265
Metionin + cistein, %	0.410	0,470	0.476
Lizin, %	0.710	0,702	0.696
Treonin, %	-	0,444	0.452
Triptofan, %	-	0,1486	0.1498
Kalcij, %	0.740	0,744	0.7458
Fosfat, %	-	0,368	0.365
Vлага, %	-	12,070	11.312
Vitamin K, mg/kg	-	4697.240	4877.530
Vitamin A, IJ/kg	5200.000	6300.500	6400.401
Vitamin D3, IJ/kg	960.000	960.000	960.000
Vitamin E, mg/kg	-	40.000	40.000
Fitaza	400.000	400.000	400.000
Neutralna vlakna detergenta, %	-	14.725	14.677
Kisela vlakna detergenta, %	-	9.450	9.500

## 2.2. Klanje i primarna obrada i sastav trupova

Nakon završetka trajanja tovnog razdoblja svinje su bile transportirane u komercijalnu klaonicu, omamljene koristeći CO<sub>2</sub> te žrtvovane. Prema Pravilniku o kakvoći svinjskih trupova i polovica (N.N. 2/09, N.N. 144.10, N.N. 03/11) odstranjeni su svi unutarnji organi te su trupovi bile rasječeni na polovice po sredini glave i kralježnice.

## 2.3. Svojstva kakvoće mesa

### 2.3.2. Završne pH vrijednosti (pH<sub>24</sub>) u mišićima ledja (LT)

Završna pH vrijednost izmjerena je pomoću HI 99613 digitalnog pH metra (Hanna Instruments, USA) ubodom mjerne sonde u *longissimus thoracis* mišiću. Završna pH vrijednost izmjerena je 24 sata *post mortem*.

### 2.3.2. Otpuštanje mesnog soka (EZ drip)

Kapacitet zadržavanja vode izmjeren je EZ drip metodom prema Christensenu (2003). Nakon 24 sata hlađenja polovica izuzeti su cilindrični uzorci promjera 25 mm te debljine 2,54 cm iz dorzalnog, ventralnog i površinskog dijela odsječka mišića. Uzorci su zatim izvagani pomoću digitalne vase Mettler-Toledo (PB1502-S, Švicarska) te uskladišteni

na 4 °C tijekom 24 sata. Nakon 24 sata izračunat je postotak otpuštanja mesnog soka prema sljedećoj formuli:

$$\text{Otpuštanje mesnog soka} = \frac{\text{masa prije hlađenja (g)} - \text{masa nakon hlađenja (g)}}{\text{masa prije hlađenja (g)}} * 100$$

### 2.3.3. Svojstva boje (CIE L\*, a\*, b\*)

Parametri boje mesa CIE L\*, a\* i b\* (Commission Internationale de l'Eclairage, 1972) određeni su na presjeku *longissimus thoracis* mišića koristeći Minolta CR-400 (Minolta Camera Co. Ltd., Osaka Japan). Minolta kolorimetar bio je kalibriran na bijelu pločicu Y=84,9, x=0,84, y=0,3381. Promjer optičke leće bio je 8 mm, Osvjetljenje D65, te standardno opažanje 2°. Intenzitet boje (C\*) numerički je kvantificiran u CIE L\*a\*b\* prostoru boja kao  $[(a^*)^2 + (b^*)^2]^{0.5}$  (American Meat Science Association, 2012.), dok je stupanj nijanse (h°) izražen kao  $\text{tang}^{-1}(b^*/a^*)(180/\pi)$ .

### 2.3.4. Nježnost mesa (Warner-Bratzler)

Protokol za određivanje teksture mesa sastojao se od nekoliko koraka, a prvi je bio izuzimanje odsječaka u *longissimus dorsi* mišića debljine 2,54 cm te zamrzavanje u plastičnim vrećicama na – 20 °C do obrade. Potom je slijedilo odmrzavanje tijekom 24 sata te kuhanje u nepropusnim vrećicama u vodenoj kupelji na temperaturi od 80 °C u trajanju od 55 minuta. Nakon toga su uzorci hlađeni na temperaturi od 4 °C tijekom 24 sata. Tekstura mesa, odnosno otpornost na presijecanje, određena je pomoću Warner-Bratzler noža pričvršćenog na TA.XTplus XTplus texture analyzer uređaj (Stable Micro Systems, UK) na šest poduzoraka. Prosječna vrijednost maksimalne snage koja je potrebna za presijecanje izračunata je pomoću Texture Exponent 4.0 programa (Stable Microsystems, Uk) te je izražena u Newton-ima (N). Kalo kuhanja određeno je vaganjem odsječaka *longissimus thoracis* mišića prije i nakon kuhanja. Formula za izračun postotka kala kuhanja bila je:

$$\text{Kalo kuhanja} = \frac{\text{masa prije kuhanja (g)} - \text{masa nakon kuhanja (g)}}{\text{masa prije kuhanja (g)}} * 100$$

### **2.3.5. Kemijski sastav mesa**

Relativni sadržaj vode i intramuskularne masti, proteina i kolagena u LT mišiću su utvrđeni NIRS spektroskopijom (AOAC, 2007.) uporabom FoodScan<sup>TM</sup> Meat analyzer (Foss, Danska).

## **2.4. Kakvoća Baranjskog kulena (OZP)**

### **2.4.1. Fizikalno-kemijska svojstva**

Na kulenu dobivenom od mesa svinja podrijetlom od CS, DU i PIC tovljenika utvrđeni su slijedeći fizikalno-kemijski parametri:

- pH

pH je izmjerен uporabom HI 99613 digitalnog pH metra (Hanna Instruments, USA) s ubodnom mjernom sondom.

- Boja

Boja kulena izmjerena je uporabom Minolta CR-400 kolorimetra (Minolta Camera Co. Ltd., Osaka Japan) s optičkim promjerom leće od 8 mm te osvjetljenjem D65. Dobiveni rezultati tri uzastopna mjerena su uprosječeni te izraženi kao L\*(stupanj bljedoće), a\*(stupanj crvenosti), b\*(stupanj žutoće) te C\*(zasićenost) i h° (nijansa).

- Aktivitet vode

Aktivitet vode određen je pomoću uređaja HygroLab 3 – Multi-channel Humidity & Water Activity Analyser (ROTRONIC) 3, prema uputama proizvođača i na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 2$  oC).

- Tekstura (TPA test)

Za mjerjenje teksture proizvoda iz svake šarže izuzeto je 5 uzoraka kulena iz kojih je izuzeto 6 poduzoraka (3 iz unutarnjeg i 3 iz vanjskog dijela proizvoda). Veličina svakog poduzorka iznosila je 10x10x10 mm, a za izračun kompresijske sile upotrijebljena je cilindrična proba promjera 25 mm (P/25) pričvršćena na TA.XTplus XTplus texture analyzer uređaj (Stable Micro Systems, UK). Svaki poduzorak je stavljen ispod probe koja se pomicala prema dolje konstantnom brzinom od 3 mm/s (pred-test), 1 mm/s (test) i 3 mm/s (post-test). TPA analiza je provedena uporabom Texture Exponent 4.0 programa (Stable

Microsystems, Uk) te su utvrđeni slijedeći parametri teksture: tvrdoća, elastičnost, kohezivnost, ljepljivost i otpor žvakanju.

- Kemijski sastav

Kemijski sastav kulena određen je standardnim analitičkim metodama i to: za određivanje vlage korištena je ISO 1442:1997 metoda, sadržaja masti ISO 1443:1973 te sadržaja proteina ISO 937:1978 metoda.

#### **2.4.2. Profil masnih kiselina**

Masnoća je ekstrahirana Soxhletovom metodom, u kojoj se uzorci probavljaju kiselom hidrolizom, a masti se zatim ekstrahiraju petroleterskim eterom pomoću automatiziranog uređaja Soxtherm 2000 (Gerhardt, München, Njemačka). Ekstrahirani lipidi pretvoreni su u metil estere masnih kiselina (FAMEs) za analizu plinske kromatografije (GC) prema ISO 12966-2: 2011. Postupak pripreme uzorka za GC analizu i određivanje sastava masnih kiselina detaljno su opisali Medić i sur. (2018). Određivanje sastava masnih kiselina provedeno je pomoću GC/MS 5975C uređaja (Agilent Technologies, Palo Alto, Kalifornija, SAD) opremljenog detektorom plamenske ionizacije i injektorom s split/splitlessom. Za ubrizgavanje korišten je TriPlus auto-sampler (Thermo Scientific, Austin, TX, USA).

#### **2.4.3. Analiza hlapivih 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 spekrometrom (MS) 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Uzorci su homogenizirani u komercijalnom homogenizatoru hrane uz dodatak zasićene otopine NaCl. Metoda prema Marušić Radović i sur. (2015) korištena je za daljnju pripremu uzorka. Za analizu je korišteno 10 mL uzorka koji je prenesen u stakleni vial od 20 mL s magnetom za miješanje. SPME vlakno obloženo DVB/Carboxen/PDMS punilom (divinilbenzen/karboksen/poli-dimetilsilosan) debljine 50/30 $\mu$ m i duljine 2 cm je kondicionirano u trajanju od 2 minute pri temperaturi od 240 °C prije postupka ekstrakcije. Stakleni vial s uzorkom je stavljen u vodenu kupelj na 40 °C, a uzorak je prije umetanja vlakna kondicioniran 15 minuta na istoj temperaturi. Postupak ekstrakcije provođen je tijekom 180 minuta uz konstantno miješanje. Nakon završetka postupka ekstrakcije, vlakno je izvađeno iz viala te injektirano u injektor plinskog

kromatografa. Temperatura injektor-a 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. Protok plina nosača (helija) iznosio je 1,0 mL/min. Razdvajanje hlapivih spojeva izvršeno je pomoću DB-5ms, 30m×0,25mm kapilarne kolone debljine filma 0,25µm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Temperaturni program prilikom postupka razdvajanja bio je: početna temperatura 40 °C u trajanju od 10 min, zatim 200 °C, 5 °C/min te u zadnjem koraku 250 °C, 20 °C/min u trajanju od 5 min. Za dobivanje masenih spektara korišten je Electron Ionization (EI) mode (Agilent Technologies, USA) pri 70 eV brzinom očitanja od 1 scan/s u rasponu skeniranja od 50 do 450 m/z pri čemu su temperature izvora iona i analizatora mase iznosile su 230 °C i 150 °C.

Analiza spektara hlapivih spojeva provedena je pomoću Enhanced ChemStation Data Analysis programa (Agilent Technologies, Santa Clara, US). Pri izvođenju analize uspoređeni su dobiveni maseni spektri sa spektrima sadržanima u bazama masenih spektara (NIST 14 (US National Institute of Standards and Technology) i Wiley 8th Ed)). Identifikacija izdvojenih hlapivih spojeva provedena je na temelju usporedbe masenih spektara (MS), koji su potom potvrđeni retencijskim indeksima (RI), korištenjem standarda čistih spojeva za odabrane hlapive tvari. NIST 14 baza podataka masenih spektara je korištena kao baza podataka retencijskih indeksa. Za postupak kalibracije 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. Dobiveni rezultati su prikazani kao postotak površine pika pojedinog hlapivog spoja u odnosu na ukupnu površinu svih pikova. Srednja vrijednost dvije ponovljene analize korišten je u daljnjoj statističkoj obradi dobivenih rezultata.

#### 2.4.3.1. Određivanje razine lipidne oksidacije

Metoda tiobarbiturne kiseline (TBAR) korištena je za određivanje razine lipidne oksidacije u kulenu. Postupak određivanja intenziteta ružičastog pigmenta nastalog reakcijom tiobarbiturne kiseline (TBA) i malondialdehida (MDA) proveden je metodom po Lemonu (1975.). Spektrofotometra SPECORD 200 (Analytic Jena AG, Njemačka) korišten je za spektrofotometrijsko mjerjenje dok je koncentracija nastalog pigmenta određena očitanjem s baždarnog dijagrama. Kalibracijska krivulja razvijena je pomoću 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 i 0,05 µmol malondialdehida (MDA). Dobivene TBARS vrijednosti izražene su u mg ekvivalenta MDA/kg uzorka (srednja vrijednost tri ponovljene analize). Za statističku

analizu je korištena srednja vrijednost svakog uzorka prethodno analiziranog u tri ponavljanja.

#### ***2.4.3.2. Kvantifikacija proteinskih karbonila***

Metoda prema Fuentes i sur. (2014.), adaptirano prema Ganhão i sur. (2010.), korištena je za postupak kvantifikacije proteinskih karbonila kulena. Uzorak koji je prethodno homogeniziran u 10 mL 0,15M KCl pufera podijeljen je u dva jednaka alikovta od 0,1 mL. Za postupak taloženja proteina korištena je 1mL 10 % TCA te centrifugiran 5 min na 800 g (Dynamica Velocity 18 R, Ujedinjeno kraljevstvo). Dobiveni peleti su tretirani s 1mL 2N HCl za mjerjenje koncentracije proteina (jedan pelet) te s 0,2 % (w/v) 2,4-dinitrofenilhidrazinom (DNPH) u 2N HCl za mjerjenje koncentracije karbonila (drugi pelet). Sljedeći korak uključivao je inkubaciju u trajanju od 60 minuta na sobnoj temperaturi. Uzorci su zatim istaloženi pomoću 10% TCA (0,8mL) te isprani 2 puta s 1 mL etanol:etil acetatom (1:1, v/v). U sljedećem koraku su peleti otopljeni pomoću 2 mL 6M gvanidin HCl s 20 mM natrij-fosfatnog pufera – Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6,5), promješani i centrifugirani tijekom 2 minute na 800 g. Koncentracije proteina iz apsorpcije određeno je korištenjem spektrofotometra SPECORD 200 (Analytic Jena AG, Njemačka) na 280 nm uz BSA kao standarda. Za razvijanje kalibracijske krivulje korištena je otopina standardnog proteina BSA 0, 0,5, 1,00, 1,50 i 2,00 mL. Količina karbonila je izražena kao nmol karbonila/mg proteina korištenjem apsorpcijskog koeficijenta 21 nM/cm na 370 nm za protein hidrazone.

#### ***2.4.4. Oksidacijski status gotovog Baranjskog kulena***

Ukupna razina slobodnih masnih kiselina gotovog kulena ocijenjena je određivanjem kiselinskog broja intramuskularne masti (HR EN ISO 660:2004). Ocjena opsega primarne oksidacije određena je peroksidnim brojem (HR EN ISO 3960:1999), dok je za procjenu opsega sekundarne oksidacije korišten test tiobarbiturne kiseline (TBARS; Ganhão i sur., 2011.) i profili hlapivih aldehida. Oksidacijska stabilnost proteina procjenjena je spektrofotometrijskom kvantifikacijom ukupnog proteina karbonila pomoću DNPH metoda prema Ganhão i sur. (2010.).

#### ***2.4.5. Senzorni profili***

Senzorska analiza kulena provedena je primjenom kvantitativne deskriptivne analize (Lawless i Heymann, 2010.). U provedbi analize sudjelovalo je 9 educiranih senzorskih

analitičara prema normama ISO 8586-1 (1993.) i ISO 8586-2 (1994.). Leksikon 18 opisnih svojstava i 8 svojstava dopadljivosti definiran je i usuglašen prije analize, a definicije se nisu mijenjale tijekom analize. Korištena je strukturirana 10-točkovna skala s rubnim vrijednostima 0 (potpuno odsustvo zastupljenosti/intenziteta) i 9 (izrazito zastupljeno/izraziti intenzitet). Senzorska analiza je provedena u dobro prozračenom prostoru s individualnim boksovima pri temperaturi zraka 21 do 23 °C i relativnoj vlazi 60 %. Pojedinačni uzorci su pripremljeni na ujednačen način rezanjem nožem na debljinu 3 mm iz središnje trećine kulena. Uzorci su bili pripremljeni neposredno pred serviranje i označeni troznamenkastim šiframa. Provedene su četiri sekcije, a tijekom svake sekcije su uzorci slučajnim rasporedom prezentirani analitičarima. Nakon kušanja svakog uzorka, analitičari su upućeni u konzumaciju kruha i pitke vode za ispiranje i neutralizaciju usta.

## 2.5. Statistička obrada podataka

Podaci prikupljeni istraživanjem obrađeni su računalnim programom Dell Statistica (2015). Za utvrđivanje postojanja značajnih razlika u pogledu analiziranih svojstava između različitih proizvodnih lanaca korištena je jednosmjerna analiza varijance (one-way ANOVA). U slučaju statistički značajnog utjecaja proizvodnog lanca, pri čemu je  $p < 0,05$  označena kao statistički značajna, korišten je Tukey HSD test. Srednje vrijednosti parametara boje mesa te utjecaj proizvodnog lanca određeni su psych i multcomp paketima (Revelle, 2017.; Hothorn i sur., 2017.) u programskom okruženju R (R Development Core Team, 2020.).

Statistička analiza podataka senzoričkog profila kulena provedena je primjenom MIXED procedure pomoću SAS Studio University Edition 3.4 (SAS Institute, 2015.) s fiksnim utjecajem tretmana i slučajnim utjecajem senzorskog analitičara te uz primjenu posthoc Tukey-Kramar testa za usporedbu tretmana na razini  $p = 0,05$ .

### 3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

#### 3.1. Kakvoća i kemijski sastav svinjskog mesa (sirovine)

Tablica 5. Srednje vrijednosti i standardne devijacije svojstava kakvoće mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

Svojstvo	Proizvodni lanac		
	CS	DU	PIC
pH <sub>24</sub>	5,86 <sup>a</sup> (0,16)	5,80 <sup>a</sup> (0,09)	5,63 <sup>b</sup> (0,10)
L*	44,16 <sup>b</sup> (3,43)	52,55 <sup>a</sup> (3,22)	51,87 <sup>a</sup> (2,37)
a*	9,26 <sup>a</sup> (1,76)	7,99 <sup>ab</sup> (1,70)	7,85 <sup>b</sup> (0,94)
b*	2,80 <sup>a</sup> (0,96)	1,12 <sup>b</sup> (0,96)	1,73 <sup>b</sup> (0,75)
C*	9,69 <sup>a</sup> (1,91)	8,09 <sup>b</sup> (1,83)	8,06 <sup>b</sup> (1,07)
h°	16,42 <sup>a</sup> (3,78)	7,33 <sup>c</sup> (4,46)	12,07 <sup>b</sup> (3,72)
Sposobnost zadržavanja vode, %	1,16 <sup>c</sup> (0,41)	6,10 <sup>b</sup> (1,61)	7,62 <sup>a</sup> (2,02)
Kalo kuhanja, %	32,87 <sup>ab</sup> (2,56)	31,84 <sup>b</sup> (2,03)	34,46 <sup>a</sup> (0,93)
Nježnost mesa, Warner-Bratzler (N)	55,77 (9,02)	60,24 (11,63)	56,79 (6,22)

C\* - intenzitet boje; h° - stupanj nijanse boje; WBSF-Warner-Bratzer sila presijecanja; <sup>a,b,c</sup> – P<0,05

U Tablici 5 prikazane su razlike u kakvoći mesa između tri istraživana proizvodna sustava. U tablici se može uočiti kako su se istraživane skupine svinja međusobno statistički razlikovale u pH vrijednosti mjerene 24 sata nakon klanja. pH vrijednost se smatra jednim od najvažnijih parametara kakvoće mesa, jer utječe na gotovo sva tehnološka svojstva, a osobito na boju, sposobnost zadržavanja vode u mesu te na njegovu nježnost, i senzorska svojstva (Bidner i sur., 2004.; Richardson i sur., 2018.). U cilju očuvanja mikrobiološke ispravnosti mesa, ali i očuvanja njegove kvalitete i preradbene sposobnosti, važno je da završna pH vrijednost ne bude niža od 5,5 (Forrest, 1998.), jer ona indicira brzi pad

glikogena tijekom postmortalne glikolize uslijed čega meso vrlo često očituje deterioraciju kvalitativnih svojstava, poput BMV (blijedog, mekanog, vodnjikavog) mesa koje je vrlo nepoželjno za daljnju obradu. Iz Tablice 1 vidljivo je da svinje iz sva tri proizvodna sustava imaju vrijednosti više od gore navedenog kriterija, indicirajući normalnu razinu pada glikogena tijekom postmortalnih promjena i pretvorbe mišića u meso. Od tri istraživana proizvdna sustava najniže vrijednosti za ovo svojstvo očitovali su PIC hibridi. PIC, kao i ostale vrste hibrida, poznati su po svojim izuzetnim osobinama brzog rasta i razvoja mišićnog tkiva te posljedično tome superiorne mesnatosti u odnosu na moderne, a posebno lokalne pasmine. Ovaj vrlo brzi razvoj mišićnog tkiva dovodi do toga da se životinje kolju vrlo mlade (obično u dobi od 5 mjeseci), dok još nisu dosegle svoju spolnu i fiziološku zrelost (Reiland, 1978.), zbog čega njihovo meso često ima niže završne pH vrijednosti, te posljedično tome više vrijednosti stupnja bljedoće ( $L^*$ ) i povećano otkapavanje soka iz mesa. Povećanje dobi životinje pri klanju, a time i završne klaoničke težine, može poboljšati ova svojstva, što indiciraju i rezultati prikazani u Tablici 1. Nadalje, vrlo je važno naglasiti da pasmina (genotip), ima izuzetno veliku ulogu u formiranju kvalitativnih svojstava mesa pri čemu je poznato da Pietrain (koja čini sastavni dio kombinacije ovih PIC hibrida) često očituje niže završne pH vrijednosti, više vrijednosti  $L^*$ , niže vrijednosti  $a^*$  te više vrijednosti otpuštanja vode iz mesa u odnosu na pasminu Durok ili njegove križance (Kušec i sur., 2004.; Šimeka i sur., 2004.; Rybarczyk i sur., 2011.). Lokalne stare pasmine, poput Crne Slavonske svinje, vrlo često imaju nizak glikolitički potencijal, uslijed čega su vrijednosti pH u njihovom mesu više uz karakteristično više vrijednosti crvene boje ( $a^*$ ) u odnosu na moderne pasmine svinja ili njihove križance. Glikolitički potencijal je mjera svih tvari koje se u mišiću mogu pretvoriti u laktat. U živoj životinji glikolitički je potencijal usko vezan na sastav teškog lanca miozina (Klont i sur., 1998.). Tako primjerice, IIb vlakna sadrže više glikogena i glukoze od Ib, no sadrže manje mitohondrija od Ib i IIa vlakana, zbog čega imaju niži oksidativni kapacitet i višu razinu razlaganja ATP-a (adenozin trifosfata) u odnosu na Ib vlakna (Shen i sur., 2015.). Na sastav mišićnih vlakana u trupu svinja utječe više čimbenika, od kojih možda najvažniju ulogu ima proizvodni lanac gdje životinje koje se užgajaju na pašnjaku ili organski, očituju u svojim mišićima veći udio oksidativnih (SDH-pozitivnih) vlakana, kojeg prati i manja veličina miovlakana jer je upravo ona (a ne nužno tip vlakana) povezana s oksidativnim kapacitetom (Fazarinac i sur., 2020.; Wojtysiak i sur., 2014.; Park i sur., 2007.), koji, kako je navedeno, ima direktnu ulogu u glikolitičkim potencijalu. Slično rezultatima ovog istraživanja, i francuska lokalna Basque pasmina imala

je više završne pH vrijednosti u odnosu na Velikog Jorkšira, pasmine koja je sastavni dio kombinacije PIC križanaca u ovom istraživanju (Lebret i sur., 2015.). Rezultati našeg istraživanja također su u skladu s rezultatima objavljenim na pasmini Casertana, čije se završne pH vrijednosti nisu razlikovale od završnih vrijednosti utvrđenih u mesu životinja pasmine Durok (Maiorano i sur., 2013.). Utvrđene pH<sub>24</sub> u pasmine Crna Slavonska svinja bile su više nego što su Marins i sur. (2020.) utvrdili u pasmina Bisaro (pH<sub>24</sub>=5,49) i Alentejano (pH<sub>24</sub>=5,68) te Sirtori i sur. (2011.) u talijanske lokalne pasmine Cinta Senese (pH<sub>24</sub>=5,68).

U tablici 5 vidljivo je kako je meso životinja podrijetlom od PIC lanca i lanca DU imale statistički značajno više vrijednosti stupnja bljedoće (L\*) u odnosu na meso iz lanca SC - Crna Slavonska svinja, dok se pasmine Durok i PIC nisu značajno razlikovale u ovom svojstvu. Meso svinja iz lanca CS imali su i značajno više vrijednosti stupnja crvenosti (a\*) u odnosu na PIC tovljenike, iako se nisu značajno razlikovali od mesa iz lanca DU u ovom svojstvu. Poznato je da svinje koje pripadaju pasmini Durok imaju bolja svojstva kakvoće mesa u odnosu na Pietraina, osobito u smislu sadržaja i kakvoće intramuskularne masti, ali i poželjnijih vrijednosti crveno/zelenog spektra boje mesa (Kušec i sur., 2004; Rybarczyk i sur., 2011.; Lloveras i sur., 2008.) osobito kada se užgajaju do viših završnih težina, kao što je to bio slučaj u ovom istraživanju. Meso tovljenika lanca CS imali su značajno više vrijednosti stupnja žutoće (b\*) u odnosu na lance DU i PIC, koji se nisu međusobno razlikovali u ovom svojstvu. U istraživanju Li i sur. (2013.) na 215 svinja potomaka pasmina Durok, Landras i Jorkšir utvrđena je pozitivna korelacija stupnja žutoće (b\*) sa stupnjem bljedoće (L\*) i stupnjem crvenosti (a\*) te negativna korelacija s udjelom vlage, tvrdom masti i topljivosti proteina. U skladu s rezultatima njihovog istraživanja iz Tablice 5 može se uočiti kako su CS svinje iz prvog proizvodnog sustava imale i viši stupanj crvenosti te niže otkapavanje mesnog soka, što indicira i veći udio zadržane vlage u njihovom mesu. No, istovremeno je njihov stupanj bljedoće (L\*) bio niži od ostala dva proizvodna sustava. Nadalje, istraživanja na drugim, također neselektiranim pasminama svinja, pokazala su da njihovo meso ima veći stupanj crvenosti u odnosu na moderne pasmine ili njihove hibride (Franci i sur., 2006.; Maiorano i sur., 2013.). Istraživanja su pokazala da je stupanj crvenosti svojstvo ovisno o više čimbenika, no možda najveći utjecaj imaju pH vrijednost, ali i rast, gdje su Latorre i sur. (2008.) utvrdili negativnu korelaciju između dnevnog prirasta i a\* vrijednosti u tri različita genotipa svinja. U svom izvješću o Iberijskoj svinji Nieto i sur.

(2019.) navode da je izraženiji stupanj crvenosti u ove svinje povezan s višim sadržajem mioglobina, ali i višim razinama intramsukularne masti te višem oksidativnom metabolizmu.

Intenzitet ili zasićenost boje ( $C^*$ ) je svojstvo vizualnog osjeta, koje omogućava procjenu stupnja do kojeg se kromatski podražaj razlikuje od akromatskog podražaja jednakog sjaja. Numerički se kvantificira u CIE  $L^*a^*b^*$  prostoru boja kao  $[(a^*)^2 + (b^*)]^{0.5}$  (American Meat Science Association, 2012.), gdje više vrijednosti  $C^*$  označavaju jaču zasićenost glavne nijanse uzorka. Istovremeno, više vrijednosti stupnja nijanse ( $h^\circ$ ), definiranog kao  $\text{tang}^{-1}(b^*/a^*)(180/\pi)$  indiciraju manje vrijednosti crvene boje, više MMb (metmioglobin) i izraženiju boju kuhanog mesa te se smatraju vrlo korisnim za indikaciju promjena boje prema diskoloraciji tijekom vremena (American Meat Science Association, 2012.). Iz Tablice 5 vidljivo je kako je meso životinja podrijetlom od CS iz prvog proizvodnog sustava imalo više vrijednosti  $C^*$ , ali i  $h^\circ$  u odnosu na meso tovljenika podrijetlom od Duroka i PIC hibrida, indicirajući jači intenzitet crvene boje njihovog mesa, ali i bržu diskoloraciju u odnosu na druga dva proizvodna sustava. Suprotno rezultatima ovog istraživanja, Serra i sur. (1998.) su utvrdili niže vrijednosti  $h^\circ$  mesa Iberijske svinje (Guadyerbas linija) u odnosu na tovljenike pasmine Landrace. Utvrđene vrijednosti  $h^\circ$  u CS bile su nešto više nego u Casertana svinje (13,13) i Alentejana svinje (15,7), no više nego u Bisaro svinje (18,1; Martins i sur., 2020.).

Značajne razlike između istraživanih svinja iz različitih proizvodnih lanaca utvrđene su za svojstvo otpuštanja mesnog soka, pri čemu je CS imala značajno niže vrijednosti otpuštanja mesnog soka, ali je ujedno bila i jedina sa poželjnim vrijednostima uzimajući u obzir kriterij Warner i sur. (1997.), gdje se vrijednosti otkapavanja mesnog soka  $>5,0\%$  smatraju indikatorom narušavanja kvalitete mesa te u kombinaciji s  $L^*$  vrijednosti  $>50$  i završnom pH vrijednosti nižom od 5,5 klasificira u BMV (blijedo-mekano-vodnjikavo) meso (Tablica 5). Niske vrijednosti otpuštanja mesnog soka utvrđene u mesu CS svinje povezana su sa višim vrijednostima pH<sub>24</sub>, utvrđenim u ove pasmine, no isto tako i njihovom dobi, koja je bila viša nego u ostala dva istraživana proizvodna sustava (18 mjeseci naspram 12 mjeseci starosti u tovljenika pasmine Durok i PIC hibrida). Utvrđene vrijednosti otpuštanja mesnog soka u mesu CS svinja iz prvog proizvodnog sustava slična su vrijednostima u pasmina Cinta Sinese (1.89%; Sirtori i sur., 2011.), Basque (0.55-1.11; Lebret i sur., 2015.) te portugalskoj pasmini Bisaro (1.92%), dok je u pasmine Alentejano utvrđeno nešto niže otkapavanje mesnog soka (0.59%; Martins i sur., 2020.).

Iz Tablice 5 vidljivo je kako su tovljenici pasmine Durok imali niže vrijednosti otkapavanja mesnog soka u odnosu na PIC hibride. Uzimajući u obzir činjenicu da su PIC hibridi kombinacija P337 nerasta, koji je u naravi križanac Pietrena s Velikim Jorkširom, ovi rezultati se podudaraju s rezultatima drugih autora, koji navode da svinje pasmine Durok, odnosno tovljenici nastali križanjem s Durokom kao terminalnim nerastom imaju niže otkapavanje/bolji kapacitet zadržavanja mesnog soka u odnosu na križance s jorkširom ili PIC hibride. (Choi i sur., 2014.; Lloveras i sur., 2008.).

Najviše kalo kuhanja utvrđeno je u mesu PIC hibrida, a najmanje u mesu DU svinja, dok se meso CS nije značajno razlikovalo od ostala dva proizvodna lanca u ovom svojstvu. U istraživanju Jeremiah i sur. (1999.) o utjecaju pasmine na svojstvo kala kuhanja, utvrđeno je kako su svinje pasmine Durok imale značajno niže vrijednosti za ovo svojstvo u odnosu na potomke pasmine Hempšir, Landras i Jorkšir, te su bile slične vrijednostima utvrđenim u našem istraživanju. Iako je ista grupa autora utvrdila kako je kalo kuhanja u negativnoj korelaciji sa sočnošću mesa ( $r=-0,60$ ), oni navode kako to zapravo nema praktični utjecaj jer je u njihovom istraživanju meso svinja pasmine Hempšir, koje je imalo najviše kalo kuhanja, bilo ujedno senzorski ocijenjeno kao najsočnije. Također, unatoč činjenici da su utvrđene statistički značajne razlike između svinja iz različitih proizvodnih lanaca u našem istraživanju, ova razlika zapravo nema praktičnog značaja, jer iznosi oko nešto manje od dva postotna poena. Između istraživanih proizvodnih lanaca nisu utvrđene statistički značajne razlike u nježnosti mesa.

Tablica 6. Procijenjene srednje vrijednosti i standardne devijacije kemijskog sastava mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

<b>Svojstvo</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
	<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
Voda	74,21 (1,59)	73,63 (0,84)	73,83 (0,89)
Protein	21,54 <sup>b</sup> (0,86)	23,63 <sup>a</sup> (0,84)	22,59 <sup>ab</sup> (0,77)
Mast	7,39 <sup>a</sup> (2,13)	2,28 <sup>b</sup> (0,27)	3,24 <sup>b</sup> (0,28)
Kolagen	2,10 <sup>a</sup> (0,18)	1,71 <sup>b</sup> (0,20)	1,83 <sup>ab</sup> (0,19)

U tablici 6. su prikazane procijenjene srednje vrijednosti te standardne devijacije kemijskog sastava mesa PIC hibrida, Duroka te Crne slavonske pasmine. Sadržaj vode u mesu svinja iz različitih proizvodnih lanaca se nije značajnije razlikovao. Najviši sadržaj vode je utvrđen kod CS skupine (74,21 %), dok se između DU i PIC sadržaj nije značajnije razlikovao te je iznosio 73,63 %, odnosno 73,83 %. Iz Tablice 2. se može uočiti da je najveća varijabilnost kemijskog sastava između analiziranih proizvodnih lanaca uočena za sadržaj masti. Procijenjene vrijednosti sadržaja proteina varirale su od 23,63 % kod DU do 21,54 % kod CS. Statistički značajna razlika je utvrđena između CS i DU ( $P<0.001$ ), dok se PIC nije značajnije razlikovao od druge dvije skupine ( $P>0.05$ ). Najviša procijenjena srednja vrijednosti sadržaja masti zabilježena je kod CS (7,39 %), slijedeći PIC (3,24 %) te DU (2,28 %). Statistički značajna razlika je zabilježena između CS te DU i PIC ( $P<0.001$ ), dok se DU i PIC nisu međusobno statistički značajno razlikovali ( $P>0.05$ ).

Sadržaj masti najviše je ovisio o mramoriranosti mesa s obzirom na to da sloj potkožne masti bio odstranjen prije analize. Meso od CS proizvodnog lanca je imalo najviši sadržaj kolagena (2,10 %), potom su ih slijedili PIC (1,83 %) te DU (1,71 %) različitih proizvodni lanaca. Statistički značajna razlika je utvrđena između CS i DU proizvodnog lanca ( $P<0.01$ ). Meso CS proizvodnog lanca se u pogledu sadržaja masti i kolagena razlikuje od mesa DU i PIC proizvodnih lanaca. Tijekom postupka kuhanja mesa, denaturacija i skupljanje kolagena dovodi do većeg gubitka vode i smanjenja instrumentalne nježnosti mesa (Avery i sur., 1996.). Rezultati parametara kakvoće mesa CS proizvodnog lanca su u skladu s time, odnosno vrijednosti kala kuhanja bile su u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem kolagena u mesu svinja iz analiziranih proizvodnih lanaca. Dobivene vrijednosti kemijskog sastava mesa su sukladne ranijim istraživanjima (Kim i sur., 2008.; Barbin i sur., 2013.).

### 3.2. Fizikalno kemijska svojstva Baranjskog kulena

Tablica 7. Kemijski sastav kulena (srednja vrijednost i standardna devijacija u zagradi) proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

<b>Svojstvo</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
	<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
Kalo proizvodnje	51,85 (5,48)	47,62 (3,45)	45,79 (1,67)
pH	5,33 (0,24)	5,26 (0,04)	5,30 (0,08)
Aktivitet vode	0,85 (0,05)	0,84 (0,04)	0,84 (0,04)
Voda	35,49 (4,48)	38,22 (2,35)	36,80 (1,60)
Protein	30,19 <sup>a</sup> (3,69)	35,46 <sup>b</sup> (1,76)	35,90 <sup>b</sup> (1,27)
Mast	25,97 <sup>b</sup> (4,43)	18,29 <sup>a</sup> (1,08)	19,00 <sup>a</sup> (2,04)

Kemijski sastav kulena proizvedenih od mesa svinja podrijetlom od tri različita proizvodna lanca prikazan je u tablici 7. Iz rezultata je vidljivo da su statistički značajne razlike između kulenova različitih proizvodnih lanaca uočene za sadržaj proteina i masti, dok u pogledu kala proizvodnje, pH vrijednosti, aktivnosti vode te sadržaja vode u kulenu nije bilo razlika između proizvodnih lanaca.

Najveći kalo proizvodnje je uočen u kulenu crne slavonske svinje (51,85), a slijede ga potom DU kulen (47,62) te PIC kulen (45,79). Uzrok ovome vjerojatno je činjenica da je meso Crne slavonske svinje imalo najmanje otpuštanje mesnog soka (1,16 vs. 6,10 Du i 7,16 PIC), zbog čega je i došlo do najvećeg otpuštanja vlage iz proizvoda kao posljedice njegova sušenja.

Utvrđena vrijednost pH iznosio je 5,33 u CS kulenu, 5,26 u DU kulenu, dok je kod kulena načinjenog od mesa hibridnih svinja utvrđena pH vrijednost iznosila 5,30. Prema Honikelu i Hammu (1994.) snižavanje pH vrijednosti do 5,3, odnosno do izoelektrične točke aktiomiozina, dovodi do smanjenja sposobnosti zadržavanja vode te posljedično do bržeg sušenja proizvoda. Osim toga, snižavanje pH vrijednosti tijekom procesa fermentacije je važno i zbog stvaranja stabilne boje kulena, optimalne konzistencije, stabilnosti proizvoda

te okusa i arome. Više pH vrijednosti u odnosu na rezultate našeg istraživanja prijavili su Thirumdas i sur. (2018.) za *chorizo* kobasicu gdje se pH kretao od 5,83 do 5,97 dok je Karolyi (2011.) za uzorke slavonskog kulena prikupljene s različitih lokaliteta i nepoznatog podrijetla prijavio prosječne pH vrijednosti od 5,37. Razlika u pH vrijednosti između naših rezultata i *chorizo* kobasice može se pripisati različitoj tehnologiji proizvodnje, prvenstveno misleći na sadržaj mesa i masti te dodatak začina u *chorizo* kobasicu.

Proizvodu načinjenom od mesa Crne slavonske svinje utvrđena je aktivnost vode, dok kulenovi načinjeni od mesa svinja uzgojenih u preostala dva proizvodna lanca imali neznatno nižu vrijednost aktiviteta vode (0,84), no valja naglasiti da se u ovom svojstvu proizvodi nisu međusobno statistički značajno razlikovali. Najviši sadržaj vode je zabilježen kod kulena podrijetlom od svinja iz DU proizvodnog lanca (38,22), a slijede ga potom PIC kulen (36,80) te CS kulen (35,49), međutim, kulenovi se u ovom svojstvu nisu međusobno statistički značajno razlikovali. Tijekom procesa sušenja kulena dolazi do smanjenja vlažnosti u proizvodu, smanjenja aktiviteta vode te povećanja kala proizvodnje. Jedan od čimbenika koji znatno utječe na kalo je i dodatak soli u smjesi koja utječe na zadržavanje vode miofibrinalnih proteina te tako smanjuje postotak kala proizvoda. Manja vrijednost aktiviteta vode utječe na mikrobiološku aktivnost u proizvodu, odnosno inhibira djelovanje štetnih mikroorganizama što je od izuzetne važnosti za higijensku ispravnost samoga proizvoda. Prema Heinze i Hautzinger (2007.) aktivitet vode u fermentiranim suhomesnatim proizvodima kreće se od 0,70 do 0,91, dok Laranjo i sur. (2015.) navode da granična vrijednost aktiviteta vode koja ima inhibirajuće mikrobiološko djelovanje iznosi 0,91. Iz naših rezultata je vidljivo da kulen proizведен od mesa svinja iz tri različita proizvodna lanca zadovoljava navedeni kriterij te da je rizik od rasta patogenih bakterija i vrsta koje mogu dovesti do kvarenja proizvoda sveden na minimum. Suvajdić i sur. (2020.) navode niže vrijednosti kala proizvodnje (53,14 %) te aktivnosti vode (0,82) Sremske kobasice u odnosu na naše rezultate, dok su više vrijednosti aktivnosti vode utvrđene u Lemeškom kulenu (0,86) (Vuković i sur., 2012.) te u tradicionalnim kobasicama proizvedenima od autohtone portugalske svinje Alantejano (0,86) (Laranjo i sur., 2015.). Pleadin i sur. (2021.) te Karolyi (2011.) navode niže vrijednosti aktiviteta vode u kulenu, a koje su se kretale od 0,77 do 0,84, odnosno 0,82. Nadalje, slične vrijednosti aktiviteta vode zabilježili su Laranjo i sur. (2015.) u tradicionalnim kobasicama proizvedenima od križanaca Alantejano svinje i Durok pasmine (0,85) te Brankovic Lazic (2017.) u kulenu (0,84, odnosno 0,85). Karolyi i sur. (2005.) koji su utvrdili niske vrijednosti aktiviteta vode (0,79) te više pH vrijednosti (5,47)

u odnosu na rezultate našeg istraživanja. Autori su zaključili da aktivitet vode te pH vrijednosti Slavonski kulen svrstavaju u kategoriju proizvoda niske kiselosti čiju mikrobiološku stabilnost i održivost uvjetuje nizak aktivitet vode u gotovom proizvodu. Kulen načinjen od Crne slavonske svinje je imao značajno niži sadržaj proteina (30,19) u usporedbi s DU kulenom (35,46) te PIC kulenom (35,90). Najveći sadržaj masti u kulenu je zabilježen u kulenu proizvedenom od mesa crne slavonske svinje (25,97), dok se u pogledu ovog svojstva kulen načinjen od mesa svinja pasmine duro i onaj načinjen od PIC hibrida nisu međusobno statistički značajno razlikovali. U istraživanju sastava lemeškog kulena Vuković i sur. (2012.) navode značajno manje udjele vode (28,2) i masti (32,6) nego je prikazano u rezultatima našeg istraživanja, no, valja naglasiti kako su uzorci u njihovu istraživanje poticali od više proizvođača te nije bilo stroge kontrole količine i koncentracije sastojaka u proizvodu, koja je pri tome i vrlo vjerojatno i odstupala od sastojaka (meso, mast, začini) u ovom istraživanju. Slično navedenome i Pleadin i sur. (2014.) navode manji udio vode (29,88) i masti (23,04) u Slavonskom kulenu, te veći udio ukupnih bjelančevina (40,99) u odnosu na naše rezultate, međutim, i vrijeme zrenja kulenova, kao i početna sirovina, bili su drugačiji nego u našem istraživanju, zbog čega ove razlike nisu neočekivane. Vrijednosti pojedinih kemijskih parametara nakon 90 dana zrenja u njihovu istraživanju, slične su, međutim, vrijednostima tih parametara dobivenim u našem istraživanju.

Vrijednosti sadržaja proteina slične rezultatima našeg istraživanja utvrđene su kod *chorizo* kobasice gdje se prosječna vrijednosti udjela proteina kreće od 30,56 % do 35,62 % (Thirumdas i sur., 2018.) te u Slavonskom kulenu iz prosječnu vrijednosti sadržaja proteina od 35,0 % (Karolyi, 2011.). U istoj se studiji također navodi da je udio vode u Slavonskom kulenu bio 38,2 % što je identično udjelu vode u kulenu proizvedenom od mesa Duroka u našem istraživanju. Pleadin i sur. (2021) navode da prema specifikaciji o Zaštiti zemljopisnog podrijetla u Baranjskom kulenu preporučeni udio vode ne bi trebao biti veći od 40 %, masti 25 %, dok bi udio bjelančevina trebao biti minimalno 29 %. Prema navedenim kriterijima i rezultatima analize prikazanima u tablici 7 vidljivo je da svi analizirani uzorci zadovoljavaju postavljene kriterije. Jedini izuzetak je količina masti u kulenu načinjenom od mesa Crne slavonske svinje, koji je neznatno premašio granicu masti, no samo za 0,9%, no obzirom da se u ovom slučaju radi o mesu koje je izuzetno prošarano intramuskularnom masti, nešto viši sadržaj masti u finalnom proizvodu bio je i očekivan.

### 3.3. Boja Baranjskog kulena

Tablica 8. Parametri boje kulena proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

Parametar	Proizvodni lanac		
	CS	DU	PIC
L*	37,13 <sup>c</sup> (1,58)	40,24 <sup>b</sup> (3,73)	42,90 <sup>a</sup> (0,97)
a*	17,21 <sup>c</sup> (1,55)	19,78 <sup>b</sup> (3,36)	22,39 <sup>a</sup> (0,47)
b*	13,85 <sup>c</sup> (1,62)	19,19 <sup>b</sup> (5,68)	23,48 <sup>a</sup> (1,05)
C*	22,09 <sup>c</sup> (2,19)	27,62 <sup>b</sup> (6,32)	32,44 <sup>a</sup> (1,05)
h°	38,76 <sup>c</sup> (1,28)	43,28 <sup>b</sup> (4,19)	46,35 <sup>a</sup> (0,81)

Boja površine tradicionalnih suhomesnatih proizvoda nastaje kao rezultat kemijskih reakcija koje se javljaju tijekom procesa dimljenja i sušenja proizvoda, odnosno zrenja. Upravo je boja finalnog proizvoda pokazatelj uspješnosti pojedinih faza tijekom procesa proizvodnje proizvoda (Škaljac i sur., 2018.), ali i kriterij koji će potrošači uzeti u obzir prilikom odabira kulena za daljnju konzumaciju.

Tablica 8 prikazuje razlike u parametrima boje kulena obzirom na njihovo podrijetlo. Iz tablice je vidljivo kako su se finalni proizvodi međusobno razlikovali u svim istraživanim parametrima boje, pri čemu su u svim parametrima najniže vrijednosti uočene u kulenu od Crne slavonske svinje, slijedio ju je potom kulen od mesa Duroka, dok su najviše vrijednosti uočene u kulenu načinjenom od mesa hibridnih svinja. Poznato je da gubitak vlage iz proizvoda povećava koncentraciju pigmenata, kao što je to mioglobin, direktno utičući na taj način na stupanj bljedoće (CIE L\*), kao što su to drugi autori utvrdili u mesu različitog izvora (Estévez i sur., 2003.). Iz tablice 8 koja opisuje svojstva kvalitete kulena, vidljivo je kako je kulen načinjen od mesa Crne slavonske svinje imao i najniže vrijednosti vlage u proizvodu, što objašnjava i najniže vrijednosti CIE L\* utvrđene u proizvodu. Poznato je da ekstenzivan uzgoj povećava količinu oksidativnih vlakana u trupu životinje, povećavajući time i crvenu boju njihova mesa. Što duže takav uzgoj traje, to je uočljiviji njegov utjecaj na mišićna vlakna (Essen-Gustavsson i sur., 1992.) u svježem mesu. Taj utjecaj i izraženija crvena boja mesa, međutim, nestaje zbog sušenja, redukcije mioglobina i sličnih

biokemijskih događaja povezanih s preradom mesa (Sanabria i sur., 2004.). Iz tablice 8 vidljivo je kako je kulen Crne slavonske svinje imao najniže vrijednosti stupnja bljedoće, ali i stupnja crvenosti, što podupire gore navedenu hipotezu. Prema Petroviću i sur. (2007.) u proizvodu sličnom Slavonskom kulenu, Petrovská klobása, CIE L\* vrijednost treba biti između vrijednosti 32 i 37. Komlenić i sur. (2017.) navode CIE L\* vrijednosti od 51,87 u kulenu napravljenog od svinja modernih hibrida; kod kulena načinjenog od križanaca Duroka i Velikog Jorkšira ta vrijednost je iznosila 52,55, dok su za kulen proizveden od Crne slavonske svinje utvrđili CIE L\* vrijednost od 44,16. Osim toga, autori navode da su se vrijednosti CIE a\* boje kretale od 7,85 za moderne hibride do 9,26 za kulen od crne slavonske svinje. Utvrđene vrijednosti CIE b\* boje bile su niže nego u našem istraživanju te su se kretale u rasponu od 1,12 za kulen dobiven od križanaca Duroka i Velikog Jorkšira do 2,80 za kulen proizveden od Crne slavonske svinje. Suprotno rezultatima našeg istraživanja, Vuković i sur. (2012.) navode niže vrijednosti boje u lemeškom kulenu. Autori navode CIE L\* vrijednosti od 31,86 do 33,74, CIE a\* 19,39 do 25,80 te CIE b\* od 15,52 do 21,17 ovisno o tome da li je u smjesi dodatna slatka ili ljuta paprika. Razliku u boji autori su pridodali prisutnosti pigmenata i nitrata u paprici. Isto su potvrdili Stajić i sur. (2017.) koji su razliku u boji Sremske kobasice pripisali dodatku crvene paprike u smjesu, ali i pasmini svinja od kojih je proizvod dobiven (Landras, Moravka, Mangulica).

Kovačević i sur. (2010.) su u svom istraživanju utvrđili CIE L\* vrijednost kulena od 30,7 do 42,42. Autori navode da je CIE L\* vrijednosti u odnosu na proizvode sličnog tipa bila niža te razlog tome vide u dužini trajanja razdoblja sazrijevanja koja je za slavonski kulena duža u odnosu na ostale proizvode. Nadalje, autori navode da su vrijednosti CIE a\* iznosile od 15,15 do 23,34 te i CIE b\* od 13,57 do 26,4 što je više od vrijednosti dobivenih u našem istraživanju. Valja, međutim, naglasiti da u njihovom istraživanju pasminska struktura životinja od kojih je napravljen proizvod, kao i tehnologija njihova uzgoja, nije bila poznata, zbog čega usporedbu rezultata njihova istraživanja s rezultatima našeg treba uzeti s oprezom.

U tablici 8 može se uočiti kako je kulen načinjen od mesa Crne slavonske svinje imao signifikantno niže vrijednosti intenziteta boje (C\*), kao i stupnja nijanse ( $h^\circ$ ), indicirajući više MMb te bržu diskoloraciju proizvoda tijekom vremena. U istraživanju Petrovská klobáse Skaljec i sur. (2019.) su utvrđili nešto više vrijednosti za stupanj nijanse boje nego kod ijedne od grupa u našem istraživanju. Autori navode da se navedeni parametar kretao u

vrijednostima od 41,08 do 45,55 te da je njegova vrijednost ovisila o dužini trajanja skladištenja proizvoda. Nadalje, autori navode da se chroma vrijednost kretala od 30,70 do 36,12 što je niže od vrijednosti našeg istraživanja za PIC kulen i DU kulen.

### 3.4. Tekstura Baranjskog kulena

Tablica 9. Analiza teksturnog profila kulena (aritmetička sredina i standardna devijacija u zagradi) proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

<b>Svojstva</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
	<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
Tvrdoća	13175,27 <sup>b</sup> (2752,56)	20020,12 <sup>a</sup> (2376,23)	7337,86 <sup>c</sup> (712,52)
Elastičnost	0,67 (0,05)	0,65 (0,04)	0,63 (0,03)
Kohezivnost	0,32 <sup>b</sup> (0,02)	0,38 <sup>a</sup> (0,02)	0,30 <sup>b</sup> (0,03)
Ljepljivost	4241,81 <sup>b</sup> (1015,18)	8166,08 <sup>a</sup> (922,20)	2260,68 <sup>c</sup> (312,79)
Otpor žvakanju	2873,96 <sup>b</sup> (647,93)	5266,52 <sup>a</sup> (537,27)	1447,67 <sup>c</sup> (217,77)

Analiza teksturnog profila kulenova proizvedenih iz mesa tri različita proizvodnih lanaca prikazana je u Tablici 9. Iz tablice je vidljivo da su se parametri teksturnog profila značajno razlikovali, uz izuzetak elastičnosti za koji nije utvrđena statistički značajna razlika između istraživanih kulenova. Kulen proizведен iz mesa podrijetlom iz proizvodnog lanca baziranog na svinjama pasmine DU x VJ imao je najviše vrijednosti tvrdoće (20020,12), kohezivnosti (0,38), ljepljivosti (8166,08) te otpora žvakanju (5 266,52). U kulenu proizvedenom od mesa podrijetlom iz lanca PIC utvrđene su najniže vrijednosti istih parametara (tvrdoća=337,86; kohezivnost=0,30, ljepljivost=2260,63, otpor žvakanju=1447,67). Najveću elastičnost je imao je CS kulen (0,67), a slijede ga potom DU kulen (0,65) te PIC kulen (0,63).

Dobivene razlike u teksturnom profilu kulena mogu biti posljedica različitog sadržaja masti u mesu, podrijetla sirovine za proizvodnju proizvoda, hranidbe te svojstava sirovih bjelančevina (Davenel i sur., 1999.). U pogledu tvrdoće proizvoda najniža vrijednost je bila utvrđena kod PIC kulena te se stoga on može promatrati kao proizvod s najmekšom

strukturuom. Tekstura je usko povezana sa sadržajem vlage, odnosno njezinim utjecajem na nezasićene masti te utjecajem na procese dehidracije. Nadalje, poznato je da smanjivanje pH vrijednosti utječe na agregaciju miofibrilarnih proteina te stvaranje gelaste strukture što utječe na smanjivanje kohezivnosti i otpora žvakanja u proizvodu (Lücke, 2000.). Gimeno i sur. (2000.) navode da su parametri teksturnog profila, a posebice kohezivnost u negativnoj korelaciji s pH vrijednosti proizvoda. Odnosno, sa smanjenjem pH vrijednosti ispod izoelektrične točke mesa, doći će do ekstrakcije većeg udjela proteina čime će se promijeniti tekstura proizvoda, posebice njegova tvrdoća. Iz naših rezultata je razvidan opisani trend smanjivanja kohezivnosti i otpora žvakanja u CS kulenu kod kojeg je zabilježena najviša završna pH vrijednost (5,86, Tablica 7) u odnosu na PIC kulen i DU kulen. Isto opažanje u pogledu promjene parametara teksturnog profila u odnosu na promjenu pH vrijednosti u proizvodu zabilježeno je u trajnim proizvodima dobivenima od Cinta Senese pasmine (Aquilani i sur., 2018.) te u chorizo kobasici (Lorenzo i sur., 2013.). Suprotno tomu, U PIC kulenu je zabilježen najniži sadržaj zasićenih masnih kiselina (39,26; Tablica 11) što je moglo imati izravan utjecaj na meku strukturu PIC kulena. U istraživanju Škrlep i sur. (2019.) je uočen isti trend smanjenja tvrdoće tradicionalnih proizvoda (kobasica) s povećanjem udjela zasićenih masnih kiselina. Pietrasik i Duda (2000.) navode da smanjenje sadržaja masnoće u mesnim proizvodima, uz povećanje dodane vode i konstantnu količinu proteina, dovodi do smanjivanja tvrdoće proizvoda.

Rezultati našeg istraživanja bili su suprotni navedenoj tvrdnji, odnosno u DU kulenu koji je imao najniži sadržaj masnoće (2,28, Tablica 11) zabilježena je najveća vrijednosti tvrdoće proizvoda. Dobiveni rezultati bili su sukladni rezultatima istraživanja Gómez i Lorenzo (2013.) te Thirumdas i sur. (2018.) koji su također uočili povećanje tvrdoće proizvoda sa smanjenjem udjela masnoća u chorizo kobasici. Stajić i sur. (2017.) su ispitali teksturu Sremske kobasice proizvedenih od autohtonih pasmina svinja Moravke i Mangulice, te od komercijalne Landras pasmine svinja. Kao što su pokazali rezultati našeg istraživanja u pogledu parametara teksturnog profila, autori su također uočili značajne razlike između kobasica proizvedenih od svinja različitih genotipova. U odnosu na rezultate našeg istraživanja, najveća tvrdoća je uočena u proizvodu dobivenom od mesa autohtone pasmine svinja (Moravka). Osim toga, autori navode da kobasice proizvedene od mesa autohtone pasmine imaju značajno niže vrijednosti tvrdoće i otpora žvakanju u odnosu na proizvode dobivene od komercijalne pasmine svinja. Uspoređujući parametre teksturnog profila CS kulena s parametrima bolonjske kobasice također proizvedene od mesa autohtone

pasmine svinja (Pires i sur., 2019.), vidljivo je da je tvrdoća oba proizvoda slična (13175,27 CS kulen te 12 543,58 bolonjska kobasica), elastičnost, kohezivnost i otpor žvakanju bili niži kod CS kulena (0,67 CS kulen te 0,81 bolonjska kobasica; 0,32 CS kulen te 0,72 bolonjska kobasica; 2 873,96 CS kulen te 3 941,97 bolonjska kobasica).

### **3.5. Profil masnih kiselina u Baranjskom kulenu**

Kulen je kobasica koja u svom sastavu osim intramuskularne masti inkorporirane u meso, sadrži i određen postotak dodane masti. Ova je mast odgovorna za mnoga svojstva u sušenom proizvodu: doprinosi okusu, teksturi, sočnosti i mazivosti proizvoda, povezuje proizvod u cjelinu, ali isto tako omogućava stvaranje takve konzistencije koja omogućava otpuštanje vlage iz proizvoda te sudjeluje u razvoju okusa (Wirth, 1988.). S druge strane, mast zauzima značajno mjesto u formiranje nutritivne kvalitete jer je izvor vitamina topivilih u mastima i esencijalnih masnih kiselina. Najčešće upotrebljavana mast (podbradnjak i leđna slanina) u fermentiranom/sušenom/dimljenom proizvodu međutim ima vrlo visoki udio zasićenih masnih kiselina upravo zbog svoje sposobnosti da ostane čvrsta pri sobnoj temperaturi (Lorenzo i sur., 2016.). Visoki udio zasićenih masti sa zdravstvenog aspekta je nepoželjan, jer se smatra glavnim uzrokom kardiovaskularnih bolesti u svijetu (World Health Organisation, 2009.). Veliki je broj istraživanja objavljen na temu optimalnog unosa masti kako bi se postigao balans u unosu masnih kiselina esencijalnih za normalan rad ljudskog organizma.

FAO (FAO paper №91, 2010.) je donio smjernice koje su i danas na snazi, a u kojima se navodi gornja granica od 35% i donja granica 15-20% energetskog unosa iz masti kako bi se osigurao dovoljan unos energije, zajedno sa antioksidansima, vitaminima topljivim u mastima, kao i esencijalnim masnim kiselinama. Nutritivni sastav sušenih/dimljenih/fermentiranih proizvoda u smislu sastava masnih kiselina pod utjecajem je brojnih faktora, od odabira pasmine, hranidbe, načina uzgoja, pa sve do načina proizvodnje i procesa uključenih u proizvodnju (Wood i sur., 1978.; Wood i sur., 2004.; Pleadin i sur., 2015.). Tako su primjerice Gan i sur. (2020.) utvrdili da meso životinja držanih ekstenzivno sadrži više MUFA od životinja koje su uzgojene u intenzivnom sustavu držanja. Autori su utvrdili da je ovakav masnokiselinski sastav rezultat izvora hrane koji u slučaju ekstenzivnog načina uzgoja sadrži više nezasićenih masnih kiselina od koncentriranih krmiva kao uobičajene hrane za svinje držane u intenzivnim sustavima. Iz navedenog je razvidno da pravilan izbor sirovine može pozitivno utjecati na profil masnih kiselina.

Tablica 10. Sastav masnih kiselina (g/100g masti; srednja vrijednost i devijacija u zagradi) kulena proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

<b>Masne kiseline</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
	<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
C6:0	0,05 (0,01)	0,05 (0,01)	0,05 (0,02)
C10:0	0,05 <sup>c</sup> (0,00)	0,05 <sup>b</sup> (0,00)	0,06 <sup>a</sup> (0,00)
C12:0	0,10 <sup>a</sup> (0,00)	0,06 <sup>c</sup> (0,00)	0,08 <sup>b</sup> (0,01)
C14:0	1,14 <sup>a</sup> (0,01)	1,20 <sup>c</sup> (0,01)	1,26 <sup>b</sup> (0,03)
C15:0	0,07 <sup>a</sup> (0,00)	0,06 <sup>b</sup> (0,00)	0,03 <sup>c</sup> (0,00)
C16:0	25,11 <sup>a</sup> (0,15)	24,23 <sup>b</sup> (0,07)	24,29 <sup>b</sup> (0,35)
C16:1	3,04 <sup>a</sup> (0,04)	2,15 <sup>c</sup> (0,01)	2,26 <sup>b</sup> (0,03)
C17:0	0,37 <sup>a</sup> (0,00)	0,32 <sup>b</sup> (0,01)	0,22 <sup>c</sup> (0,00)
C17:1	0,35 <sup>a</sup> (0,00)	0,26 <sup>b</sup> (0,00)	0,19 <sup>c</sup> (0,00)
C18:0	12,71 <sup>b</sup> (0,22)	13,86 <sup>a</sup> (0,12)	12,97 <sup>b</sup> (0,16)
C18:1	45,17 <sup>a</sup> (0,18)	42,46 <sup>b</sup> (0,38)	42,09 <sup>b</sup> (0,18)
C18:2	10,37 <sup>c</sup> (0,32)	14,01 <sup>b</sup> (0,24)	14,92 <sup>a</sup> (0,56)
C18:3	0,42 <sup>c</sup> (0,02)	0,76 <sup>a</sup> (0,02)	0,69 <sup>b</sup> (0,06)
C19:0	0,04 <sup>a</sup> (0,00)	0,03 <sup>b</sup> (0,00)	0,02 <sup>b</sup> (0,00)
C20:0	0,24 <sup>a</sup> (0,00)	0,23 <sup>b</sup> (0,00)	0,21 <sup>c</sup> (0,00)
C20:4	0,50 <sup>a</sup> (0,05)	0,22 <sup>b</sup> (0,20)	0,54 <sup>a</sup> (0,07)
C22:0	0,00 <sup>ab</sup> (0,00)	0,02 <sup>ab</sup> (0,01)	0,04 <sup>a</sup> (0,03)
C22:1	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,02 (0,04)
C24:0	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,01)	0,03 <sup>a</sup> (0,01)
C24:1	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,02)	0,02 <sup>a</sup> (0,01)

Sastav masnih kiselina u kulenima proizvedenima od mesa svinja iz tri različita proizvodna lanca svinja prikazan je u tablici 10. Najzastupljenije masne kiseline bile su oleinska (C18:1), palmitinska (C16:0), stearinska (C18:0) te linolna (C18:2) s ukupnim sadržajem višim od 93% ukupnih masnih kiselina. Oleinska kiselina bila je najzastupljenija masna kiselina u odnosu na ostale pojedinačne masne kiseline. U kulenu proizvedenom iz mesa crne slavonske svinje (CS kulen), oleinska kiselina je bila zastupljena s 45,17%, dok je u kulenu proizvedenom od Duroka (DU kulen) te od PIC hibrida (PIC kulen) udio oleinske kiseline u njihovoj ukupnoj količini iznosio 42,46%, odnosno 42,09%. Istovremeno CS kulen imao je značajno viši sadržaj masnih kiselina s blagotvornim učinkom, kao što su palmitoleinska (C16:1 n-7) i gama-linolna kiselina (C18:3 n-6). Interesantno, udio palmitinske kiseline (C16:0), koja je indikator *de novo* lipolize bio je najviši u CS kulenu, dok se kulenovi proizvedeni od mesa Duroka, odnosno PIC hibrida nisu međusobno razlikovali u sadržaju ove kiseline. Prema Lebret i sur. (2014.) sadržaj palmitinske kiseline ima najveći utjecaj na tvrdoću masti, no ovo ne potvrđuju rezultati našeg istraživanja jer su i meso i kulen napravljen od mesa Duroka imali najveću tvrdoću (Tablice 10 i 11).

Sljedeća najzastupljenija pojedinačna masna kiselina bila je stearinska kiselina čiji je najviši sadržaj zabilježen kod DU kulena. DU kulen je ujedno imao značajno veći sadržaj navedene masne kiseline u odnosu na druga dva analizirana kulena. PIC kulen i CS kulen se statistički nisu razlikovali; utvrđen sadržaj stearinske masne kiseline iznosio je 12,97% te 12,71%. Tri analizirana proizvodna lanca međusobno su se značajno razlikovali i u sadržaju linolne kiseline (C18:2). Najviši sadržaj ove kiseline je zabilježen kod PIC kulena te je iznosio 14,92%, potom kod DU kulena 14,01% te kod CS kulena 10,37%.

Sličan trend sadržaja masnih kiselina te zastupljenosti pojedinih masnih kiselina u tradicionalnim suhomesnatim proizvodima utvrđen je i u istraživanju Lešić i sur. (2017.). Autori navode da je sadržaj oleinske kiseline kod trajnih proizvoda, između ostalih i kod kulena, iznosio 39%, palmitinske kiseline 24%, stearinske kiseline 13% te linolne kiseline 12%. Oleinska kiselina bila je najzastupljenija masna kiselina u više istraživanja (Laranjo i sur., 2015.; Gómez i sur., 2016.). U istraživanju Laranja i sur. (2015.) analiziran je utjecaj genotipa na sastav masnih kiselina portugalskih tradicionalnih suhomesnatih proizvoda. Autori navode da je sadržaj stearinske kiseline bio značajno viši u proizvodima dobivenima od mesa hibridnih pasmina u odnosu na one proizvode koji su bili proizvedeni od autohtone Alentejano pasmine svinja, dok je sadržaj oleinske, linolne i linolenske masne kiseline bio

viši u proizvodima dobivenima od mesa Alentejano svinja u odnosu na hibride. Razlog ovakvim omjerima masnih kiselina autori su pripisali genetskoj osnovi svinja. Gómez i sur. (2018.) su proveli istraživanje na Celta pasmini svinja gdje su ispitali utjecaj hranidbe na promjene lipolitičke i oksidativne aktivnosti te profil masnih kiselina u tradicionalnom suhomesnatom proizvodu (chorizo kobasica). Nadalje, autori navode da su u istraživanoj kobasici najzastupljenije SFA bile palmitinska (C16:0) i stearinska (C18:0) masna kiselina sa srednjim vrijednostima od 23,8% i 13,6%. Oleinska kiselina (C18:1n-9) s udjelom od 42,9% bila je najzastupljenije MUFA, dok je linolna kiselina (C18:2n-6) s udjelom od 12,1% bila najzastupljenija PUFA. Autori su zaključili da hranidba značajno utječe na promjenu sadržaja masnih kiselina ukupnih i neutralnih lipida, posebice na smanjenje sadržaja C18:2n-6 i C20:2n-6 masnih kiselina te povećanje sadržaja C18:1n-9, C18:3n-3 i C20:4n-6 masnih kiselina. Analizu sastava pojedinih masnih kiselina u suhomesnatim proizvoda koju su proveli Lešić i sur. (2017.) pokazala je da je oleinska masna kiselina (C18:1) bila najzastupljenija MUFA s udjelom od 85%-86%. Najzastupljenije SFA bile su palmitinska i stearinska masna kiselina te su činile ukupno 94% svih SFA. Linolna kiselina bila je najzastupljenija PUFA s ukupnim udjelom PUFA od 86% do 93%.

Tablica 11. Sadržaj zasićenih masnih kiselina (SFA), jednostruko nezasićenih masnih kiselina (MUFA) i polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) u kulenu proizvedenom od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

<b>Svojstvo</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
	<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
SFA, %	40,15 <sup>a</sup> (0,37)	40,11 <sup>a</sup> (0,20)	39,26 <sup>b</sup> (0,52)
MUFA, %	48,56 <sup>a</sup> (0,17)	44,89 <sup>b</sup> (0,38)	44,58 <sup>b</sup> (0,21)
PUFA, %	11,15 <sup>c</sup> (0,53)	15,00 <sup>b</sup> (0,29)	16,16 <sup>a</sup> (0,69)

Sadržaj zasićenih masnih kiselina (SFA), jednostruko nezasićenih masnih kiselina (MUFA) i polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) u proizvodima dobivenim od svinja u tri proizvodna lanca je prikazan Tablicom 11. Najviši sadržaj MUFA zabilježen je u kulenu proizvedenom od CS te je iznosio 48,56%. DU kulen i PIC kulen su imali značajno niže koncentracije MUFA i nisu se međusobno razlikovali u koncentraciji MUFA. Istraživani

kulenovi podrijetlom od svinja uzgojenih u tri proizvodna lanca međusobno su se statistički značajno razlikovali; kod PIC kulena je zabilježena najviša vrijednost PUFA od 16,16%, zatim ga je slijedio kulen od mesa DU s udjelom PUFA od 15,00% te na kraju CS kulen sa sadžajem PUFA od 11,15%. Uspoređujući sadržaj masnih kiselina u CS kulenu uočen je veći sadržaj PUFA te manji sadržaj MUFA i SFA u odnosu na DU i PIC kulen što je očekivano obzirom na to je isti trend sadržaja masnih kiselina uočen i u mesu te masnim dijelovima crne slavonske svinje (Karoly i sur., 2010.; Margeta i sur., 2019.) te je sukladno činjenici da je lipolitička aktivnost povezana sa aktivnošću endogenih lipaza, koje preferencijalno otpuštaju oleinsku i linoleinsku kiselinu, kao i tome da sastav masnih kiselina ne ovisi toliko o uvjetima prerade koliko o sastavu same sirovine (Zanardi i sur., 2004.). Valja također naglasiti da je utvrđeni sadržaj PUFA, MUFA te SFA očekivan obzirom na to da trupovi mesnatijih svinja ostvaruju veći sadržaj PUFA, u odnosu na svinje s većim sadržajem masti u trupu koje će imati veći udio SFA i MUFA (Catillo i sur., 2020.).

Prema istraživanju Barbir i sur. (2014.) u ukupnom sastavu masnih kiselina mesnih proizvoda SFA i MUFA predstavljaju prosječno 40% udjela, dok PUFA čini od 2% do 25% udjela. Zasićene masne kiseline imaju pozitivan utjecaj na oksidaciju stabilnost i čvrstoću masti. No kako pokazuju negativan utjecaj na zdravlje ljudi, njihov visoki sadržaj u mesu nije poželjan. Suprotno tome, polinezasićene mase kiseline su važna komponenta staničnih membrana te dio metabolizma biološki važnih molekula (Christie i sur., 2020.). Poznato je da svinje ne mogu proizvoditi PUFA, već je njihov sastav rezultat količine PUFA inkorporirane u masno tkivo kroz hranidbu (Nong i sur., 2020.). Visoka količina PUFA u obroku ima sposobnost smanjivanja sinteze masti *de novo* i ukupe količine SFA (Hallénstvedt i sur., 2012.), što je vidljivo i iz rezultata u Tablici 11, gdje je kulen načinjen od PIC hibridnih svinja imao najviši sadržaj PUFA i najmanji sadržaj SFA u ukupnom sastavu masnih kiselina. S druge strane, pokušaji poboljšanja nutritivne kvalitete masti putem povećanja MUFA i PUFA mogu dovesti do niza problema poput kratkog vijeka trajanja zbog rapidne lipidne oksidacije, kojima su sklone nezasićene masne kiseline, osobito PUFA te značajnog smanjenja senzorske kakvoće proizvoda (okusa, teksture, sočnosti i slično), koji također nastaju kao posljedica oksidacije lipida u proizvodu (Rubio i sur., 2008.).

Gómez i sur. (2018.) su proveli istraživanje na Celta pasmini svinja gdje su ispitali utjecaj hranidbe na promjene lipolitičke i oksidativne aktivnosti te profil masnih kiselina u

tradicionalnom suhomesnatom proizvodu (chorizo kobasica). Sadržaj masnih kiselina u proizvodima dobivenih od svinja koje su bile hranjene standardnom smjesom iznosio je 39,2% SFA, 46,3% MUFA te 14,4% PUFA, što je slično rezultatu naših istraživanja. Laranjo i sur. (2015.) navode da se sadržaj SFA u tradicionalnim kobasicama načinjenim od mesa križanaca Iberijske svinje i Duroka kretao od 33,5% do 42,5%, MUFA od 43,5% do 50% te PUFA od 3% do 10%. Sadržaji SFA i PUFA bili su manji nego u našem istraživanju dok je udio MUFA bio značajnije veći. Nadalje, tekstura mesa i okus su u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem MUFA te u negativnoj korelaciji sa sadržajem PUFA masnim kiselinama (Zhao i sur., 2017.) što je posebno vidljivo iz naših rezultata. U istraživanju Lešić i sur. (2017.) prikazani su rezultati fizikalno kemijskog sastava, boje, senzornog profila te profila masnih kiselina tradicionalnih suhomesnatih proizvoda s područja Republike Hrvatske. Sukladno rezultatima našeg istraživanja, autori navode da je najzastupljenija masna kiselina u analiziranim proizvodima bila MUFA, a zatim su slijedile SFA i PUFA. U kobasicama istarskog tipa zabilježen je najviši sadržaj SFA (43,17%) te najniži sadržaj MUFA (46,51%), dok je u klenovoj seki utvrđen najniži sadržaj SFA (39,37%) te najviši sadržaj MUFA (50,53%). Nadalje, u slavonskoj kobasici je utvrđen najveći sadržaj PUFA (11,99%), dok je najmanji utvrđen kod kosnice (8,62%). Analizu sastava masti i masnih kiselina u uzorcima tradicionalnog i industrijskog kulena iz redovne proizvodnje proveli su Radovčić i sur. (2014). Autori su utvrdili da je SFA iznosio 37% što je niže u odnosu na naše rezultate, dok se sadržaj PUFA i MUFA kretao oko 15% i 48%. Utvrđena vrijednosti sadržaja PUFA bila je veća od PUFA vrijednosti utvrđene u kulenu proizvedenom mesa CS proizvodnog lanca, no u odnosu na kulen proizведен od mesa DU proizvodnog lanca te PIC proizvodnog lanca navedena vrijednost se nije razlikovala. Suprotno tome, sadržaj MUFA bio je značajno veći od vrijednosti koje su bile utvrđene u kulenu proizvedenom od DU proizvodnog lanca te PIC proizvodnog lanca.

### **3.6. Hlapivi spojevi arome Baranjskog kulena**

Analizom vršnih para (HS-SPME) kulena proizvedenog od mesa svinja uzgojenih u tri različita sustava uzgoja, metodom plinske kromatografije - masene spektrometrije (GC-MS), detektirana su ukupno 133 različita hlapiva spoja arome kulena, od kojih 23 terpena, 22 ugljikovodika i 15 aromatskih ugljikovodika, 16 fenola (od kojih 11 metoksifenola), 13 aldehida, 12 alkohola, 10 ketona, 5 kiselina i 5 estera, 7 organskih sulfatnih spojeva, 3 amina, 1 pirazin i 1 furan.

Tablica 12. Skupine hlapivih spojeva arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Grupe hlapivih spojeva	Proizvodni lanac					
	CS		DU		PIC	
	%	Broj spojeva	%	Broj spojeva	%	Broj spojeva
Terpeni	59,23 (12,61)	21	53,40 (5,48)	19	60,78 (9,04)	20
Fenoli/Metoksifenoli	26,05 <sup>b</sup> (6,42)	12/10	31,66 <sup>a</sup> (3,50)	12/9	22,37 <sup>b</sup> (4,09)	13/9
Aromatski ugljikovodici	5,81 (6,12)	13	3,31 (0,86)	11	5,07 (5,61)	11
Ugljikovodici	3,67 <sup>b</sup> (2,41)	12	1,55 <sup>c</sup> (0,82)	9	5,66 <sup>a</sup> (0,91)	14
Aldehydi	0,84 <sup>b</sup> (0,24)	4	5,11 <sup>a</sup> (1,45)	6	2,29 <sup>b</sup> (1,06)	4
Organosulfurni spojevi	1,38 (0,86)	6	0,80 (0,59)	5	1,52 (0,54)	4
Ketoni	0,92 (0,72)	7	2,24 (2,26)	6	0,67 (1,17)	3
Alkoholi	1,44 (1,44)	8	1,33 (1,95)	6	0,45 (0,34)	4
Kiseline i esteri	0,23 (0,17)	3	0,57 (0,45)	5	0,62 (0,37)	5
Amini	0,17 (0,16)	1	0,02 (0,05)	1	0,29 (0,28)	1
Furani/Pirazini	0,24 (0,28)	1/1	0,01 (0,01)	1/0	0,28 (0,34)	1/1
Ostali spojevi	0,04 (0,09)	1	0,31 (0,43)	1	0,00 (0,00)	0
Ukupan broj spojeva		90		82		81

CS – crna slavonska svinja; DU – Durok; PIC - Pig Improvement Company hibridi; <sup>abc</sup>P<0,05

Najveći broj različitih hlapivih spojeva utvrđen je u kulenu CS (ukupno 90; od čega 21 terpen, 13 aromatskih ugljikovodika, 13 ugljikovodika, 12 fenola, 8 alkohola, 7 ketona, 6 sumpornih spojeva, 4 aldehyda, 3 kiseline/esteri, po 1 pirazin i furan, 1 amin), dok je 82 spoja utvrđeno u kulenu načinjenom od mesa DU (19 terpena, 11 aromatskih ugljikovodika, 10 ugljikovodika, 12 fenola, 6 alkohola, 6 ketona, 5 sumpornih spojeva, 6 aldehyda, 5 kiseline/esteri, 1 furan, 1 amin) i 81 u grupi PIC (20 terpena, 11 aromatskih ugljikovodika,

14 ugljikovodika, 9 fenola, 4 alkohola, 3 ketona, 4 sumpornih spojeva, 4 aldehida, 3 kiseline/esteri, po 1 pirazin i furan, te 1 amin).

Profil grupiranih hlapivih spojeva kulena načinjenog od mesa svinja podrijetlom od tri proizvodna lanca prikazan je u Tablici 12 iz koje je vidljivo da su terpeni najzastupljenija grupa spojeva, kako po udjelu u ukupnoj površini pikova (više od 60% ukupne površine pikova kod kulena PIC) tako i po broju različitih spojeva (22 različita spoja kod kulena CS). Druga skupina po zastupljenosti su fenoli (više od 30% za kulan DU), od kojih veliku većinu čine metoksifenoli (od ukupno 31,66% fenola, na metoksifenole se odnosi 28,93%). Ujedno su i razlike u sadržaju fenola (i metoksifenola) između DU, u kojoj je utvrđen najveći udio fenola (31,66%), i ostale dvije grupe (26,05% - CS i 22,37% - PIC) bile statistički značajne. Treća najzastupljenija skupina hlapivih spojeva su bili aromatski ugljikovodici (5,81% u grupi CS) i ugljikovodici (5,66% u grupi PIC), pri čemu su razlike u udjelima ugljikovodika bile statistički značajne između sve tri genetske skupine. Najveći udio ugljikovodika je utvrđen u PIC kulenu (5,66%), a najmanji u DU kulenu (1,55%). Sljedeća najzastupljenija grupa spojeva su aldehidi (5,11% u DU kulenu), pri čemu su utvrđene značajne statističke razlike između DU grupe i ostale dvije grupe (PIC - 2,29% i CS - 0,84%). Hlapivi ketoni su utvrđeni u udjelu od 2,24% u grupi DU, dok su udjeli u CS (0,92%) i PIC (0,67%) kulenovima bili nešto niži, no razlike nisu bile statistički značajne. Udio hlapivih sulfatnih spojeva iznosio je 1,52% u PIC kulenu (CS – 1,38%, DU – 0,80%), dok je udio alkohola u grupi CS iznosio 1,44%, a udjeli u druge dvije grupe su bili nešto niži (DU – 1,33%, PIC – 0,45%) iako razlike nisu bile statistički značajne. Udjeli kiselina i estera su se kretali od 0,62% u kulenu sravljenom od PIC hibrida, 0,57% u DU do 0,23% u CS, a amina od 0,29% u PIC, 0,17% u CS do 0,02% u kulenu napravljenom od Duroka.

Specifična aroma kulena, kao jedan od najbitnijih pokazatelja njegove kvalitete, rezultat je brojnih enzimskih i neenzimskih biokemijskih reakcija (razgradnja i oksidacija lipida i proteina, Maillardove reakcije, Sreckerova degradacija itd.) čiji se produkti (nehlapivi i hlapivi) nagomilavaju u tkivima proizvoda. U aromi različitih vrsta fermentiranih proizvoda do sada je nađeno oko 400 različitih hlapivih organskih spojeva (Marušić Radović i sur., 2015.), kao što su aldehidi, ketoni, alkoholi, ugljikovodici, karboksilne kiseline, esteri, organosulfurni spojevi i drugi. Međutim, svi ovi spojevi nemaju istu važnost i učinak na cijelokupnu percepciju arome proizvoda (Domínguez i sur., 2019.). Najvažniji čimbenici koji određuju konačnu aromu mesnog proizvoda su koncentracija i

mirisni prag pojedinih hlapivih spojeva arome (Rivas-Cañedo i sur., 2012.). U većini slučajeva, profil hlapivih spojeva ovisi o biokemijskim reakcijama, najčešće fermentaciji ugljikohidrata te razgradnji i oksidaciji lipida i proteina, koje se odvijaju u tkivima proizvoda tijekom zrenja (Lorenzo i sur., 2013.; Montanari i sur., 2018.). Nadalje, važan izvor hlapivih spojeva arome su začini i aktivnost endogenih (Gómez i Lorenzo, 2013.). U proizvodnji većine komercijalnih fermentiranih kobasica koriste se različite starter kulture koje osiguravaju tipičan okus i aromu proizvoda. Škrlep i sur. (2019.) navode klasifikaciju hlapivih spojeva arome fermentiranih kobasica prema mogućem podrijetlu, koja pokazuje da najveći udio hlapivih spojeva potječe od začina (33,7%), mikrobiološke fermentacije ugljikohidrata (23,3%), lipidne autoksidacije (13,7%), aktivnosti esteraza (13,2%), degradacije aminokiselina (10,3%) i lipidne  $\beta$ -oksidacije (5,9%).

S obzirom na specifičnu tehnologiju proizvodnje, hlapivi organski spojevi kulena potječu od lipidne oksidacije, degradacije aminokiselina, tretmana dimljenja i dodanih začina (Jerković i sur. 2010.). Međutim, značajne razlike u sustavu uzgoja između tri istraživane grupe kulena (CS, DU i PIC) koje se prije svega odnose na razlike u proizvodnom lancu, te u načinu hranidbe i držanja svinja (otvoreni sustav i ispaša grupe CS), mogle bi također imati značajan utjecaj, prije svega na kemijski sastav mesa. Kemijski sastojci mesa, osobito sastav masnih kiselina te pro- i antioksidansa (na koje presudno utječe hranidba i sustav uzgoja životinja), ključan su supstrat budućih kemijskih reakcija u kojima nastaju hlapivi spojevi i njihovi prekursori (Krvavica i sur., 2015a.).

Kako je u prethodnom poglavlju naglašeno, analizom vršnih para (HS-SPME) kulena proizvedenog od mesa svinja uzgojenih u tri različita sustava uzgoja, detektirana su ukupno 133 različita hlapiva spoja arome kulena, od kojih 23 terpena, 22 alifatska ugljikovodika i 15 aromatskih ugljikovodika, 16 fenola (od kojih 11 metoksifenola), 13 aldehida, 12 alkohola, 10 ketona, 10 kiselina/estera, 7 organosulfurnih spojeva, 3 amina, 1 pirazin i 1 furan. Međutim, ako se uzme u obzir da su svi detektirani terpeni u osnovi nezasićeni alifatski ugljikovodici (alkeni), izuzev terpenskog alkohola linalola, tada su alifatski ugljikovodici (bez aromatskih ugljikovodika) daleko najzastupljeniji hlapivi spojevi arome istraživanog kulena, kako po broju, tako i po zastupljenosti. Podatci iz dostupne literature o hlapivim spojevima sličnih proizvoda su dosta raznoliki, dok su dostupna svega dva rada o hlapivim spojevima kulena čiji se rezultati značajno razlikuju od rezultata ovog istraživanja. Tako su Marušić Radovčić i sur. (2015.), analizirajući hlapive spojeve 24 različita uzorka

kulena proizvedenog na području Baranje i Slavonije (istom analitičkom metodom), detektirali ukupno 104 hlapiva spoja od kojih 31 fenola (48,7%), 10 aldehida (14,3%), 10 alifatskih ugljikovodika (2,8%), 9 kiselina (3,8%), 9 estera i 9 laktona (3,4%), 19 ketona (6,6%), 9 aromatskih ugljikovodika (4,3%), 6 furana, benzofurana i pirazina (3,1%), 5 terpena (2,9%), 3 alkohola (3%) i 3 organosulfurna spoja (6,9%). U odnosu na istraživano kuljenje, najznačajnija razlika je vidljiva upravo u broju i udjelu terpena, premda su razlike značajne i u sastavu ostalih hlapivih spojeva. Rezultati istraživanja Jerkovića i sur. (2010.), provedenog drukčijom metodom ekstrakcije (NPSD – pročišćavanje dušikom i destilacija vodenom parom), također su znatno različiti od rezultata ovog istraživanja. Autori navode da su najvažniji spojevi koji najviše određuju okus i aromu kulena bili metilfenoli, metoksifenoli, organosulfurni spojevi (dialil sulfid, dialil disulfid, metilalil disulfid, dialil trisulfid i metional) i nekoliko derivata 2-ciklopenten-1-ona, poput etil ciklotena. Među najzastupljenijim spojevima bili su prisutni i spojevi koji nemaju značajnijeg utjecaja na okus i aromu, poput visokomolekularnih masnih kiselina, alkohola i aldehida. U odnosu na profil hlapivih tvari nekih europskih trajnih kobasicica, Jerković i sur. (2010.) navode da je kulen sadržavao manji udio terpena i veći udio dialil sulfida, metoksifenola, metilfenola i derivata ketona 2-ciklopenten-1-ona. U navedenom istraživanju najzastupljenija skupina hlapivih spojeva su bili fenoli.

Tablica 13. Hlapivi terpeni arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Terpeni	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
931,2	RI, MS	$\alpha$ -Tujen	0,24 (0,14)	0,16 (0,04)	0,07 (0,16)
937,2	RI, MS	$\alpha$ -Pinen	2,34 (1,54)	1,64 (0,22)	3,19 (0,95)
951,7	RI, MS	Kamfen	0,32 (0,23)	0,35 (0,08)	0,43 (0,41)
978	RI, MS	$\beta$ -Pinen	4,19 <sup>a</sup> (0,55)	3,28 <sup>b</sup> (0,44)	4,11 <sup>a</sup> (0,46)
994	RI, MS	$\beta$ -Mircen	2,68 (0,99)	2,56 (0,60)	1,86 (0,40)
997,4	RI, MS	2-Karen	0,48 (0,45)	0,15 (0,33)	0,17 (0,38)
997,8	RI, MS	Bornilen	0,28	0,19	0,00

			(0,31)	(0,43)	(0,00)
999,2	RI, MS	$\alpha$ -Felandren	3,81 <sup>a</sup> (2,54)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	1,14 <sup>b</sup> (1,45)
1008,9	RI, MS	(+)-3-Karen	12,89 <sup>b</sup> (2,67)	8,98 <sup>c</sup> (0,81)	13,30 <sup>a</sup> (2,20)
1017,4	RI, MS	$\alpha$ -Terpinen	1,31 <sup>a</sup> (0,51)	0,94 <sup>b</sup> (0,09)	0,79 <sup>b</sup> (0,48)
1028,7	RI, MS	<i>p</i> -Cimen	0,23 (0,52)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
1032,1	RI, MS	D-Limonen	17,82 (4,15)	12,35 (2,11)	14,72 (1,42)
1091,7	RI, MS	Terpinolen	1,70 (0,38)	3,33 (1,39)	3,08 (1,12)
1054,6	RI, MS	$\beta$ -Ocimen	0,15 (0,34)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
1110	RI, MS	Linalool	0,00 (0,00)	0,39 (1,27)	0,69 (0,69)
1340,4	RI, MS	$\delta$ -Elemen	1,22 (0,37)	1,58 (0,60)	1,87 (0,62)
1355,6	RI, MS	$\alpha$ -Kubeben	0,25 (0,16)	0,49 (0,10)	0,51 (0,44)
1380	RI, MS	$\alpha$ -Kopaen	0,86 <sup>a</sup> (0,14)	1,44 <sup>b</sup> (0,21)	1,02 <sup>b</sup> (0,45)
1410,9	RI, MS	Izokariofilen	0,74 (0,34)	1,17 (0,34)	0,93 (0,43)
1426,4	RI, MS	Kariofilen	7,24 <sup>c</sup> (0,36)	12,64 <sup>a</sup> (2,20)	11,81 <sup>b</sup> (3,27)
1499,1	RI, MS	$\alpha$ -Selenen	0,25 (0,26)	0,78 (0,44)	0,68 (0,51)
1521,0	RI, MS	$\beta$ -Bisabolen	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,08 (0,11)
1529,9	RI, MS	$\delta$ -Kadinen	0,22 <sup>b</sup> (0,10)	0,47 <sup>a</sup> (0,15)	0,34 <sup>b</sup> (0,15)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

Više od polovice ukupnih hlapivih spojeva arome kulena zauzima skupina terpena, a njihov profil je prikazan u tablici 13. Od 23 detektirana hlapiva terpena, 21 su utvrđena u CS kulenu, 20 u kulenu od PIC hibrida i 19 u DU kulenu. Tri najzastupljenija terpena, koja zajedno čine gotovo 44% ukupnih hlapivih spojeva kulena su bili D-limonen s udjelom od 17,82% u grupi CS (PIC – 14,72 i DU – 12,35%), (+)-3-karen s 13,30% u grupi PIC (CS – 12,89% i u DU – 8,98%) i kariofilen s udjelom od 12,64% u grupi DU (PIC – 11,81% i CS

– 7,24%), pri čemu su za (+)-3-karen i kariofilen razlike između kulena od mesa svinja iz tri proizvodna lanca bile i statistički značajne. Četvrti terpen po zastupljenosti je bio  $\beta$ -pinen s udjelima od 4,19% u CS kulenu, 4,11% u PIC kulenu i 3,28% u DU kulenu, pri čemu su udjeli u CS i PIC kulenivima bili značajno veći negoli u Duroka. Peti po redu je bio  $\alpha$ -felandren s 3,81% u CS kulenu i 1,14% u PIC, dok u kulenu od DU pasmine nije detektiran, pri čemu je udio u CS kulenu bio i značajno veći negoli u druge dvije grupe. Slijede hlapivi spojevi s udjelom većim od 1%: terpinolen s 3,33% u DU (PIC – 3,08% i CS – 1,70%);  $\alpha$ -pinen s 3,12% u PIC (CS – 2,34% i DU – 1,64%);  $\beta$ -mircen s 2,68% u CS (DU – 2,56% i PIC – 1,86%);  $\alpha$ -kopaen s 1,44% u DU, što je bilo značajno više negoli u kulenu podrijetlom od druga dva proizvodna lanca (PIC – 1,02% i CS – 0,86%);  $\alpha$ -terpinen s 1,31% u CS kulenu, što je bilo statistički značajno više negoli u ostale dvije grupe (DU – 0,94% i PIC – 0,79%) i izokariofilen s 1,17% u DU kulenu (PIC – 0,93% i CS – 0,74%). Ostali spojevi iz ove skupine ( $\alpha$ -selinen, linalol,  $\alpha$ -kubeben, 2-karen,  $\delta$ -kadinen, kamfen, bornilen,  $\alpha$ -tujen, *p*-cimen,  $\beta$ -ocimen i  $\beta$ -bisabolen) utvrđeni su s udjelima manjim od 1%.

Na temelju broja ugljikovih atoma terpeni (izoprenoidi) se dijele na hemiterpene (C5), monoterpene (C10), sesquiterpene (C15), diterpene (C20), sesterpeni (C25), triterpeni (C30), tetraterpeni (C40) i politerpeni (>C 40). Osnovna struktura terpena, opće formule  $(C_5H_8)_n$ , je izgrađena od 2-metilbutanske jedinice (izoprenska jedinica, C<sub>5</sub>). Prema funkcionalnoj kemijskoj skupini terpeni najčešće pripadaju ugljikovodicima, alkoholima i njihovim glikozidima, eterima, aldehidima, ketonima, karboksilnim kiselinama i esterima. Terpeni su hlapivi kemijski spojevi, nositelji ugodnog mirisa, specifičnog okusa, a često i specifičnog farmakološkog djelovanja nekih biljnih vrsta (četinjače, citrusi, korijander, matičnjak, eukaliptus, lavanda, ruža, kadulja, timijan i dr.) koje ih sadrže u svojim dijelovima (korijen, stabljika, lišće, cvijeće, plod, sjemenka). Stoga su za karakterističan miris neke biljke ili njenog dijela odgovorni upravo terpeni, dok njihova biološka i kemijska funkcija u biljkama još nije u potpunosti razjašnjena, premda neke biljke sintetiziraju hlapive terpene u svrhu privlačenja (atraktanti) određenih insekata radi opršivanja ili odbijanja (repelenti) određenih životinja. Osim toga, terpeni imaju važnu ulogu kao signalni spojevi i čimbenici rasta (fitohormoni), pri čemu brojni insekti metaboliziraju terpene iz biljaka proizvodeći na taj način hormone rasta i feromone za vlastite potrebe (Breitmaier, 2006.). Međutim, među ovim hlapivim spojevima ima i onih neugodne arome, kao npr. etilbenzen, utvrđen u istraživanom kulenu, ali je svrstan u skupinu aromatskih ugljikovodika.

Najzastupljeniji hlapivi spojevi istraživanog kulena, po udjelu (od 53 do 61%) i broju (23) bili su terpeni (Tablica 13), od kojih je 15 bilo iz skupine monoterpena, a 8 iz skupine seskviterpena, pri čemu su prema funkcionalnoj kemijskoj skupini svi, osim linalola (alkohol), pripadali ugljikovodicima alkenima. Ujedno se u terpene mogu ubrojiti i neki aromatski ugljikovodici (ksileni, alkilbenzeni i dr.), što definitivno potvrđuje njihovu dominaciju u profilu hlapivih spojeva arome istraživanog kulena. Međutim, ako se hlapive spojeve grupira prema funkcionalnoj kemijskoj skupini, tada u aromi istraživanog kulena definitivno dominiraju ugljikovodici svih oblika ugljikovog kostura (alifatski i aromatski). Značajno različite rezultate navode Marušić Radović i sur. (2015.) koji su utvrdili tek pet različitih terpena u ukupnom udjelu od 2,91%, kao i Jerković i sur. (2010.), koji su u kulenu izolirali i identificirali samo 4 različita terpena u ukupnom udjelu od oko 2%. Međutim, dosta slične rezultate o profilu ugljikovodika i terpena za španjolsku salamu „salchichón“ (u čijoj se proizvodnji kao glavni začini koriste crni i bijeli papar) navode Domínguez i sur. (2019.), ističući da ugljikovodici zauzimaju više od 70% ukupnih hlapivih spojeva, za što je u osnovi zaslužan visok udio terpena koji su činili više od 63% ukupnih hlapivih spojeva „salchichóna“. Sličnu dominaciju terpena u aroma profilu salame „salchichón“ nalaze i neki drugi autori (Bis-Souza i sur., 2019.; Domínguez i sur., 2016.; Fonseca i sur., 2015.).

Terpeni su isključivo metaboliti biljaka i životinjski ih organizam nije u stanju sintetizirati, te u mesne proizvode dospijevaju najvećim dijelom dodatkom začina u tehnološkom procesu njihove proizvodnje, ali i preko hrane koju životinje konzumiraju (Domínguez i sur., 2019.), pri čemu se terpeni većinom nepromijenjeni iz hrane ugrađuju u životinjska tkiva (Krvavica i sur., 2020.). Navedeno je osobito svojstveno monogastričnim životinjama, s obzirom da kod preživača terpeni mogu nastati i kao rezultat razgradnje klorofila pod utjecajem mikroflore buraga. Terpeni su uobičajeni sastojak nesaponificirajuće frakcije biljnih ulja, te u tjelesna tkiva svinja dospijevaju iz hrane (Naváez-Rivas i sur., 2012.). Slijedom navedenog, terpeni istraživanog kulena najvjerojatnije su većinom posljedica dodanih začina (paprika, češnjak i papar) u procesu proizvodnje (Bis-Souza i sur., 2019; Rivas-Cañedo i sur., 2009; Domínguez i sur., 2016). Razlike u sustavu uzgoja i hranidbe svinja (CS - ekstenzivni uzgoj na paši uz dohranu, DU - uzgoj u dubokoj stelji uz hranidbu komercijalnim smjesama, PIC – produženi tov u komercijalnim uvjetima i hranidba komercijalnim smjesama), odnosno sastavu obroka svinja, također bi mogle imati utjecaja na terpenski profil mesa (Domínguez i sur., 2019.). Međutim, iako je u grupi CS utvrđen najveći broj različitih terpena (21), to je bilo samo za jedan, odnosno dva više u odnosu na

grupe PIC (20) i DU (19), dok su se njihovi udjeli kretali od 53,40% u grupi DU i 59,23% u grupi CS, do 60,78% u grupi PIC, pri čemu razlike između grupa nisu bile statistički značajne. Stoga se u ovom istraživanju ne može potvrditi značajan utjecaj sustava uzgoja i hranidbe na terpenski profil kulena, već je visoki udio terpena vjerojatno posljedica dodanih začina u procesu proizvodnje kulena. Sličnu pretpostavku o izvoru terpena u salami „salchichón“ navodi Domínguez i sur. (2019.), referirajući se na druge autore koji identificiraju određene terpene (3-karen,  $\alpha$  i  $\beta$ -felandren,  $\beta$ -mircen, cimen,  $\alpha$ -terpinen, terpinolen, limonen,  $\alpha$  i  $\beta$ -pinen, tujen, sabinen,  $\alpha$  i  $\beta$ -selinen,  $\beta$ -kariofilen,  $\alpha$ -kopaen i linalol) kao terpene papra. Međutim, neki od ovih terpena ( $\alpha$  i  $\beta$ -pinen, limonen, 3-karen) su nađeni i u proizvodima koji se proizvode bez dodatka začina (Marušić i sur., 2013.; Petričević i sur., 2018.), što ukazuje da i sastav obroka i prehrana svinja također značajno utječe na terpenski profil svinjskog mesa. Nadalje, istražujući hlapive spojeve arome drugih proizvoda (proizvodi u komadu i kobasice), među kojima i trajne kobasice „chorizo“ u čijoj se proizvodnji kao začini koriste paprika, češnjak i papar (slično kao i u proizvodnji kulena), Domínguez i sur. (2019.), navode bitno drukčije rezultate, s obzirom da u njenom aroma profilu dominiraju ketoni (37,5%), alkoholi (24,8%) i organske kiseline (20,1%). Pri tome se isti autori referiraju na različite rezultate drugih istraživanja, navodeći estere i kiseline kao najzastupljenije hlapive spojeve „chorizo“ kobasice. Razlike u tehnologiji (količina i omjer dodanih začina, vrsta ovitaka, način i duljina dimljenja, uvjeti i duljina zrenja, intenzitet pljesnivosti i vrste pljesni itd.) također mogu značajno utjecati na biokemijske procese u tkivima proizvoda.

Usporedbom hlapivih spojeva (dobivenih lipidnom ekstrakcijom i molekulskom destilacijom) četiri različite komercijalne trajne salame s europskog tržišta (Francuska, Italija, Španjolska i Njemačka), utvrđeno je da su terpeni (limonen,  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinen,  $\delta$ -3-karen,  $\beta$ -kariofilen,  $\gamma$ -terpinen i drugi) i masne kiseline do 10 C atoma, bili najzastupljeniji spojevi (Marušić Radovčić i sur., 2015.; cit. Schmidt i Berger, 1998.), a dinamičkom analizom para iznad otopine „Milano“ salame izoliran je visok udio terpena i nizak udio alifatskih sumpornih spojeva (Marušić Radovčić i sur., 2015.; cit. Meynier i sur., 1999.). Za razliku od rezultata Marušić Radovčić i sur. (2015.) i Jerkovića i sur. (2010), koji ističu znatno niži udio terpena u usporedbi s drugim europskim trajnim salama u kojima su terpeni dominirali, te značajno viši udio spojeva derivata dima (dimljenje se ne provodi kod uspoređivanih salama) i sulfidnih spojeva, rezultati ovog istraživanja pokazuju drukčiji

terpenski profil (sličan nekim europskim salamama), ali i visoku zastupljenost hlapivih spojeva dima.

Terpeni su spojevi koji značajno doprinose aromi proizvoda, najčešće u pozitivnom smislu. U literaturi se najčešće ističe njihova nota po mentolu te svježa, biljna i citrusna nota (Andrade i sur., 2010.). Terpenski profil istraživanog kulena prikazan je u tablici 2. Više od 40% ukupne površine pikova čine četiri terpena, D-limonen, 3-karen, kariofilen i  $\beta$ -pinen. Najzastupljeniji je bio D-limonen (CS – 17,83%; PIC – 14,72% i DU – 12,35%), inače uobičajeni i karakterističan terpen svinjskog mesa, u koje, kao i drugi terpeni, dospijeva iz hrane (Krvavica i sur., 2015.). Međutim, ako se u tehnološkom postupku proizvodnje mesnih proizvoda koriste začini, kao što je slučaj kod kulena, terpeni su u takvim proizvodima najčešće začinskog podrijetla (Marušić Radovčić i sur., 2015.), premda kod dimljenih proizvoda mogu potjecati i iz dima (Kjällstrand i sur, 2000.).

D-limonen je alken koji pripada skupini cikličkih monoterpena i obilježava ga izražena citrusna nota arume. Nadalje, 3-karen (PIC – 13,30%; CS – 12,89% i DU – 8,98%) koji kao i 2-karen, pripada skupini bicikličkih monoterpena (alken), karakterizira slatkast i opor miris. Kariofilen (DU – 12,64%; PIC – 11,81% i CS – 7,24%) i izokariofilen, pripadaju skupini seskviterpena karakteristične arume po crnom papru. Monoterpen  $\beta$ -pinen (CS - 4,19%; PIC - 4,11% i DU - 3,28%) karakteristične drvenaste arume i svježe arume po boru, vrlo je rasprostranjen terpen u prirodi i sadrže ga mnoge biljke. Udio  $\alpha$ -felandrena (značajno veći udio u grupi CS - 3,81% u odnosu na grupe PIC - 1,14% i DU - nije detektiran), po strukturi cikloheksadien, pripada skupini cikličkih monoterpena, ugodne, svježe, citrusne, biljne i drvenasto ljutkaste arume. Terpinolen ili  $\delta$ -terpinen (DU – 3,33%; PIC – 3,08% i CS – 1,70%) zajedno zajedno s  $\alpha$ -terpinenom pripada monoterpenima, a njihova se aroma povezuje s aromom začina, timijana, citrusa, svježe trave, drveta, ljekovitog bilja i kamfora. Aroma monoterpena (i diena)  $\beta$ -mircena (CS - 2,68%; DU – 2,56% i PIC – 1,86%), povezuje se s aromom papra, zemlje, začinskog bilja, klinčića i mošusa, a najviše s aromom piva od hmelja (izoliran je iz hmelja). Pojedinačni udjeli ostalih detektiranih terpena ( $\alpha$ -selinen, linalol,  $\alpha$ -kubeben, 2-karen,  $\delta$ -kadinen, kamfen, bornilen,  $\alpha$ -tujen, p-cimen,  $\beta$ -ocimen i  $\beta$ -bisabolen) bili su manji od 1%, no njihov učinak, kao i učinak ostalih terpena na aromu suhomesnatih proizvoda, pa tako i kulena, značajan je prije svega zbog niskog praga mirisne detekcije, a ne zbog udjela u ukupnom profilu hlapivih spojeva. Rezultati istraživanja hlapivih spojeva fermentiranih kobasica drugih autora također pokazuju sličan terpenski

profil. Tako Bis-Souza i sur. (2019.) navode  $\alpha$ -tujen,  $\beta$ -terpinene, (-)- $\beta$ -pinene, o-cimene and D-limonene kao dominirajuće terpene fermentiranih kobasica, ističući da su različite starter kulture značajno utjecale na njihove odnose. I kod drugih sličnih proizvoda se nalaze slični rezultati (Rivas-Cañedo i sur., 2009.).

Profil hlapivih fenola prikazan u tablici 14, sačinjen je od 16 različitih hlapivih fenola, od kojih je u grupi PIC detektirano 13, a u grupama CS i DU po 12. Od utvrđenih 16 različitih fenola, 11 ih je bilo iz skupine metoksifenola (CS – 11, DU – 10, PIC – 9), pri čemu su tri najzastupljenija metoksifenola i to: 2-metoksi-4-metil-fenol (kreosol) s udjelom od 9,90% u CS kulenu (DU – 9,01% i PIC – 8,78%), 4-metoksi-fenol (mekinol) s udjelom od 9,59% u DU kulenu (PIC – 8,02% i CS – 5,53%) i 2-metoksi-fenol s udjelom od 8,21% u CS kulenu (PIC – 1,80%; CS – 6,80%), činila ukupno 27,70% svih hlapivih spojeva kulena. Udjeli ostalih fenola bili su ispod 2%: 3-metil-fenol (*m*-kresol) čiji je udio u DU kulenu (1,56%) bio statistički značajno veći negoli u ostala dva proizvodna lanca (PIC – 1,16% i CS – 0,07%); 4-etil-2-metoksi-fenol čiji je udio u PIC kulenu (1,43%) bio značajno veći negoli u druge dvije grupe u kojima nije utvrđen; 5-metoksi-2,3-dimetil-fenol (CS – 1,12%, DU – 0,65%, PIC 0,47%); 2-metoksi-3-metil-fenol (CS – 0,95%, PIC – 0,54%, DU – 0,27%); 4-metil-fenol (*p*-kresol) (DU – 0,71%, PIC – 0,26%); 2-metoksi-5-metil-fenol (DU – 0,67%, PIC – 0,55%, CS – 0,12%); 3-metoksi-fenol (*m*-gvajakol), čiji je udio u CS proizvodnom lancu (0,63%) bio statistički značajno veći negoli u druge dvije grupe u kojima nije utvrđen; 2-metoksi-6-metil-fenol (CS – 0,62%, DU – 0,33%, PIC – 0,16%); fenol (DU – 0,45%, CS – 0,23%); 3-etil-5-metil-fenol (PIC – 0,14%), dok su udjeli preostala tri fenola, 4-metoksi-3-metil-fenol, 3-metoksi-2-metil-fenol i 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-(1-oksopropil)fenol, bili ispod 0,10%.

Tablica 14. Hlapivi fenoli arome kulena proizvedeni od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova.

RI	ID	Fenoli	Proizvodni lanaca		
			CS	DU	PIC
984,3	RI, MS	Fenol	0,23 (0,33)	0,45 (0,72)	0,00 (0,00)
1054,4	RI, MS	Fenol, 3-metil- ( <i>m</i> -Kresol)	0,07 <sup>b</sup> (0,16)	1,56 <sup>a</sup> (0,78)	0,16 <sup>b</sup> (0,37)
1071,8	RI, MS	Fenol, 3-metoksi- ( <i>m</i> -Gvajakol)	0,63 <sup>a</sup> (0,36)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)
1098,7	RI, MS	Fenol, 4-metil- ( <i>p</i> -Kresol)	0,00 (0,00)	0,71 (0,47)	0,26 (0,58)
1111	RI, MS	Fenol, 2-metoksi- (Gvajakol)	6,80 (6,28)	8,21 (5,55)	1,80 (4,02)
1124,0	RI, MS	Fenol, 4-metoksi- (Mekinol)	5,53 (4,06)	9,59 (4,54)	8,02 (2,85)
1173,2	RI, MS	Fenol, 2-metoksi-6-metil-	0,62 (0,98)	0,33 (0,74)	0,16 (0,35)
1185,3	RI, MS	Fenol, 4-metoksi-3-metil-	0,03 (0,06)	0,09 (0,19)	0,00 (0,00)
1190,1	RI, MS	Fenol, 2-metoksi-5-metil	0,12 (0,28)	0,67 (0,77)	0,55 (0,76)
1192,1	RI, MS	Fenol, 2-metoksi-3-metil-	0,95 (1,35)	0,27 (0,61)	0,54 (0,79)
1208,2	RI, MS	Fenol, 2-metoksi-4-metil- (Kreosol)	9,90 (0,86)	9,01 (3,60)	8,78 (1,79)
1250,2	RI, MS	Fenol, 3-etil-5-metil	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,14 (0,32)
1289,7	RI, MS	Fenol, 3-metoksi-2-metil-	0,07 (0,16)	0,11 (0,24)	0,05 (0,11)
1296,7	RI, MS	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	1,43 <sup>a</sup> (1,31)
1317,6	MS	Fenol, 5-metoksi-2,3-dimetil-	1,11 (0,64)	0,65 (0,73)	0,47 (0,53)
1633,8	RI, MS	Fenol, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-(1- oksopropil)-	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,02 (0,04)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

Piroлизом целулоze, hemiceluloze i lignina nastaju hlapivi fenoli i fenolni spojevi, te derivati furana i ketona 2-ciklopenten-1-ona (Krvavica i sur., 2018.; cit. Maga, 1987.) te je

visok udio fenola u aroma profilu istraživanog kulena očekivan (PIC – 22,37%; CS – 26,05% i DU – 31,66%; Tablica 14). Sporim izgaranjem drveta na određenoj temperaturi, 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., 2018.). Pirolizom drveta na temperaturi izgaranja od 160 do 250°C nastaju alifatske karboksilne kiseline i karbonili važni za stvaranje karakteristične boje dimljenog mesa, dok na temperaturi između 250 i 300°C nastaju uglavnom organske kiseline i karbonilni spojevi, a na temperaturi između 300 i 550°C fenoli i fenolni spojevi koji su integralni dio okusa i arome po dimu (Krvavica i sur., 2013.; cit. Dawn, 1979.). Osim toga, hlapivi fenoli dima pokazuju nisku vrijednost senzornog praga (Rychlik i sur., 1998.), što ih čini važnim sastojkom arome kulena. Profil hlapivih fenola kulena (Tablica 14) sastoji se od 16 različitih fenola, od kojih 11 pripada skupini metoksifenola, pri čemu su udjeli tri najzastupljenija metoksifenola, 2-metoksi-4-metilfenol (kreosol), 4-metoksifenol (mekinol) i 2-metoksifenol (gvajakol), činila ukupno 27,70% svih hlapivih spojeva kulena. Citirajući druge autore, Krvavica i sur. (2018.) navodi tri najvažnija fenola koja dimljenim mesnim proizvodima određuju aromu po dimu. To su metoksifenoli: gvajakol (2-metoksifenol), kreosol (4-metil gvajakol ili 2-metoksi-4-metilfenol) i siringol (1,3-dimetoksi-2-hidroksibenzen ili 2,6-dimetoksifenol). U uzorcima istraživanog kulena utvrđeni su visoki udjeli kreosola i gvajakola (zajedno oko 15% ukupne površine pikova), dok siringol nije detektiran. Jerković i sur. (2010.) označavaju metilfenole i metoksifenole kao jedne od najvažnijih hlapivih komponenti kulena koji značajno utječu na njegovu aromu. Od ukupnog udjela fenola u aromi istraživanog kulena (DU – 31,66%; CS – 26,06% i PIC – 22,37%), više od 93% se odnosilo na metoksifenole (DU – 29,64%; CS – 25,76%; PIC – 21,80%).

Metoksifenoli, kao i ostali fenoli, pripadaju skupini aromatskih spojeva, arome po dimu i paljevini, izrazite antioksidativne i antimikrobne aktivnosti (Marušić Radovčić i sur., 2015.), premda fenoli mogu denaturirati bjelančevine stvarajući rupture staničnih membrana što može izazvati smrti stanice ili sprječiti njeno razmnožavanje (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.). Gvajakol i kreosol čine većinu metoksifenola (23,84%) dalmatinske pečenice (Krvavica i sur., 2018.), za razliku od dalmatinske pancete u kojoj gvajakol uopće nije utvrđen (Krvavica i sur., 2017.). Nizak senzorni prag detekcije (0,1 do 1 ng/L; Hierro i sur., 2004.) čini metoksifenole i fenole vrlo bitnim sastojcima arome dimljenih suhomesnatih

proizvoda (Marušić Radovčić i sur., 2015.). Osim fenola, 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, osobito tvrdog drveta, te da 20-30% metoksifenola otpada na 2-metoksifenole, a 70-80% na dimetoksifenole, pri čemu 2,6-dimetoksifenol (siringol) ima znatno jaču protektivnu antioksidativnu aktivnost. U aromi istraživanog kulena utvrđeno je 12 do 19% 2-metoksifenola, što čini od 50 do 70% ukupnih metoksifenola, dok siringol nije utvrđen. Tijekom postupka dimljenja sastojci dima se apsorbiraju na površini kulena vežući se za površinske sastojke kulena različitim intenzitetom. Stoga će vršne pare iznad otopine (HS-SPME) prilikom apsorpcije na vlakno sadržavati samo one spojeve dima koji su apsorbirani na površinu proizvoda, a nisu ostvari jače interakcije sa sastojcima proizvoda (Marušić Radovčić i sur., 2015.; cit. Guillén i sur., 2006.).

U Tablici 15 je prikazan profil aromatskih ugljikovodika kulena, koji se sastojao od 15 različitih hlapivih spojeva, od kojih je 13 utvrđeno u kulenu CS, te po 11 u DU i PIC kulenovima. Unatoč razlikama u broju utvrđenih aromatskih ugljikovodika po proizvodnim lancima, razlike u udjelima pojedinih spojeva između proizvodnih lanaca nisu bile statistički značajne. Zastupljenost većine hlapivih aromatskih ugljikovodika u aroma profilu kulen bila je ispod 2% (osim toluena), a najzastupljeniji među aromatskim ugljikovodicima su bili toluen (CS – 2,05%; PIC – 1,75%; DU – 0,05%), 1,4-dimetoksi-2-metil-benzen (CS – 1,04%; DU – 0,41%; PIC – 0,26%), 3,4-dimetoksitoluen (DU – 0,91%; CS – 0,23%; PIC – 0,06%), 3,5-dimetoksitoluen (DU – 0,90%; CS – 0,49%; PIC – 0,38%), *p*-ksilen (CS – 0,76%; PIC – 0,59%; DU – 0,03%), 4,5-dimetil-1,3-benzendiol (PIC – 0,64%; DU – 0,11%, CS – 0,10%), 2,5-dimetil-1,4-benzendiol (PIC – 0,61%), (etiltio)-benzen (DU – 0,50%), 2,6-dimetil-1,4-benzendiol (PIC – 0,31% i CS – 0,16%), 4,5-dimetil-1,4-benzendiol (DU – 0,28%; CS – 0,23%, PIC – 0,04%), *m*-ksilen (CS – 0,25% i PIC – 0,23%) i etil-benzen (CS – 0,23% i PIC – 0,19%), dok je zastupljenost ostala dva aromatska ugljikovodika (benzociklobutan i benzen) bila ispod 0,10%.

Tablica 15. Hlapivi aromatski ugljikovodici arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Aromatski ugljikovodici	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
661	RI, MS	Benzen	0,05 (0,05)	0,04 (0,04)	0,00 (0,00)
783,3	RI, MS	Toluen	2,05 (3,95)	0,05 (0,05)	1,75 (3,91)
853,2	RI, MS	Benzen, etil-	0,23 (0,46)	0,00 (0,00)	0,19 (0,43)
875,7	RI, MS	<i>p</i> -Ksilen	0,76 (1,37)	0,03 (0,04)	0,59 (1,32)
878,5	RI, MS	<i>o</i> -Ksilen	0,04 (0,06)	0,04 (0,04)	0,00 (0,00)
882,1	RI, MS	<i>m</i> -Ksilen	0,25 (0,49)	0,00 (0,00)	0,23 (0,45)
911,6	RI, MS	Benzociklobutan	0,07 (0,16)	0,05 (0,09)	0,00 (0,00)
1230,3	RI, MS	3,4-Dimetoksitoluen	0,32 (0,57)	0,91 (0,87)	0,06 (0,14)
853,2	RI, MS	Benzen, (etiltio)-	0,00 (0,00)	0,50 (0,70)	0,00 (0,00)
1277,7	RI, MS	1,4-Benzendiol, 2,6-dimetil-	0,16 (0,36)	0,00 (0,00)	0,31 (0,42)
1276,1	RI, MS	1,4-Benzendiol, 4,5-dimetil-	0,23 (0,32)	0,28 (0,40)	0,04 (0,10)
1279,5	MS	1,4-Benzendiol, 2,5-dimetil-	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,61 (0,85)
1282,1	RI, MS	3,5-Dimetoksitoluen	0,49 (0,57)	0,90 (0,63)	0,38 (0,27)
1294,7	RI, MS	1,3-Benzendiol, 4,5-dimetil-	0,10 (0,23)	0,11 (0,26)	0,64 (0,74)
1328,4	RI, MS	Benzen, 1,4-dimetoksi-2-metil-	1,04 (1,90)	0,41 (0,19)	0,26 (0,24)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

Zastupljenost aromatskih ugljikovodika u aromi istraživanog kulena je bila između 3,31% u grupi DU i 5,97% u grupi PIC do 5,81% u grupi CS. Identificirani aromatski ugljikovodici najvjerojatnije potječu iz sastojaka dima (Krvavica i sur., 2018.; Ansorena i sur., 2001.; Górska i sur., 2017.), ali mogu potjecati i iz mesa, osobito ako su svinje hranjene

zelenom masom (Ruiz i sur., 1999.). Aromatski ugljikovodici utvrđeni u tradicionalnom španjolskom suhom svinjskom kareu „celta“, koji se proizvodi bez dimljenja, potječe od lipidne oksidacije (Pateiro i sur., 2015.). Sličnu vrijednost zastupljenosti aromatskih ugljikovodika u kulenu (4%) navode Marušić Radovčić i sur. (2015.). Pojedinačno najzastupljeniji aromatski ugljikovodik bio je derivat benzena, toluen (metilbenzen), čiji je udio jedino u grupi CS bio veći od 2% (CS - 2,05%; PIC – 1,75% i DU – 0,05%), što znači da je zastupljenost svih ostalih ugljikovodika kulena bila ispod 2%. Međutim, niska vrijednost senzornog praga svrstava ih u značajne sastojke arome kulena. Neki od njih pripadaju skupini terpena (etilbenzen, ksileni itd.) od kojih neki mogu imati pozitivan, a neki negativan učinak na aromu. Tako npr. etilbenzen (jedan od alkilbenzena nastalih lipidnom razgradnjom) suhomesnatim proizvodima daje neugodnu notu arome po plastici i ljepilu (García-González i sur., 2008.), a utvrđen je i u istraživanim uzorcima kulena, (CS – 0,23% i PIC – 0,19%). Nadalje, za aromatski ugljikovodik *o*-ksilen (ksilen u svojoj strukturi također sadrži izoprensku jedinicu, pa se može svrstati u terpene) je svojstvena slatkasta, voćna i nota arome po slatkišima, dok se za aromu izomera *m*- i *p*-ksilena, veže fenolna aroma po dimu (Flores i sur., 1997.). Neki autori navedene spojeve povezuju s profilom hlapivih spojeva karakterističnim za određene vrste pršuta (Sánchez-Peña i sur., 2005.). Sva tri spomenuta izomera ksilena su utvrđena u istraživanim uzorcima kulena, među kojima su najveći udjeli utvrđeni u grupi CS, za *p*-ksilen (0,77%), *m*-ksilen (0,25%) i *o*-ksilen (0,04%), ali razlike između grupe nisu bile statistički značajne.

U tablici 16 je prikazan profil hlapivih alifatskih ugljikovodika kulena, u koje spadaju ugljikovodici raspoređeni u ravne lance, razgranate ili nearomatske prstenaste strukture. Aromatski ugljikovodici koji su zbog svoje specifičnosti, prikazani u zasebnoj tablici.

Tablica 16. Hlapivi ugljikovodici arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

<b>RI</b>	<b>ID</b>	<b>Alifatski ugljikovodici</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
			<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
<600	RI, MS	1,3-Pentadien, (E)-	1,98 (1,33)	0,53 (0,46)	1,71 (1,30)
<600	RI, MS	Ciklobutan, metilen-	0,08 (0,12)	0,00 (0,00)	0,49 (0,97)
600	RI, MS	<i>n</i> -Heksan	0,58	0,00	0,18

			(0,86)	(0,00)	(0,41)
656	RI, MS	Cikloheksan	0,15 (0,33)	0,00 (0,00)	0,14 (0,30)
782,9	RI, MS	1,3,5-Cikloheptatrien	0,09 (0,12)	0,02 (0,03)	0,05 (0,09)
790,6	RI, MS	1-Penten, 2,3-dimetil-	0,00 (0,00)	0,05 (0,07)	0,00 (0,00)
791,7	RI, MS	1,5-Heptadien-3-in	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,09 (0,19)
799,7	RI, MS	Oktan	0,04 (0,05)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
805,5	RI, MS	Tetrakloroetilen	0,12 (0,26)	0,00 (0,00)	0,12 (0,26)
896,7	RI, MS	1,3,5,7-Ciklooktataetraen	0,02 (0,04)	0,12 (0,27)	0,01 (0,03)
927,7	RI, MS	Etan, 1,1,2,2-tetrakloro-	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	1,72 <sup>a</sup> (1,03)
959	RI, MS	Ciklopantan, 1,2-dimetil-3-metilen-, trans-	0,00 (0,00)	0,08 (0,11)	0,00 (0,00)
961,3	RI, MS	2,4-Heksadien, 2,5-dimetil-	0,12 (0,11)	0,03 (0,07)	0,12 (0,03)
974,7	RI, MS	1,3-Ciklopentadien, 1,2,3,4-tetrametil-5-metilen-	0,01 (0,03)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
975,7	RI, MS	3-Decin	0,22 (0,50)	0,17 (0,37)	0,00 (0,00)
989,9	RI, MS	Dekan, 1-fluoro-	0,00 (0,00)	0,08 (0,18)	0,00 (0,00)
990	RI, MS	Heptan, 2,2,4,6,6-pentametil-	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,37 <sup>a</sup> (0,21)
1049,1	RI, MS	3a,4,5,6,7,7a-Heksahidro-4,7-metanoinden	0,23 (0,51)	0,00 (0,00)	0,21 (0,47)
1056,1	RI, MS	1,5-Ciklodekadien, (E,Z)-	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,13 (0,30)
1054,6	RI, MS	3-Ciklopentilciklopenten	0,00 (0,00)	0,15 (0,33)	0,00 (0,00)
1396,7	MS	Boran, dietil(1-etil-2-metil-1-butenil)-, (Z)-	0,04 (0,09)	0,31 (0,43)	0,00 (0,00)
> 2000	RI, MS	Ikosan	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,42 (0,53)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

U kulenovima proizvedenim od mesa istraživanih svinja utvrđen je ukupno 21 različiti alifatski ugljikovodik, od kojih najviše u PIC kulenu (14), zatim u CS kulenu (12), a najmanje u kulenu sačinjenom od DU (9). Najveći udio je utvrđen za (E)-1,3-pentadien u CS kulenu (1,99%), u PIC kulenu iznosio je 1,74%, a u CS kulenu 0,53%, no razlike između proizvodnih lanaca nisu bile statistički značajne. Drugi alifatski ugljikovodik po zastupljenosti je bio 1,1,2,2-tetrakloro-etane čiji je udio u PIC kulenu (1,72%) bio statistički značajno veći negoli u druge dvije grupe (CS i DU) u kojima nije utvrđen. Treći najzastupljeniji alifatski ugljikovodik je bio alkan n-heksan, čiji je udio u CS kulenu iznosio 0,58%, u PIC kulenu 0,18%, dok u kulenu od mesa DU nije utvrđen, no međusobne razlike nisu bile statistički značajne. Četvrti po zastupljenosti je bio metilen-ciklobutan s 0,49% u PIC klenu i 0,08% u CS kulenu, dok u grupi DU nije utvrđen. Ikosan s 0,42% i 2,2,4,6,6-pentametil-heptan s 0,37% u kulenu od PIC hibrida (nisu utvrđeni u CS i DU kulenu) su bili peti i šesti alifatski ugljikovodici po zastupljenosti, pri čemu su razlike između kulenova od mesa istraživanih svinja za 2,2,4,6,6-pentametil-heptan bile i statistički značajne. Sedmi i osmi po zastupljenosti su bili 3a,4,5,6,7,7a-heksahidro-4,7-metanoinden (CS – 0,23% i PIC – 0,21%) i 3-dekan (CS – 0,22% i DU – 17%). Zatim slijede ugljikovodici čiji je udio manji od 0,20% kao što su cikloheksan (CS - 0,15% i PIC - 0,14%), (E,Z)-1,5-ciklodekadien (PIC – 0,13%), 2,5-dimetil-2,4-heksadien (CS – 0,12, PIC – 0,12% i DU - 0,03%) i tetrakloroetilen (CS – 0,12% i PIC – 0,12%), te ostali s udjelom manjim od 0,10%. Vrlo mali udio razgranatog alifatskog ugljikovodika koji u svojoj strukturi ima bor utvrđen je u CS (0,04%) i DU (0,31%) kulenu.

Zastupljenost alifatskih ugljikovodika (ugljikovodici ravnih lanaca, razgranate i nearomatske prstenaste strukture) u aroma profilu istraživanog kulena je bila od 1,24% u grupi DU do 3,63% u grupi CS i 5,66% u grupi PIC. Nešto niže udjele alkana i alkena u aromi kulena (2,77%) su utvrdili Marušić Radovčić i sur. (2015.), pri čemu je i njihov profil bili dosta različit u odnosu na istraživani kulen. Zastupljenost pojedinačnih ugljikovodika istraživanog kulena je bila manja od 2%. Najzastupljeniji ugljikovodik istraživanog kulena je bio nezasićeni izomer alkina, (E)-1,3-pentadien (CS – 1,98; PIC – 1,71% i DU – 0,53%), čiji je trans izomer poznat i kao (E)-piperilen, derivat piperina. Piperin je glavni alkaloid crnog papra (*Piper nigrum*) i nositelj je oštrog paprenog okusa, a u bijelom i crnom papru se nalazi u količini od 5 do 10%, u dugim vrstama papra od 1 do 2% te oko 0,4% u ljutoj papri (Gossauer, 2006.). Drugi po zastupljenosti je bio vrlo nestabilni, lako isparljivi 1,1,2,2-tetrakloro-etan, utvrđen samo u grupi PIC (1,72%).

Zastupljenost linearnih alkana je bila u istraživanom kulenu je bila mala. Utvrđena su tek tri, heksan (CS - 0,58% i PIC – 0,18%), oktan (CS – 0,04%) i ikosan (PIC – 0,42%), a ostali su pripadali razgranatim (1,1,2,2-tetrakloroetan, 1-fluoro-dekan, 2,2,4,6,6-pentametil-heptan) i cikličkim alkanima (metilen-ciklobutan, cikloheksan, trans-1,2-dimetil-3-metilen-cikloheksan). Pojava razgranatih alkana, osobito metilnih ugljikovodika, povezana je s aktivnošću pljesni koje sintetiziraju ove spojeve kao produkte sekundarne degradacije triglicerida (Pérez-Santaescolástica i sur., 2018.).

Alifatski ugljikovodici kratkog lanca (s manje od 10 ugljikovih atoma) su najvjerojatnije produkti oksidativne razgradnje lipida (Bosse i sur., 2017.; Krvavica i sur., 2018.). Međutim, oni dugog lanca (s više od 10 C atoma), vjerojatno potječu od hrane i akumuliraju se tijekom uzgoja u masnom tkivu svinja (Meynier i sur., 1998.; Purriños i sur., 2012.). Pojedinačni udjeli pojedinih alifatskih ugljikovodika bili su vrlo niski, ispod 0,50% površine pikova. No, bez obzira na njihov udio, poznato je da alifatski ugljikovodici imaju mali utjecaj na aromu fermentiranih mesnih proizvoda, zahvaljujući visokoj vrijednosti senzornog praga kojeg pokazuju (Lorenzo i Purriños, 2013.; Lorenzo i Carballo, 2015.; Akköse i sur., 2017.).

Najveći udio ukupnih aldehida (Tablica 17) utvrđen je u DU kulenu (5,11%), što je bilo značajno više nego u PIC (2,29%) i CS kulenu (0,84%). Profil aldehida kulena prikazan je u tablici 6 iz koje je vidljivo da je od 13 ukupno detektiranih aldehida najveći broj utvrđen u kulenu DU proizvodnog lanca (10), od kojih je najzastupljeniji bio heksanal s 3,82%, što je ujedno i najveći udio u odnosu na sve aldehyde detektirane u sve tri genetske skupine. Osim toga, razlike u udjelima heksanala između sve tri grupe bile su i statistički značajne, a najveći udio je utvrđen u grupi DU (3,82%), znatno manji u grupi PIC (0,66%), a najmanji u grupi CS (0,52%).

Tablica 17. Hlapivi aldehidi arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Aldehidi	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
649	RI, MS	Butanal, 3-metil-	0,11 (0,24)	0,03 (0,01)	0,00 (0,00)
689	RI, MS	Pentanal	0,06 (0,13)	0,00 (0,00)	0,07 (0,15)
806,6	RI, MS	Heksanal	0,52 <sup>c</sup> (0,15)	3,82 <sup>a</sup> (0,74)	0,66 <sup>b</sup> (0,20)
884,2	RI, MS	2,4-Pentadienal	0,00 (0,00)	0,04 (0,06)	0,00 (0,00)
893,9	RI, MS	Heptanal	0,06 <sup>b</sup> (0,07)	0,30 <sup>a</sup> (0,09)	0,04 <sup>c</sup> (0,06)
921,9	RI, MS	Heksanal, 5-metil-	0,00 (0,00)	0,05 (0,07)	0,00 (0,00)
970,3	RI, MS	2-Heptenal, (E)-	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,29 <sup>a</sup> (0,28)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)
987,3	RI, MS	2-Decenal, (E)-	0,00 (0,00)	0,07 (0,10)	0,00 (0,00)
987,8	RI, MS	Benzaldehid	0,00 (0,00)	0,03 (0,06)	0,00 (0,00)
1061,4	RI, MS	2-Oktenal, (E)-	0,00 (0,00)	0,37 (0,84)	0,00 (0,00)
1077,8	RI, MS	Benzenacetaldehid	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	1,53 <sup>a</sup> (1,21)
1316,5	RI, MS	Benzaldehid, 2-hidroksi-5-metoksi-	0,00 (0,00)	0,11 (0,24)	0,00 (0,00)
1471,9	RI, MS	Benzaldehid, 2,4-dihidroksi-	0,10 (0,12)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

Drugi aldehid po zastupljenosti je bio aromatski benzenacetaldehid čiji je udio u PIC kulenu iznosio 1,53%, što je ujedno bilo i statistički značajno više nego u druge dvije grupe u kojima navedeni aldehid nije detektiran. Treći aldehid po zastupljenosti u svim uzorcima je bio (E)-2-oktenal s udjelom od 0,37% u grupi DU, no razlike u odnosu na druge dvije grupe nisu bile statistički značajne. Udio heptanala, kao četvrtog po zastupljenosti, bio je najveći u grupi DU (0,30%) što je ujedno bilo značajno više negoli u grupama CS (0,06%) i PIC (0,04%), pri čemu su međusobne razlike između sve tri grupe bile statistički značajne.

Peti po zastupljenosti je (E)-aldehid 2-heptenal s udjelom od 0,29% u grupi DU, što je ujedno bilo statistički značajno više negoli u ostale dvije grupe u kojima navedeni aldehid nije detektiran. Nadalje, 3-metil-butanal je detektiran grupama CS (1,11%) i DU (0,03%), pentanal u grupama CS (0,06%) i PIC (0,07%), 2,4-pentadienal u grupi DU (0,04%), 5-metil-heksanal u grupi DU (0,05%), (E)-2-decenal u grupi DU (0,07%), benzaldehid u grupi DU (0,03%), 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehid u grupi DU (0,11%) i 2,4-dihidroksi-benzaldehid u grupi CS (0,10%), pri čemu razlike između grupa nisu bile statistički značajne. Od ukupno 13 različitih aldehida utvrđenih u aroma profilu istraživanog kulena, 7 je bilo linearnih (pentanal, heksanal, heptanal, (E)-2-heptenal, (E)-2-decenal, (E)-2-decenal), a 6 razgranatih (3-metil-butanal, 5-metil-heksanal, benzaldehid, benzenacetaldehid, 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehid i 2,4-dihidroksi-benzaldehid). Od ukupnog udjela aldehida istraživanog kulena (DU – 5,11%; PIC – 2,30% i CS – 0,84%), heksanal je bio najzastupljeniji, a utvrđene su i međusobne statistički značajne razlike između tri istraživane grupe (DU – 3,82%; PIC – 0,66%; CS – 0,52%). Drugo zastupljeni je bio razgranati benzenacetaldehid, koji je utvrđen samo u grupi PIC (1,53%), pri čemu su razlike među grupama također bile statistički značajne. Zastupljenost ostalih aldehida je bila manja od 1%, a statistički značajna razlika između sve tri grupe je još utvrđena za heptanal (DU – 0,30%; CS – 0,06%; PIC – 0,04%). Dominacija heksanala među aldehidima istraživanog kulena, u skladu je s rezultatima istraživanja drugih autora o hlapivim spojevima arome trajnih kobasica (Domínguez i sur., 2019.; Gómez i sur., 2015.). Međutim, Marušić Radovčić i sur. (2015.) navode da aldehidi zauzimaju 14% ukupne površine pikova hlapivih spojeva arome kulena, a najzastupljeniji su benzenacetaldehid (5,9%), benzaldehid (3,42%), nonanal (1,6%) i heksanal (1,57%). Aldehidi se nakupljaju u aromi trajnih suhomesnatih proizvoda iz dva izvora, lipidne oksidacije masnih kiselina (linearni aldehidi) te proteolize, odnosno degradacije aminokiselina (razgranati aldehidi) (Domínguez i sur., 2019.). Najvažniji sekundarni produkti oksidacije lipida hrane općenito, su aldehidi (Shahidi, 2001.), a heksanal se u literaturi spominje kao glavni produkt oksidacije u trajnim suhomesnatim proizvodima (Marušić Radovčić i sur., 2015.). Smatra se da su polinezasičene masne kiseline izrazito sklone autooksidaciji, osobito omega-6 i omega-3, pri čemu se kao prekursori heksanala, pentanala i 2-oktenala smatraju linolna, linolenska i arahidonska masna kiselina (Shahidi, 2001.; Montanari i sur., 2018.; Domínguez i sur., 2019.), dok se kao prekursori heptanala, oktanala nonanala i 2-nonenal smatraju oleinska kiselina (Montanari i sur., 2018.; Domínguez i sur., 2019.). Razgranati aldehidi nastaju degradacijom aminokiselina (Bosse i

sur., 2017). Benzaldehid (utvrđen u grupi DU – 0,03%) nastaje Streckerovom degradacijom nekih aminokiselina, kao što su leucin i fenilalanin (Lorenzo i Caballo, 2015), dok oksidativnom dezaminacijom (dekarboksilacijom) valina, izoleucina i leucina nastaju 2-metil-propanal, 2-metil-butanal i 3-metil-butanal (Purriños i sur., 2012.). Nadalje, aktivnošću nekih mikroorganizama (npr. iz roda *Staphylococcus*) nastaju neki razgranati aldehydi koji doprinose aromi mesnih proizvoda (Martin i sur., 2006.). Zahvaljujući niskoj vrijednosti senzornog praga, aldehydi imaju važnu ulogu u formiranju arome trajnih suhomesnatih proizvoda (Petričević i sur., 2018.). Linearni aldehydi doprinose ukupnoj aromi trajnih suhomesnatih proizvoda slatkastom, cvjetnom, i voćnom notom te notom po svježoj travi (Sánchez-Peña i sur., 2005.). Nadalje, heksanal kao najbolji indikator lipidne oksidacije, u većim koncentracijama uzrokuje neugodnu ranketljivu aromu proizvoda, dok u malim koncentracijama dodaje ugodnu aromu po svježoj travi (Petričević i sur., 2018.). Aldehydi nastali oksidacijom oleinske masne kiseline (heptanal, oktanal i nonanal) ugodnom mesnom notom (aroma oktanala se opisuje kao zelena, svježa, po mesu, travi i voćna, a aroma nonanala kao slatkasta i voćna) doprinose ukupnoj aromi proizvoda (Benet i sur., 2015.; Carrapiso i sur., 2010.; Nunes et al, 2008.; Domínguez i sur., 2019.). Nadalje, Sánchez-Peña i sur. (2005.) ističu da razgranati aldehydi svojom specifičnom notom i niskom vrijednošću senzornog praga, najviše doprinose i najbolje opisuju karakterističnu aromu trajnih suhomesnatih proizvoda. Naime, 3-metil-butanalu koji je utvrđen u grupama CS (0,11%) i DU (0,03%), se pripisuje voćna, slana, po žiru i aroma po siru (Muríel i sur., 2004.; Domínguez i sur., 2019.), a povezuje ga se i sa specifičnom aromom „zrelog okusa“ (Andrade i sur., 2010). Aromatski aldehydi, kao što je benzaldehid utvrđen u grupi DU (0,03%) doprinosi aromi kulena cvjetnom notom i notama po žiru i gorkom bademu (Martínez-Onandi i sur., 2019.; Domínguez i sur., 2019.). Benzenacetaldehid suhomesnatim proizvodima dodaje notu po žiru te ranketljiv i oštar opor miris (Domínguez i sur., 2016.; Petričević i sur., 2018.).

U Tablici 18 je prikazan profil hlapivih organosulfurnih spojeva arome kulena iz koje je vidljivo da je od 7 detektiranih spojeva, 6 utvrđeno u grupi CS, 5 u grupi DU i 4 u grupi PIC od kojih su svi spojevi utvrđeni u udjelima manjim od 1 %. Najzastupljeniji je bio alil metil sulfid s 0,92% u grupi PIC i 0,91% u grupi CS, što je bilo i statistički značajno više negoli u grupi DU (0,38%). Slijede benzentiol s 0,28% u grupi PIC (u druge dvije grupe nije detektiran), 2-metil-tiofen (PIC – 0,21%, CS – 0,13% i PIC – 0,07%), metil-tiran (DU –

0,14% i CS – 0,08%), diali disulfid (CS – 0,12), dialil sulfid (DU – 0,13%, CS – 0,11% i PIC – 0,10%) i 3-metil tiofen (DU – 0,07% i CS – 0,02%).

Tablica 18. Hlapivi organosulfurni spojevi arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

<b>RI</b>	<b>ID</b>	<b>Organosulfurni Spojevi</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
			<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
657	RI, MS	Tiran, metil-	0,08 (0,19)	0,14 (0,09)	0,00 (0,00)
701,3	RI, MS	Sulfid, alil metil	0,91 <sup>a</sup> (0,39)	0,38 <sup>b</sup> (0,35)	0,92 <sup>a</sup> (0,08)
786,1	RI, MS	Tiofen, 3-metil-	0,02 (0,05)	0,07 (0,10)	0,00 0,00
788,3	RI, MS	Tiofen, 2-metil-	0,13 (0,15)	0,07 (0,04)	0,21 (0,22)
865	RI, MS	Dialil sulfid	0,11 (0,14)	0,13 (0,09)	0,10 (0,09)
979,1	RI, MS	Benzentiol	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,28 (0,63)
1085,7	RI, MS	Dialil disulfid	0,12 (0,27)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

U uzorcima istraživanog kulena utvrđeno je 7 različitih organosulfurnih spojeva, ukupno zastupljenih s manje od 2% od ukupne površine pikova hlapivih spojeva (DU – 0,80%; CS – 1,38% i PIC – 1,52%), pri čemu je najzastupljeniji bio alil metil sulfid (PIC – 0,92%; CS – 0,91% i DU – 0,38%) čiji je udio u grupama PIC i CS bio statistički značajno veći negoli u grupi DU. Slijede benzentiol, utvrđen je samo u grupi PIC (0,28%) te dialil sulfid (DU – 0,13%; CS – 0,11% i PIC – 0,10%) i dialil disulfid koji je utvrđen samo u grupi CS (0,12%). Utvrđena su i dva tiofena (3-metil-tiofen i 2-metil-tiofen) u udjelima od 0,02 do 0,21%, koji kao i benzentiol, pripadaju aromatskim heterocikličkim spojevima, blagog su ugodnog mirisa koji podsjeća na benzen. Detektirani sulfidi (alil metil sulfid, dialil sulfid i dialil disulfid) najvejrojatnije potječu od češnjaka, odnosno nastaju razgradnjom nestabilnog alicina, osobito dialil disulfid koji bi mogao biti izravni proizvod razgradnje alicina (Marušić Radovčić i sur., 2015.). Alil metil sulfide, koji se kao i drugi spojevi s „alil“ i „sulfur“ grupom povezuju s češnjakom, također je utvrđen u aroma profilu španjolske fermentirane

kobasice „chorizo“ (Domínguez i sur., 2019.). Ostali organosulfurni spojevi, kao što su aromatski metil-tiran (metil-etilensulfid), 3-metil-tiofen i 2-metil-tiofen te benzenetiol, nastaju razgradnjom proteina, odnosno degradacijom aminokiselina koje sadrže sumpor kao što su cistein, metionin (Ramirez i Cava, 2007.) ili produkti djelovanja mikroflore (Martin i sur., 2006.), a često imaju neugodnu notu arome po pokvarenim jajima, ali samo ukoliko je njihova koncentracija iznad praga senzorne detekcije. Naime, utjecaj ovih spojeva na ukupnu aromu proizvoda uglavnom je pozitivan, ukoliko je njihov udio ispod praga senzorne detekcije (Krvavica i sur., 2017.).

Profil hlapivih ketona kulena prikazan je u Tablici 19 iz koje je vidljivo da je u sve tri genetske grupe kulena detektirano ukupno 10 različitih ketona, od kojih 7 u CS grupi, 6 u DU grupi i 3 u PIC grupi. Najveći udio ukupnih aldehida (Tablica 17) utvrđen je u grupi DU (2,24%), dok je u grupama CS (0,92%) i PIC (0,67%) taj udio bio znatno niži, no razlike među grupama nisu bile statistički značajne. Najveći pojedinačni udio imao je 4-hidroksi-cikloheksanon u grupama DU (1,54%) i PIC (0,54%). Slijede 2,3-dimetil-2-ciklopenten-1-one u grupama CS (0,49%) i DU (0,34%), te 1-(1H-pirol-2-il)-etanone u grupama CS (0,19%) i DU (0,19%). Udjeli ostalih detektiranih ketona bili su ispod 0,10%, a statistički značajne razlike između pojedinih genetskih grupa nisu utvrđene za niti jedan detektirani keton.

Tablica 19. Hlapivi ketoni arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Ketoni	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
896,3	RI, MS	2-Heksanon, 5-metil-	0,00 (0,00)	0,02 (0,03)	0,00 (0,00)
901,7	RI, MS	2-Ciklopenten-1-on, 2-metil-	0,020 (0,045)	0,06 (0,06)	0,00 (0,00)
921,9	RI, MS	2-Ciklopenten-1-on, 3-metil-	0,07 (0,10)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
987,1	RI, MS	1-Okten-3-on	0,00 (0,00)	0,07 (0,17)	0,00 (0,00)
1050,5	RI, MS	2-Ciklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	0,49 (0,71)	0,36 (0,50)	0,00 (0,00)
1073,8	RI, MS	Etanon, 1-(1H-pirol-2-il)-	0,19 (0,43)	0,19 (0,42)	0,00 (0,00)
1092,7	RI, MS	Cikloheksanon, 4-hidroksi-	0,00 (0,00)	1,54 (2,28)	0,54 (1,21)
1242,5	RI, MS	4-Hidroksi-2,4,5-trimetil-2,5-cikloheksadien-1-on	0,08 (0,19)	0,00 (0,00)	0,08 (0,17)
1752,6	RI, MS	Cikloheksan-1,3-dion, 2-alilaminometilen-5,5-dimetil-	0,02 (0,05)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
1844,0	RI, MS	Ciklopentadekanon, 2-hidroksi-	0,05 (0,11)	0,00 (0,00)	0,05 (0,10)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; CS – Crna slavonska svinja; DU – Durok; PIC - Pig Improvement Company hibridi; <sup>abc</sup>P<0,05

Ukupno 10 hlapivih ketona je utvrđeno u aroma profilu istraživanog kulena u ukupnom udjelu od 0,66% u grupi PIC i 0,92% u grupi CS do 2,24% u grupi DU. Pojedinačna zastupljenost svih ketona bila je ispod 1%, osim 4-hidroksicikloheksanova u grupi DU (1,54%). Nisu utvrđene značajne statističke razlike u zastupljenosti, kako ukupnih, tako i pojedinačnih ketona, između istraživanih grupa kulena. Za razliku od istraživanog kulena, Marušić Radovčić i sur. (2015.) su utvrdili znatno veći udio ketona (6,6%) koji su se sastojali od 9 različitih spojeva, od kojih su njih 7 bili derivati 2-ciklopenten-1-onsa.

Neki autori navode da su ovi spojevi najvjerojatnije produkti Maillardovih reakcija nastali pirolizom složenih ugljikohidrata (celuloze) tijekom dimljenja (Jerković i sur., 2010.). Drugi pak ističu da ketoni općenito, mogu nastati iz različitih izvora. Linearni ketoni,

osobito 2-ketoni i metil ketoni nastaju oksidacijom slobodnih masnih kiselina (Narváez-Rivas i sur., 2012.), dok drugi nastaju kroz Maillardove reakcije (Pérez-Santaescolástica i sur., 2018.) ili u procesima mikrobne razgradnje ugljikohidrata (Bosse i sur., 2017.). Aroma istraživanog kulena sadržavala je 3 ketona derivata 2-ciklopenten-1-ons, od kojih je značajniji udio imao 2-3-dimetil-2-ciklopenten-1-on (CS – 0,49% i DU – 0,36%) te samo jedan linerani keton, 1-okten-3-on (DU – 0,07%). Za 2-ketone se smatra da igraju značajnu ulogu u ukupnoj aromi suhomesnatih proizvoda (Muriel i sur., 2004.; Purriños i sur., 2011.) zahvaljujući njihovoј posebnoј aromi. Neki od njih se povezuju s notama fermentiranih plavih sireva, maslaca, žira, ali i cvjetnim i voćnim notama arome (Petričević i sur., 2018.). Zahvaljujući vrlo niskom senzornom pragu detekcije, ketoni imaju važnu ulogu u formiranju tipične arome suhomesnatih proizvoda.

Profil hlapivih alkohola kulena prikazan je u Tablici 20 iz koje je vidljivo da su koncentracije detektiranih alkohola bile niske, uglavnom ispod 1%. Najveći udio ukupnih alkohola (Tablica 20) utvrđen je u grupi CS (1,44%), nešto manji u grupi DU (1,33%), a najmanji u PIC grupi (0,45%), no razlike nisu bile statistički značajne. Od ukupno 12 detektiranih alkohola, najveći udio je utvrđen za o-metoksi- $\alpha$ -metilbenzil alkohol u kulenu DU proizvodnog lanca (1,03%), te za 4-hidroksi-benzenmetanol u kulenu CS proizvodnog lanca (0,79%).

Alkoholi 3-metil-2-buten-1-ol, ciklobutanol, 2-cikloheksen-1-ol i 4-hidroksi-benzenmetanol, utvrđeni su samo u kulenu CS proizvodnog lanca, alkoholi 1-pentanol i 2,4,4-trimetil-1-pentanol samo u kulenu DU proizvodnog lanca, a 5-amino-1-pentanol i p-(metiltio)benzil alkohol samo i kulenu PIC proizvodnog lanca. Nadalje, alkoholi  $\alpha$ -etyl-4-metoksi-benzenmetanol i 3-hidroksi-5-metoksi-benzenmetanol, su utvrđeni u kulenu CS i DU proizvodnog lanca, a o-metoksi- $\alpha$ -metilbenzil alkohol i 4-hidroksi-3-metoksibenzil alkohol u sva tri proizvodna lanca. Udio ciklobutanola u CS kulenu (0,14%) je bio statistički značajno veći negoli u druga dva proizvodna lanca, dok je udio 5-amino-1-pentanola u PIC kulenu (0,08%) bio statistički značajno veći negoli u ostala dva proizvodna lanca. Razlike u udjelima ostalih alkohola po genetskim grupama nisu bile statistički značajno različite.

Tablica 20. Hlapivi alkoholi arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Alkoholi	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
761	RI, MS	2-Buten-1-ol, 3-metil	0,03 (0,03)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
703,2	RI, MS	Ciklobutanol	0,14 <sup>a</sup> (0,13)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)
772,8	RI, MS	1-Pentanol	0,00 (0,06)	0,02 (0,01)	0,00 (0,01)
927,5	RI, MS	2-Cikloheksen-1-ol	0,11 (0,15)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
941,5	RI, MS	Pentanol, 5-amino-	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,08 <sup>a</sup> (0,08)
989,9	RI, MS	2,4,4-Trimetil-1-pentanol	0,00 (0,00)	0,07 (0,16)	0,00 (0,00)
1196	RI, MS	Benzenmetanol, 4-hidroksi-	0,79 (1,10)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
1304,1	MS	<i>o</i> -Metoksi- $\alpha$ -metilbenzil alkohol	0,06 (0,13)	1,03 (1,60)	0,23 (0,38)
1392,8	RI, MS	Benzenmetanol, $\alpha$ -etyl-4-metoksi-	0,21 (0,47)	0,08 (0,19)	0,00 (0,00)
1424,7	RI, MS	4-Hidroksi-3-metoksibenzil alkohol	0,04 (0,09)	0,04 (0,09)	0,06 (0,13)
1518,3	RI, MS	Benzenmetanol, 3-hidroksi-5-metoksi-	0,07 (0,09)	0,08 (0,17)	0,00 (0,00)
1529	RI, MS	<i>p</i> -(Metiltio)benzil alkohol	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,08 (0,10)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; <sup>abc</sup>P<0,05

Alkoholni profil arome istraživanog kulena sastojao se od 12 različitih spojeva alkohola čija je ukupna zastupljenost bila ispod 1,5% ukupne površine pikova (CS – 1,44%; DU – 1,33% i PIC – 0,45%). Utvrđeno je 6 aromatskih alkohola s benzoevim prstenom čiji je udio dominirao u ukupnim alkoholima. Najzastupljeniji je bio aromatski *o*-metoksi- $\alpha$ -metilbenzil alkohol (2-metoksi- $\alpha$ -metil-benzenmetanol) s udjelom od 1,03% u grupi DU, 0,23% u grupi PIC i 0,06% u grupi CS te 4-hidroksi-benzenmetanol (CS – 0,79%). Statistički značajan utjecaj grupe (CS – 1,44%) utvrđen je za ciklobutanol i 5-amino-1-pentanol (PIC – 0,08%). Marušić Radovčić i sur. (2015.) navode 3 alkohola (benzil alkohol, 2-

furanmetanol i 2-feniletanol) u aromi kulena u ukupnom udjelu od 3%. Alkoholnim profilom španjolske fermentirane salame „salchichón“ prevladavali su terpenski alkoholi (terpinen-4-ol, linalol i 4-tujanol), dok je u salami „chorizo“ glavni alkohol bio 2,3-butandiol. Terpenski alkohol linalol utvrđen je i u aroma profilu istraživanog kulena. Aroma alkohola je najčešće ugodna, voćna ili cvjetna, a senzorni prag detekcije najčešće je visok, pa je njihov utjecaj na ukupnu aromu suhomesnatih proizvoda vjerojatno nizak, osim nezasićenih alkohola (3-metil-2-buten-1-ol) čiji je prag detekcije niži (Naváez-Rivas i sur., 2012.). Lorenzo i sur. (2013.; 2014.) navode da alkoholi koji imaju nižu vrijednost senzornog praga, doprinose aromi trajnih suhomesnatih proizvoda (biljna nota, nota po drvetu i masti). Drugi autori spominju slatkastu i voćnu aromu te arome po gljivama i luku (Bosse i sur., 2017.). Jednostavnji linearne alkoholi (1-pentanol utvrđen u grupi DU) nastaju oksidativnom razgradnjom lipida, dok razgranati (5-amino-1-pentanol utvrđen u grupi PIC) mogu nastati redukcijom razgranatih aldehida u Streckerovoj degradaciji aminokiselina (Naváez-Rivas i sur., 2012.). Linearnom alkoholu 1-pentanalu se pripisuje snažan opor miris, s jakom balzamičnom notom (Garcia-González i sur., 2008.). Benzil alkoholi doprinose ukupnoj aromi slatkastom notom (Petričević i sur., 2018.), dok su fenoli odgovorni za aromu po dimu (Marušić i sur., 2016.). Alkoholi nastaju u procesima lipolize i proteolize, ali i kao posljedica mikrobiološke aktivnosti (Marušić Radović i sur., 2015.). S obzirom na povećanu produkciju razgranatih aldehida tijekom mikrobne aktivnosti, vrlo je vjerojatno da i razgranati alkoholi nastaju kao rezultat mikrobne aktivnosti (Naváez-Rivas i sur., 2012.).

Profil hlapivih kiselina i estera prikazan je u Tablici 21 iz koje je vidljivo da je od 10 ukupno detektiranih kiselina i estera po 5 detektirano u grupama DU i PIC, dok su u grupi CS detektirane tri različite kiseline. Najzastupljeniji hlapivi spoj iz ove skupine je bio metil ester dekanoične kiseline u grupi PIC (0,27%) što je bilo statistički značajno više negoli u grupama CS i DU u kojima navedeni spoj nije utvrđen. Drugo zastupljeni je bio metil ester 3-heksanoične kiseline u grupi DU (0,23%), treće zastupljena je bila 3-merkapto-benzoična kiselina u grupi CS (0,19%), a četvrti po zastupljenosti su bili fenil ester octene kiseline u grupi DU i fenil ester mravlje kiseline u grupi PIC, oba s udjelom od 0,17%. Udjeli ostalih detektiranih spojeva (3-metil-butanoična kiselina, 2,6-dimetoksifenil ester mravlje kiseline, 4-merkapto-benzoična kiselina, dodekanoična kiselina i heksadekanoična kiselina) iz ove skupine su bili ispod 0,10 %.

Tablica 21. Hlapive kiseline i esteri arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Kiseline i esteri	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
773,5	RI, MS	Butanska kiselina, 3-metil-	0,00 (0,00)	0,04 (0,05)	0,00 (0,00)
919,4	RI, MS	3-Heksanoična kiselina, metil ester	0,00 (0,00)	0,23 (0,43)	0,00 (0,00)
994,9	RI, MS	Mravlja kiselina, fenil ester	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,17 (0,39)
1073,5	RI, MS	Octena kiselina, fenil ester	0,00 (0,00)	0,17 (0,39)	0,00 (0,00)
1326,5	RI, MS	Dekanoična kiselina, metil ester	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,27 <sup>a</sup> (0,17)
1458,9	RI, MS	Mravlja kiselina, 2,6-dimetoksifenil ester	0,02 <sup>a</sup> (0,02)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)
1501,0	RI, MS	Benzoeva kiselina, 4-merkapto-	0,02 (0,04)	0,06 (0,13)	0,00 (0,00)
1534,0	RI, MS	Benzoeva kiselina, 3-merkapto-	0,19 (0,20)	0,07 (0,16)	0,03 (0,07)
1552,0	RI, MS	Dodekanoična kiselina	0,00 <sup>b</sup> (0,07)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,07 <sup>a</sup> (0,00)
> 2000	RI, MS	Heksadekanoična kiselina	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,07 (0,15)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; CS – Crna slavonska svinja; DU – Durok; PIC - Pig Improvement Company hibridi; <sup>abc</sup>P<0,05

Osim za metil ester dekanoične kiseline, značajne statističke razlike su utvrđene za 2,6-dimetoksifenil ester mravlje kiseline čiji je udio u CS grupi (0,02%) bio značajno veći negoli u druge dvije grupe (DU i PIC) u kojima isti nije detektiran, te za dodekanoičnu kiselinu čiji je udio u grupi PIC (0,07%) bio značajno veći negoli u grupama CS i DU u kojima nije detektirana.

Ukupno 5 različitih organskih kiselina i 5 estera je identificirano u aromi istraživanog kulena u ukupnoj zastupljenosti od 0,23% u grupi CS i 0,57% u grupi DU do 0,62% u grupi PIC . Udio kiselina iznosio je od 0,17% u grupama DU i PIC do 0,20% u grupi CS, a udio estera 0,02% u grupi CS i 0,25% u grupi DU do 0,44% u grupi PIC. Iz navedenog se vidi da su udjeli kiselina i estera u aromi istraživanog kulena bili mali. Marušić Radovčić i sur.

(2015.) su u aromi kulena identificirali 10 estera, među kojima 1 lakton, u ukupnom udjelu od 3%. Esteri nastaju esterifikacijom karboksilnih kiselina i alkohola, a mali udio je vjerojatno rezultat antimikrobnog djelovanja NaCl tijekom procesa zrenja (Gasparado i sur., 2008.). Neki autori navode kiseline kao glavne hlapive spojeve arome fermentiranih kobasica proizvedenih uz dodatak starter kultura bakterija mlječno kiselinskog vrenja (Montanari i sur., 2018.). Mikrobna aktivnost u kulenu posljedica je priprodno prisutne mikroflore koja objašnjava prisutnost hlapivih spojeva nastalih fermentacijom ugljikohidrata mikrobnim djelovanjem, premda neke kiseline (kao što je octena), mogu nastati i u procesima Maillardovih reakcija (Andrade i sur., 2010.). Neki autori smatraju da ovi spojevi nastaju i kao rezultat aktivnosti pljesni (Bruna i sur., 2001.). Organske kiseline jedan su od važnih sastojaka dima (Krvavica i sur., 2013.), osobito aromatske karboksilne kiseline (benzoeve). Kiseline ravnog lanca (dodekanoična, heksadekanoična) nastaju hidrolizom lipida (triglicerida i fosfolipida) (Pugliese i sur., 2015), a razgranate kiseline mogu nastati Streckerovom degradacijom odgovarajućih aldehida (Pérez-Santaescolástica i sur., 2018.). To znači da 3-metil-butanoična kiselina nastaje Streckerovom degradacijom 3-metilbutanala, 4-merkapto-benzoična kiselina Streckerovom degradacijom 4-merkapto-1-butanala itd. Mikrobna aktivnost, osobito aktivnost mikrokoka koje odlikuje visoka esterazna aktivnost, rezultira produkcijom estera (Wu i sur., 2015.). Esteri imaju aromu s voćnom notom, osobito oni nastali iz kratkolančanih kiselina (Marušić Radovčić i sur., 2015.), dok esteri dugolančanih kiselina imaju aromu po masti (Marušić, 2013.). S obzirom na vrlo nisku vrijednost senzornog praga detekcije smatra se da esteri igraju vrlo važnu ulogu u formiranju arume pojedinih suhomesnatih proizvoda (Stahnke, 1994.), osobito fermentiranih kobasica. Organske kiseline kratkog lanca (do 6 C atoma) kođer imaju važan učinak na specifičnu aromu zahvaljujući niskoj vrijednosti senzornog praga detekcije (Lorenzo i sur., 2014.). Octena kiselina dodaje octenu notu i doprinosi aromi zrelog fermentiranog mesa, a butanoična kiselina doprinosi notom po siru (Domínguez i sur., 2016). Note arume octene, butanske i 3-metil-butanske kiseline zajedno s 1-octen-3-ol alkoholom su u literaturi označeni kao potencijalne mirisne note koji igraju važnu ulogu u razvoju tipičnih aroma fermentiranih kobasica (Lorenzo i sur., 2014.; Montanari i sur., 2018.; Domínguez i sur., 2019.).

Hlapivi amini kulena prikazani su u Tablici 22. Utvrđena su 3 različita amina, po jedan u svakoj genetskoj grupi. Najveći udio je utvrđen za 4-metoksi-1,3-benzendiamin u grupi PIC (0,30%) što je bilo i statistički značajno više negoli u grupama CS i DU u kojima

isti nije detektiran. Udio drugo zastupljenog N,N'-dimetil-1,2-etandiamina u grupi CS (0,17%) također je bio statistički značajno veći negoli u ostale dvije grupe u kojima nije detektiran, dok razlika u udjelu treće zastupljenog trimetilamina u grupi DU (0,02%) nije bila statistički značajna u odnosu na druge dvije grupe u kojima nije detektiran.

Tablica 22. Hlapivi amini arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	Amini	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
<600	RI, MS	Trimetilamin	0,00 (0,00)	0,02 (0,05)	0,00 (0,00)
772,4	RI, MS	1,2-Etandiamin, N,N'-dimetil-	0,17 <sup>a</sup> (0,16)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)
1275,3	MS	1,3-Benzendiamin, 4-metoksi-	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,00 <sup>b</sup> (0,00)	0,29 <sup>a</sup> (0,28)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; CS – Crna slavonska svinja; DU – Durok; PIC - Pig Improvement Company hibridi; <sup>abc</sup>P<0,05

Aroma istraživanog kulena sadržavala je 3 hlapiva amina u niskim koncentracijama (od 0,29% u grupi PIC i 0,17% u grupi CS do 0,02% u grupi DU). Najveći udio utvrđen je za aromatski 4-metoksi-1,3-benzenediamin u grupi PIC (aromatski amini ili anilini na dušikovom atomu imaju vezan aromatski prsten). Amini su derivati amonijaka, odnosno nastaju u procesima dekarboksilacije aminokiselina odcjepljivanjem ugljičnog dioksida zbog djelovanja enzima ili aminacijom i transaminacijom aldehida i ketona. Bigeni amini, kao što je trimetilamin, rezultat su aktivnosti endogenih enzima ili nastaju mikrobnom dekarboksilacijom aminokiselina (Santos i Silla, 1996.). Trimetilamin u većoj koncentraciji dodaje neugodnu notu po amonijaku i ribi.

Hlapivi furani i pirazini arome kulena su prikazani u Tablici 223 iz koje je vidljivo da su detektirani jedan furan i jedan pirazin, od kojih je furan 2-furanmetanol utvrđen u sve tri grupe, a pirazin tetrametil-pirazin u grupama CS i PIC. Udijeli tetrametil-pirazina su bili od 0,26% u grupi PIC do 0,15% u grupi CS, dok su se udjeli 2-furanmetanola kretali od 0,10% u grupi CS do 0,02% u grupi PIC i 0,01% u grupi DU.

Tablica 23. Hlapivi furani i pirazini kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

RI	ID	FURANI/PIRAZINI	Proizvodni lanac		
			CS	DU	PIC
969	RI, MS	2-Furanmetanol	0,10 (0,09)	0,01 (0,02)	0,02 (0,05)
1097,4	RI, MS	Pirazin, tetrametil-	0,15 (0,33)	0,00 (0,00)	0,26 (0,36)

RI – retencijski indeks; ID – metoda identifikacije; MS – baza podataka masenih spektara; CS – Crna slavonska svinja; DU – Durok; PIC - Pig Improvement Company hibridi; <sup>abc</sup>P<0,05

U aromi istraživanog kulena utvrđen je jedan furan (2-furanmetanol) i jedan pirazin (tertrametil-pirazin) u niskim udjelima (od 0,01% do 0,26%). Marušić Radovčić i sur. (2015.) navode znatno veći broj (6) i udio (3%) furana, bezofurana i pirazina u aromi kulena. Furani potječu od dima i Maillardovih reakcija i imaju notu karamel arome (Marušić Radovčić i sur., 2015.). Sung (2013.) navodi da su furani sastavni dio dimnog kondenzata. Furani potječu od dima i proizvodu dodaju note arome po karamelu, slatkisima, zagorini, šećeru (Marušić Radovčić i sur., 2015.; cit. Viani i Hormann, 1974.). Za razliku od furana, pirazini su heterociklični aromatski spojevi koji bi mogli biti i produkti dekarboksilacije aminokiselina (Krvavica i sur., 2017.).

### 3.7. Oksidativni status Baranjskog kulena

Oksidativni status kulena proizvedenog od mesa svinja uzgojenih u tri različita proizvodna sustava prokazan u Tablici 24 procijenjen je na temelju kvantifikacije malondialdehida (mg MDA/kg uzorka) kao reaktivne komponente tiobarbiturinske kiseline (TBARS test), kvantifikacije proteinskih karbonila (nM/mg proteina) te prisutnosti hlapivih aldehida (% ukupne površine pikova) kao najvažnijih sekundarnih produkata oksidacije lipida (Shahidi, 2001).

Najveći udio malondialdehida (MDA) po kg uzorka utvrđen je u grupama CS (0,43 mg) i DU (0,41 mg), što je bilo i statistički značajno više u odnosu na grupu PIC (0,22 mg). Udio proteinskih karbonila je bio sličan u sve tri grupe (CS – 8,04 nM; PIC – 7,08 nM i DU – 6,80 nM). Detektirana su 3 hlapiva aldehida indikatora sekundarne oksidacije lipida, od kojih su za 2 utvrđene statistički značajne razlike među grupama. Najviše je bilo heksanal-a,

a najveći udio je utvrđen u grupi DU (3,82%), zatim u grupi PIC (0,66%) i grupi CS (0,52%), pri čemu su razlike bile statistički značajne između svih grupa. Udjeli heptanala su također bili statistički značajni između sve tri grupe (DU – 0,30%; CS – 0,06% i PIC (0,04%). Nadalje, od ostalih aldehida je utvrđen pentanal, ali samo u grupama PIC (0,07%) i CS (0,06%), no razlike između tri grupe kulena nisu bile statistički značajne.

Tablica 24. TBARS, proteinski karbonili i hlapivi aldehidi kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

<b>Pokazatelji oksidativnog statusa</b>	<b>Proizvodni lanac</b>		
	<b>CS</b>	<b>DU</b>	<b>PIC</b>
<b>TBARS</b> (mg MDA/kg uzorka)	0,43 <sup>a</sup> (0,13)	0,41 <sup>a</sup> (0,08)	0,22 <sup>b</sup> (0,05)
<b>Proteinski karbonili</b> (nM karbonila/mg proteina)	8,04 (1,22)	6,80 (1,65)	7,08 (1,40)
<b>Hlapivi aldehidi</b> (% od ukupne površine pikova)			
Pentanal	0,06 (0,13)	0,00 (0,00)	0,07 (0,15)
Heksanal	0,52 <sup>c</sup> (0,15)	3,82 <sup>a</sup> (0,74)	0,66 <sup>b</sup> (0,20)
Heptanal	0,06 <sup>b</sup> (0,07)	0,30 <sup>a</sup> (0,09)	0,04 <sup>c</sup> (0,06)

CS – Crna slavonska svinja; DU – Durok; PIC - Pig Improvement Company hibridi

Procjena oksidativnog statusa istraživanog kulena proizvedenog od mesa svinja uzgojenih u tri različita proizvodna sustava izvršena je utvrđivanjem pokazatelja oksidacije lipida i oksidacije proteina. Razina lipidne oksidacije je procijenjena kvantifikacijom malonaldehida i utvrđivanjem hlapivih aldehida pokazetelja sekundarne oksidacije lipida, a razina proteinske oksidacije određivanjem ukupnih karbonila DNPH metodom.

Oksidacijska stabilnost fermentiranih kobasica ovisi o ravnoteži između prooksidantnih i antioksidativnih čimbenika. Aditivi, poput natrijevog klorida, djeluju prooksidativno (Ruiz, 2007), dok natrijev askorbat i nitriti mogu imati prooksidativno ili antioksidativno djelovanje. Mioglobin, prisutan u mesu u većoj koncentraciji, također ima prooksidacijske učinke (Carlsen i Skibsted, 2004.). Starter kulture koje se koriste u proizvodnji trajnih fermentiranih kobasica, osobito neke bakterije mlijecne kiseline, proizvode vodikov peroksid koji je snažan oksidans, dok su neki mikrokoki pozitivni na

katalazu, koji se dodaju kao početne kulture ili koji su prirodno prisutni u tijestu za kobasice, mogu neutralizirati perokside (Berardo i sur., 2015.). U određenoj mjeri, razgradnja proteina tijekom zrenja može poboljšati oksidacijsku stabilnost budući da mali peptidi imaju veća antioksidativna svojstva od čitavih proteina (Freitas i sur., 2013.).

### ***3.7.1. Indikatori sekundarne lipidne oksidacije***

Testom tiobarbiturinske kiseline (TBARS) su utvrđene statistički značajne razlike između grupa, pri čemu je udio MDA u grupama CS (0,43 mg) i DU (0,41 mg) bio statistički zanačajno veći negoli udio u grupi PIC (0,22 mg), što pokazuje značajne razlike u razini sekundarne oksidacije slobodnih masnih kiselina (lipidne peroksidacije) između navedenih grupa. Slične rezultate TBARS testa za druge trajne fermentirane kobasice navode i drugi autori. Tako, Šojić i sur. (2014) navode da tradicionalna trajna fermentirana kobasica „Petrovska klobasa“ proizvedena u tradicionalnim i industrijskim uvjetima sadrži od 0,79 do 1,25 mg MDA/kg proizvoda. Fuentes i sur. (2014.) utvrđuju 0,29 do 0,36 mg MDA/kg Iberijskog pršuta, dok je njegov udio u Dalmatinskoj panceti bio od 0,21 do 0,34 mg (Krvavica i sur., 2016.), a u Dalmatinskoj pečenici od 0,22 do 0,31 mg MDA/kg proizvoda (Krvavica i sur., 2017a.).

Poznato je da lipoliza rezultira oslobađanjem masnih kiselina koje su znatno sklonije dalnjim oksidativnim promjenama negoli one vezane u lipidnom lancu, a osobito se to odnosi na slobodne polinezasičene masne kiseline (Šojić i sur., 2014.). Polinezasičene masne kiseline s tri ili više dvostrukih veza prvenstveno su vezane za fosfolipide i važne su za razvoj karakterističnog okusa hrane. Slobodni radikali nastali oksidacijom lipida reagiraju s kisikom proizvodeći vrlo reaktivne peroksi radikale što rezultira stvaranjem lipidnih hidroperoksida, koji su glavni primarni produkti oksidacije (Amaral i sur, 2018.). Štoviše, tijekom sekundarnih oksidacijskih promjena u slobodnim masnim kiselinama stvaraju se spojevi poput aldehida, ketona, karboksilnih kiselina. Aldehidi su glavni proizvodi nastali oksidacijom lipida. Iako su lipidi odgovorni za mnoga poželjna svojstva mesa i proizvoda od mesa (doprinoseći poboljšanju okusa, nježnosti i sočnosti) radi se o jednima od kemijski najnestabilnijih komponenata mesa koje su sklone razgradnji, osobito procesima hidrolize i oksidacije (Krvavica i sur., 202.1). Većina autora se slaže da nakupljanje slobodnih masnih kiselina (bogatih nezasićenim masnim kiselinama) u procesima hidrolize lipida ujedno potiče njihovu oksidaciju (Antequera i sur, 1992.; Buscailhon i sur, 1994.; Shahidi i Zhong, 2010.). Malondialdehid je tipičan proizvod razgradnje nastao oksidacijom lipida

polinezasićenih masnih kiselina (Ercoşkun i Özkal, 2011.). Relativno je stabilan sekundarni produkt oksidacije polinezasićenih masnih kiselina čiji su najvažniji prekursori nešto nestabilniji ciklički peroksidi, biciklički endoperoksidi i hidroperoksil (Amaral i sur., 2018.). Visoke razine malondialdehida u suhomesnatim proizvodima koreliraju s užeglim okusom, pa bi oksidacija lipida mogla umanjiti njihovu senzornu kvalitetu (Wood i sur., 2008.). Međutim, i drugi spojevi oksidacije lipida ili spojevi koji nisu povezani s njihovom lipida, mogu reagirati s tiobarbiturnom kiselinom, što najčešće dovodi do precjenjivanja opsega oksidacije lipida, što umanjuje točnost TBARS testa (Ross i Smith, 2006.). Za razliku od toga, aldehidi kao najvažniji hlapivi spojevi sekundarne oksidacije lipida (konkretno, polinezasićenih omega-6 i omega-3, koje su vrlo su osjetljive na oksidaciju) se već dugo, uspješno koriste za praćenje stupnja sekundarne lipidne oksidacije brojnih namirnica, uključujući mesa i mesnih proizvoda (Ross i Smith, 2006.). Naime, u procesima oksidacije lipida nastaju brojni aldehidi, uključujući oktanal, neanal, pentanal i heksanal, od kojih udio heksanala ukazuje na oksidaciju lipida mesa učinkovitije od bilo koje druge hlapljive komponente (Ross i Smith, 2006.). Dok su linolna,  $\gamma$ -linolenska i arahidonska kiselina prekursori heksanala, propanal je dominantni aldehid nastao razgradnjom  $\alpha$ -linolenske, eikosapentaenske i dokozaheksaenske kiseline, što ova dva aldehida čini vrlo pouzdanim pokazateljima opsega sekundarne oksidacije lipida u hrani općenito (Shahidi, 2001.). Propanal je tipičan produkt oksidacije n-3, a heksanal je proizvod oksidacijske razgradnje n-6 polinezasićenih masnih kiselina, dok je oktanal najvjerojatnije produkt sekundarne oksidacije oleinske kiseline (Shahidi, 2001.). Propanal i heksanal najčešće su korišteni pokazatelji oksidacije lipida u hrani zbog veće oksidacijske stabilnosti u detekciji u usporedbi s nezasićenim aldehidima (Josquin i sur, 2012.).

Analizom hlapivih tvari istraživanog kulena utvrđena su tri hlapiva aldehida indikatora sekundarne lipidne oksidacije, pentanal (PIC – 0,07% i CS – 0,06%; PIC – nije utvrđen) čiji se udjeli nisu statistički razlikovali među grupama, heksanal (DU – 3,82%; PIC – 0,66% i CS – 0,52%), pri čemu su razlike između sve tri grupe kulena bile statistički značajne i heptanal (CS – 0,06% i DU – 0,30%; PIC – 0,04%). Utvrđeni udjeli MDA na 100 g kulena ukazuju da je stupanj sekundarne oksidacije lipida bio znatno veći u grupama CS (0,43 mg MDA) i DU (0,41 mg MDA) u odnosu na grupu PIC (0,22 mg MDA). Međutim, udjeli hlapivih aldehida pokazuju nešto drukčije rezultate. Naime, daleko najveći udio heksanala, kao i udio MDA u grupi DU, ukazuje i na najveći stupanj sekundarne lipidne oksidacije u ovoj grupi kulena. Ujedno je i udio heptanala bio najveći u ovoj grupi (0,30%)

što doprinosi istom zaključku. Interesantno je primijetiti da je najniži udio heksanala utvrđen u CS grupi, iako je ova grupa kulena sadržavala značajno veći udio intramuskularne masti (25,97%) nego kod DU (18,29%) i PIC (19,00%) grupe kulena. Naime, veći udio intramuskularne masti jedan od čimbenika koji može utjecati na povećanje stupnja oksidacije masti (Krvavica i sur., 2021.). Stoga uzroke treba tražiti u drugim pokazateljima, od kojih najveći utjecaj može imati sastav masnih kiselina proizvoda. Naime, udio polinezasičenih masnih kiselina je bio najniži u grupi CS (11,15%), kao i udjeli linolne (10,37%),  $\gamma$ -linolenske (0,42%) i arahidonske (0,50%) masne kiseline. Kako su navedene masne kiseline prekursori heksanala, značajno niži udio heksanala u CS grupi kulena je očekivan. Međutim, najveći udjeli polinezasičenih masnih kiselina (16,16%), kao i najveći udio linolne (14,92%) masne kiseline utvrđen je u PIC grupi, te je za očekivati bilo da je i udio heksanala u ovoj grupi najveći. No, najveći udio heksanala je utvrđen u grupi DU (3,82%), unatoč značajno nižim udjelima polinezasičenih masnih kiselina (DU – 15,00%; PIC – 16,16%), te linolne (DU – 14,01%; PIC – 14,90%) i arahidonske (DU – 0,22%; PIC – 0,54%) masne kiseline. Profil navedenih masnih kiselina ne daje potpuno jasnu sliku, s obzirom da je udio  $\gamma$ -linolenske (DU – 0,76%; PIC – 0,69%) masne kiseline bio značajno veći u grupi DU.

Osim važne uloge u stvaranju aromi, aldehidi mogu biti i toksični, a čak i u veoma malim količinama mogu narušiti povoljna senzorna svojstva hrane (Sun i sur., 2010.), a neki od njih pripadaju spojevima koji su vrlo reaktivni u redoks transformaciji i međuproizvodi su mnogih biokemijskih reakcija.

### **3.7.2. Proteinski karbonili – indikatori oksidacije proteina**

Utvrđivanjem proteinskih karbonila NDPH metodom izvršena je procjena stupnja oksidacije proteina istraživanog kulena. S obzirom da je njihov udio bio sličan u sve tri grupe kulena (CS – 8,04 nM; PIC – 7,08 nM i DU – 6,80 nM) pretpostavka je da razlike u proizvodnim lancima nisu značajno utjecale na razinu proteinske oksidacije istraživanog kulena.

Oksidacija proteina je lančana reakcija inducirana radikalima slično kao i oksidaciji lipida, premda tijekom oksidacije proteina obično nastaje veći broj različitih produkata ovisno o uvjetima i intenzitetu oksidacije (Davies, 2005.). U mesu i mesnim proizvodima oksidacija podrazumijeva izmjene na razini proteina što rezultira karbonilacijom,

razgradnjom i agregacijom proteina (Lund i sur., 2011.). Te izmjene uključuju promjene u topljivosti i funkcionalnosti proteina, što potencijalno može dovesti do smanjene probavljivosti, smanjene sposobnosti geliranja, emulgiranja i sposobnosti vezanja vode, kao i potencijalnog utjecaja na okus zbog stvaranja određenih karbonila i Schiffovih baza (Lund i sur., 2011.). Degradacijski procesi unutar proteinske okosnice dovode do fragmentacije proteina (oslobađanja većih ili manjih peptida), dok oksidacija aminokiselina modificira bočne lance proteina ovisno o svojstvima pogodene aminokiseline. Najosjetljivije aminokiseline prema oksidaciji su cistein, metionin, tirozin, fenilalanin, triptofan, histidin, prolin, arginin, lizin i metionin (Lund i sur., 2011.). Aminokiseline koje sadrže sumpor poput metionina i cisteina vrlo su osjetljive na oksidaciju, čak i u umjerenim mikroklimatskim uvjetima, a njihova oksidacija dovodi do stvaranja derivata sulfona, sulfoksida i disulfida (Estévez, 2011.), od kojih su neki utvrđeni u hlapivim spojevima istraživanog kulena (dialil disulfid utvrđen u CS kulenu). Oksidacija triptofana dovodi do stvaranja kinurenina ili N-formilkinurenina, a histidin oksidira u derivate oksohistidina i imidazolona. Leucin i valin oksidiraju u hidroksi derivate (Stadtman i Levine, 2000.). Proteinski karbonili nastaju kao produkti oksidacijskog oštećenja alkalnih aminokiselina, lizina, arginina i prolina (Estévez, 2011.). U preradbenom procesu trajnih kobasicica, lipidi podliježu oksidativnim promjenama koje rezultiraju stvaranjem neugodnih okusa narušavajući tako njihovu opću kvalitetu (Zanardi i sur., 2004.). Međutim, oksidacija proteina uglavnom je povezana sa smanjenom sposobnošću vezanja vode i omekšavanjem (nježnošću) mesnih proizvoda (Lund i sur., 2011), te je iz toga razloga utjecaj oksidacije proteina na kvalitetu trajnih fermentiranih kobasicica zanemaren te nema puno dostupnih istraživanja orijentiranih na ovu tematiku. Fuentes i sur. (2014.) istražuju oksidativni status Iberijsog pršuta i navode da sadrži od 6,84 do 8,05 nM karbonila/mg proteina što je slično rezulatitima istraživanog kulena. Udio karbonila u industrijskim fermentiranim kobasicama bio je dosta niži, između 2 i 3 nM/mg proteina (Berardo i sur., 2005.). Navedena razlika u odnosu na istraživani kulen može se objasniti uporabom starter kultura i adtiva u proizvodnji industrijskih kobasicica. Iako su mehanizmi i reakcijski putovi oksidacije lipida i proteina potpuno različiti, na oba procesa mogu utjecati isti čimbenici (proooksidativni i antioksidativni) (Estévez, 2011.; Lund i sur., 2011.). Stoga bi promjene pokazatelja lipidne oksidacije trebale pratiti promjene pokazatelja oksidacije proteina, što nije slučaj kod istraživanog kulena, s obzirom da se udio karbonila nije značajno razlikovao između pojedinih grupa kulena, dok su pokazatelji lipidne oksidacije (udjeli MDA i hlapivih aldehida) bili različiti. Međutim, neki čimbenici ipak više

utječu na lipidnu, a drugi više na oksidaciju proteina, pa su i razlike u pokazateljima stupnja oksidacije lipida i proteina mesnih proizvoda također moguće. Tako su željezo i mioglobin poznati kao posebno važni inicijatori oksidacije proteina u mesu, a metali, poput željeza, kataliziraju oksidaciju alkalnih aminokiselinskih ostataka proizvodeći odgovarajuće karbonilne ostatke (Estévez, 2011.; Fuentes i sur., 2014.).

### **3.8. Senzorna svojstva Baranjskog kulena**

Tablica 25. Senzorna svojstva istraživanih kulena proizvedenih od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

<b>Opisna svojstva</b>	<b>Proizvodni lanac</b>					
	<b>CS</b>		<b>PIC</b>		<b>DU</b>	
	LSMeans	St. error	LSMeans	St. error	LSMeans	St. error
Boja mišićnog tkiva	7,99 <sup>a</sup>	0,07	7,33 <sup>b</sup>	0,12	7,69 <sup>a</sup>	0,12
Ujednačenost boje	7,67 <sup>b</sup>	0,09	7,87 <sup>b</sup>	0,11	8,20 <sup>a</sup>	0,09
Količina masnog tkiva	4,79	0,13	4,47	0,14	4,51	0,18
Povezanost nadjeva	5,38 <sup>b</sup>	0,15	6,73 <sup>a</sup>	0,20	7,04 <sup>a</sup>	0,11
Prisutnost pozitivnih mirisa	7,76 <sup>a</sup>	0,10	7,48 <sup>ab</sup>	0,14	7,27 <sup>b</sup>	0,14
Prisutnost negativnih mirisa	0,88 <sup>b</sup>	0,08	1,29 <sup>a</sup>	0,14	1,36 <sup>a</sup>	0,14
Prisutnost mirisa dima	3,68 <sup>a</sup>	0,12	3,33 <sup>b</sup>	0,13	3,40 <sup>ab</sup>	0,12
Mekoća	7,71 <sup>a</sup>	0,10	7,16 <sup>b</sup>	0,11	7,04 <sup>b</sup>	0,11
Topivost	7,61 <sup>a</sup>	0,10	7,16 <sup>b</sup>	0,11	7,02 <sup>b</sup>	0,16
Slano	4,46	0,12	4,43	0,15	4,18	0,17
Slatko	2,13	0,13	2,22	0,15	2,04	0,15
Kiselo	2,41	0,10	2,43	0,13	2,33	0,13
Gorko	1,64 <sup>b</sup>	0,10	1,89 <sup>ab</sup>	0,17	2,09 <sup>a</sup>	0,19
Ljuto	4,69 <sup>b</sup>	0,10	5,07 <sup>ab</sup>	0,19	5,18 <sup>a</sup>	0,19
Arome po češnjaku	3,48	0,11	3,44	0,13	3,71	0,14
Arome po paprici	5,26	0,13	5,40	0,19	5,36	0,18
Arome zrelog mesa	6,08	0,16	5,87	0,22	5,96	0,19
Biokemijske arome	0,51	0,07	0,65	0,09	0,65	0,10

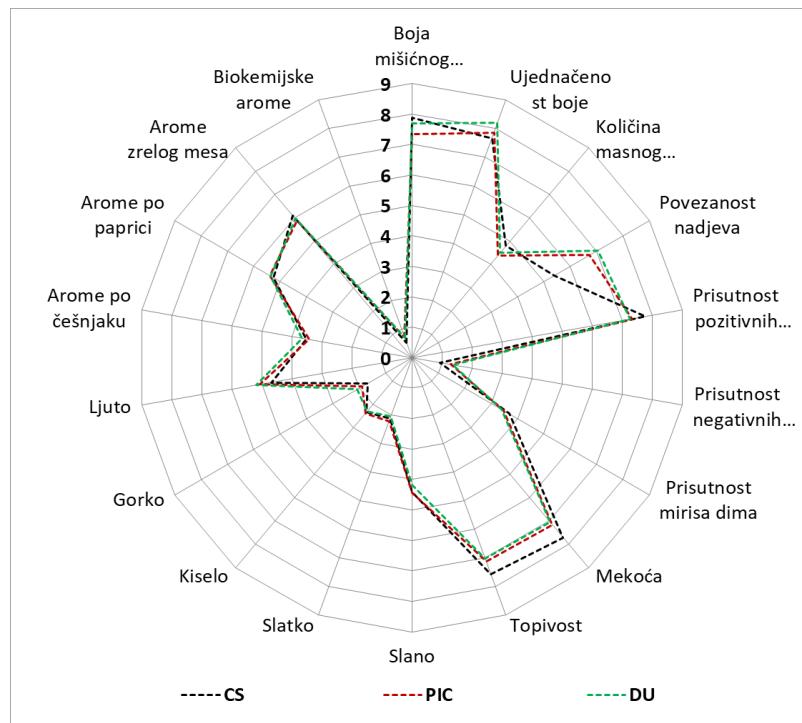
Svojstva dopadljivosti						
Dopadljivost presjeka	6,89 <sup>c</sup>	0,09	7,26 <sup>b</sup>	0,13	7,62 <sup>a</sup>	0,12
Dopadljivost mirisa	7,76 <sup>a</sup>	0,10	7,18 <sup>b</sup>	0,18	7,38 <sup>b</sup>	0,13
Dopadljivost konzistencije	7,47	0,11	7,45	0,13	7,47	0,14
Dopadljivost okusa	7,65 <sup>a</sup>	0,11	7,26 <sup>b</sup>	0,18	7,27 <sup>b</sup>	0,13
Zrelost	7,76 <sup>a</sup>	0,09	7,40 <sup>b</sup>	0,13	7,56 <sup>ab</sup>	0,11
Bogatstvo pozitivnih aroma	7,63 <sup>a</sup>	0,12	7,31 <sup>b</sup>	0,12	7,32 <sup>b</sup>	0,13
Postojanost arome	7,64	0,11	7,50	0,13	7,38	0,12
Sveukupna dopadljivost	7,73 <sup>a</sup>	0,10	7,36 <sup>b</sup>	0,12	7,36 <sup>b</sup>	0,12

Tablica 25 prikazuje opisna svojstva i svojstva dopadljivosti tri skupine Baranjskog kulena sačinjenih od mesa i masnog tkiva svinja podrijetlom iz tri različita proizvodna lanca. Ocijenjena svojstva izražena su kao LS means dobiven iz ocjena 9 senzorskih analitičara.

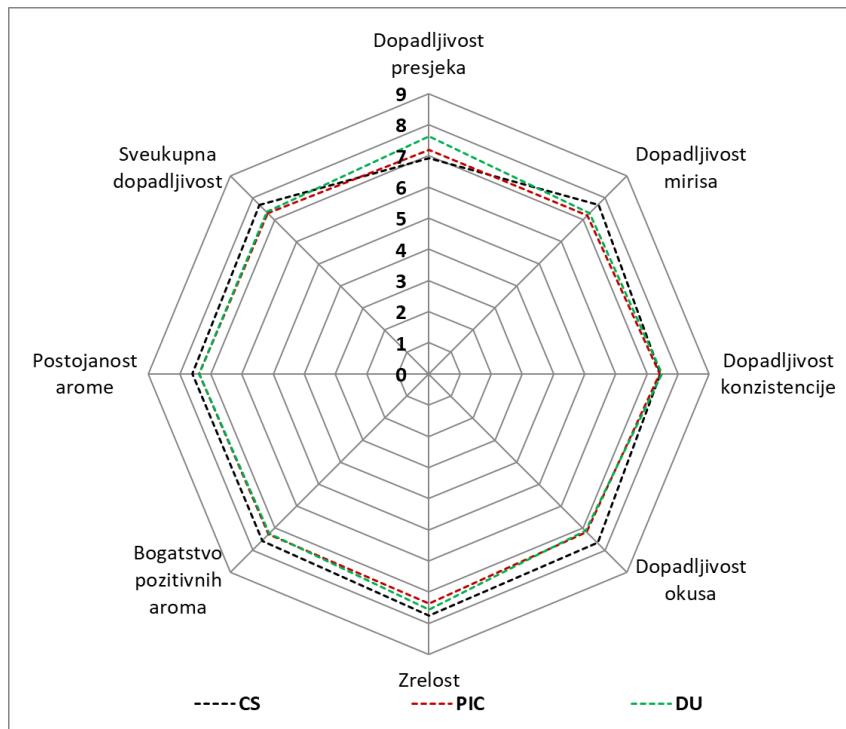
Iz opisnih svojstava vidi se da je boja mišićnog tkiva bila značajno poželjnija u kulenima iz proizvodnih lanaca CS i DU u odnosu na PIC proizvodni lanac dok su ujednačenost boje analitičari su najbolje ocijenili u skupini kulena iz proizvodnog lanca DU. U količini masnog tkiva, po ocjeni analitičara, nije bilo statistički značajnih razlika, a povezanost nadjeva bila je najslabije ocijenjena u kulenima skupine CS koja se u tom svojstvu značajno razlikovala od kulena skupine PIC i OPG. Glede prisutnosti pozitivnih mirisa analitičari su najbolje ocijenili kulene iz CS proizvodnog lanca od kojih se značajno razlikovali najslabije ocijenjeni kuleni DU proizvodnog lanca, dok su kuleni PIC proizvodnog lanca po ocjenama analitičara bili između ostale dvije skupine od kojih se nisu statistički značajno razlikovali. Najniža prisutnost negativnih mirisa utvrđena je u kulena CS proizvodnog lanca u odnosu na kulene PIC i DU proizvodnog lanca između kojih nije bilo značajnih razlika. Prisutnosti dima bila je značajno viša u kulena iz skupine CS kada se usporedi s kulenima podrijetlom iz lanca DU. Između ove dvije skupine, prema ocjeni analitičara, nalazili su se kuleni iz skupine PIC koji se nisu značajno razlikovali od preostale dvije skupine. Mekoća i topivost bile su značajno bolje ocijenjeni u kulenu podrijetlom iz lanca CS nego u kulenima iz PIC i DU proizvodnih lanaca. Glede osjeta slanosti, slatkosti i kiselosti nisu utvrđene statistički značajne razlike. Kuleni se nisu međusobno razlikovali u osjetu slatkosti i kiselosti.

Osjet gorčine i ljutine bio je izraženiji u kulenima DU proizvodnog lanca, iza kojih slijede uzorci iz lanca PIC čija se ocjena nije statistički značajno razlikovala od preostalih proizvodnih lanaca kulena. Najniža razina gorčine i ljutine utvrđena je u kulenima iz lanca CS koji su se statistički značajno razlikovali od kulena iz lanca DU. Prema ocjenama analitičara, arome po češnjaku, paprici i zrelom mesu te biokemijske arome nisu se značajno razlikovale između istraživanih skupina kulena. Analitičari su ocjenjivali i osam različitih svojstava dopadljivosti. Za dopadljivost konzistencije i postojanost arume ocjene analitičara nisu se statistički značajno razlikovale, dok su u ostalih šest svojstava utvrđene statistički značajne razlike.

Dopadljivost presjeka kulena iz DU proizvodnog lanca bila je ocijenjena značajno višim ocjenama od kulena PIC proizvodnog lanca, dok su statistički najnižu ocjenu za to svojstvo ostvarili kuleni CS proizvodnog lanca. U svim ostalim svojstvima kuleni podrijetlom iz lanca CS bili su ocijenjeni višim ocjenama od onih postignutih u PIC i DU proizvodnim lancima. Tako su dopadljivost mirisa, okusa, bogatstvo pozitivnih aroma i sveukupna dopadljivost procijenjeni statistički značajno višim ocjenama od kulena iz PIC i DU proizvodnih lanaca, između kojih razlika nije bila značajna. Glede zrelosti analitičari su najviše ocjene dali kulenima iz lanaca CS; kuleni DU proizvodnog lanca nisu se značajno razlikovali ni od kulena CS proizvodnog lanca niti od PIC proizvodnog lanca, koji su dobili najmanje ocjene za ovo svojstvo koje su značajno su odstupale od kulena skupine CS. Odnosi ispitivanih organoleptičkih svojstava istraživanih kulena prikazana Grafikonom 1. i Grafikonom 2.



Grafikon 1. Opisna svojstva



Grafikon 2. Grafikon prosječnih vrijednosti svojstava dopadljivosti kulena

U definiciji kvalitete kobasica poseban naglasak stavlja na vrstu primjenjene sirovine, a čimbenici poput pasmine, hranidbe i držanja životinja čimbenici su koji utječu na

kakvoću i specifičnost kobasicu više od tehnologije prerade. Ukoliko se sirovina obrađuje istom tehnologijom utjecaj sirovine je od presudnog značenja, što se vidi iz rezultata ove disertacije. Slično istraživanje proveli su Caponio i sur. (2006.) koji su ispitivali utjecaj svinjskog mesa iz dva različita sustava uzgoja (intenzivna nasuprot ekstenzivnoj) na kakvoću kobasicu proizvedenih uz primjenu istih receptura i tehnologije primijenjene u istim proizvodnim uvjetima. Utvrđeno je da su srednje vrijednosti ocjena za intenzitet crvene boje značajno više ( $p < 0,05$ ) u kobasicama od ekstenzivno uzgojenih svinja u odnosu na one podrijetlom iz intenzivnog uzgoja. Isto tako, utvrdili su značajne razlike i u dopadljivosti okusa u korist kobasicu podrijetlom od svinja iz ekstenzivnog sustava držanja. Autori te rezultate povezuju sa značajkama sirovine uz objašnjenje da veća mogućnost kretanja životinja i njihov sporiji rast tijekom ekstenzivnog uzgoja i specifičnost hranidbe rezultira mesom intenzivnije crvene boje i dopadljivijeg okusa, dok je boja mesa podrijetlom od životinja iz intenzivnog uzgoja tipično blijedo-ružičaste boje. Rezultati prikazani ovdje su slični, a ukazuju na utjecaj proizvodnih lanaca svinjskog mesa na kakvoću finalnog proizvoda. Ocjene boje mišićnog tkiva u Baranjskom kulenu podrijetlom od svinja pasmine Crna slavonska držanih na otvorenom (CS) i teških svinja pasmine Durok držanih u poluotvorenom sustavu (DU) bile su signifikantno više ( $P < 0,05$ ) u odnosu na ocjene u Baranjskom kulenu podrijetlom od hibrida držanih u intenzivnom sustavu do viših klaoničkih težina (PIC). Dopadljivost okusa Baranjskog kulena podrijetlom iz lanca CS, koji se osniva na svinjama pasmine Crna slavonska držanih u otvorenom sustavu, bila je značajno viša u usporedbi s kulenima proizvedenih od mesa svinja iz ostala dva lanca opskrbe (DU i PIC). Ranije studije također pokazuju da lokalne pasmine svinja koje se drže na otvorenom imaju usporen rast, nizak postotak mesa te visok udio masti u trupovima, ali i visoku kvalitetu mesa (Bonneau i Lebret 2010.; Pugliese i Sirtori 2012.; Komlenić i sur., 2018.).

Karolyi i Kovačić (2008.) analizirali su organoleptička svojstva Slavonskog kulena podrijetlom od svinja različitih pasmina svinja, Crne slavonske i križanaca bijelih pasmina iz hrvatskog uzgojnog programa. U obje skupine uzoraka, ocjenjivači su ocijenili vanjski izgled, strukturu pod opipom, unutrašnji miris, izgled presjeka, strukturu u ustima, okus i aromu te zaostali okus u ustima podjednako. Jedina značajna razlika između dvije skupine ocjenjivanih kulena bila je utvrđena za svojstvo vanjskog mirisa ( $p < 0,05$ ); kulen podrijetlom od Crne slavonske svinje bio je nešto slabije ocijenjen, a ukupna ocjena kakvoće kulena bila je podjednaka. Utvrđena je i visoka varijabilnost pri ocjeni zaostalog okusa, odnosno arome kulena iz obje skupine kulena, što je vjerojatno posljedica uzorkovanja sa više obiteljskih

gospodarstava neujednačenih uvjeta proizvodnje. No, ti se rezultati ne mogu se usporediti s onima dobiveni tijekom izrade ove disertacije zbog različitog sustava ocjenjivanja i različitog pristupa u prikupljanju podataka. U ovoj disertaciji kuleni su tretirani kao finalni proizvod cijelog proizvodnog sustava, dok su u citiranom radu podaci prikupljeni iz više različitih obiteljskih gospodarstava, što svakako povećava vrijednost slučajne pogrešku. Autori navode i istraživanja Radmana i sur. (2005.) gdje je prihvatljivost kulena podrijetlom od Crne slavonske svinje među slučajno odabranim ispitanicima bila najniža.

U svakom slučaju ovdje prezentirani rezultati su u suprotnosti s navedenima, jer su, osim u slučaju dopadljivosti presjeka, Baranjski kuleni iz sustava koji se osniva na meso Crne slavonske svinje bili u najvećem broju slučajeva više ocijenjeni u odnosu na kulene iz druga dva proizvodna lanca kada se radi o svojstvima dopadljivosti.

## 4. ZAKLJUČCI

Na osnovi provedenih istraživanja može se zaključiti da je kakvoća mesa iz lanca CS imala najpoželjnija tehnološka svojstva mesa i stoga može poslužiti kao odlična sirovina za proizvodnju trajnih proizvoda od svinjskog mesa. To se posebno odnosi na vrlo povoljne pokazatelje sposobnosti zadržavanja vode i parametara boje. Glede kemijskog sastava mesa podrijetlom iz tri proizvodna lanca može se zaključiti da je meso iz lanca CS imalo značajno veći udio intramuskularne masti u odnosu na ostale dvije skupine, što ga čini poželjnijim za preradu u trajne proizvode visoke kakvoće zbog povoljnog utjecaja na čitav niz svojstava kao što su tekstura, miris, okus i druga.

Statistički značajne razlike između uzoraka Baranjskog kulena podrijetlom iz različitih proizvodnih lanaca uočene su za sadržaj proteina i masti, dok u pogledu kala proizvodnje, pH vrijednosti, aktivnosti vode te sadržaja vode u kulenu nije bilo značajnih razlika. Najviši udio proteina utvrđen je u uzorcima podrijetlom iz proizvodnog lanca PIC, dok je udio masti bio najviši u kulenima proizvodnog lanca CS.

Utjecaj podrijetla sirovine značajno je utjecao na parametre boje, pri čemu su najniže vrijednosti uočene u kulenu od Crne slavonske svinje, nakon kojeg slijedi kulen iz lanca DU, dok su najviše vrijednosti uočene u kulenu načinjenom od mesa hibridnih svinja. Može se zaključiti da su presjeci kulena podrijetlom iz proizvodnog lanca CS bili najtamniji, a da je intenzitet crvene i žute boje bio najmanje izražen u usporedbi s kulenima iz ostala dva proizvodna lanca.

Teksturni su se profili značajno razlikovali između istraživanih skupina Baranjskog kulena, uz izuzetak elastičnosti. Dobivene razlike posljedica su različitog kemijskog sastava proizvoda, posebno sadržaja masti, ali isto tako i kombiniranog utjecaja pokazatelja tehnološke kakvoće mesa i kemijskog sastava sirovine. Kulen proizveden iz mesa podrijetlom iz proizvodnog lanca baziranog na svinjama pasmine DU x VJ imao je najviše vrijednosti tvrdoće, kohezivnosti, ljepljivosti te otpora žvakanju. U kulenu proizvedenom od mesa podrijetlom iz lanca PIC utvrđene su najniže vrijednosti istih parametara. Najveću elastičnost je imao je CS kulen, a slijede ga potom DU kulen te PIC kulen. Profil masnih kiselina također je bio različit s obzirom na podrijetlo mesa i masnog tkiva. Statistički značajne razlike utvrđene su u većini identificiranih masnih kiselina pojedinačno, a sve

skupine istraživanih kulena značajno su se razlikovale u SFA, MUFA i PUFA masnim kiselinama.

Na osnovi provedenih istraživanja utvrđene tri najvažnije skupine hlapivih spojeva u uzorcima kulena: hlapivi spojevi nastali biokemijskim degradabilnim procesima u tkivima proizvoda (lipoliza, proteoliza, fermentacija ugljikohidrata), zatim hlapivi spojevi nastali tijekom preradbenog procesa (aldehidi, alkoholi, ketoni, kiseline, esteri, organosulfurni spojevi, ugljikovodici), hlapivi spojevi iz začina (terpeni, derivati benzena, organosulfurni spojevi) te hlapivi spojevi iz dima (fenoli, furani i pirazini, aromatski ugljikovodici).

Istraživanja su pokazala da je najniži stupanj lipidne oksidacije utvrđen u kulenu iz lanca DU koji se nije razlikovao od CS, ali je bio značajno viši negoli u lancu PIC. U tom lancu udio hlapivih aldehida također je bio najviši u odnosu na proizvodne lance CS i PIC, osobito heksanala i heptanala. Iako je kulen iz lanca CS sadržavao značajno veći udio intramuskularne masti, koja je promotor lipidne oksidacije, u usporedbi s uzorcima iz lanaca DU i PIC, udjeli MDA i hlapivih aldehida nisu bili najveći u kulenu ove skupine. Između udjela proteinskih karbonila kao indikatora stupnja oksidacije proteina, nije bilo značajnih razlika između istraživanih skupina kulena što ukazuje da proizvodni proizvodnje sirovina nisu imali značajnog utjecaja na razinu proteinske oksidacije.

Iz analize opisnih senzornih svojstava može se općenito zaključiti da je podrijetlo mesa i masnog tkiva s obzirom na proizvodne lance značajno utjecalo na formiranje boje, povezanosti nadjeva, prisutnosti pozitivnih i negativnih mirisa mekoću, topivost i osjete okusa gorčine i ljutine. Na osjete aroma nije bilo utjecaja proizvodnih lanaca. Glede svojstava dopadljivosti može se zaključiti da proizvodni lanac nije imao utjecaja samo na dopadljivost konzistencije i postojanost arome, dok je na sva ostala svojstva utjecaj bio značajan. Najveće ocjene sveukupne dopadljivosti utvrđene su za uzorke Baranjskog kulena iz proizvodnog lanca CS. Na osnovi senzorne analize može se zaključiti da je meso i masno tkivo podrijetlom od svinja autohtone pasmine Crna slavonska iz tradicionalnog uzgoja najpoželjnija sirovina za preradu u ovaj proizvod.

## 5. LITERATURA

1. Aaslyng, M. D., Meinert, L. (2017.): Meat flavour in pork and beef–From animal to meal. *Meat Science* 132: 112-117.
2. Akköse, A., Ünal, N., Yalınkılıç, B., Kaban, G., Kaya, M. (2017.): Volatile compounds and some physico-chemical properties of pastırma produced with different nitrate levels. *Asian-Austral Journal of Animal sciences* 30: 1168–1174.
3. Albuquerque, T.G., Oliveira, M.B.P., Costa, H.S. (2018.): 25 years of European Union (EU) quality schemes for agricultural products and foodstuffs across EU Member States. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 98 (7): 2475–2489.
4. Andrade, M.J., Córdoba, J.J., Casado, E.M., Córdoba, M.G., Rodríguez, M. (2010.): Effect of selected strains of *Debaryomyces hansenii* on the volatile compound production of dry fermented sausage „salchichón“. *Meat Science* 85: 256–264.
5. 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.
6. Antequera, T., Lopez-Bote, C. J., Cordoba, J.J., Garcia, C., Ascensio, M.A., Ventanas, J., Garcia-Regueiro, J.A., Diaz, I. (1992.): Lipid oxidative changes in the processing of Iberian pig hams. *Food Chemistry* 45: 105–110.
7. AOAC (2007.): ‘AOAC 2007.04. Fat, moisture, and protein in meat and meat products using the FOSS FoodScan! near-infrared (NIR) spectrophotometer with the FOSS artificial neural network (ANN) calibration model and associated database official methods of analysis of AOAC.’
8. Aquilani C., Sirtori F., Flores M., Bozzi R., Lebret B., Pugliese, C. (2018.): Effect of natural antioxidants from grape seed and chestnut in combination with hydroxytyrosol, as sodium nitrite substitutes in Cinta Senese dry-fermented sausages. *Meat science* 145: 389-398.
9. Barbir, T., Vulić, A., Pleadin, J. (2014.): Masti i masne kiseline u hrani životinjskog podrijetla. *Veterinarska stanica* 2: 97-110.
10. Barbir, T., Pleadin, J., Zrnčić, S., Oraić, D., Vulić, A., Milinović, I., Petrović, M. (2014b.): Udjel masti i sastav masnih kiselina tržišnog lubina (*Dicentrarchus labrax*) uzgojenog na području Jadrana. *Meso* 16(4): 304-310.

11. Barbut, S. (2015.): Chapter 16-evaluating texture and sensory attributes. In The science of poultry and meat processing. In: Floor (2021.): Texture methods for evaluating meat and meat analogue structures: A review.
12. Benedini, R., Parolari, G., Toscani, T., Virgili, R. (2012.): Sensory and texture properties of Italian typical dry-cured hams as related to maturation time and salt content. Meat Science 90: 431.
13. Benet, I., Guàrdia, M.D., Ibañez, C., Solà, J., Arnau, J., Roura, E. (2015.): Analysis of SPME or SBSE extracted volatile compounds from cooked cured pork ham differing in intramuscular fat profiles. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie 60: 393–399.
14. Beriain, M. J., Purroy, A., Treacher, T., Bas, P. (2000.): Effect of animal and nutritional factors and nutrition on lamb meat quality. Sheep and goat nutrition: Intake, digestion, quality of products and rangelands 75-86.
15. Bidner, B.S., Ellis, M., Brewer, M.S., Campion, D., Wilson, E.R., McKeith, F.K. (2004.): Effect of ultimate pH on the quality characteristics of pork. Journal of Muscle Foods 15 (2): 139-154.
16. Bis-Souza, C.V., Pateiro, M., Domínguez, R. (2019.): Volatile profile of fermented sausages with commercial probiotic strains and fructooligosaccharides. Journal of Food Science and Technology 5: 5465–5473.
17. Blendl, H., Kallweit, E., Scheper, J. (1991.): Qualitatatanbieten: Schweine-fleisch, AID, 1103, Bonn
18. Bogdanović, T., Pleadin, J., Vahčić, N., Petričević, S. (2016.): Chemical and sensorial properties of fermented meat products. In Fermented Meat Products: Health Aspects; Zdolec, N., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016; pp. 359–388.
19. Briskey, E.J., Kauffman. R.G. (1971.): Quality characteristics of muscle as a food. In The Science of Meat and Meat Products. W.H. Freeman and Company, San Francisco, Calif.
20. Bonneau, M., Lebret, B. (2010.): Production systems and influence on eating quality of pork. Meat science 84(2): 293-300.
21. Bosi, P., Russo, V. (2004.): The production of the heavy pig for high quality processed products. Italian Journal of Animal Science 3: 309–321.
22. Bosse, R., Wirth, M., Becker, T., Weiss, J., Gibis, M. (2017.): Determination of volatile marker compounds in raw ham using headspace-trap gas chromatography. Food chemistry 219: 249-259.

23. Breitmaier, E. (2006.): Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca,Pheromones. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Njemačka.
24. 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.
25. Buscailhon, S., Gandemer, G., Monin G. (1994.); Time-related changes in volatile compounds of lean tissue during processing of French dry-cured ham. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 63: 69–75.
26. Carrapiso, A.I., Martín, L., Jurado, A., García, C. (2010.): Characterization of the most odour-active compounds of bone tainted dry-cured Iberian ham. *Meat Sciencs* 85: 54–58.
27. Casaburi, A., Aristoy, M. C., Cavella, S., Di Monaco, R., Ercolini, D., Toldrá, F., Villani, F. (2007.): Biochemical and sensory characteristics of traditional fermented sausages of Vallo di Diano (Southern Italy) as affected by the use of starter cultures. *Meat Science* 76(2): 295-307.
28. Catillo, G., Zappaterra, M., Fiego, D. P. L., Steri, R., Davoli, R. (2020.): Relationships between EUROP carcass grading and backfat fatty acid composition in Italian Large White heavy pigs. *Meat Science* 171: 108291.
29. Christie, W. W., Harwood, J. L. (2020.): Oxidation of polyunsaturated fatty acids to produce lipid mediators. *Essays in Biochemistry* 64 (3): 401-421.
30. Choi, J.S, Lee, H.J, Jin S.K., Choi Y.I., Lee J.J. (2014.): Comparison of Carcass Characteristics and Meat Quality between Duroc and Crossbred Pigs. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources* 34 (2): 238-244.
31. Christensen, L.B. (2003.): Drip loss sampling in porcine m. longissimus dorsi. *Meat Science* 63: 249-256.
32. Cotillon, C., Guyot, A.C., Rossi, D., Notarfonso, M. (2013.): Traditional food: A better compatibility with industry requirements. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93: 3426–3432.
33. Commission Internationale de L'Éclairage (1976). Commission Internationale de L'Éclairage CIE Colorimetry - Part 4: 1976 L\*a\*b\* Color Space.
34. Correa, J.A., Faucitano, L., Laforest, J.P., Rivest, J., Marcoux, M., Gariepy, C. (2006.): Effects of slaughter on caracass composition and meat quality in pigs of two different growth rates. *Meat Science* 72: 91-99.

35. Dalmau, A., Velarde, A., Gispert, M. (2009.): Standardisation of measure „meat quality“ to assess the welfare of pigs at slaughter, in Forkman B. i Keeling L., Assessment of Animal Welfare Measures for Sows, Piglets and Fattening Pigs, Welfare Quality Reports No. 10.
36. Davenel, A., Riaublanc, A., Marchal, P., Gandemer, G. (1999.): Quality of pig adipose tissue: relationship between solid fat content and lipid composition. Meat Science 51: 73–79.
37. Davies, M.J. (2005.): The oxidative environment and protein damage. Biochimica et Biophysica Acta 1703: 93-109.
38. Dell Inc. (2015.): Dell Statistica (data analysis software system), version 12. (No. 12).
39. de Roest, K., Pignedoli, S., Belletti, G., Menozzi, D., Arfini, F. (2014.): Glamur project Italian case study: local and global cured ham chains. CRPA.
40. Dentoni, D., Menozzi, D., Capelli, M. G. (2012.): Group heterogeneity and cooperation on the geographical indication regulation: The case of the “Prosciutto di Parma” Consortium. Food Policy 37(3): 207-216.
41. Dias, I., Laranjo, M., Fialho, R., Potes, M. E., Véstia, J., Santos, A. C. A., Elias, M. (2018.): Effect of autochthonous starter cultures in the production of Paio, a traditional Portuguese dry-cured sausage. Archivos de zootecnia (1): 161-165.
42. Domínguez, R., Purriños, L., Pérez-Santaescolástica, C., Pateiro, M., Barba, F.J., Tomasevic, I., Lorenzo, J.M. (2019.): Characterization of volatile compounds of dry-cured meat products using HS-SPME-GC/MS technique. Food Analytical Methods 12 (6): 1263-1284.
43. Domínguez, R., Agregán, R., Lorenzo, J. (2016.): Role of commercial starter cultures on microbiological, physicochemical characteristics, volatile compounds and sensory properties of dry-cured foal sausage. Asian Pacific Journal of Tropical Disease 6: 396-403.
44. Edwards, S.A. (2005.): Product quality attributes associated with outdoor pig production. Livestock Production Science 94(1-2): 5-14.
45. Erçoşkun, H., Özkal, S.G. (2011.): Kinetics of traditional Turkish sausage quality aspects during fermentation. Food Controle 22: 165–172.
46. Essen-Gustavsson, B., Karlsson, A., Lundström, K., Enfält, A.C. (1992.): Intramuscular fat content and lipid in muscle fibres of pigs fed high and low protein and relation to meat quality. U: Proceedings of 38th International Congress of Meat Science and Technology. 3–28 August, Clermont-Ferrand, France 41–44.

- 
47. Estévez, M. (2011.): Protein carbonyls in meat systems: A review. *Meat Science* 89: 259-279.
  48. Estévez, M., Heinonen, M. (2010.): Effect of phenolic compounds on the formation of  $\alpha$ -amino adipic and  $\gamma$ -glutamic semialdehydes from myofibrillar proteins oxidized by copper, iron, and myoglobin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (7): 4448-4455.
  49. Estévez, M., Kylli, P., Puolanne, E., Kivistö, R., Heinonen, M. (2008.): Fluorescence spectroscopy as a novel approach for the assessment of myofibrillar protein oxidation in oil-in-water emulsions. *Meat Science* 80 (4): 1290-1296.
  50. Estévez, M., Morcuende, D., Cava, R. (2003.): Oxidative and colour changes in meat from three lines of free-range reared Iberian pigs slaughtered at 90kg live weight and from industrial pig during refrigerated storage. *Meat Science* 65 (3): 1139–1146.
  51. FAO (2010.): Fats and fatty acids in human nutrition Report of an expert consultation, FAO Food and Nutrition Paper 91, FAO, Rome, 2010. (Final report).
  52. Faustman, C., Cassens, R. G. (1990.): The Biochemical Basis for Discoloration in Fresh Meat: A Review. *Journal of Muscle Foods* 1(3): 217-243.
  53. Ferreira, V. L. P., Fernandes, S. V., Yotsuyanagi, K. (1994.): The colour of chicken and pork meat loaf with added cured bovine blood as evaluated by the Rab, Hunter Lab, L\* a\* b\* and XYZ CIE systems. *Revista española de ciencia y tecnología de alimentos*.
  54. Fisher, P., Mellet, F.D., Hoffman,L.C. (2000.): Halothane genotype and pork quality. Carcass and meat quality characteristics oh three halothane genotypes, *Meat Science*, 54: 97-105.
  55. Flores, M. (2011.): Sensory descriptors for dry-cured meat products. In “Sensory Analysis of Foods of Animal Origin.” p. 173. CRC Press, Boca Raton.
  56. Flores, M., Grimm, C.C., Toldrá, F., Spanier, A.M. (1997.): Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish „Serrano“ dry-cured ham as a function of two processing times. *J Agric Food Chemistry* 45: 2178–2186.
  57. Fonseca, S., Gómez, M., Domínguez, R., Lorenzo, J. (2015.): Physicochemical and sensory properties of Celta dry-ripened “salchichón” as affected by fat content. *Grasas Y Aceites* 66: 059.
  58. Forrest, J.C. (1998.): Line speed implementation of various pork quality measures. In Proceedings of the NSIF Conference and Annual Meeting, East Lansing, MI, USA, 4–5 December, 23.

59. Fortina, R., Barbera, S., Lussiana, C., Mimosi, A., Tassone, S., Rossi, A., Zanardi, E. (2005.): Performances and meat quality of two Italian pig breeds fed diets for commercial hybrids. *Meat Science*, 71: 713-718.
60. Franci, O., Bozzi, R., Pugliese, C., Acciaioli, A., Campodoni, G., Gandini, G. (2005.): Performance of Cinta Senese pigs and their crosses with Large White. 1 Muscle and subcutaneous fat characteristics. *Meat Science* 69 (3): 545-550.
61. Freitas, A.C., Andrade, J.C., Silva, F.M., Rocha-Santos, T.A.P., Duarte, A.C., Gomes, A.M. (2013.): Antioxidative peptides: Trends and perspectives for future research. *Current Medicinal Chemistry* 20(36): 4575–4594.
62. Fuentes, V., Ventanas, S., Ventanas, J., Estévez, M. (2014.): The genetic background affects composition, oxidative stability and quality traits of Iberian dry-cured hams: Purebred Iberian versus reciprocal Iberian x Duroc crossbred pigs. *Meat Science* 96: 737–743.
63. Gan, M., Shen, L., Chen, L., Jiang, D., Jiang, Y., Li, Q., Li, X. (2020.): Meat Quality, Amino Acid, and Fatty Acid Composition of Liangshan Pigs at Different Weights. *Animals* 10 (5): 822.
64. Ganhão, R., Morcuende, D., Estévez, M. (2010.): Protein oxidation in emulsified cooked burger patties with added fruit extracts: Influence on colour and texture deterioration during chill storage. *Meat Science* 85: 402-409.
65. García-González, D.L., Tena, N., Aparicio-Ruiz, R., Morales, M.T. (2008.): Relationship between sensory attributes and volatile compounds qualifying dry-cured hams. *Meat Science* 80: 315.
66. García-González, D.L., Roncales, P., Cilla, I., Río, S., Poma, J.P., Aparicio, R. (2006.): Interlaboratory evaluation of dry-cured hams (from France and Spain) by assessors from two different nationalities. *Meat Science* 73: 521.
67. Gaspardo, B., Procida, G., Toso, B., & Stefanon, B. (2008.): Determination of volatile compounds in San Daniele ham using headspace GC-MS. *Meat science* 80: 204-209.
68. Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasarán, I., Bello, J. (2000.): Characterization of chorizo de Pamplona: instrumental measurements of colour and texture. *Food Chemistry* 69 (2): 195-200.
69. Gómez, M., Lorenzo J.M. (2013.): Effect of fat level on physicochemical, volatile compounds and sensory characteristics of dry-ripened “chorizo” from Celta pig breed. *Meat Science* 95(3): 658-666.

70. Gómez, M., Fonseca, S., Cachaldora, A., Carballo, J., Franco, I. (2017.): Effect of chestnuts intake by Celta pigs on lipolytic, oxidative and fatty acid profile changes during ripening and vacuum-packed storage of Galician “chorizo”. *Journal of Food Composition and Analysis* 56: 73-83.
71. Gómez, M., Lorenzo, J.M. (2013.): Effect of fat level on physicochemical, volatile compounds and sensory characteristics of dry-ripened „chorizo“ from Celta pig breed. *Meat Science* 95: 658–666
72. 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.
73. Gossauer, A. (2006.): Struktur und Reaktivität der Biomoleküle. Wiley-VCH, Zürich, Switzerland.
74. Grau, R., Hamm, R. (1952): Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasserbildung im Fleisch. *Die Fleischwirtschaft*, 4: 295-297.
75. Guerrero, L., Guardia, M.D., Xicola, J., Verbeke, W., Vanhonacker, F., Zakowska-Biemans, S. (2009.): Consumer-driven definition of traditional food products and innovation in traditional foods. A qualitative cross-cultural study. *Appetite* 52 (2): 345 - 354.
76. Hallenstvedt, E., Øverland, M., Rehnberg, A., Kjos, N.P., Thomassen, M. (2012.): Sensory quality of short- and long-term frozen stored pork products. Influence of diets varying in polyunsaturated (PUFA) content and iodine value. *Meat Science* 90: 244-251.
77. Hamm, R. (1986.): Functional properties of the myofibrillar system and their measurements, Muscle as Food, Academic Press, Inc.
78. Heinz, G. Hautzinger, P. (2007.): Meat Processing Technology for Small to Medium Scale Producers. Food and Agriculture Organization of the United Nations Regional office for Asia and Pacific, RAP Publication, Bangkok.
79. Hierro, E., de la Hoz, L., Ordonez, J.A. (2004.): Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species. *Food Chemistry* 45: 649–657.
80. Hoffman, K. (1994.): What is quality? Definition measurement and evaulation of meat quality. *Meat Focus International* 3(2): 73-82.
81. Hothorn, T., Bretz, F., Westfall, P., Heiberger, R.M., Schuetzenmeister, A., Scheibe, S., Hothorn, M.T. (2016.): Package ‘multcomp’. Simultaneous inference in general parametric models. Project for Statistical Computing, Vienna, Austria.

- 
- 82. Honikel, K.O. (1998.): Reference Methods for the assessment of Physical Characteristic of Meat. *Meat Science* 49: 447-457.
  - 83. Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža-<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=61966>, pristup od 27.09.2021.).
  - 84. Huff-Lonergan, E. (2002.): Water-holding capacity of fresh meat. National Pork Board. DES Moines, IA, USA.
  - 85. Hunt, M.C., King, A., Barbut, S., Clause, J., Cornforth, D., Hanson, D., Weber, M. (2012.): AMSA meat color measurement guidelines. American Meat Science Association, Champaign, 61820: 1-135.
  - 86. ISO (1993.): Sensory analysis. General guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 1: selected assessors. Norma ISO 8586-1:1993. Organizzazione internazionale per la normazione ed., Ginevra, Svizzera.
  - 87. ISO (1994.): Sensory analysis. General guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 2: experts. Norma ISO 8586-2:1994. Organizzazione internazionale per la normazione ed., Ginevra, Svizzera.
  - 88. ISO. (2008.): Sensory analysis — vocabular. In: Floor (2021.): Texture methods for evaluating meat and meat analogue structures: A review.
  - 89. ISO (1999.): Životinjske biljne masti i ulja. Određivanje peroksidnog broja. HR EN ISO 3960:1999.
  - 90. ISO (2004.): Životinjske biljne masti i ulja. Određivanje kiselinskog broja i kiselosti. HR EN ISO 660:2004.
  - 91. Jeremiah, L.E., Gibson, J.P., Gibson, L.L., Ball, R.O., Aker, C., Fortin, A. (1999.): The influence of breed, gender, and PSS (Halothane) genotype on meat quality, cooking loss, and palatability of pork. *Food research international*, 32 (1): 59-71.
  - 92. Jerković, I., Kovačević, D., Šubarić, D., Marijanović, Z., Mastanjević, K. Suman, K. (2010.): Authentication study of volatile flavour compounds composition in Slavonian traditional dry fermented salami “kulen”. *Food chemistry* 119(2): 813-822.
  - 93. Jerković, I., Mastelić, J., Tartaglia, S. (2007.): A study of volatile flavour substances in Dalmatian traditional smoked ham: impact of dry-curing and frying. *Food Chemistry* 104: 1030–1039.
  - 94. Jiménez-Colmenero, F., Carballo, J., Cofrades S. (2001.): Healthier meat and meat products: their role as functional food. *Meat Science* 59: 5-13.

95. Joo, S. T., Kauffman, R. G., Kim, B. C., Park, G. B. (1999.): The relationship of sarcoplasmic and myofibrillar protein solubility to colour and water-holding capacity in porcine longissimus muscle. *Meat science*, 52(3) : 291-297.
96. Josquin, N., Linssen, J., Houben, J. (2012.): Quality characteristics of Dutch-style fermented sausages manufactured with partial replacement of pork back-fat with pure, preemulsified or encapsulated fish oil, *Meat Science* 90: 81–86.
97. Karolyi, D. (2011.): Physicochemical, hygienic and organoleptic characterization of Slavonian kulen. *MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu* 13 (6): 456-462.
98. Karolyi, D. (2007.): Masti u mesu svinja. *Meso* 9(6): 335-340.
99. Karolyi, D., Salajpal, K., Đikić, M., Kostelić, A., & Jurić, I. (2005.): Fizikalno-kemijske osobine slavonskog kulena. *Meso: prvi hrvatski časopis o mesu* 7 (2): 35-37.
100. Károlyi, D., Luković, Z., Salajpal, K., Đikić, M. (2010.): Black Slavonian pig—a breed for extensive husbandry (A review). *Acta agraria kaposvarensis* 14 (2): 221-227.
101. Kasprzyk, A., Tyra, M., Babicz, M. (2015.): Fatty acid profile of pork from a local and a commercial breed. *Archives Animal Breeding* 58(2): 379-385.
102. Kjällstrand, J., Petersson, G. (2001.): Phenolic antioxidants in wood smoke. *The Science of the Total Environment* 277: 69-75.
103. Kjällstrand, J., Ramnäs, O., Petersson, G. (2000.): Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* 41: 735-741.
104. Klont, R.E., Brocks, L., Eikelenboom, G. (1998.): Muscle fibre type and meat quality. *Meat Science* 49 (1): 219-229.
105. Komlenić, M., Margeta, V., Kušec, I. D., Gvozdanovic, K., Margeta, P., Kušec, G. (2018.): Carcass composition and meat quality of pigs from different pork chains in the production of Baranjski kulen (PGI). *Archivos de zootecnia*, (1): 209-212.
106. Kovačević, D., Mastanjević, K., Šubarić, D., Jerković, I., Marijanović, Z. (2010.): Physico-chemical, colour and textural properties of Croatian traditional dry sausage (Slavonian Kulen). *Meso*, 12 (5): 270-275.
107. Kos, I., Gredičak, M., Pulić, B. S., Širić, I., Fuka, M. M. (2015.): Senzorna svojstva trajnih kobasica od mesa domaće i divlje svinje. Pedeseti hrvatski i deseti međunarodni simpozij agronomije. Opatija, 16.–20. veljače. *Zbornik radova*, Opatija, 438-442.
108. Kowale, B.N., Kesava Rao, V., Pedda Babu, N., Sharma, N., Bisht, G.S. (1996.): Lipid Oxidation and Cholesterol Ohidation in Mutton During Cooking and Storage. *Meat Science* 43: 195-202.

109. Kralik, G., Kušec, G., Kralik, D., Margeta, V. (2007.): Svinjogojstvo - biološki i zootehnički principi. Osijek: Grafika Osijek.
110. Krvavica, M., A. Ganić, M. Begić, J. Đugum (2020.): Hlapivi spojevi arome kupreške janjetine. Meso 2: 129-141.
111. Krvavica, M., Drinovac Topalović, M., Đugum, J., Bešlija, S. (2018.): Hlapivi spojevi arome dalmatinske pečenice proizvedene različitim postupcima dimljenja. Meso 5: 405-416.
112. Krvavica, M., Jelić, M., Velić, A., Križanac, A., Gajdoš Kljusurić, J. (2017.): Učinak različitih tehnoloških postupaka i kvalitete sirovine na fizikalna svojstva i oksidativni status dalmatinske pancete. Meso 2: 128-140.
113. Krvavica, M., Jelić, M., Velić, A., Lučin, M., Gajdoš Kljusurić, J. (2016.): Fizikalna svojstva i oksidativni status dalmatinske pečenice proizvedene u različitim tehnološkim uvjetima. Meso 5: 414-423.
114. Krvavica, M., Bradaš, M., Rogošić, J., Jug, T., Vnučec, I., Marušić-Radovčić, N. (2015a). Isparljivi spojevi arome ličke janjetine. Meso 3: 238-246.
115. Krvavica, M., Đugum, J., Kegalj, A., Vrdoljak, M. (2013.): Dimljenje – postupci i učinci na mesne proizvode. Meso 3: 202-208.
116. Krvavica, M., Mioč, B., Friganović, E., Kegalj, A., Ljubičić I. (2012.): Sušenje i zrenje – temeljni tehnološki procesi u proizvodnji trajnih suhomesnatih proizvoda. Meso 2: 138-144.
117. Krystallis, A., Arvanitoyannis, I. S. (2006.): Investigating the concept of meat quality from the consumers' perspective: The case of Greece. Meat Science 72: 164–176.
118. Kušec, G. (2014.): Baranjski kulen, Oznaka zemljopisnog podrijetla, specifikacija proizvoda, Udruga proizvođača kulena - Baranjski kulen, Osijek
119. Kušec, G., Kralik, G., Petričević, A., Margeta. V., Gajčević, Z., Gutzmirtl. D., Pešo, M. (2004): Differences in sloughtering characteristics between crossbred pigs with Pietrain and Duroc as terminal sire. Acta Agriculture Slovenica 1: 121-127.
120. Kušec, I. D., Komlenić, M., Krvavica, M., Margeta, V., Gvozdanović, K., Galović, D., Kušec, G. (2018.): Fatty acid composition of Baranjski kulen from two diverse production systems. Acta fytotechn zootechn, 21(4): 152-154.
121. Latorre, M.A., Pomar, C., Faucitano, L., Gariépy, C., Méthot, S. (2008.): The relationship within and between production performance and meat quality characteristics in pigs from three different genetic lines. Livestock Science 115: 258-267.

122. Laranjo, M., Agulheiro-Santos, A. C., Potes, M. E., Cabrita, M. J., Garcia, R., Fraqueza, M. J., Elias, M. (2015.): Effects of genotype, salt content and calibre on quality of traditional dry-fermented sausages. *Food Control* 56: 119-127.
123. Laranjo, M., Gomes, A., Agulheiro-Santos, A.C., Potes, M.E., Cabrita, M.J., Garcia, R., Rocha, J.M., Roseiro, L.C., Fernandes, M.J., Fernandes, M.H. (2016.): Characterisation of „Catalao“ and „Salsichao“ Portuguese traditional sausages with salt reduction. *Meat Science* 116: 34–42.
124. Lawrie, R.E. (1966.): Metabolic stress which affect muscle. In: E.J. Briskey, R.G. Cassens and J.C. Trautman, Editors, *The Physiology and Biochemistry of Muscle as a Food*, University of Wisconsin Press, Madison, WI, 137–164.
125. Lawless, H. T., Heymann, H. (2010.): *Sensory Evaluation of Food – Principles and Practices*. Second Edition. Dordrecht Heidelberg, Springer, New York.
126. Lazic, I.B., Jovanovic, J., Simunovic, S., Raset, M., Trbovic, D., Baltic, T., Ciric, J. (2019.): Evaluation of sensory and chemical parameters of fermented sausages. *Meat Technology* 60 (2): 84-90.
127. Lebret, B., Ecolan, P., Bonhomme, N., Méteau, K., Prunier, A. (2015.): Influence of production system in local and conventional pig breeds on stress indicators at slaughter, muscle and meat traits and pork eating quality. *Animal*, 9 (8): 1404-1413.
128. Lebret, B., Dourmad, J.Y., Mourot, J., Pollet, P.Y., Gondret, F. (2014.): Production performance, carcass composition, and adipose tissue traits of heavy pigs: Influence of breed and production system. *Journal of Animal Science* 92 (8): 3543-3556.
129. Leistner, L. (1985). Hurdle technology applied to meat products of the shelf stable product and intermediate moisture food types. In *Properties of water in foods*. Springer, Dordrecht. pp. 309-329.
130. Lemon, D.W. (1975.): An improved TBA test for rancidity. New series circular no. 51. 1975; Halifax Laboratory, Halifax, Nova Scotia, Canada.
131. Lešić, T., Vahčić, N., Kos, I., Zadravec, M., Sinčić Pulić, B., Bogdanović, T., Pleadin, J. (2020.): Characterization of Traditional Croatian Household-Produced Dry-Fermented Sausages. *Foods* 9(8): 990.
132. Li, Y.X., Cabling, M.M., Kang, H.S., Kim, T.S., Yeom, S.C., Sohn, Y.G., Seo, K.S. (2013.): Comparison and correlation analysis of different swine breeds meat quality. *Asian-Australasian journal of animal sciences*, 26 (7): 905.

133. Liu, R., Zhao, S. M., Xie, B. J., Xiong, S. B. (2011.): Contribution of protein conformation and intermolecular bonds to fish and pork gelation properties. *Food Hydrocolloids* 25(5): 898-906.
134. Lloveras, M.R., Goenaga, P.R., Irurueta, M., Carduza, F., Grigioni, G., García, P.T., Améndola, A. (2008.): Meat quality traits of commercial hybrid pigs in Argentina. *Meat Science* 79 (3): 458-462.
135. Lorenzo, J.M., González-Rodríguez, R.M., Sánchez, M., Amado, I.R., Franco, D. (2013.): Effects of natural (grape seed and chestnut extract) and synthetic antioxidants (butylatedhydroxytoluene, BHT) on the physical, chemical, microbiological and sensory characteristics of dry cured sausage “chorizo”. *Food Research International* 54 (1): 611-620.
136. Lorenzo, J.M., Carballo, J., Franco, D. (2013.a): Effect of the inclusion of chestnut in the finishing diet on volatile compounds of dry-cured ham from Celta pig breed. *Journal of Integrative Agriculture* 12: 2002–2012.
137. Lorenzo, J.M., Bedia, M., Bañón, S. (2013.b): Relationship between flavour deterioration and the volatile compound profile of semi-ripened sausage. *Meat Science* 93: 614–620.
138. Lorenzo, J.M., Franco, D., Carballo, J. (2014.): Effect of the inclusion of chestnut in the finishing diet on volatile compounds during the manufacture of dry-cured „Lacón“ from Celta pig breed. *Meat Science* 96: 211–223
139. Lorenzo, J.M., Carballo, J. (2015.): Changes in physico-chemical properties and volatile compounds throughout the manufacturing process of dry-cured foal loin. *Meat Science* 99: 44–51.
140. Lorenzo, J.M., Franco, D., Carballo, J. (2017.): Fat Content of Dry-Cured Sausages and Its Effect on Chemical, Physical, Textural and Sensory Properties. *Fermented Meat Products: Health Aspects; Zdolec, N., Ed.; Food Biology Series.*
141. Lücke, F.K. (2000.): Utilization of microbes to process and preserve meat. *Meat science* 56 (2): 105-115.
142. Lund, M. N., Heinonen, M., Baron, C. P., Estévez, M. (2011.): Protein oxidation in muscle foods: A review. *Molecular nutrition & food research* 55 (1): 83-95.
143. Maiorano, G., Gambacorta, M., Tavaniello, S., D'Andrea, M., Stefanon, B., Pilla, F. (2013.): Growth, carcass and meat quality of Casertana, Italian Large White and Duroc x (Landrace x Italian Large White) pigs reared outdoors. *Italian Journal of Animal Science* 12 (3): e69.
144. Maltin, C., Balcerzak, D., Tilley, R., Delday, M. (2003.): Determinants of meat quality: tenderness. *Proceedings of the Nutrition Society* 62: 337–347.

145. Mancini, R.A., Hunt, M.C. (2005.): Current Research in Meat Color. *Meat Science* 71: 100-121.
146. Margeta, V., Gvozdanović, K., Kušec, G., Kušec, I. D., Batorek-Lukač, N. (2019.): Black Slavonian (Crna slavonska) Pig. In European Local Pig Breeds-Diversity and Performance. A study of project TREASURE. IntechOpen.
147. Marušić, N., Vidaček, S., Janči, T., Petrak, T., Medić, H. (2014.): Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham. *Meat Science* 96: 1409–1416.
148. Marušić, N., Vidaček, S., Janči, T., Petrak, T., Medić, H. (2014.): Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham. *Meat Science* 96: 1409–1416.
149. Marušić Radovčić, N., Heleš, S., Vidače, S., Janči, T., Petrak, T., Medić, H. (2014.): Udio i stupanj oksidacije masti i sastav masnih kiselina industrijskog i tradicionalnog Baranjskog kulena. *Meso* 16 (3): 238-243.
150. Marušić Radovčić, N., Brekalo, A., Janči, T., Vidaček, S., Kušec, G., Medić, H. (2015.): Određivanje hlapivih komponenata arome kulena. *Meso* 4: 338-344.
151. Martínez-Onandi, N., Rivas-Cañedo, A., Ávila, M., Garde, S., Nuñez, M., Picon, A. (2017.): Influence of physicochemical characteristics and high pressure processing on the volatile fraction of Iberian drycured ham. *Meat Science* 131: 40–47.
152. Martín, A., Córdoba, J.J., Aranda, E., Córdoba, M.G., Asensio, M.A. (2006.): Contribution of a selected fungal population to the volatile compounds on dry-cured ham. *International Journal of Food Microbiology* 110: 8–18.
153. Martins, J. M., Fialho, R., Albuquerque, A., Neves, J., Freitas, A., Nunes, J. T., Charneca, R. (2020.): Growth, blood, carcass and meat quality traits from local pig breeds and their crosses. *Animal*, 14 (3): 636-647.
154. Martins, J.M., Fialho, R., Albuquerque, A., Neves, J. Freitas, A., Tirapicos Nunes, J. Charneca, R. (2020.): Portuguese Local Pig Breeds: Genotype Effects on Meat and Fat Quality Traits. *Animals*, 10 (5): 905.
155. Matulis, R.J., McKeith, F.K., Sutherland, J.W., Brewer, M.S. (1995.): Sensory characteristics of frankfurters as affected by fat, salt, and pH. *Journal of Food Science* 60(1): 42-47.
156. Meynier, A.E., Novelli, E., Chizzolini, R., Zanardi, E., Gandemer, G. (1998.): Volatile compounds of commercial Milano salami. *Meat Science* 51: 175-183.

157. Mesić, Ž., Cerjak, M., Tojčić, T. (2012.): Zaštita zemljopisnim oznakama u Hrvatskoj – Slučaj slavonskog kulena. *Agronomski glasnik* 73 (6): 283-294.
158. Mielnik, J.A.N., & Slinde, E. (1983.): Sausage color measured by integrating sphere reflectance spectrophotometry when whole blood or blood cured by nitrite is added to sausages. *Journal of Food Science* 48(6): 1723-1725.
159. Mistry, B.S., Min, D.B. (1987.): Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Science* 52: 831-832.
160. Molina, I., Toldrá, F. (1992.): Detection of proteolytic activity in microorganisms isolated from dry cured ham. *Journal of Food Science* 57: 1308–1310.
161. Montanari, C., Gatto, V., Torriani, S., Barbieri, F., Bargossi, E., Lanciotti, R., Grazia, L., Magnani, R., Tabanelli, G., Gardini, F. (2018.): Effects of the diameter on physico-chemical, microbiological and volatile profile in dry fermented sausages produced with two different starter cultures. *Food Bioscience* 22: 9–18.
162. Mörlein, D. (2019.): Sensory evaluation of meat and meat products: Fundamentals and applications. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 333(1): 012007.
163. Morrissey, P.A., Sheehy, P.J.A., Galvin, K., Kerry, J.P., Buckley, D.J. (1998.): Lipid stability in meat and meat products. *Meat Science* 49: 73-86.
164. Muguerza, E., Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasarán, I. (2004.): New formulations for healthier dry fermented sausages: a review. *Trends in Food Science & Technology* 15(9): 452-457.
165. Naváez-Rivas, M., E. Gallardo, M. León-Camacho (2012.): Analysis of volatile compounds from Iberian hams: a review. *Grasas y Aceites* 63(4): 432-454.
166. Nevrkla, P., Kapelański, W., Václavková, E., Hadaš, Z., Cebulska, A., Horký, P. (2017.): Meat quality and fatty acid profile of pork and backfat from an indigenous breed and a commercial hybrid of pigs. *Annals of Animal Science* 17(4): 1215.
167. Nong, Q., Wang, L., Zhou, Y., Sun, Y., Chen, W., Xie, J., Shan, T. (2020.): Low Dietary n-6/n-3 PUFA Ratio Regulates Meat Quality, Reduces Triglyceride Content, and Improves Fatty Acid Composition of Meat in Heigai Pigs. *Animals* 10 (9): 1543.
168. Novaković, S., Tomašević, I. (2017.): A comparison between Warner-Bratzler shear force measurement and texture profile analysis of meat and meat products: A review. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 85(1): 012063.

169. Nunes, C., Coimbra, M.A., Saraiva, J., Rocha, M.S. (2008.): Study of the volatile components of a candied plum and estimation of their contribution to the aroma. *Food Chemistry* 111: 897–905.
170. Oellingrath, I.M., Slinde, E. (1985.): Color, pigment and iron content of meat loaves with blood, blood emulsion, or mechanically deboned meat added. *Journal of Food Science* 50(6): 1551-1555.
171. Olsson, V., Pickova, J. (2005.): The influence of production systems on meat quality, with emphasis on pork. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 34(4): 338-343.
172. Park, B.Y., Kim, N.K., Lee, C.S., Hwang, I.H. (2007.): Effect of fiber type on postmortem proteolysis in *longissimus* muscle of Landrace and Korean native black pigs. *Meat Science* 77: 482–491.
173. Parunović, N., Radović, Č., Savić, R. (2017.): Sensory properties and fatty acids profiles of fermented dry sausages made of pork meat from various breeds. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 85(1): 012014.
174. Pateiro, M., Franco, D., Carril, J.A., Lorenzo, J.M. (2015.): Changes on physico-chemical properties, lipid oxidation and volatile compounds during the manufacture of celta dry-cured loin. *Journal of Food Science and Technology* 52: 4808–4818.
175. Pérez-Santaescolástica, C., Carballo, J., Fulladosa, E., Garcia-Perez, J.V., Benedito, J., Lorenzo, J.M. (2018.): Effect of proteolysis index level on instrumental adhesiveness, free amino acids content and volatile compounds profile of dry-cured ham. *Food Research International* 107: 559–566.
176. Petričević, S., Radovčić, N.M., Lukić, K., Listeš, E., Medić, H. (2018.): Differentiation of dry-cured hams from different processing methods by means of volatile compounds, physico-chemical and sensory analysis. *Meat Science* 137: 217–227.
177. Petrović, L., Džinić, N., Tomović, V., Ikonić, P., Tasić, T. (2007.): Code of practice-Registered geographical indication Petrovská klobása. Intellectual Property Office. Republic of Serbia, Decision, (9652/06).
178. Pietrasik, Z., Duda, Z. (2000.): Effect of fat content and soy protein/carrageenan mix on the quality characteristics of comminuted, scalded sausages. *Meat science* 56 (2): 181-188.
179. Pires M.A., Rodrigues I., Barros J.C., Carnauba G., de Carvalho F.A., Trindade M.A. (2020.): Partial replacement of pork fat by Echium oil in reduced sodium bologna sausages: technological, nutritional and stability implications. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100(1): 410-420.

180. Pleadin, J., Lešić, T., Kos, I., Krešić, G., Kudumija, N., Dergestin Bačun, L., Vahčić, N. (2021.): Sukladnost fizikalno-kemijskih svojstava sa specifikacijama zaštićenih hrvatskih autohtonih mesnih proizvoda. MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu 23 (4): 336-344.
181. Pleadin, J., Lešić, T., Krešić, G., Bogdanović, T., Malenica, M., Kos, I., Sinčić Pulić, B., Petričević, S., Kušec, G., Vahčić, N. (2020.): Quality of Istrian and Slavonian dry-fermented sausages. Italian journal of food sciences 32: 605-621.
182. Pleadin, J., Demšar, T., Polak, T., Vulić, A., Lešić, A., Kovačević, D. (2016.): Sastav masnih kiselina tradicionalnih hrvatskih i slovenskih suhomesnatih proizvoda. Meso 44(1).
183. Pleadin, J., Vahčić, N., Malenica Staver, M., Krešić, G., Bogdanović, T., Lešić, T., Raspović, I., Kovačević, D. (2015.): Sezonske varijacije u sastavu masnih kiselina Istarskog i Dalmatinskog pršuta. Meso: prvi hrvatski časopis o mesu 17 (5): 428-434.
184. Pleadin, J., Krešić, G., Barbir, T., Petrović, M., Milinović, I., Kovačević, D. (2014.): Promjene u osnovnom nutritivnom i masno-kiselinskom sastavu tijekom proizvodnje Slavonskog kulena. Meso 16(6): 487-492.
185. Pravilnik o kakvoći svinjskih trupova i polovica, Narodne novine, br.2, 2009.
186. Priolo, A., Micol, D., Agabriel, J., Prache, S., Dransfield E. (2002.): Effect of grass or concentrate feeding systems on lamb carcass and meat quality. Meat Science 62: 179-185.
187. Promeyrat, A., Sayd, T., Laville, E., Chambon, C., Lebret, B., Gatellier, P. (2011.): Early post-mortem sarcoplasmic proteome of porcine muscle related to protein oxidation. Food chemistry 127 (3): 1097-1104.
188. Pugliese, C., Sirtori, F. (2012.): Quality of meat and meat products produced from southern European pig breeds. Meat science 90(3): 511-518.
189. Purriños, L., Franco, D., Carballo, J., Lorenzo, J.M. (2012.): Influence of the salting time on volatile compounds during the manufacture of drycured pork shoulder „lacón“. Meat Science 92: 627–634.
190. Ranken, M. D. (2000.): Handbook of meat product technology (Vol. 246). Oxford: Blackwell Science.
191. Rason, J., Dufour, E., Lebecque, A. (2007.): Diversity of the sensory characteristics of traditional dry sausages from the centre of France: Relation with regional manufacturing practice. Food Quality and Preference 18: 517–30
192. Reiland, S. (1978.): Growth and skeletal development of the pig. Acta radiologica. Supplementum 358: 15-22.
193. Revelle, W.R. (2017.): psych: Procedures for personality and psychological research.

194. Richardson, E.L., Fields, B., Dilger, A.C., Boler, D.D. (2018.): The effects of ultimate pH and color on sensory traits of pork loin chops cooked to a medium-rare degree of doneness. *Journal of animal science* 96 (9): 3768-3776.
195. Rivas-Cañedo, A., Juez-Ojeda, C., Nuñez, M., Fernández-García, E. (2012.): Volatile compounds in low-acid fermented sausage “espetec” and sliced cooked pork shoulder subjected to high pressure processing. A comparison of dynamic headspace and solid-phase microextraction. *Food Chemistry* 132: 18-26.
196. Rivas-Cañedo, A., Nuñez, M., Fernández-García, E. (2009.): Volatile compounds in Spanish dry-fermented sausage „salchichón“ subjected to high pressure processing. Effect of the packaging material. *Meat Science* 83: 620–626
197. Ross, C.F., Smith, D.M. (2006.): Use of Volatiles as Indicators of Lipid Oxidation in Muscle Foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5: 18-25.
198. Rubio, B., Martínez, B., García-Cachán, M.D., Rovira, J., Jaime, I. (2008.): Effect of the packaging method and the storage time on lipid oxidation and colour stability on dry fermented sausage salchichón manufactured with raw material with a high level of mono and polyunsaturated fatty acids. *Meat Science* 80 (4): 1182-1187.
199. Ruiz Pérez-Cacho, M.P., Galán-Soldevilla, H., León Crespo, F., Molina Recio, G. (2005.): Determination of the sensory attributes of a Spanish dry-cured sausage. *Meat Science* 71: 620.
200. Ruiz, J., J. Ventanas, R. Cava, A. Andrés, C. García (1999.): Volatile compounds of dry-cured Iberian hamas affected by the length of the curing process. *Meat Science* 52: 19-27.
201. Rybarczyk, A., Pietruszka, A., Jacyno, E., Dvořák, J. (2011.): Carcass and meat quality traits of pig reciprocal crosses with a share of Pietrain breed. *Czech Journal of Animal Science* 56 (2): 47-52.
202. Rychlik, M., Schieberle, P., Grosch, W. (1998.): Compilation of odour thresholds, odour qualities and retention indices of keyfood odourants. Deutsche forschungsanstalt für Lebensmittelchemie and Institut für Lebensmittel-chemie der Technischen Universität München, Garching, Germany.
203. Salajpal, K., Dikić, M., Karolyi, D., Sinjeri, Z., Liker, B., Kostelić, A., Jurić, I. (2005.): Blood serum metabolites and meat quality in crossbred pigs experiencing different lairage time. *Italian Journal of Animal Science* 4(3): 119-121.
204. SAS Institute Inc. (2015) SAS Version 3.4. Cary, NC, USA: SAS Institute Inc.

205. Sanabria, C., Martin-Alvarez, P.J., Carrascosa, A.V. (2004.): Colour and moisture changes during the manufacture of Iberian dry-cured ham caused by some biotic and abiotic factors. *Food Science and Technology International* 10 (4): 269-275.
206. Santos -Peña, C.M., Luna, G., García-González, D.L., Aparicio, R. (2005.): Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC. *Meat Science* 69: 635–645.
207. Santé-Lhoutellier, V., Astruc, T., Marinova, P., Greve, E., Gatellier, P. (2008.): Effect of meat cooking on physicochemical state and in vitro digestibility of myofibrillar proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (4): 1488-1494.
208. Santos, M.H. (1996.): Biogenic amines: their importance in foods. *International Journal of Food Microbiology* 29: 213–231.
209. Santos, C., Almeida, J.M., Matias, E.C., Fraqueza, M.J., Roseiro, C., Sardina, L. (1997.): Influence of lairage environmental conditions and resting time on meat quality in pigs. *Meat Science* 45(2): 253-262.
210. Schwab, C.R., Baas, T.J., Stalder, K.J., Mabry, J.W. (2006.): Effect of long-term selection for increased leanness on meat and eating quality traits in Duroc swine. *Journal of Animal Science* 84(6): 1577-1583.
211. Schwalm, A., Well, C., Bussemas, R., Weißmann, F. (2013.): Effects of three genotypes and two rough-ages in organic heavy pig production for dry fermented sausage manufacture. Performance, carcass quality, and economic aspects. *Landbauforsch* 63(4): 263-272.
212. Senčić, Đ., Bukvić, Ž., Antunović, Z., Šperanda, M. (2005.): Slaughter quality of Black Slavonian pig—endangered breed and its cross-breds with Swedish Landrace while keeping them outdoor. *Poljoprivreda* 11(1): 43-48.
213. Serra, X., Gil, F., Perez-Enciso, M., Oliver, M.A., Vazquez, J.M., Gispert, M. (1998.): A comparison of carcass, meat quality and histochemical characteristics of Iberian (Guadyerbas line) and Landrace pigs. *Livestock Production Science* 56: 215–223.
214. Shahidi, F. (2001.): Headspace volatile aldehydes as indicators of lipid oxidation in foods. *Advances in Experimental Medicine and Biology* 488: 113-123.
215. Shahidi, F., Zhong, Y. (2010.): Novel antioxidants in food quality preservation and health promotion. *European Journal of Lipid Science and Technology* 112: 930–940.
216. Siciliano, C., Belsito, E., De Marco, R., DiGioia, M.L., Leggio, A., Liguori, A. (2013.): Quantitative determination of fatty acid chain composition in pork meat products by high resolution  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *Food Chemistry* 136: 546-554

217. Simonetti, A., Perna, A., Giudice, R., Cappuccio, A., Gambacorta, E. (2018.): The effect of high pre-slaughter environmental temperature on meat quality traits of Italian autochthonous pig Suino Nero Lucano. *Animal Science Journal* 89 (7): 1020-1026.
218. Sirtori, F., Crovetti, A., Zilio, D.M., Pugliese, C., Acciaioli, A., Campodoni, G., Franci, O. (2011.): Effect of sire breed and rearing system on growth, carcass composition and meat traits of Cinta Senese crossbred pigs *Italian Journal of Animal Science* 10 (4): e47.
219. Skaljac, S., Jokanovic, M., Tomovic, V., Ivic, M., Sojic, B., Ikonic, P., Peulic, T. (2019.): Colour characteristics of vacuum packed fermented sausage during storage. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 333 (1): 012101.
220. Stajić, S., Stanišić, N., Tomović, V., Petričević, M., Stanojković, A., Radović, Č., Gogić, M. (2017.): Changes in color and texture during storage of Sremska sausage, a traditional Serbian dry-fermented sausage. *Fleischwirtschaft International* 1 (6): 54-57.
221. Stadtman, E.R., Levine, R.L. (2003.): Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins. *Amino acids* 25 (3-4): 207-218.
222. Stadtman, E.R., Levine, R.L. (2000.): Protein oxidation. *Annals New York Academy of Sciences* 899: 191–208.
223. Stahnhe, L. (1994.): Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*. *Meat Science* 38: 39-53.
224. Stanišić, N., Parunović, N., Stajić, S., Petrović, M., Radović, Č., Živković, D., Petričević, M. (2016.): Differences in meat colour between free-range Swallow Belly Mangalitsa and commercially reared Swedish Landrace pigs during 6 days of vacuum storage. *Archives Animal Breeding* 59 (1): 159-166.
225. Steenkamp, J.E.B.M., van Trijp, J.C.M. (1988.): Onderzoek naar kwaliteitsperceptie als research guidance voor produktontwikkeling 10.
226. Sun, W., Zhao, Q., Zhao, H., Zhao, M., Yang, B. (2010.): Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage. *Food Chemistry* 121: 319–325.
227. Sung, W.C. (2013.): Volatile constituents detected in smoke condensates from the combination of the smoking ingredients sucrose, black tea leaves, and bread flour. *Journal of Food and Drug Analysis* 21: 292-300.
228. Suvajdžić, B., Tasić, T., Teodorović, V., Janković, V., Dimitrijević, M., Karabasil, N., Vasilev, D. (2020.): Biogenic amine content during the production and ripening of Sremski kulen, Serbian traditional dry fermented sausage. *Animal Science Journal* 91(1): e13466.

229. Suzuki K., Ishida M., Kadokawa H., Shibata T., Uchida H., Nishida A. (2006.): Genetic correlations among fatty acid compositions in different sites of fat tissues, meat production, and meat quality traits in Duroc pigs. *Journal of Animal Science* 84: 2026–2034.
230. Šimek, J., Grolichová, M., Steinhäuserová, I., Steinhäuser, L. (2004.): Carcass and meat quality of selected final hybrids of pigs in the Czech Republic. *Meat Science* 66: 383–386.
231. Škaljac, S., Jokanović, M., Tomović, V., Ivić, M., Tasić, T., Ikonić, P., Petrović, L. (2018.): Influence of smoking in traditional and industrial conditions on colour and content of polycyclic aromatic hydrocarbons in dry fermented sausage “Petrovská klobása”. *Lwt* 87: 158-162.
232. Škrlep, M., Čandek-Potokar, M., Batorek-Lukač, N., Tomažin, U., Flores, M. (2019.): Aromatic profile, physicochemical and sensory traits of dry-fermented sausages produced without nitrites using pork from Krškopolje pig reared in organic and conventional husbandry. *Animals* 9 (2): 55.
233. Talon, R. (2006.): 16 Latest Developments in Meat Bacterial Starters. *Advanced technologies for meat processing*, 401.
234. Thirumdas, R., Brnčić, M., Brnčić, S.R., Barba, F.J., Gálvez, F., Zamuz, S., Lorenzo, J.M. (2018.): Evaluating the impact of vegetal and microalgae protein sources on proximate composition, amino acid profile, and physicochemical properties of fermented Spanish “chorizo” sausages. *Journal of food processing and preservation* 42 (11): e13817.
235. Toldrá, F., Flores, M. (1998.): The role of muscle proteases and lipases in flavour development during the processing of dry-cured ham. *Critical Reviews in Food Science* 38: 331-352.
236. Toldrá, F. (1998.): Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry - cured meat products. *Meat Science* 49: 101-110.
237. Trichopoulou, A., Soukara, S., Vasilopoulou, E. (2007.): Traditional foods a science and society perspective. *Trends in Food Science and Technology* 18: 420–42.
238. Van Oeckel, M. J., Warnants, N., Boucqué, C. V. (1999.): Measurement and prediction of pork colour. *Meat Science* 52(4): 347-354.
239. Vandecandelaere, E., Arfini, A., Belleti, G., Marescotti, A. (2013.): Povezivanje: Ijudi, mjesto, proizvodi - Priručnik za promicanje kakvoće proizvoda sa zemljopisnim podrijetlom i održive zemljopisne označke. REDD Association u suradnji s Organizacijom za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda, 2013. Prvo izdanje.

240. Villaverde, A., Parra, V., Estevez, M. (2014.): Oxidative and nitrosative stress induced in myofibrillar proteins by a hydroxyl-radical-generating system: Impact of nitrite and ascorbate. *Journal of agricultural and food chemistry* 62 (10): 2158-2164.
241. Visessanguan, W., Benjakul, S., Riebroy, S., Yarchai, M., Tapingkae, W. (2006.): Changes in lipid composition and fatty acid profile of Nham, a Thai fermented pork sausage, during fermentation. *Food Chemistry* 94(4): 580-588.
242. Vuković, I., Vasilev, D., Saičić, S., Ivanković, S. (2012.): Investigation of major changes during ripening of traditional fermented sausage Lemeški kulen. *Tehnologija mesa* 53 (2): 140-147.
243. Xiong, Y.L. (2000.): Protein oxidation and implications for muscle food quality. *Antioxidants in muscle foods* 85-111.
244. Warner, R.D., Kauffman, R. G., Greaser, M.L. (1997.): Muscle protein changes post mortem in relation to pork quality traits. *Meat Science*, 45 (3): 339–352.
245. Wirth, F. (1988.): Technologies for making fat-reduced meat products. *Fleischwirtschaft* 68: 1153–1156.
246. Woods, V.B., Fearon, A.M. (2009.): Dietary sources of unsaturated fatty acids for animals and their transfer into meat, milk and eggs: A review. *Livestock Science* 126(1): 1–20.
247. Wood, J. D., Enser, M., Fisher, A. V., Nute, G. R., Sheard, P. R., Richardson, R. I., Whittington, F. M. (2008.): Fat deposition, fatty acid composition and meat quality: A review. *Meat science* 78(4): 343-358.
248. Wood, J. D., Nute, G. R., Richardson, R. I., Whittington, F. M., Southwood, O., Plastow, G. (2004.): Effects of breed, diet and muscle on fat deposition and eating quality in pigs. *Meat Science* 67: 651–667.
249. Wood, J.D., Richardson, R.I., Nute, G.R., Fisher, A.V., Campo, M.M., Kasapidou, E., Enser, M. (2004.): Effects of fatty acids on meat quality: a review. *Meat science* 66(1): 21-32.
250. Wood, J.D., Enser, M.B., MacFie, H.J.H., Smith, W.C., Chadwick, J.P., Ellis, M. (1978.): Fatty acid composition of backfat in Large White pigs selected for low backfat thickness. *Meat Science* 2: 289–300.
251. Wojtysiak, D., Połtowicz, K. (2014.). Carcass quality, physico-chemical parameters, muscle fibre traits and myosin heavy chain composition of m. longissimus lumborum from Puławska and Polish Large White pigs. *Meat Science* 97: 395.

- 
252. Wu, H., H. Zhuang, Y. Zhang, J. Tang, X. Yu, M. Long, J. Wang, J. Zhang (2015.): Influence of partial replacement of NaCl with KCl on profiles of volatile compounds in dry-cured bacon during processing. *Food Chemistry* 172: 391-399.
253. Xiong, Y. L., Chen, J. (2011.): Morphological examinations of oxidatively stressed pork muscle and myofibrils upon salt marinade and cooking to elucidate the water-binding potential. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 59: 13026–13034.
254. Zanardi, E., Ghidini, S., Conter, M., Ianieri, A. (2010.): Mineral composition of Italian salami and effect of NaCl partial replacement on compositional, physico-chemical and sensory parameters. *Meat Science* 86 (3): 742–747.
255. Zhang, H., Kong, B., Xiong, Y.L., Sun, X. (2009.): Antimicrobial activities of spice extracts against pathogenic and spoilage bacteria in modified atmosphere packaged fresh pork and vacuum packaged ham slices stored at 4°C. *Meat Science* 81: 686-692.
256. Zhao, J., Wang, M., Xie, J., Zhao, M., Hou, L., Liang, J., Cheng, J. (2017.): Volatile flavor constituents in the pork broth of black-pig. *Food Chemistry* 226: 51-60.
257. Zhang, W., Xiao, S., Ahn, D.U. (2013.): Protein oxidation: basic principles and implications for meat quality. *Critical reviews in food science and nutrition* 53 (11): 1191-1201.

## 6. SAŽETAK

Cilj istraživanja bio je utvrditi razlike u fizikalno- kemijskim i senzornim svojstvima Baranjskog kulena proizvedenim od svinjskog mesa podrijetlom iz tri proizvodna lanca koja su se razlikovala prema pasmini svinja držanih u svojim karakterističnim uvjetima.

U prvom proizvodnom lancu (CS) tovile su se svinje autohtone pasmine Crna slavonska, uzgajane pašnjački do žive težine od 135 kg, u dobi od 18 mjeseci. Drugi lanac (DU) predstavljao je križance Durok x Veliki Jorkšir uzgajane na dubokoj stelji i zaklane s približno 180 kg žive težine i u dobi od 12 mjeseci. Posljednji od istraženih proizvodnih lanaca (PIC) odnosio se na hibridne svinje koje su bile u intenzivnom tovu tijekom 6 mjeseci do 160 kg prosječne žive mase.

Iz svakog od proizvodnih lanaca odabрано je 16 svinja (8 nazimica i 8 kastrata) za istraživanje svojstava kakvoće ( $\text{pH}_{24}$ , boja mesa, sposobnost zadržavanja vode (EZ drip)), kala kuhanja i nježnosti mesa (Warner-Bratzler nož) te kemijskog sastava sirovog mesa. Kemijski sastav mesa utvrđen je u FOSS Meat Analyser uređajem. Od dobivene sirovine (meso i masno tkivo) proizvedene su tri različite serije Baranjskog kulena u istovjetnim uvjetima i po jednakoj recepturi. Iz svake serije odabранo je 6 kulena za analize fizikalno-kemijskih svojstava, boje, teksture (TPA), masno-kiselinskog profila, hlapivih spojeva arome, oksidativnog statusa lipida i proteina te senzornih svojstava.

Sve istraživane skupine svinjskog mesa razlikovale su se međusobno u svojstvima kakvoće mesa s iznimkom nježnosti. U kemijskom sastavu mesa utvrđene su statistički značajne razlike između proizvodnih lanaca u svim parametrima osim u sadržaju vode.

U fizikalno-kemijskim svojstvima Baranjskog kulena utvrđene su značajne razlike u udjelu proteina i masti, dok u drugim pokazateljima razlika nije bilo. Uzorci kulena istraživanih proizvodnih lanaca značajno su se razlikovali u svim parametrima boje. Analiza teksture pokazala je značajne razlike između istraživanih proizvodnih lanaca kulena u svim pokazateljima s izuzetkom elastičnosti.

Profil masnih kiselina također je bio različit s obzirom na podrijetlo mesa i masnog tkiva. Statistički značajne razlike utvrđene su u većini identificiranih masnih kiselina pojedinačno, a sve skupine značajno su se razlikovale u SFA, MUFA i PUFA masnim kiselinama.

Analizom vršnih para kulena proizvedenog od mesa svinja uzgojenih u tri različita proizvodna lanca, detektirana su ukupno 133 različita hlapiva spoja arome, od kojih 23 terpena, 22 ugljikovodika i 15 aromatskih ugljikovodika, 16 fenola (od kojih 11 metoksifenola), 13 aldehida, 12 alkohola, 10 ketona, 5 kiselina i 5 estera, 7 organskih sulfatnih spojeva, 3 amina, 1 pirazin i 1 furan. Ugljikovodici (terpeni, aromatski i alifatski ugljikovodici) i fenoli su bili najzastupljeniji hlapivi spojevi kulena čineći više od 90% ukupne površine pikova svih utvrđenih hlapivih spojeva. Glede oksidativnog statusa istraživanih proizvodnih lanaca Baranjskog kulena utvrđene su također statistički značajne razlike u pokazateljima oksidacije masti (TBARS), dok su udjeli proteinskih karbonila kao indikatora stupnja oksidacije proteina, bili slični u sve tri skupine.

Rezultati senzorne analize Baranjskog kulena iz tri različita proizvodna lanca pokazuju statistički značajne razlike u opisnim svojstvima osim u aromama (po češnjaku, paprici, zrelog mesa i biokemijskim aromama). Također, s izuzetkom konzistencije razlike su utvrđene u svim drugim svojstvima dopadljivosti.

Prikazana istraživanja ukazuju na važnost kakvoće sirovine u proizvodnji Baranjskog kulena i njezinom utjecaju na najvažnija svojstva proizvoda. Uporaba mesa podrijetlom iz proizvodnog lanca Crne slavonske svinje iz tradicionalnog uzgoja utječe na kakvoću Baranjskog kulena, a posebno povoljan utjecaj vidljiv je u poboljšanju kemijskog sastava s obzirom na masne kiseline i senzoričkog profila.

## 7. SUMMARY

### Quality of meat and Baranja kulen (OZP) originated from different production chains

The aim of the study was to determine the differences in the physico-chemical and sensory properties of Baranja kulen produced from pork originating from three production chains that differed according to the breed of pigs kept in their characteristic conditions.

In the first production chain (CS), the autochthonous breed Black Slavonian were bred on the pasture to a live weight of 135 kg, at the age of 18 months. The second chain(DU) represented Duroc x Large White hybrids grown on deep litter and slaughtered with approximately 180 kg live weight and at 12 months of age. The last of the investigated production chains (PIC) included hybrid pigs that were intensively fattened for 6 months up to 160 kg average live weight.

From each of the production chains, 16 pigs (8 gilts and 8 barrows) were selected to investigate the meat quality traits (pH24, meat color, water holding capacity (EZ drip), cooking loss and tenderness of the meat (Warner-Bratzler knife) as well as chemical composition. The chemical composition of the meat was determined in a FOSS Meat Analyzer. From the obtained raw material (meat and adipose tissue), three different batches of Baranjski kulen were produced in the same conditions and according to the same recipe. From each series, 6 kulens were selected for analysis of physicochemical properties, colour, texture (TPA), fatty acid profile, volatile aroma compounds, oxidative status of lipids and proteins, and sensory properties.

All groups of pork studied differed from each other in meat quality traits with the exception of tenderness. In the chemical composition of meat, statistically significant differences between groups were found in all parameters except water content.

Significant differences in the content of protein and fat were found in the physico-chemical properties of Baranja kulen, while there were no differences in other indicators. Kulen samples from the studied groups differed significantly in all color parameters. Texture analysis showed significant differences between the investigated groups of kulen in all indicators with the exception of elasticity.

The fatty acid profile was also different with respect to the origin of meat and adipose tissue. Statistically significant differences were found in most of the identified fatty acids individually, and all groups differed significantly in SFA, MUFA, and PUFA fatty acids.

Analysis of peak vapours of kulen produced from pork reared in three different production chains revealed a total of 133 different volatile flavour compounds, of which 23 terpenes, 22 hydrocarbons and 15 aromatic hydrocarbons, 16 phenols (of which 11 methoxyphenols), 13 aldehydes, 12 alcohols, 10 ketones, 5 acids and 5 esters, 7 organic sulphate compounds, 3 amines, 1 pyrazine and 1 furan. Hydrocarbons (terpenes, aromatic and aliphatic hydrocarbons) and phenols were the most abundant volatile compounds of kulen making up more than 90% of the total peak area of all identified volatile compounds. Regarding the oxidative status of the studied groups of Baranja kulen, statistically significant differences in fat oxidation indicators (TBARS) were also found, while the proportions of protein carbonyl as an indicator of the degree of protein oxidation were similar in all three groups.

The results of sensory analysis of Baranja kulen from three different production chains show statistically significant differences in descriptive traits except in aromas (by garlic, pepper, ripe meat and biochemical aromas). Also, with the exception of consistency, differences were found in all other likeability properties.

The present study indicates the importance of the quality of raw materials in the production of Baranja kulen and its influence on the most important traits of the product. The use of meat originating from the production chain of Black Slavonian pigs from traditional breeding affects the quality of Baranja kulen, and a particularly favourable effect is seen in the improvement of the chemical composition with regard to fatty acids and sensory profile.

## 8. PRILOG

### Popis tablica

Tablica 1. Aspekti kvalitete mesa (Hoffman, 1994.)

Tablica 2. Granične vrijednosti značajnih pokazatelja tehnoloških svojstava svinjskog mesa mjerjenih u najdužem mišiću leđa (*M. longissimus dorsi*)

Tablica 3. Zahtjevi glede kemijskog sastava Baranjskog kulena

Tablica 4. Kemijski sastav krmnih smjesa korištenih u hranidbi svinja podrijetlom iz tri različita proizvodna lanca

Tablica 5. Srednje vrijednosti i standardne devijacije svojstava kakvoće mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

Tablica 6. Procijenjene srednje vrijednosti i standardne devijacije kemijskog sastava mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

Tablica 7. Kemijski sastav kulena (srednja vrijednost i standardna devijacija u zagradi) proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

Tablica 8. Parametri boje kulena proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca .....

Tablica 9. Analiza teksturnog profila kulena (aritmetička sredina i standardna devijacija u zagradi) proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

Tablica 10. Sastav masnih kiselina (g/100g masti; srednja vrijednost i devijacija u zagradi) kulena proizvedenih od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

Tablica 11. Sadržaj zasićenih masnih kiselina (SFA), jednostruko nezasićenih masnih kiselina (MUFA) i polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) u kulenu proizvedenom od mesa svinja iz tri proizvodna lanca

Tablica 12. Skupine hlapivih spojeva arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 13. Hlapivi terpeni arome kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 14. Hlapivi fenoli arome kulena proizvedeni od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 15. Hlapivi aromatski ugljikovodici arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 16. Hlapivi ugljikovodici arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 17. Hlapivi aldehydi arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 18. Hlapivi organosulfurni spojevi arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 19. Hlapivi ketoni arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 20. Hlapivi alkoholi arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 21. Hlapive kiseline i esteri arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 22. Hlapivi amini arume kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 23. Hlapivi furani i pirazini kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca, izraženo kao % od ukupne površine svih pikova

Tablica 24. TBARS, proteinski karbonili i hlapivi aldehydi kulena proizvedenog od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

Tablica 25. Senzorna svojstva istraživanih kulena proizvedenih od mesa svinja iz različitih proizvodnih lanaca

### **Popis slika**

Slika 1. Uzajamno djelovanje ljudi, proizvoda i mesta

Slika 2. Krug kakvoće zasnovan na podrijetlu

Slika 3. Izgled oznaka izvornosti i oznaka zemljopisnog podrijetla poljoprivrednih/prehrabnenih proizvoda

Slika 4. Degradacija proteina i lipida (proteoliza i lipoliza) u tkivima suhomesnatih proizvoda tijekom prerade i njihov utjecaj na stvaranje tipične arome i okusa proizvoda (adaptirano prema Krvavica i sur., 2012.)

### **Popis grafikona i shema**

Grafikon 1. Opisna svojstva

Grafikon 2. Grafikon prosječnih vrijednosti svojstava dopadljivosti kulena

Shema 1. Tehnološki postupak proizvodnje Baranjskog kulena

## ŽIVOTOPIS

Miodrag Komlenić je rođen 1969. u Vinkovcima. Maturirao u CUO „M.A.Reljković u Vinkovcima“, smjer matematika-informatika, potom diplomirao na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku 1998. Od 2001. zaposlen u Mesnoj industriji Belje d.d. u Dardi na radnom mjestu tehnolog na liniji klanja svinja i goveda , te odjeljenju za rasijecanje, iskoštavanje i konfekcioniranje svinjskog i goveđeg mesa, te mesa divljači. Od 2003., radi na radnom mjestu „pomoćnik direktora za tehničko-tehnološke poslove“ Mesne industrije Belje d.d.Godine 2006. prelazi na radno mjesto rukovoditelja proizvodnje u PC Baranjka u Belom Manastiru, pogon za proizvodnju trajnih kobasic, slanina i trajnih suhomesnatih proizvoda. Tijekom rada u tvrtki Belje d.d., prošao je različite vrste usavršavanja unutar koncerna Agrokor, u suradnji s centrom za poduke i prevoditeljstvo AD HOC, usavršavanje engleskog jezika (govor, pismo), u organizaciji učilišta Algebra prošao informatičko usavršavanje MS office. U sklopu Agrokorove akademije prošao obuku za razvoj menadžerskih vještina, te usavršavanje za upravljanje ljudskim resursima. Od 2007. aktivno sudjelovao u izradi tehničko-tehnološkog projekta nove klaonice svinja kapaciteta 350 kom/sat u Belju, prilikom čega je posjetio najvećeg europskog proizvođača opreme za klaoničku industriju, „Stork“ Nizozemska, te više klaoničkih pogona u raznim dijelovima Europe gdje je instalirana njihova oprema sa svrhom upoznavanja i obuke za rad u budućem pogonu. Tijekom rada u pogonu PC Baranjka radi unapređenja postojeće tehnologije proizvodnje trajnih kobasic i slanina, boravio je u posjetu najvećem talijanskom proizvođaču opreme za fermentaciju i zrenje trajnih kobasic, tvrtki „Travaglini“, radi upoznavanja s najnovijim dostignućima iz područja klimatizacije i automatizacije ovog tipa proizvodnih procesa. Isto tako, višekratno je boravio u različitim pogonima za proizvodnju tradicionalnih suhomesnatih proizvoda u Italiji i Španjolskoj zemljama koje su u europskim okvirima najistaknutije upravo u proizvodnji ovih tipova proizvoda. 2011. imenovan je na funkciju predsjednika Udruge proizvođača kulena – Baranjski kulen, a od njezina osnivanja 2007., aktivno je sudjelovao na projektu dobivanja zaštićene oznake zemljopisnog podrijetla za „Baranjski kulen“, sudjelujući u procesu osnivanja i registracije same Udruge, u edukaciji malih proizvođača baranjskog kulena, te u izradi specifikacije i jedinstvenog dokumenta za proizvod „baranjski kulen“. Cjelokupan proces zaštite na nacionalnoj razini uspješno je završen 2013. godine, a početkom 2014. putem Ministarstva poljoprivrede, upućena je prema EK dokumentacija za zaštitu na nivou EU. U sklopu ovoga postupka zaštite Udruga je ostvarila suradnju sa agencijom za hranu UN FAO, prilikom čega su i članovi Udruge, mali proizvođači baranjskog kulena imali priliku ići na studijsko putovanje u Parmu kako bi vidjeli funkcioniranje sličnih Udruga (konzorcija) u regiji koja ima najveći broj zaštićenih proizvoda u EU. Godine 2011. imenovan je na radno mjesto direktora PC Baranjka.