Utjecaj dodatka različitih šećera na proces fermentacije Slavonskog kulena

Šakić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:460699

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ivan Šakić

UTJECAJ DODATKA RAZLIČITIH ŠEĆERA NA PROCES FERMENTACIJE SLAVONSKOG KULENA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, ožujak, 2014

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambene tehnologije

Katedra za tehnologiju mesa i ribe

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija mesa i ribe

Tema rada je prihvaćena na IV. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 21. siječnja 2014.

Mentor: *Dragana Kovačević, prof. dr. sc.*

Pomoć pri izradi: *Krešimir Mastanjević, doc. dr. sc.*

UTJECAJ DODATAKA RAZLIČITIH ŠEĆERA NA PROCES FERMENTACIJE SLAVONSKOG KULENA

Ivan Šakić,142/DI

Sažetak:

Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj dodataka različitih šećera (glukoze, saharoze, laktoze, maltodekstrina) na efikasnost procesa fermentacije kulena proizvedenog tradicionalnim postupkom. Uzorcima mesa i slanine, nadjeva te uzorcima kulena tijekom procesa fermentacije određena su fizikalno-kemijska svojstva, gubitak na masi (kalo) te je, u svrhu praćenja intenziteta i vremena trajanja procesa fermentacije, provedeno kontinuirano mjerenje pH vrijednosti. Proces fermentacije kulena započeo je neposredno nakon pripreme nadjeva te je trajao približno 3 tjedna (uzorci s dodatkom 0,8% maltodekstrina), odnosno oko 4 tjedna (referentni uzorak i uzorci s dodatkom 0,8% laktoze, saharoze i glukoze), pri čemu se pH vrijednost s početnih 5,5 – 5,7 snižavala na najniže vrijednosti 5,3 – 5,4, odnosno 5,00 u uzorcima s maltodekstrinom. Dobiveni rezultati su pokazali da dodatak maltodekstrina (w = 8%) uzorcima kulena, za razliku od glukoze, saharoze i laktoze, dodanih uzorcima kulena u jednakim masenim omjerima, značajno utječe na brzinu i intenzitet fermentacije te sniženje pH.

Ključne riječi: Slavonski kulen, šećeri, pH, fermentacija

Rad sadrži: 48 stranica
23 slika
14 tablica
00 priloga
33 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	prof. dr. sc. *Srećko Tomas*	Predsjednik
2.	prof. dr. sc. *Dragan Kovačević*	član-mentor
3.	doc. dr. sc. *Krešimir Mastanjević*	Član
4.	prof. dr. sc. *Mate Bilić*	zamjena člana

Datum obrane: 24. ožujka 2014.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Food Technologies

Subdepartment of Technology of Meat and Fish

Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Meat and Fish

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. IV. regular session held on Januar 21, 2014.

Mentor: *Dragan Kovačević, prof. dr. sc.*

Technical assistance: *Krešimir Mastanjević, doc. dr. sc.*

INFLUENCE OF SUPPLEMENTS VARIOUS CARBOHYDRATES ON THE PROCESS OF FERMENTATION SLAVONIAN KULEN

Ivan Šakić, 142/DI

Summary:

The goal of this research was to examine the influence of addition of various carbohydrates (glucose, sucrose, lactose, maltodextrin) on efficiency of the process of fermentation of kulen made by the traditional recipe. For meat and bacon samples, stuffing, and samples of kulen during the process of fermentation we determined physic-chemical properties, weight loss and, for the purpose of monitoring intensity and time of duration of fermentation, we conducted continuous measure of pH value. The process of fermentation began immediately after the preparation of the stuffing and lasted for approximately 3 weeks (samples with 0.8% maltodextrin added), respectively approximately 4 weeks (reference sample and samples with 0.8% glucose, sucrose, lactose added) wherein pH value from initial 5.5-5.7 lowers to lowest amounts of 5.3-5.4, respectively 5.00 in the samples of kulen with maltodextrin added. The results showed that addition of maltodextrin (w = 8%) to the samples of kulen, unlike glucose, sucrose and lactose added to the samples in equal ratios, significantly effects on the speed and intensity of fermentation and lowering of pH value.

Key words: S*lavonian kulen, carbohydrates, addition, pH value, fermentation*

Thesis contains: 48 pages
23 figures
14 tables
00 supplements
33 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	prof.dr. sc. *Srećko Tomas*	chair person
2.	prof. dr. sc. *Dragan Kovačević*	Supervisor
3.	doc. dr. sc. *Krešimir Mastanjević*	Member
4.	prof. dr. sc. *Mate Bilić*	stand-in

Defense date: March 24, 2014

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Draganu Kovačeviću i doc.dr.sc. Krešimiru Mastanjeviću na predloženoj temi, stručnim savjetima, razumijevanju i pomoći tijekom izvršavanja eksperimentalnog dijela i pisanja diplomskog rada.

Najviše zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i bili potpora tijekom studiranja.

Zahvaljujem svojim kolegama i prijateljima na ugodno provedenim trenutcima.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 4

2.1. KULEN KAO TRADICIONALNI PREHRABMENI BREND SLAVONIJE I BARANJE 5

2.2. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE SLAVONSKOG KULENA 6

2.2.1. Tradicionalni i industrijski način proizvodnje Slavonskog kulena 9

2.3. KONZERVIRANJE U PROIZVODNJI SLAVONSKOG KULENA 10

2.3.1. Soljenje 12

2.3.2. Upotreba nitrita i nitrata 13

2.3.3. Dimljenje 15

2.3.4. Fermentacija 16

2.4. UTJECAJ DODATKA ŠEĆERA NA PROCES FERMENTACIJE KULENA 17

3. EKSPERIMENTALNI DIO 20

3.1. ZADATAK 21

3.2. MATERIJAL I METODE 21

3.2.1. Metode za određivanje fizikalno-kemijskih svojstava 24

4. REZULTATI 28

4.1. ZADATAK 29

5. RASPRAVA 38

6. ZAKLJUČCI 43

7. LITERATURA 45

Popis oznaka, kratica i simbola

Rh	relativna vlažnost
T	temperatura
N.N.	Narodne Novine
NOMb	nitrozilmioglobin
BMK	bakterije mliječne kiseline
NaCl	natrijev klorid
SpVV	sposobnost vezanja vode
GLK	glukono delta lakton

1.UVOD

Slavonski kulen je prema sistematizaciji propisanoj Pravilnikom o proizvodima od mesa (NN 131/12) trajna kobasica na čiju kvalitetu i sigurnost utječe osnovna sirovina (svinjsko meso), dodaci (sol, češnjak, paprika), tehnološke operacije (sušenje i dimljenje), tehnološki parametri (temperatura, relativna vlažnost zraka, brzina strujanja zraka, vrijeme zrenja i fermentacije) te dominantno, zrenje (endogeni i egzogeni enzimi) i fermentacija (autohtona mikrobna populacija ili starter kulture mikroorganizama).

Fermentacija i zrenje su ključne faze u proizvodnji trajnih fermentiranih kobasica budući se tijekom fermentacije i zrenja odvijaju najvažnije fizikalne, biokemijske i mikrobiološke promjene kao što su smanjenje vrijednosti pH, promjene u početnoj mikrobnoj populaciji, redukcija nitrata u nitrite (naknadno i u nitritni oksid), stvaranje nitrozilmioglobina, otapanje i želiranje miofibrilarnih i sarkoplazmatskih proteina, dehidratacija te proteolitičke, lipolitičke i oksidativne promjene (Casaburi i sur., 2008.).

Lipoliza i proteoliza, odnosno njihovi produkti razgradnje poput slobodnih masnih kiselina, alkana, alkena, alkohola, aldehida i ketona, peptida, aminokiselina i dr., imaju ključnu ulogu u stvaranju specifične arome (mirisa i okusa) i teksture fermentiranih mesnih proizvoda (Viallon i sur., 1996.; Chizzolini i sur., 1998.).

Osim tkivnih (endogenih) enzima (lipaza i proteaza), značajnu ulogu u proteolizi i lipolizi, stabilizaciji boje te stvaranju poželjne teksture i arome imaju bakterije mliječne kiseline (BMK) i bakterije roda *Staphylococcus* (Becke i sur., 2004.; Olsen i sur., 2004.; Drosinos i sur., 2007.). BMK posjeduju i značajnu ulogu u zaštiti mesa od kvarenja s obzirom da proizvode mliječnu kiselinu i bakteriocine (specifične inhibicijske ekstracelularne supstancije proteinske prirode) te na taj način inhibiraju rast patogena (napr. *Listeria monocytogenes*) (Frece i sur., 2010.a).

Danas je u proizvodnji tradicionalnih trajnih fermentiranih kobasica trend pronalaženja i selekcioniranja autohtonih mikrobnih populacija kao potencijalnih funkcionalnih starter kultura koje su, za razliku od komercijalnih, prilagođene rastu u specifičnim mesnim proizvodima, a njihovi metabolički produkti značajno utječu na kvalitetu i sigurnost proizvoda (De Vuyst, 2000.; Šušković i sur., 2001.; Leroy i De Vuyst, 2003.; 2004; Leroy, 2006.; Iacumin i sur., 2006.; Urso i sur., 2006.; Talon i sur., 2008.; Frece i sur 2010.a.; Babić, 2011.).

U ovom diplomskom radu ispitali smo utjecaj dodataka različitih šećera (glukoze, saharoze, laktoze, maltodekstrina) na efikasnost procesa fermentacije kulena proizvedenog tradicionalnim postupkom. Uzorcima mesa i slanine, nadjeva te uzorcima kulena tijekom procesa fermentacije određena su fizikalno-kemijska svojstva, gubitak na masi (kalo) te je, u svrhu praćenja intenziteta i vremena trajanja procesa fermentacije, provedeno kontinuirano mjerenje pH vrijednosti.

2.TEORIJSKI DIO

2.1 KULEN TRADICIONALNI PREHRAMBENI BREND SLAVONIJE I BARANJE

Kulen kao tradicionalni prehrambeni brend Slavonije i Baranje je sporofermentirana trajna kobasica proizvedena od svinjskog mesa prve i druge klase te kuhinjske soli i začina (bijelog luka, slatke, ljute paprike) koji se nadijevaju u svinjsko slijepo crijevo. Sukladno Pravilniku o mesnim proizvodima (N.N. br. 131/2012) kulen je proizvod od usitnjenoga svinjskog mesa, masnog tkiva, kuhinjske soli, aditiva, začina i ekstrakata začina, šećera, starter kultura, a može se dodati i do 10% goveđeg mesa. Nadjev se puni u prirodne ili umjetne ovitke. Ovitak kulena može biti presvučen plemenitom plijesni. Količina bjelančevina mesa u proizvodu mora biti minimalno 22%. Tradicionalna proizvodnja seže od Zapadne Slavonije, Posavine i Podravine do Istočne Slavonije, Baranje i Srijema (Karolyi, 2004.). Počeci proizvodnje Slavonskog kulena je 18. stoljeće kada započinje razvoj obiteljskih gospodarstava tzv. salaša. Smatra se da je naziv kulen (kulin ili kulijen) nastao iz riječi „kulen“ što označava nešto okruglo, nabreklo ili stisnuto. U novije vrijeme, kada je proizvodnja i prodaja Slavonskog domaćeg kulena znatno porasla, osim proizvođača koji kulen proizvode na tradicionalan način i za vlastite potrebe, porastao je i broj proizvođača koji kulen proizvode za tržište. Sukladno Zakonu o zaštićenim oznakama izvornosti, zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnim specijalitetima poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda (N.N. br. 80/13) te Pravilniku o zaštićenim oznakama izvornosti, zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnim specijalitetima poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda (N.N. br. 86/13), Slavonski kulen je zaštićen oznakom zemljopisnog podrijetla.

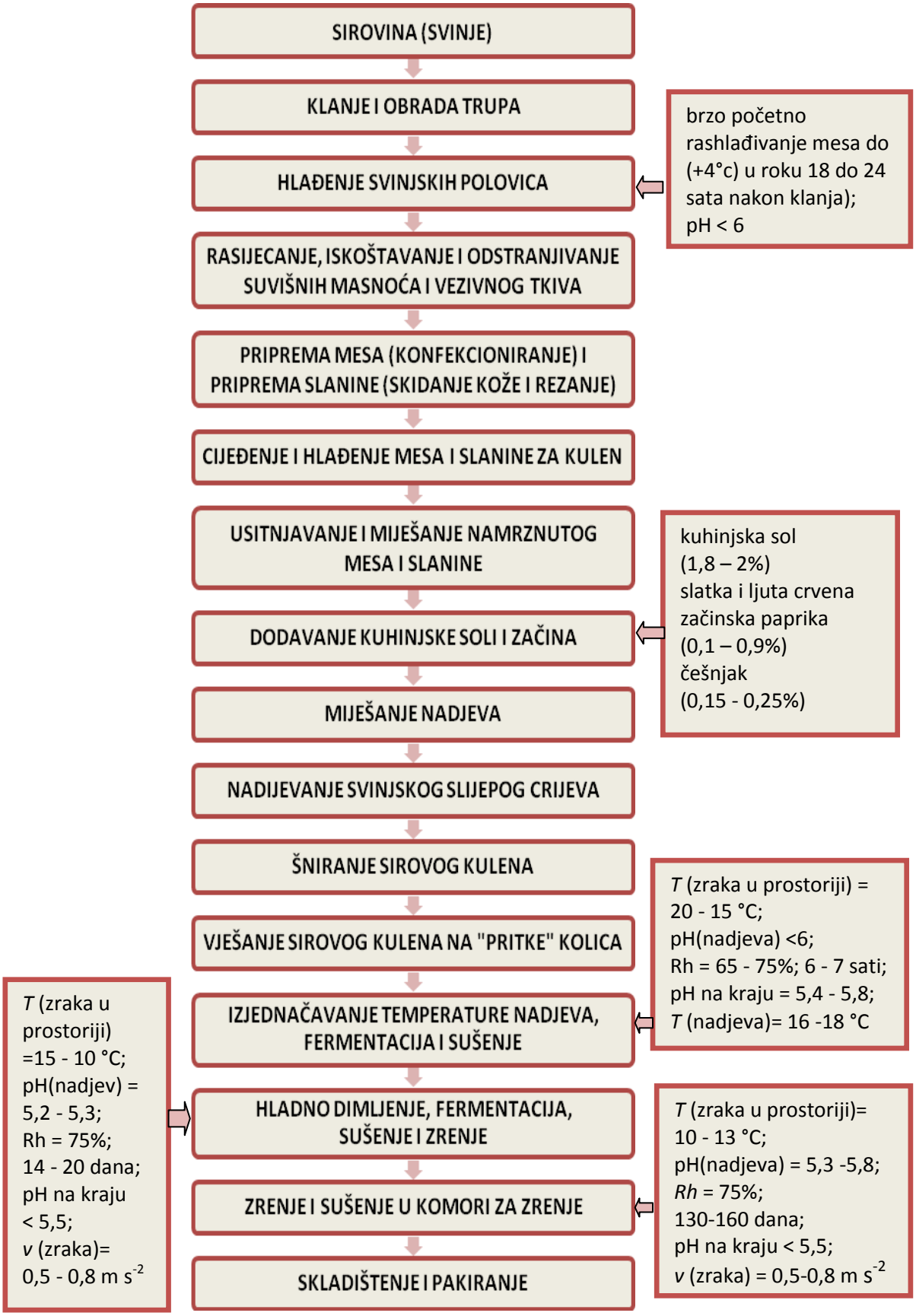


Slika 1 Slavonski kulen

2.2. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE SLAVONSKOG KULENA

Sirovina za proizvodnju slavonskog kulena je svinjsko meso, dobiveno od križanaca svinja plemenitih pasmina, starosti od minimalno godinu dana i mase minimalno 150 kilograma. Nakon klanja, polovice je potrebno brzo ohladiti te postići temperaturu u dubini buta od +4 °C i pH manju od 6 u vremenu od 18 – 24 h te dopremiti na mjesto prerade. Prerada počinje iskoštavanjem i čišćenjem mesa od masnog i vezivnog tkiva pri temperaturama prostorije nižim od 10 ^{o}C. Slavonski kulen se proizvodi od mesa I. kategorije tj. buta, slabine, leđa i unutarnje pečenice s dodatkom 30% mesa II. kategorije, lopatice i vrata. Nakon odabira meso se reže u vrpce dužine 30, širine 10 i debljine oko 3 cm. Zatim se meso slaže na koso položene perforirane plohe od nehrđajućeg čelika na kojima se cijedi oko 12 sati. Temperatura mesa se održava u rasponu od -2 do -5 ˚C dok bi pH vrijednost mesa u ovoj fazi trebala biti manja od 5,9. Ovako pripremljeno meso usitnjava se u stroju za mljevenje mesa s perforacijama promjera 8 - 12 mm (Kovačević, 2001.; Babić, 2011.). Važno je održavati nisku temperaturu (-2 do -5 ˚C) mesa tijekom usitnjavanja kako bi se olakšalo rezanje i spriječila denaturacija proteina uslijed povišenja temperature te izbjeglo oslobađanje intramuskularne masti iz mesa što bi za posljedicu imalo promjene u boji proizvoda te u procesima sušenja i zrenja (Toldrá, 2007.). Usitnjenom mesu dodaju se sljedeći dodaci: 2 - 2,25% mineralne kuhinjske soli, 0,8 - 1% slatke paprike, 0,6 - 0,8% ljute paprike i 0,15 - 0,25% usitnjenog bijelog luka (češnjaka). Smjesa usitnjenog mesa i dodataka se miješa u mješalici za meso pri čemu bi temperatura smjese treba biti između 0 - 4 °C, a pH ispod 5,9. Nadjev se pomoću punilica (najbolje vakuum punilice) puni isključivo u svinjska slijepa crijeva (lat.: *caecum*). Pravilno konzervirana crijeva (osušena i usoljena) prije upotrebe treba odsoliti namakanjem u toplu vodu pomiješanu s lukom radi eliminacije nepoželjnih mirisa. Prije nadijevanja crijeva moraju biti suha i ocijeđena, treba izbjegavati dodir nadjeva s vodom, jer dolazi do promjene boje nadjeva, u obliku sivih i zelenih mrlja. Nakon nadijevanja kulen se veže konopcem od konopljinih vlakana te se “šnira”. Šniranje predstavlja poseban način ispreplitanja konopca oko kulena s 3 do 5 omči (na svakih 4 - 5 cm dužine) pri čemu su krajevi konopaca pri vrhu isprepleteni u spoj za vješanje. Konopci se povremeno stežu tijekom sušenja. Ovaj postupak osigurava jednolik raspored pritiska na nadjev i pozitivan vizualni

učinak na gotovom proizvodu. Nakon šniranja kuleni se vješaju na kolica i prenose u komore radi izjednačavanje temperature nadjeva. Postupak traje jedan dan pri *T* od 20 do 25 °C i *Rh* od 60 do 70%. pH nadjeva u ovoj fazi treba bi biti niži od 6. Sljedeća faza u proizvodnji je dimljenje koje traje 2 tjedna. Tijekom dimljenja kuleni se ne smiju međusobno dodirivati, temperatura treba biti niža od 25 ^{o}C, relativna vlažnost u „pušnicama“ u rasponu od 70 - 90% (vlažnost zraka se postiže vlaženjem piljevine), a brzina strujanja zraka od 0,5 do 0,8 m s^{-1}. Za proizvodnju dima koriste se piljevina ili cjepanice tvrdih vrsta drveta, jasena, graba ili bukve. pH nadjeva u ovoj fazi treba biti od 5,2 do 5,3. Nakon dimljenja kuleni se dopremaju u komore za zrenje, gdje zriju više od 90 dana. U komorama se mora osigurati pravilna izmjena zraka (ventiliranje, ovlaživanje i strujanje), *T* u rasponu 14 - 17 ^{o}C, *Rh* 70 - 85% i brzina strujanja zraka 0,05 - 0,1 m s^{-1}. Treba naglasiti da završetkom zrenja maseni udio vode u kulenu mora biti 40% ili niži. Ovako proizveden kulen može se skladištiti na umjereno tamom u prostorijama za zrenje pri uvjetima temperature 14 - 17 ^{o}C, relativne vlažnosti 65 - 75% i brzine strujanja zraka od 0,05 do 0,1 m s^{-1}, praktički neograničeno. Ukupno trajanje procesa proizvodnje Slavonskog kulena iznosi 5 - 6 mjeseci s time da treba napomenuti da produženjem vremena zrenja kulen dobiva na kakvoći. Prije isporuke kupcu Slavonski kulen se može pakirati u papirnate propusne omotače, vrećice ili kutije (Kovačević, 2001; Kovačević i sur., 2009; Babić i sur., 2011).



Slika 2 Shema tehnološkog procesa proizvodnje Slavonskog kulena

2.2.1. Tradicionalni i industrijski način proizvodnje Slavonskoga kulena

U praksi je prisutna tradicionalna i industrijska proizvodnja slavonskog kulena koje se međusobno razlikuju, kako u recepturi i tehnološkom pogledu, tako i u svojstvima gotovog proizvoda. Problemi tradicionalne proizvodnje kulena vezani su uz nemogućnost kontinuirane opskrbe tržišta dostatnim količinama kulena standardne kakvoće i zdravstvene ispravnosti budući je proizvodnja isključivo sezonskog karaktera (jesen/zima). Ti problemi vezani su, prije svega, uz tehnologiju proizvodnje i zrenja kulena. U tradicionalnom načinu proizvodnje koji se odvija bez primjene najnovijih tehnoloških dostignuća (pojedina oprema, uređaji i automatizirane komore za zrenje s mogućnošću regulacije relativne vlažnosti, temperature i brzine strujanja zraka) operacije fermentacije, dimljenja, sušenja i zrenja provode se u seoskim domaćinstvima u pušnicama ili podrumskim prostorijama u kojima se tehnološki parametri ne mogu regulirati već ovise o vanjskim vremenskim uvjetima. Problemi koji iz toga proizlaze su i neujednačenost proizvoda, pojava zračnih džepova, mikrobiološka kontaminacija proizvoda (pojava nepoželjnih plijesni, kvarenje), odvajanje omotača od nadjeva, suhoća, užeglost, neravnomjerno sušenje, nastanak kore koaguliranih proteina, nehomogenost nadjeva, loše narezivanje i mrvljenje nadjeva i dr. U industrijskoj proizvodnji kulena koriste se komore za dimljenje i zrenje, s dimnim generatorima i regulatorima mikroklime u kojima je moguće kontrolirati procesne parametre (*T, Rh* i brzina strujanja zraka) neovisno o vanjskim vremenskim prilikama. Industrijska proizvodnja kulena na taj je način standardizirana i kontinuirana. Ona je istovremeno brža i ekonomičnija, jer je skraćeno trajanje zrenja upotrebom starter kultura i aditiva (reducirajućih šećera, nitrata i nitrita te askorbata), no senzorska svojstva finalnog proizvoda odstupaju od uobičajenih specifičnih svojstava kulena proizvedenog tradicionalnim postupkom. Senzorska svojstva kulena proizvedenog u industriji nisu tipična za tradicionalni kulen: a) niži pH (do 5) te kiseliji okus i izražen miris po mliječnoj kiselini tipičan za sjeverno-europske kobasice b) čvršća i gumenastija tekstura (sinergističko djelovanje više temperature fermentacije, nitrita i nižeg pH) c) netipična svijetlo-crvena boja kao posljedica nastanka NOMb i NOMbCr. Danas je prisutan trend unaprjeđenja tradicionalnog načina proizvodnje. Cilj je spojiti tradicionalni način proizvodnje s najnovijim tehnološkim dostignućima, i na taj način postići njihovu

sinergiju u proizvodnji Slavonskog kulena (napr. primjena autohtonih starter kultura bakterija).

2.3. KONZERVIRANJE U PROIZVODNJI SLAVONSKOG KULENA

Konzerviranjem se zaustavlja djelovanje i razmnožavanje mikroorganizama, djelova-nje produkata njihova metabolizma, enzima i toksina. Također, povećava se trajnost namirnica, produljuje rok njihova čuvanja i valjanosti na tržištu, poboljšava im se okus i prehrambena vrijednost. Metode konzerviranja mogu i negativno utjecati na namirnicu, prvenstveno na njezina senzorska i nutritivna svojstva. Kako bi se postigao optimalan konzervirajući učinak, a istovremeno i zadovoljavajuća kvaliteta proizvoda, primjenjuje se tzv. „konzerviranje preprekama“. Tehnike koje se koriste za konzerviranje mesa i proizvoda od mesa su kombinirano sušenje i dimljenje, prvenstveno zbog sniženja aktiviteta vode sušenjem (nepovoljni uvjeti za rast i razmnožavanje mikroorganizama) i dodatnog bakteriostatskog učinka dima (Doe i sur., 1998.). Kombinacija sušenja i dimljenja nije dovoljno učinkovita. Naime, ukoliko bi se kombinacija sušenja i dimljenja koristila kao jedina metoda konzerviranja mesnih proizvoda, maseni udio vode i vrijednost aktiviteta vode u gotovom proizvodu trebale bi biti vrlo niske, što bi, sa senzorskog stajališta, rezultiralo pretvrdim i upitno jestivim proizvodom (Toldrá, 2007.). To je razlog zbog kojeg se za konzerviranje fermentiranih kobasica primjenjuje konzerviranje preprekama koje, osim sušenja i dimljenja, kombinira i hlađenje, soljenje, upotrebu nitrata/nitrita, upotrebu začina koji djeluju baktericidno (začinska paprika i češnjak) te procese fermentacije i zrenja. Procesi fermentacije i zrenja (moguće ih je promatrati kao odvojene procese ili kao dvije faze istog procesa) razvojem ekosustava koji djeluje inhibitorno na većinu patogenih bakterija, pretvara lakopokvarljivu sirovinu za proizvodnju kobasica u mikrobiološki stabilan proizvod. Ukupan antimikrobni učinak postignut u kobasicama suma je pojedinačnih antimikrobnih učinaka kombiniranih u obliku prepreka (proizvo-dnja mliječne kiseline od strane mliječnih bakterija, niska pH vrijednost, proizvodnja etanola i bakteriocina, niska a_w kao posljedica sušenja, antimikrobni učinak soli, nitra-ta i nitrita, začina i fenola iz dima te temperature i relativne vlažnosti zraka tijekom procesa dimljenja i sušenja). Osim antimikrobnog učinka, sve metode konzerviranja fermentiranih kobasica imaju ulogu i u formiranju senzorskih svojstava proizvoda.

Tablica 1 Specifičnosti tehnološkog procesa proizvodnje kulena u industriji

TEHNOLOŠKA OPERACIJA	PREDNOSTI	NEDOSTATCI
PRIPREMA NADJEVA (RECEPTURA NADJEVA) Uz dodatke (kuhinjska sol, slatka crvena začinska paprika, ljuta crvena začinska paprika, češnjak, kuhinjska sol te papar (Baranjski kulen)) dodaju se: - reducirajući šećeri (glukoza, laktoza) - bakterijska starter kultura - nitratana ili nitritna sol (natrijev nitrat (E251), natrijev nitrit (E250)) - natrijev izoaskorbat (E316)	- dodatak reducirajućih šećera (hranjiva podloga/supstrat za BMK) i dodatak bakterijskih starter kultura ubrzava proces fermentacije, stvaranje mliječne kiseline i sniženje pH - povećanje koncentracije BMK dodatkom starter kultura koje su antagonisti patogenim i bakterijama kvarenja doprinosi sigurnosti i trajnosti kulena - povećanje koncentracije nitrita djeluje antagonistički na razvoj bakterije *Clostridium botulinum* - natrijev izosaskorbat kao antioksidans doprinosi stabilnosti boje potičući razgradnju nitrita do NO - nitrati, nitriti i natrijev izoaskorbat sprječavaju užeglost (nitriti vežu O_2 i djelomično oksidiraju u nitrate)	- redukcijom nitrata i nitrita koju dodatno pospješuje natrijev izoaskorbat nastaje nitrozilmioglobin (NOMb) i svjetlo-crvena boja atipična za tradicionalni kulen - natrijev nitrat (E251) i natrijev nitrit (E250) u želudcu čovjeka, ali i u kiselim proizvodima formiraju kancerogene nitrozoamine - ubrzana fermentacija i zrenje stvaraju proizvod koji ima niži pH i kiseliji miris i okus tipičan za sjeverno-europske kobasice - nitrati i nitriti daju nesvojstven okus i miris - povišena T fermentacije koju zahtjevaju starteri, niže vrijednosti pH, dodatak nitrata i nitrita utječe na stvaranje nepoželjne čvrste i gumenaste teksture - Navedeni aditivi nisu dio specifikacije zaštite OZP Baranjskog i Slavonskog kulena
FERMENTACIJA, SUŠENJE, DIMLJENJE I ZRENJE Upotreba komore za zrenje s mogućnošću automatske regulacije i optimiranja procesnih parametara	- automatsko reguliranje (programiranje) i optimiranje tehnoloških parametara (vremena trajanja pojedinih tehnoloških operacija, temperature zraka i dima, relativne vlažnosti zraka i dima, količine dima, brzine strujanja zraka i dima) - kontinuirana proizvodnja kulena tijekom cijele godine neovisno o godišnjem dobu ili vremenskim uvjetima - instalirani mikrobiološki filteri za sprječavanje kontaminacije sporama plijesni ulaznim zrakom - proizvodnja dima pomoću dimnih generatora (tinjanje s temperaturama izgaranja 200 – 350 ^{o}C što su optimalni uvjeti za razvoj aroma dima bez stvaranja katrana)	

Metode konzerviranja koje se koriste u proizvodnji kulena su:

1. Soljenje
2. Dimljenje
3. Fermentacija
4. Dodatak začina
5. Sušenje
6. Zrenje.

2.3.1. Soljenje

Prosječni maseni udio kuhinjske soli (NaCl) u nadjevu za kobasice iznosi 2,0 - 2,6% (Ockerman i Basu, 2007.; Stahnke i Tjener, 2007.). Procesom sušenja taj udio u gotovom proizvodu raste na oko 3,3 - 4,3%, a u fermentiranim kobasicama većeg promjera, poput kulena, i do 5,5%. Prosječni udio soli u nadjevu (2,0 - 2,6%) uzrokuje početnu vrijednost aktiviteta vode od 0,97 do 0,96, ovisno o udjelu masnog tkiva i eventualno dodanih emulgatora. Navedene vrijednosti aktiviteta vode inhibiraju rast bakterija uzročnika kvarenja, no patogeni mikroorganizmi poput bakterija *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* sp. i *E. coli* O157:H7 mogu preživjeti. Preživljavanje tih bakterija sprječava se upotrebom neke druge „prepreke“ (konzerviranje preprekama) (Lücke, 1998.; Adams, 1986.; Roca i Incze, 1990.; Leistner, 1991.). Na taj način, sol je značajna u osiguranju mikrobiološke ispravnosti te produljenju trajnosti fermentiranih kobasica (Gelabert i sur., 2003.;. Zanardi i sur., 2010.). Međutim, kako sniženje aktiviteta vode u smjesi za kobasice, bilo dodatkom soli ili sniženjem udjela vode sušenjem rezultira kontinuiranim usporavanjem rasta većine bakterija prisutnih u mesu (Landvogt i Fischer, 1991.a; Søndergaard i Stahnke, 2002.; Leroy i De Vuyst, 2005.) tako i aktivnost dodanih starter kultura ovisi o koncentraciji soli u proizvodu. Također, proizvodnja bakteriocina od strane bakterija mliječne kiseline, smanjuje se povećanjem koncentracije soli (Leroy i De Vuyst, 1999.). Pored toga, sol je značajna i u razvijanju okusa, teksture i boje fermentiranih kobasica. Naime, tehnološka uloga soli u preradi mesa je topljenje funkcionalnih miofibrilarnih proteina mesa i povećavanje sposobnosti vezanja vode (SpVV). Na taj se način smanjuje gubitak mase (kalo) u proizvodima od mesa tijekom tehnološke obrade, a veća vlažnost rezultira mekšim i

sočnijim proizvodom (Toldrá, 2007.). Nadalje, sol djeluje inhibitorno na lipolitičke enzime tj. inhibira lipolizu masnog tkiva u fermentiranim kobasicama i djeluje kao prooksidans, tj. poboljšava peroksidaciju masti (Aguirrezábal i sur., 2000.). Povećanje udjela soli vidljivije je u proizvodima s većim udjelom masti nego u proizvodima s niskim udjelom masti (Hammer, 1981.; Matulis i sur., 1994., 1995.). Potvrđeno je kako povećanje udjela proteina u mesu smanjuje percepciju slanosti. Naime, potrebno je dodati veći udio soli proizvodima od mesa s niskim udjelom masti kako bi se postigla jednaka percepcija slanosti kao kod proizvoda pripremljenih od mesa s visokim udjelom masti (Ruusunen i sur., 2003., 2005.). U proizvodima od mesa udio masti ima manji utjecaj na percepciju slanosti od udjela proteina i njihov utjecaj na percepciju slanosti je suprotan.

2.3.2. Upotreba nitrata i nitrita

Nitrati i nitriti su Pravilnikom o prehrambenim aditivima (N.N. br. 62/10; 62/11; 135/11) svrstani u kategoriju aditiva iz grupe konzervansa. Nitriti sami ili u kombinaciji sa nitratima dodaju se smjesi za kobasice u svrhu stabilizacije boje proizvoda te inhibicije rasta nepoželjnih bakterija. Nitriti zajedno sa NaCl-om pomažu dominaciji, u fermentiranim kobasicama, poželjnih bakterija roda *Lactobacillus*, *Micrococcus* i *Staphylococcus*, istovremeno inhibirajući rast određenih vrsta patogenih bakterija porodice *Enterobacteriaceae* (Lücke, 1998.). Ukoliko su prisutni u većim koncentracijama, nitriti mogu inhibirati rast bakterija mliječne kiseline, osobito pri nižim pH vrijednostima, no to nije slučaj pri koncentracijama koje se uobičajeno dodaju pri proizvodnji kobasica (Leroy i sur., 2006.). Uobičajene koncentracije nitrita u fermentiranim kobasicama nemaju utjecaja na rast bakterija roda *Staphylococcus* i *Kocuria* (Gou i sur., 2000.) dok nitrati svojim utjecajem na metabolizam stafilokoka značajno utječu na profil slobodnih aminokiselina i hlapive spojeve arome koji nastaju u fermentiranim kobasicama (Olesen i sur., 2004.). Zbog velike reaktivnosti, u većini zemalja uporaba obaju spojeva, najčešće upotrebljavanih u obliku natrijevih ili kalijevih soli, ograničena je, i to posljednjih godina na način da je regulirana maksimalna dodana koncentracija kao i maksimalna koncentracija u gotovom proizvodu. Naime, suma količina oba spoja važna je za ljudski organizam, jer unos nitrata hranom vodi

do njegove apsorpcije kroz probavni sustav u krv. Nitrati se ponovo pojavljuju u slini gdje se reduciraju u nitrite. Nitriti se u usnoj šupljini miješaju s hranom i djeluju jednako kao i nitriti u sirovini za mesne proizvode (inhibiraju rast nekih mikroorganizama). Gutanjem nitriti ponovo dolaze u probavni trakt gdje mogu u kiseloj sredini oblikovati kancerogene nitrozamine, kao i u proizvodima od mesa. Naime, upravo je stvaranje kancerogenih nitrozamina razlog ograničene uporabe nitrata i nitrita u proizvodima od mesa. Aktivna tvar je nitrit, čija je prvenstvena uloga u fermentiranim kobasicama inhibicija određenih mikroorganizama. No, nitrit dodan u mesnu sirovinu djelomično će oksidirati u nitrate, vežući na sebe kisik i na taj način djelujući antioksidativno. Dio nitrita vezati će se na mioglobin te stvoriti termički stabilan nitrozilmioglobin (NO – mioglobin), koji je zaslužan za poželjnu crvenu boju mesa. Dio će se vezati na proteine i ostale sastojke u mesu (reakcije sa ugljikohidratima i mastima). Nitrati se pak mogu djelovanjem mikroorganizama reducirati u nitrite. Osim poželjne boje i antimikrobnog učinka, nitrati i nitriti proizvodima od mesa daju i karakterističan okus, a najnovija znanstvena istraživanja pokazuju kako su proizvodi kojima su dodani nitrati bolje senzorski ocijenjeni od onih kojima su dodani nitriti, što znači da nitrati i nitriti utječu i na sastojke arome. Nitrati se moraju dodati u višim koncentracijama i njihovo djelovanje se odvija usporeno tijekom salamurenja (nitrati se reduciraju u nitrite koji su zapravo aktivni sastojak). Nitriti, s druge strane, moraju biti dodani u nižim koncentracijama jer se njihov učinak postiže ranije (reakcije počinju odmah). Zbog toga industrije preferiraju uporabu nitrata pri proizvodnji sporofermentiranih kobasica, a nitrita pri proizvodnji brzofermentiranih kobasica, premda nije neuobičajena ni uporaba smjese nitrata i nitrita (Toldrá, 2007.). Primijećena je i pojava manjih koncentracija nitrata i nitrita u gotovim proizvodima od mesa u koje nisu dodani nitrati i nitriti pri proizvodnji. Jasno je kako su nitriti i nitrati u tim proizvodima podrijetlom iz nekih drugih sastojaka smjese za izradu proizvoda (Sindelar, 2006.). Ako proizvodu nisu dodani nitriti, zaostala količina nitrata u krajnjem proizvodu do koncentracije od 30 mg/kg, vjerojatno je porijeklom iz pitke vode, soli ili začina dodanih sirovini (Honikel, 2008.). U tradicionalnoj proizvodnji Slavonskog kulena ne koriste se nitratne i/ili nitritne soli. Manje količine niitrata i nitrita koje se mogu pronaći u kulenu uglavnom su podrijetlom iz nekog od ovih sastojaka.

2.3.3. Dimljenje

Dimljenje je tipičan primjer kombiniranog djelovanja na namirnicu, utemeljen na usklađenom djelovanju enzima i topline što dovodi do promjena lipida i proteina u prethodno posoljenim sirovinama. Osim topline koja suši, u dimu nastaju kemijski spojevi na osnovi fenola, krezola, formaldehida i octene kiseline, koji imaju antioksidativni i antimikrobni učinak. Ovaj proces utječe na senzorska svojstva, sigurnost i trajnost proizvoda. Čimbenici koji određuju proces dimljenja su: način dimljenja, relativna vlažnost zraka, brzina, temperatura, gustoća, sastav dima te trajanje dimljenja (Toldrá, 2007.). Dimljenje je oblik kemijskog konzerviranja pomoću kojeg se meso čuva dulje vrijeme. Konzervirajuće djelovanje dima zasniva se na antioksidativnom i baktericidnom djelovanju dima. Antioksidativno djelovanje dima je posljedica aktivnosti fenola te, manjim dijelom, kiselina, dok su za baktericidno djelovanje odgovorni formaldehidi, smole, masne kiseline, octena i mravlja kiselina, alkoholi, itd. Dimljenje se uvijek kombinira s drugim metodama konzerviranja kao što su soljenje, salamurenje i sušenje. No, osim konzervirajućeg djelovanja, uloga dima je i stvaranje specifičnog, ugodnog mirisa i okusa mesa po dimu te zlatnožute boje mesnih proizvoda. Konzervirajući učinak dima i razvijanje specifičnih svojstava dimljenih proizvoda, posljedica su taloženja dima na površini proizvoda i njegova prodora u dubinu proizvoda. Dim koji se koristi u prehrambenoj industriji nastaje sagorijevanjem usitnjenog drveta koje ne smije biti obrađivano, bojano, lakirano i slično. To je koloid koji se sastoji od plinovite faze i disperziranog krutog i tekućeg dijela. Sastav dima ne ovisi samo o drvu kao izvoru, veći o temperaturi izgaranja i vremenu sagorijevanja kisika. Do sada je, iz dima, identificirano i u literaturi navedeno oko 1100 različitih kemijskih spojeva. Dim se proizvodi tijekom sagorijevanja drveta koje se sastoji od otprilike 50% celuloze, 25% hemiceluloze i 25% lignina uz ograničenu prisutnost kisika. Toplinsko sagorijevanje se odvija pri temperaturama od 180 – 300 °C, 260 - 350 °C i 300 – 500 °C. Međutim sagorijevanje se može odvijati i pri temperaturama sve do 900 °C, a pri većim količinama kisika čak i do 1200 °C. Tehnologija dimljenja je posljednjih godina doživjela značajan razvoj (Toldrá, 2007.). U prošlosti se dim proizvodio u otvorenim ložištima, a proizvodi su se izravno izlagali dimu u prostorijama u kojima je i ložište. Danas su komore za dimljenje klimatizirane prostorije koje se, osim za dimljenje mesa, mogu koristiti i za druge

procese kao što su sušenje i zrenje, a dim se proizvodi pomoću dimnih generatora izvan komore za dimljenje. Postoje različiti postupci dimljenja: hladni, umjereno topli i topli. Hladni postupak dimljenja provodi se pri temperaturama od 16 do 22 °C, 4 do 7 dana i koristi se u proizvodnji trajnih kobasica i trajnih suhomesnatih proizvoda. Umjereno topli postupak dimljenja provodi se pri temperaturama od 40 do 60 °C, maksimalno 24 sata, dok se topli postupak dimljenja provodi pri temperaturama od 50 do 100 °C, nekoliko sati, i koristi se u proizvodnji obarenih i polutrajnih kobasica i pečene slanine (Toldrá, 2007.; Kovačević, 2001.).

2.3.4. Fermentacija

Fermentacija je metoda konzerviranja mesa koju karakterizira porast broja bakterija mliječne kiseline (BMK) sa 10^3 – 10^5 CFU/g na 10^6 – 10^9 CFU/g te glikolitička razgradnja šećera, povećanje koncentracije mliječne kiseline, odnosno sniženje pH vrijednosti s početnih 5,7 (početak fermentacije) do pH = 5,5 (sporofermentirane kobasice), odnosno do pH = 4,6 i niže (4,2) (brzofermentirane kobasice). Fermentacija je najintenzivnija u prvih nekoliko sati kada temperatura raste do vrijednosti optimalnih za razvoj BMK, a može trajati od 12 h (1 dan) do 7 dana i duže ovisno o vrsti proizvoda, dodatcima, tehnologiji proizvodnje te temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (viša *T* i viša *Rh* ubrzava fermentaciju i sniženje pH). Fermentacija se može provoditi pri visokoj temperaturi (18 - 24 ^oC) u trajanju od 1 do 2 dana ili pri niskoj temperaturi (10 - 12 ^oC) tijekom jednog tjedna, no u pojedinim slučajevima i pri visokoj temperaturi, fermentacija može trajati i duže od 7 dana (grčke kobasice i neke talijanske kobasice). Veći maseni udio masti, nitrata i nitrita usporava fermentaciju, odnosno stvaranje mliječne kiseline i sniženje pH, dok s druge strane povećanje temperature i relativne vlažnosti te masenog udjela šećera, ubrzava. BMK (najčešće vrste *Lactobacillus sakei*, *Lactobacillus curvatus* i *Lactobacillus plantarum* te *Micrococcaceae*) postaju dominantna mikroflora i tijekom zrenja kobasica koncentracija im ostaje stabilna i ne mijenja se do kraja procesa. Nakon fermentacije započinje proces zrenja, odnosno proteoliza i lipoliza potpomognuta enzimima mikroorganizama koje, uz proces dimljenja i sušenja, doprinose oblikovanju konačnog proizvoda (miris i okus, tekstura, boja). Konzervirajuće djelovanje procesa fermentacije rezultat je povećanja koncentracije mliječne kiseline koja djeluje bakteriostatski prema patogenim bakterijama. S druge strane, sniženje pH vrijednosti i

temperatura iznad 10 ^{o}C rezultira denaturacijom proteina (koagulacijom) odnosno prijelazom iz sola u čvrsto gel stanje (vezanje proteina i masti), odnosno stvaranja tipične teksture kulena. Približavanjem pH izoelektričnoj točki (I.t.) proteina smanjuje se sposobnost vezanja vode (SpVV) i pospješuje difuzija vode prema površini kulena što osigurava ravnomjerno sušenje i daljnju, dehidratacijom uzrokovanu, koagulaciju proteina, odnosno učvršćivanje proteinskog gela nadjeva. Usljed sniženja pH i aktiviteta vode fermentacija u kobasicama završava mliječno-kiselom fermentacijom, osim u slučaju upotrebe starter kultura koje sadrže kvasce i plijesni koji naknadno razgrađuju laktat. Nakon fermentacije nastupa proces zrenja praćen porastom pH vrijednosti.

2.4. UTJECAJ DODATKA ŠEĆERA NA PROCES FERMENTACIJE KULENA

Različiti ugljikohidrati poput glukoze, saharoze, laktoze i maltodekstrina, dodaju se nadjevu za fermentirane kobasice kao supstrati za bakterije mliječne kiseline, budući je sadržaj glukoze prirodno prisutan u mesu prenizak ili suviše varijabilan da bi bio pouzdan za modernu industrijsku proizvodnju kobasica (Lücke, 1998.). Udio šećera, kao i vrsta šećera, izravno utječu na sniženje pH vrijednosti, kao i na brzinu pada pH vrijednosti. Mješavine brzofermentirajućih i sporofermentirajućih šećera mogu osigurati brzi, no relativno mali pad pH vrijednosti na početku fermentacije kobasica, što omogućuje inhibiciju nepoželjnih bakterija. Šećeri se dodaju nadjevu kulena u koncentracijama uobičajeno 4 g/kg (0,4%) odnosno u rasponu od 1 (pH ≈ 5,4) do maksimalno 8 g/kg (pH ≈ 4,8), služe kao hranjiva podloga/supstrat BMK te pospješuju fermentaciju trajnih kobasica, proizvodnju mliječne kiseline te snižavanje pH vrijednosti. U konačnici niski pH djeluje kao antagonist patogenim i bakterijama kvarenja. Također, glukoza i NaCl u kombinaciji povećavaju osmotski tlak koji pogoduje razvoju autohtonih bakterija. Najčešće se dodaje glukoza, jer je primarni supstrat bakterijama koje tijekom fermentacije imaju eksponencijalnu fazu rasta. Ostali šećeri koji se najčešće dodaju u tehnologiji proizvodnje trajnih kobasica su laktoza, maltodekstrin, saharoza te njihove kombinacije. Prekomjerna količina lakofermentirajućih šećera može uzrokovati trpki okus i prekomjerni razvoj BMK s posljedicama na miris i okus proizvoda. Osim šećera mogu se upotrebljavati i hidrolizati škroba kao što je npr. glukono-delta-lakton

(GDL). Hidrolizat škroba GDL je kristalna bijela tvar slatkasta okusa koja može hidrolizirati u glukonsku kiselinu pri čemu snižava pH. GDL se uglavnom koristi za proizvodnju trajnih kobasica. Nedostatak GDL-a je u tome što u mesu ne stvara uvjete za redukciju, zbog čega se pri primjeni treba kombinirati s askorbatima.



Slika 3 Određivanje pH vrijednosti kulena

Glukoza je jednostavni šećer, monosaharid, te je jedan od najvažnijih ugljikohidrata. Glukoza je najrasprostranjeniji monosaharid u prirodi, može se naći u tkivu i krvi sisavaca gdje služi kao energetska molekula i samo mali dio glukoze čovjek može nadoknaditi iz neugljikohidratnih izvora, ali najčešće dolazi u biljnom svijetu u obliku oligo i polisaharida te u slobodnom obliku. Glukoza je po kemijskom sastavu heksoza i aldoza jer sadrži aldehidnu skupinu. U živim stanicama se glukoza razgrađuje ciklusom limunske kiseline i glikolizom do ugljikova dioksida i vode te je glavni izvor energije u procesu aerobnog disanja. Kod dodatka glukoze u nadjev kulena pH najmanje varira u odnosu na druge šećere. Laktoza je tzv. mliječni šećer. To je disaharid građen od galaktoze i glukoze povezanih β (1-4) glikozidnom vezom. Prirodno dolazi u mlijeku gdje ga ovisno o vrsti ima u koncentracijama od 0-7%. Laktoza se u probavnom traktu uz pomoć enzima laktaze razgrađuje na sastavne dijelove koje onda ulaze u proces glikolize. Industrijski se dobiva izolacijom iz sirutke nakon proizvodnje sira. Ima široku primjenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Kod dodatka laktoze u nadjev kulena pH je neznatno pao. Saharoza je organski spoj često nazivan

običnim šećerom. To je bijela kristalna tvar bez mirisa i slatkastog okusa. Saharoza je najjednostavniji disaharid u kome su povezane molekule glukoze i fruktoze. Vodena otopina saharoze zakreće ravninu polarizirane svijetlosti u desno i nazivamo je invertni šećer. Djelovanjem kiselina ili enzima invertaze molekula saharoze se hidrolitički cijepa na sastavne dijelove i ta smjesa se naziva invertni šećer. Vrlo je važna njezina sposobnost vrenja, tj previranje saharoze djelovanjem kvaščevih gljivica koja ima veliku primjenu u industriji. Kod dodatka saharoze u nadjev kulena pH vrijednost se neznatno promijenila slično kao laktoza, ali u manjoj mjeri. Maltodekstrin je polisaharid koji se sastoji od glukoznih jedinica povezanih u lance različite duljine spojenih α (1-4) glikozidnom vezom te se koristi kao prehrambeni aditiv. Proizvodi se iz škroba parcijalnom hidrolizom i obično se javlja kao bijeli higroskopni prah. Maltodekstrin se lako probavlja. Brzo se apsorbira poput glukoze i može biti umjereno sladak ili skoro bez ukusa. Koristi se u proizvodnji bezalkoholnih pića i bombona te također nalazi primjenu kao sastojak brojnih drugih prehrambenih proizvoda. Kod dodatka maltodekstrina pH vrijednost se znatno smanjila.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

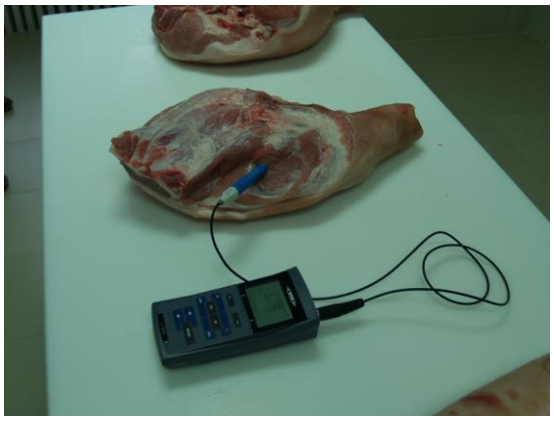
Istražiti utjecaj dodatka različitih šećera (glukoze, maltodekstrina, saharoze i laktoze) na proces fermentacije Slavonskog kulena.

3.2. MATERIJAL I METODE

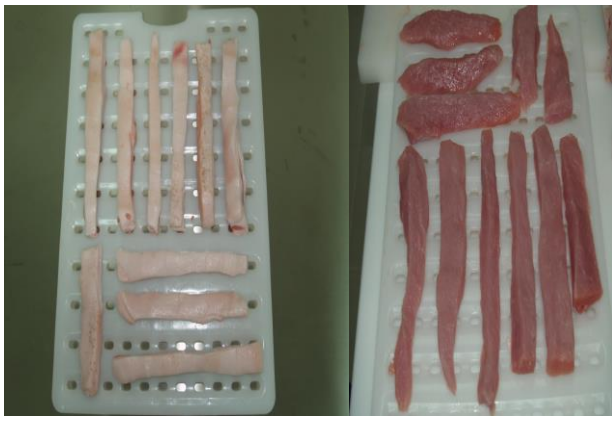
Nadjev kulena pripremljen je u pilot postrojenju istraživačkog Laboratorija Katedre za tehnologiju mesa i ribe, tradicionalnim postupkom koji je opisan u poglavlju pod nazivom: „Tehnologija proizvodnje Slavonskog kulena“, prema sljedećoj recepturi: *w* (kuhinjske soli) = 2%, *w* (češnjaka) = 0,20%; *w* (slatke paprike) = 0,4% i *w* (ljute paprike) = 0,6%. Pripremljeno je 5 skupina uzoraka kulena s dodatkom različitih šećera pri čemu je maseni udio šećera na masu nadjeva iznosio 0,8% (Tablica 1).

Tablica 2 Uzorci kulena pripremljeni tradicionalnim postupkom s dodatkom različitih šećera

UZORAK	VRSTA I MASENI UDIO ŠEĆERA U NADJEVU
Uzorak 1	0,8% glukoza
Uzorak 2	0,8% saharoza
Uzorak 3	0,8% laktoza
Uzorak 4	0,8% maltodekstrin
Uzorak 5	Bez dodatka šećera – referentni uzorak



Slika 4 Mjerenje pH vrijednosti



Slika 5 Rezanje mesa i slanine na vrpce



Slika 6 Usitnjavanje mesa



Slika 7 Dodavanje začina u nadjev



Slika 8 Miješanje nadjeva



Slika 9 Priprema crijeva za punjenje



Slika 10 Punjenje nadjeva



Slika 11 Vaganje Slavonskog kulena

Pripremljeni uzorci sirovog kulena ovješeni su o „pritke“ u automatiziranoj komori za zrenje u kojoj su se tijekom operacija izjednačavanja temperature nadjeva, dimljenja, fermentacije i zrenja kontinuirano, tijekom 32 dana, određivale pH vrijednosti, kalo (gubitak na masi) te fizikalno-kemijska svojstva.

Mjerenja su provedena sljedećom dinamikom:

1. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava slanine (1. dan)
2. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava mesa (1. dan)
3. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava sirovog nadjeva (1. dan)
4. Mjerenje pH vrijednosti mesa, slanine i sirovog nadjeva (1. dan)
5. Određivanje gubitka na masi (kala) mjerenjem mase sirovog kulena te kulena nakon procesa dimljenja i fermentacije
6. Kontinuirano mjerenje pH vrijednosti kulena svakih 24 sata tijekom procesa fermentacije (32 dana).



Slika 12 Automatizirana komora za zrenje kulena

3.2.1. Metode za određivanje fizikalno-kemijskih svojstava

1. Određivanje udjela vode, bjelančevina i ukupnih masti

Određivanje udjela vode, bjelančevina i ukupnih masti provedeno je pomoću uređaja FoodScan Meat Analysera (FOSS) **(Slika 13.)**. Određivanje je vršeno prema AOAC (Association of Official Analytical Chemists) metodi 2007.04.



Slika 13. FoodScan Meat Analyser.

2. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost mjerena je uređajem pH/Ion 510 – Bench pH/Ion/mV meter (Eutech Instruments Pte Ltd/Oakton Instruments, USA)**,** prema ISO normi 2917:1999 (HRN ISO 2917, 2000) te uputama proizvođača (pH/Ion 510 Instruction Manual). Terenska mjerenja pH vrijednosti provedena su pomoću prijenosnog pH metra pH 3210/3310 tvrtke WTW **(Slika 14.).**



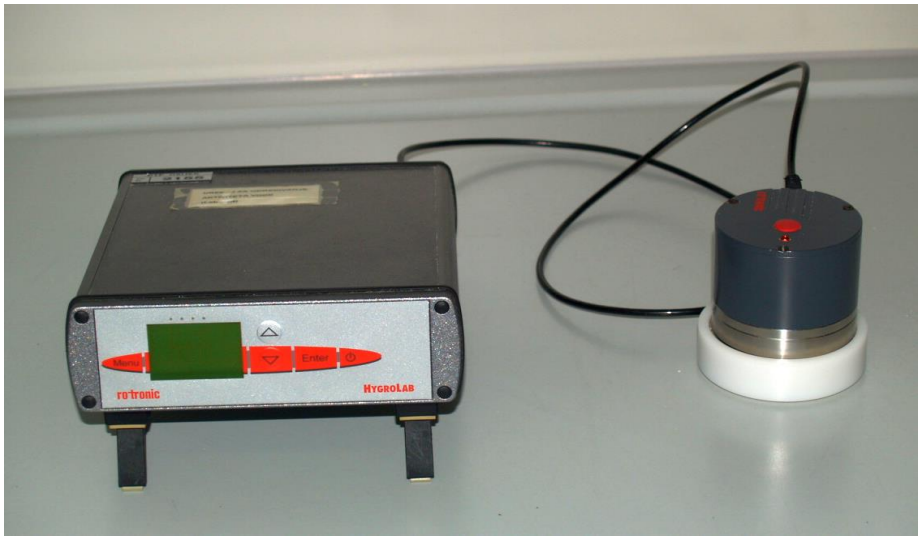
Slika 14. Prijenosni pH metar pH 3210/3310 tvrtke WTW

3. Određivanje masenog udjela soli

Maseni udio soli (natrijevog klorida (NaCl)) određen je prema ISO normi 1841:1970**.**

4. Određivanje aktiviteta vode

Aktivitet vode određen je pomoću uređaja HygroLab 3 – Multi-channel Humidity & Water Activity Analyser (ROTRONIC) **(Slika 15.),** prema uputama proizvođača (HygroLab Bench Top Humidity Temperature Indicator Instruction Manual V2.0),pri sobnoj temperaturi (20 ± 2 ºC).



Slika 15. Rotronic - HygroLab 3 – Multi-channel Humidity Water Activity Analyser

5. Instrumentalno određivanje boje

Instrumentalno određivanje boje je provedeno uređajem MiniScan®XE Plus spectro-colorimeter (Hunter Associates Laboratory, Inc., Virginia, USA), (angle 10º, illuminant D65) **(Slika 16.).** Uređaj je prije početka rada kalibriran hvatačem svijetlosti i bijelom keramičkom pločom (L0 = 93.01, a0 = -1.11 i b0 = 1.30).

Određene su slijedeće koordinate boje u CIE-L*a*b* sustavu: (L*) - koordinata svjetline (lightness): 0 (crna) - 100 (bijela); a* - koordinata obojenja (redness): (± crveno - zeleno); te b* koordinata obojenja (yellowness): (± žuto – plavo). Mjerenje boje uzoraka kulena provedeno je pri sobnoj temperaturi (20 ± 2 ºC). Mjerenje boje svakog uzorka provedeno je na 10 mjesta.



Slika 16. Hunter-Lab Mini ScanXE.

6. Određivanje profila teksture

Teksturalni profil kulena određen je uređajem Universal TA-XT2i texture analyzer **(Slika 17.).** Uzorci narezani na kocke (1,5x1,5x1,5 cm) pritisnuti su kompresijskom pločom promjera 75 mm, dva puta, do 60% njihove visine.

Analiza teksture provedena je pri sobnoj temperaturi. Računalni program zapisuje krivulju promjene sile potrebne za kompresiju uzorka u određenom vremenu prema sljedećim parametrima:

1) brzina kretanja glave uređaja od 5 mm s^{-1},

2) brzina zapisa testa od 5 mm s^{-1}.

Izmjereni su sljedeći parametri teksturalnog profila: tvrdoća (g), elastičnost (mm), kohezivnost, i otpor žvakanju (g·mm). Izračun parametara teksturalnog profila proveden je pomoću softverskog sustava Texture Exponent for Windows (version 1.0) Stable Micro Systems.



Slika 17. Stable Micro Systems TA-XT2i analizator teksture

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI

Rezultati istraživanja, odnosno provedbe eksperimentalnog dijela diplomskog rada:

1. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava slanine **(Tablica 3)**
2. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava mesa **(Tablica 3)**
3. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava sirovog nadjeva **(Tablica 3)**
4. Mjerenje pH vrijednosti mesa, slanine i sirovog nadjeva **(Tablica 3, Slika 3,Slika 4, Slika 14)**
5. Određivanje gubitka na masi (kala) mjerenjem mase sirovog kulena te kulena nakon procesa dimljenja i fermentacije **(Tablica 7, Slika 11)**
6. Kontinuirano mjerenje pH vrijednosti kulena svakih 24 sata tijekom procesa fermentacije (32 dana) **(Tablica 9, Tablica 10, Tablica 11, Tablica 12, Tablica 13,** te na **Slici 18, Slici 19, Slici 20, Slici 21, Slici 22)**

Tablica 3 Osnovni kemijski sastav, a_w i pH slanine, mesa i nadjeva za proizvodnju kulena

Oznaka uzorka	% masti	% vode	% proteina	% kolagena	a_w	pH
Slanina	74,04	19,93	7,32	2,70	0,96	6,63
Meso	9,00	70,67	19,85	1,36	0,95	5,62
Sirovi nadjev	11,86	64,69	18,84	1,11	0,94	5,51

Tablica 4 Osnovni kemijski sastav, a_w i pH uzoraka kulena nakon 32 dana proizvodnje

Oznaka uzorka	% masti	% vode	% proteina	% kolagena	a_w
Uzorak 1	20,65	36,36	33,36	3,10	0,866
Uzorak 2	20,71	36,56	33,20	3,09	0,867
Uzorak 3	20,37	36,68	33,79	3,48	0,870
Uzorak 4	20,74	36,14	34,43	3,35	0,864
Uzorak 5	19,20	35,76	36,57	4,19	0,863

Tablica 5 Maseni udjeli soli (NaCl), pepela, ugljikohidrata, mliječne kiseline i energetska vrijednost uzoraka kulena nakon 32 dana proizvodnje

Oznaka uzorka	% NaCl	% pepela	% ugljikohidrata	Energetska vrijednost (kcal)	% mliječne kiseline
Uzorak 1	3,32	5,27	4,36	336,73	0,945
Uzorak 2	3,39	5,13	4,40	336,79	1,328
Uzorak 3	3,38	5,15	4,01	334,53	1,125
Uzorak 4	3,35	5,41	3,28	337,5	0,788
Uzorak 5	3,58	5,43	3,04	331,24	1,17

Tablica 6 Instrumentalno izmjerena boja uzoraka kulena nakon 32 dana proizvodnje

Oznaka uzorka	L*	a*	b*
Uzorak 1	44,00	12,60	26,64
Uzorak 2	43,55	14,28	25,43
Uzorak 3	46,97	13,51	27,88
Uzorak 4	43,16	14,00	26,17
Uzorak 5	46,19	13,48	27,44

Tablica 7 Gubici na masi (kalo) uzoraka kulena nakon 10, 14 i 32 dana proizvodnje

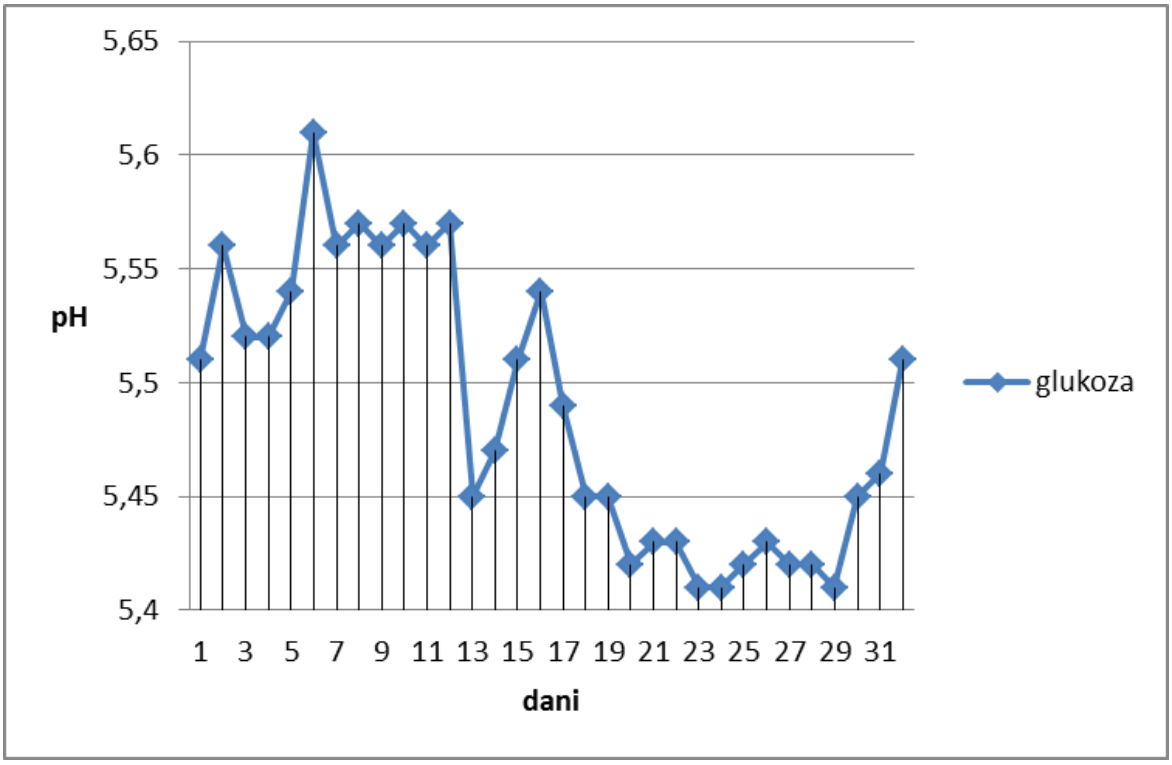
Oznaka uzorka	Prosječna masa 3 kulena (kg) (0 dana)	Prosječna masa 3 kulena (kg) (10 dana)	Prosječna masa 3 kulena (kg) (14 dana)	Prosječna masa 3 kulena (kg) (32 dana)	Proizvodni kalo (%)
Uzorak 1	501,1	352,7	284,5	252,0	49,7%
Uzorak 2	459,3	314,8	251,7	222,0	51,7%
Uzorak 3	534,3	379,7	293,3	257,0	51,9%
Uzorak 4	532,7	372,7	310,5	227,0	57,4%
Uzorak 5	525,6	363,2	278,8	248,0	52,8%

Tablica 8 Određivanje teksture kulena

Oznaka uzorka	Tvrdoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Otpor žvakanju (g)
Uzorak 1	35438,871	0,679	0,570	11324,694
Uzorak 2	30282,650	0,658	0,583	1404,645
Uzorak 3	32192,982	0,664	0,590	12749,170
Uzorak 4	33901,121	0,660	0,547	12373,495
Uzorak 5	33540,978	0,645	0,601	12947,385

Tablica 9 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% glukoze tijekom procesa fermentacije

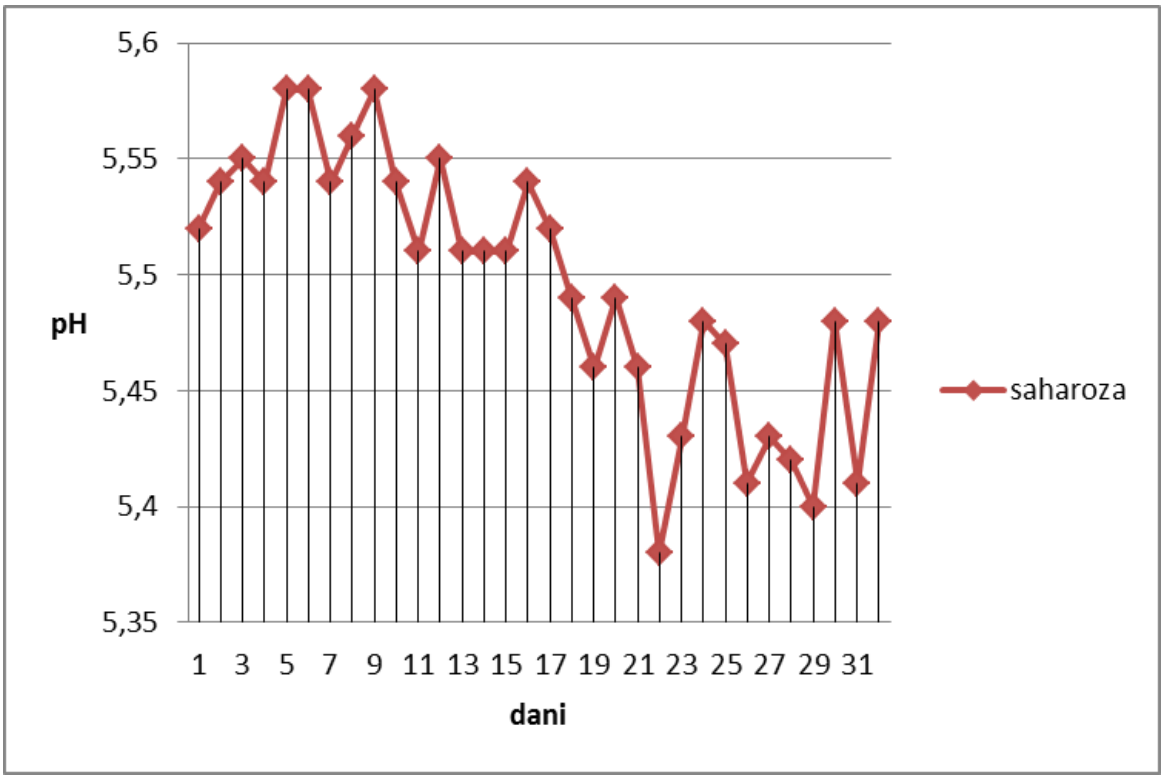
DANI	pH	DANI	pH	DANI	pH
1.	5,51	12.	5,57	23.	5,41
2.	5,56	13.	5,45	24.	5,41
3.	5,52	14.	5,47	25.	5,42
4.	5,52	15.	5,51	26.	5,43
5.	5,54	16.	5,54	27.	5,42
6.	5,61	17.	5,49	28.	5,42
7.	5,56	18.	5,45	29.	5,41
8.	5,57	19.	5,45	30.	5,45
9.	5,56	20.	5,42	31.	5,46
10.	5,57	21.	5,43	32.	5,51
11.	5,56	22.	5,43		



Slika 18 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% glukoze tijekom procesa fermentacije

Tablica 10 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% saharoze tijekom procesa fermentacije

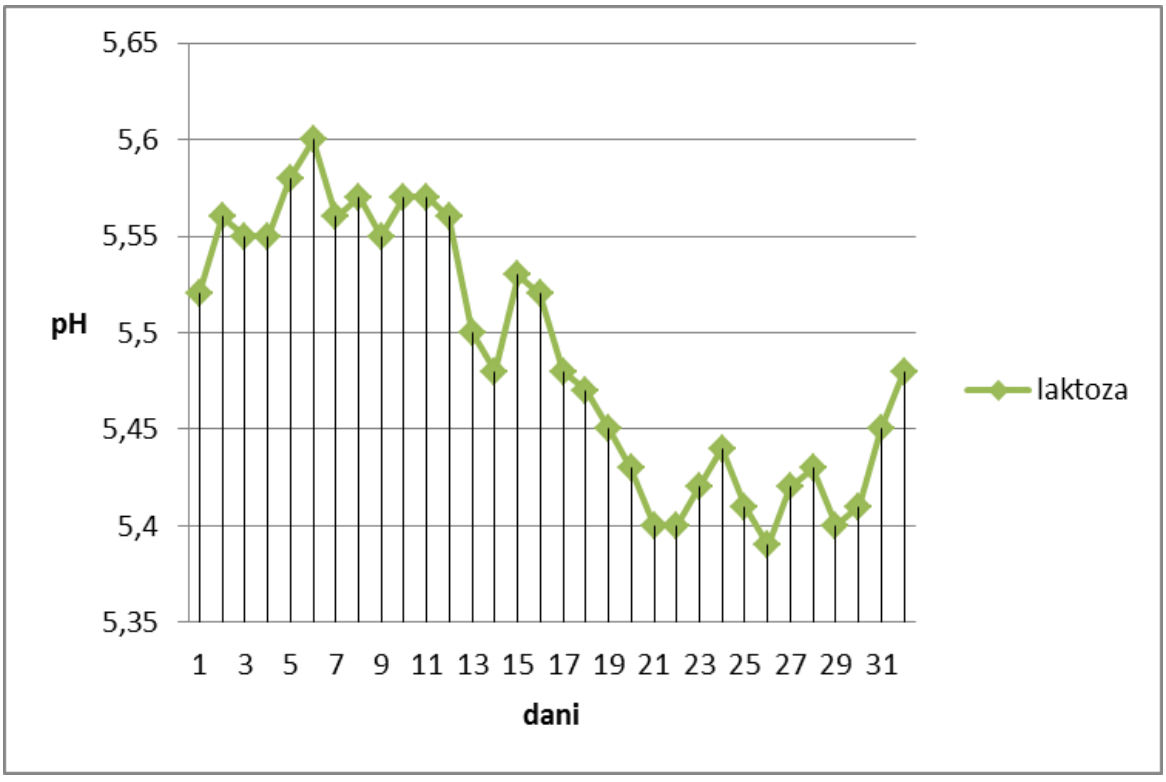
DANI	pH	DANI	pH	DANI	pH
1.	5,52	12.	5,55	23.	5,43
2.	5,54	13.	5,51	24.	5,48
3.	5,55	14.	5,51	25.	5,47
4.	5,54	15.	5,51	26.	5,41
5.	5,58	16.	5,54	27.	5,43
6.	5,58	17.	5,52	28.	5,42
7.	5,54	18.	5,49	29.	5,40
8.	5,56	19.	5,46	30.	5,48
9.	5,58	20.	5,49	31.	5,41
10.	5,54	21.	5,46	32.	5,48
11.	5,51	22.	5,38		



Slika 19 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% saharoze tijekom procesa fermentacije

Tablica 11 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% laktoze tijekom procesa fermentacije

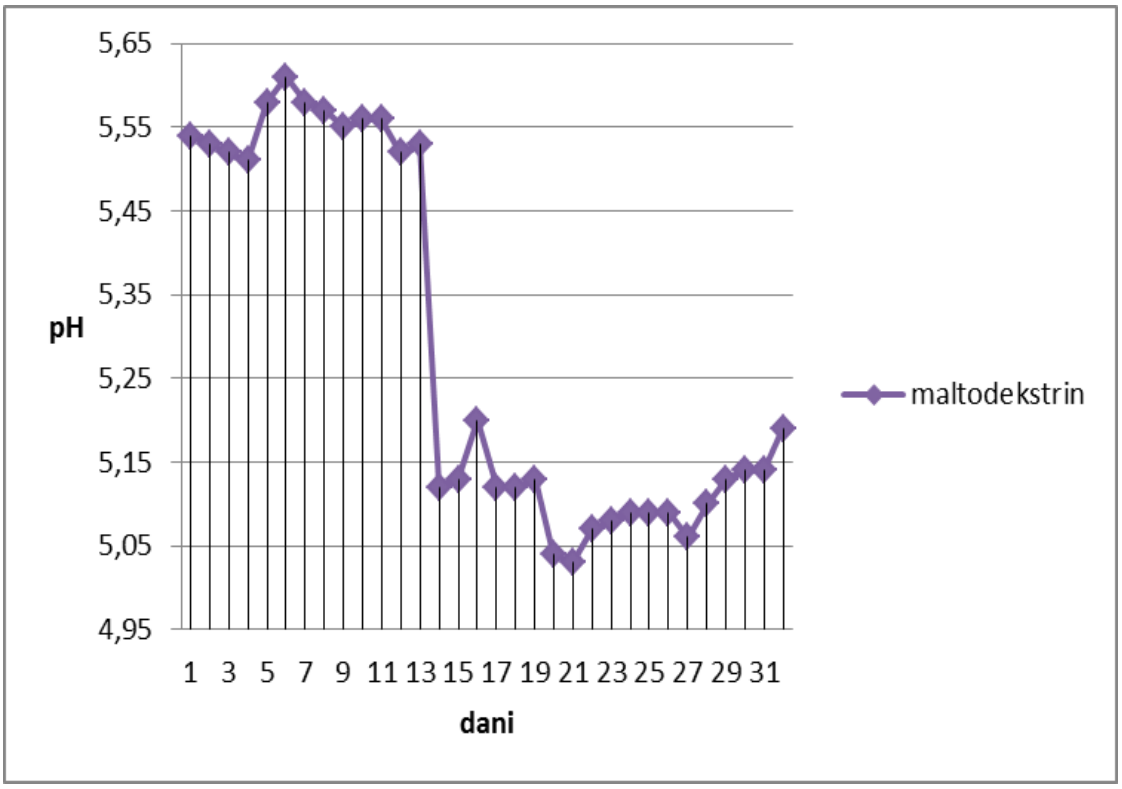
DANI	pH	DANI	pH	DANI	pH
1.	5,52	12.	5,56	23.	5,42
2.	5,56	13.	5,5	24.	5,44
3.	5,55	14.	5,48	25.	5,41
4.	5,55	15.	5,53	26.	5,39
5.	5,58	16.	5,52	27.	5,42
6.	5,6	17.	5,48	28.	5,43
7.	5,56	18.	5,47	29.	5,4
8.	5,57	19.	5,45	30	5,41
9.	5,55	20.	5,43	31.	5,45
10.	5,57	21.	5,4	32.	5,48
11.	5,57	22.	5,4		



Slika 20 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% laktoze tijekom procesa fermentacije

Tablica 12 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% maltodekstrina tijekom procesa fermentacije

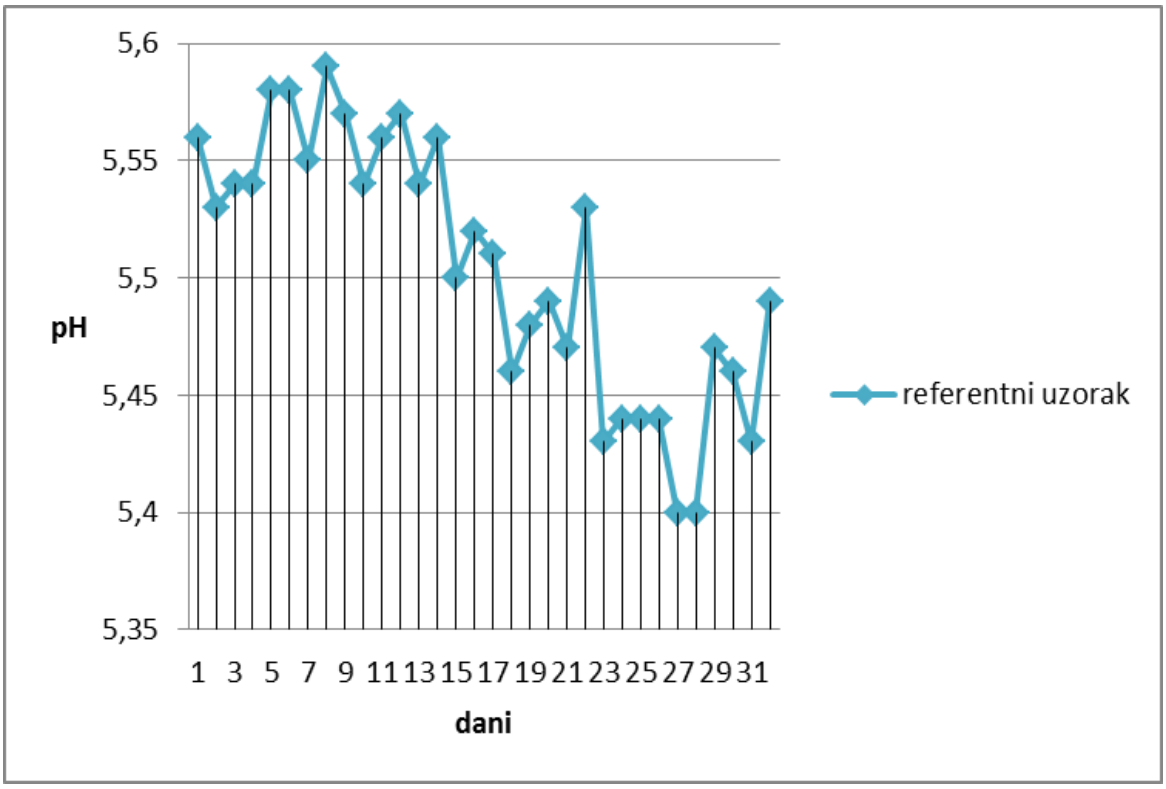
DANI	pH	DANI	pH	DANI	pH
1.	5,54	12.	5,52	23.	5,08
2.	5,53	13.	5,53	24.	5,09
3.	5,52	14.	5,12	25.	5,09
4.	5,51	15.	5,13	26.	5,09
5.	5,58	16.	5,2	27.	5,06
6.	5,61	17.	5,12	28.	5,1
7.	5,58	18.	5,12	29.	5,13
8.	5,57	19.	5,13	30.	5,14
9.	5,55	20.	5,04	31.	5,14
10.	5,56	21.	5,03	32.	5,19
11.	5,56	22.	5,07		



Slika 21 Promjena pH vrijednosti kulena s dodatkom 0,8% maltodekstrina tijekom procesa fermentacije

Tablica 13 Promjena pH vrijednosti kulena bez dodatka šećera – referentni uzorak

DANI	pH	DANI	pH	DANI	pH
1.	5,56	12.	5,57	23.	5,43
2.	5,53	13.	5,54	24.	5,44
3.	5,54	14.	5,56	25.	5,44
4.	5,54	15.	5,5	26.	5,44
5.	5,58	16.	5,52	27.	5,4
6.	5,58	17.	5,51	28.	5,4
7.	5,55	18.	5,46	29.	5,47
8.	5,59	19.	5,48	30.	5,46
9.	5,57	20.	5,49	31.	5,43
10.	5,54	21.	5,47	32.	5,49
11.	5,56	22.	5,53		



Slika 22 Promjena pH vrijednosti kulena bez dodatka šećera – referentni uzorak

5.RASPRAVA

Analiza fizikalno-kemijskih svojstava mesa i slanine **Tablica 2** koji su korišteni za pripremu nadjeva za kulen pokazuje da su maseni udjeli osnovnih gradivnih tvari (masti, vode, proteina i kolagena) te vrijednosti aktivnosti vode i pH u skladu s literaturnim podacima za svježe svinjsko meso i slaninu, odnosno 24 sata *post-mortem* (Kovačević, 2000.). Zahtjev za meso koje se koristi za proizvodnju trajnih kobasica, ali i drugih trajnih mesnih proizvoda je da su vrijednosti pH nakon 24 sata < 6 što ukazuje na normalan tijek *post-mortalne* glikolize, proizvodnje mliječne kiseline i sniženja pH vrijednosti. Promjena masenog udjela pojedinih gradivnih tvari i sniženje vrijednosti aktivnosti vode (sa 0,94 za sirovi nadjev na prosječnih 0,86) nakon 32 dana proizvodnje kulena najvećim dijelom su posljedica sušenja, odnosno smanjenja masenog udjela vode s početnih 64,69% na prosječnih 36% za svih pet skupina uzoraka pri čemu najveći gubitak vode pokazuje referentni uzorak bez dodatka šećera. Maseni udio NaCl sa početnih 2% u sirovom nadjevu, uslijed smanjenja masenog udjela povećao se tijekom 32 dana na prosječnu vrijednost 3,4%. Veći maseni udio soli rezultira povećanjem kohezivnosti proizvoda, većim otporom žvakanju, većom elastičnošću i većom gumenosti.

Vrijednost L* koordinate boje (svjetlina (engl.: lightness): 0 (crna) - 100 (bijela)) svježeg mesa iznosi 60 – 62 i smanjuje se za cca 10 u sirovom kulenu uslijed dodatka paprike koja apsorbira vodu s površine koja je oslobođena dezintegriranjem tkiva operacijom usitnjavanja te zbog smanjenja pH (smanjenje pH na vrijednost blisku izoelektričnoj točki posljedično smanjuje SpVV i ubrzava gubitak (isušivanje) vode s površine). Daljnje kontinuirano, ali ne više tako značajno, smanjenje L* do završnih prosječnih 45 rezultat je kontinuiranog pada SpVV, smanjenja masenog udjela vode te povećanja masenog udjela masti koja povećava L*. Vrijednost a* koordinate boje (engl.: redness: ± crveno - zeleno) povećava se u nadjevu kulena zbog dodatka crvene paprike i dosegla je prosječnu vrijednost od 14,00. Vrijednost b* koordinate boje (engl.: yellowness: ± žuto – plavo) raste dodatkom crvene paprike u nadjev, ali sporije od a* koordinate. U prvih mjesec dana *b pada i dosegla je prosječne izmjerene vrijednosti 26,00.

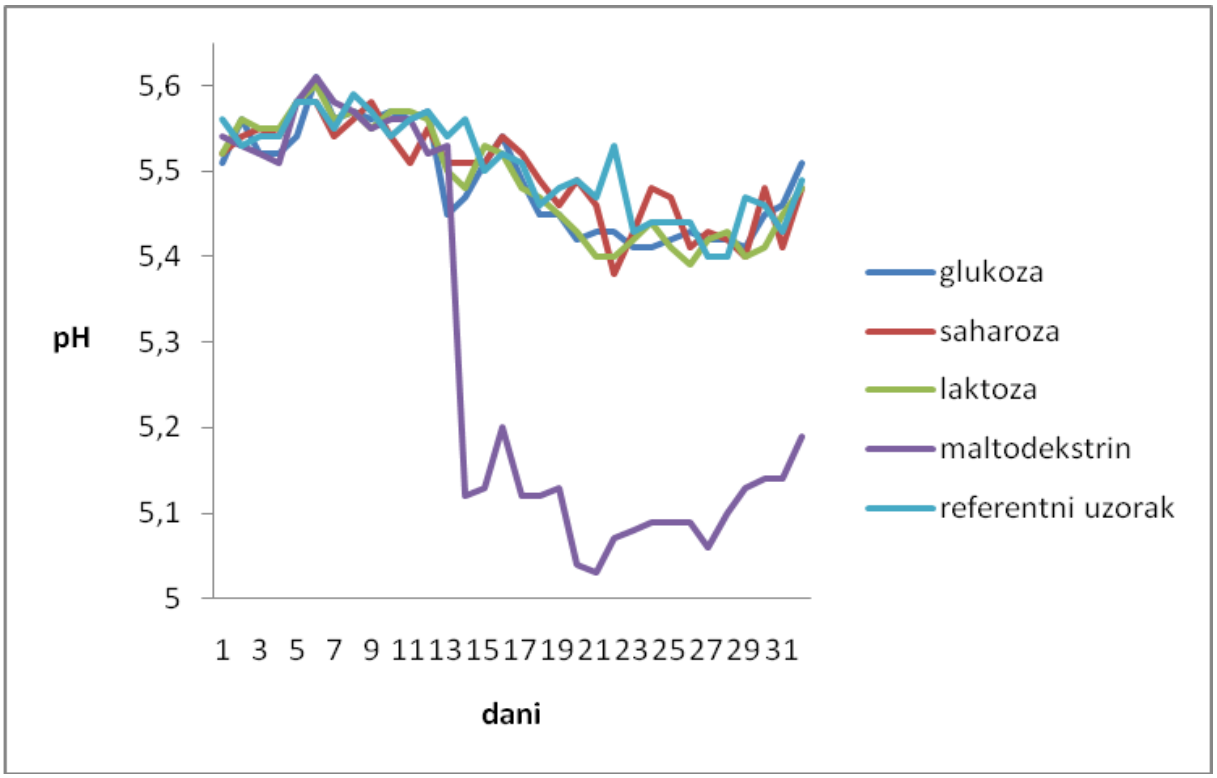
Mjerenje proizvodnog kala je pokazalo da najveći gubitak vode, odnosno kalo uzoraka kulena > 30% bilježimo prvih dva tjedna kada se istovremeno provode operacije sušenja, fermentacije i dimljenja. Općenito možemo konstatirati da je zbog drastičnijih procesnih uvjeta (Rh < 80%, v (zraka/dima) ≈ 0,05 m/s i T = 18 ^{o} C) došlo do bržeg gubitka vode u uzorcima u odnosu na prosječne literaturne vrijednosti gdje se kalo 30 – 35% bilježi nakon 30 dana trajanja proizvodnje. Najveći kalo pokazuju uzorci kulena s dodatkom 0,8% maltodekstrina što je i očekivano s obzirom da maltodekstrin u odnosu na ostale šećere koje smo dodavali uzorcima kulena (glukoza, saharoza, laktoza) najviše ubrzava proces fermentacije i snižava početnu vrijednost pH. Najveće promjene u teksturi događaju se tijekom fermentacije kada pH pada do vrijednosti blizu izoelektrične točke aktinomiozina (pH = 5,1 – 5,3), a otopljeni miofibrilarni proteini na graničnim površinama komada mesa koaguliraju i formiraju proteinski gel koji sljepljuje komadiće mesa i povezuje nadjev. Brzo sniženje pH vrijednosti do izoelektrične točke ima za posljedicu otpuštanje vode, odnosno smanjenje sposobnosti vezanja vode proteina mesa. Vrijednosti parametara teksture u skladu su s literaturnim podacima (Kovačević, 2001).

Tablica 14 Usporedba fizikalno-kemijskih svojstava različitih trajnih kobasica

PARAMETRI	Slavonski kulen	Slavonska kobasica	Konjska salama	Istarska kobasica	*Chorizo riojano*	*Vrijednosti izmjerene u ovom radu*
Voda (%)	36,24	21,7	26,57	23,95	20 – 40	36,3
Bjelančevine (%)	35,39	22,92	33,66	27,18	Min	34,27
Masti (%)	20,68	42,3	23, 20	42,3	max 57	20,33
Kolagen (%)	1,79	1,42	2,8	1,45	/	3,44
NaCl (%)	3,96	3,86	4,26	2,92	5	3,4
Pepeo (%)	/	/	6,36	/	/	5,28
Ugljikohidrati (%)	/	/	10,14	/	/	3,82
a_w	0,85	0,82	0,85	0,85	0,83 – 0,85	0,866
pH	5,4 – 5,6	5,4 – 5,6	5,30	5,4 – 5,8	5 - 6	5,43

U ovom radu ispitivao se utjecaj dodatka pojedinih šećera na efikasnost procesa fermentacije koja se prije svega procjenjuje mjerenjem pH vrijednosti uzoraka kulena. Na **Slici 23** su prikazane vrijednosti pH izmjerene tijekom 32 dana proizvodnje uzoraka kulena s dodatkom različitih šećera. Rezultati pokazuju da nakon 7 dana u svim uzorcima kulena s dodatkom šećera te u uzorku bez dodatka šećera (referentni) dolazi do intenzivnijeg pada pH vrijednosti s početnih pH = 5,55, pri čemu nakon 3 – 4 tjedna dosežu najniže vrijednosti pH = 5,35 – 5,45. Sniženje pH vrijednosti posljedica je nastanka mliječne kiseline uslijed aktivnosti tehnološke mikroflore: bakterija mliječne kiseline (BMK) i koagulaza negativnih stafilokoka te procesa glikolize, odnosno prevođenja šećera u mliječnu kiselinu. Nakon toga pH počinje blago rasti što označava završetak procesa fermentacije te početak proteolitičkih i lipolitičkih procesa, odnosno početak operacije zrenja. pH vrijednost skupine uzoraka s dodatkom 0,8% maltodekstrina pokazuje najveće odstupanje od prosječnih vrijednosti ostalih uzoraka, odnosno nakon 14 dana vrijednost pH drastično pada na 5,1 da bi nakon 3 tjedna fermentacije dosegla najniže vrijednosti pH ≈ 5,00. Isto tako pH uzoraka s dodatkom maltodekstrina nakon 4 tjedna fermentacije pokazuju najbrži porast pH vrijednosti što ukazuje na to da su značajnijim sniženjem pH vrijednosti stvoreni optimalniji uvjeti u odnosu na druge uzorke za aktivnost endogenih (iz mesa) i egzogenih (iz bakterija) proteolitičkih enzima koji kataliziraju razgradnju proteina, oslobađanje amino skupina aminokiselina, neutralizaciju mliječne kiseline i povećanje pH vrijednosti.

Dosadašnja istraživanja i literaturni podatci su pokazali da je fermentacija najintenzivnija u prvih nekoliko sati kada temperatura raste do vrijednosti optimalnih za razvoj BMK, a može trajati od 12 h (1 dan) do 7 dana i duže ovisno o vrsti proizvoda, dodatcima, tehnologiji proizvodnje te temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (viša *T* i viša *Rh* ubrzava fermentaciju i sniženje pH). Rezultati dobiveni u ovom istraživanju pokazuju značajna odstupanja od literaturnih vrijednosti i specifičnostima procesa fermentacije kulena (s obzirom na intenzitet i trajanje fermentacije) što je posljedica specifične mikroflore i tehnoloških parametara proizvodnje.



Slika 23 promjena pH vrijednosti uzoraka kulena s dodatkom različitih šećera (w=8%) te bez dodatka šećera (referentni uzorak)

6.ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, možemo zaključiti:

Proces fermentacije kulena prema vremenu trajanja te intenzitetu glikolize (količini proizvedene mliječne kiseline i pH vrijednostima) razlikuje se od procesa fermentacije drugih europskih trajnih (fermentiranih) kobasica što je posljedica specifične autohtone tehnološke mikroflore te fizikalno-kemijskih svojstava i tehnologije proizvodnje (sirovina, receptura, tehnološke operacije i parametri).

Proces fermentacije kulena započinje neposredno nakon pripreme nadjeva te traje približno 3 tjedna (uzorci s dodatkom 0,8% maltodekstrina), odnosno oko 4 tjedna (referentni uzorak i uzorci s dodatkom 0,8% laktoze, saharoze i glukoze), pri čemu se pH vrijednost s početnih 5,5 – 5,7 snižava na najniže vrijednosti 5,3 – 5,4, odnosno 5,00 u uzorcima s maltodekstrinom.

Dodatak laktoze, saharoze i glukoze (w = 0,8%) uzorcima kulena ne utječe na brzinu fermentacije i vrijednosti pH.

Dodatak maltodekstrina uzorcima kulena (w = 0,8%), značajno utječe na brzinu i intenzitet fermentacije te sniženje pH vrijednosti.

Najbrži porast pH vrijednosti nakon završetka procesa fermentacije imaju uzorci s maltodekstrinom što upućuje na zaključak da su niže vrijednosti pH optimalnije za aktivnosti endogenih i egzogenih enzima koji kataliziraju proces proteolize i započinju proces zrenja kulena.

Najveći gubitak na masi, odnosno najveći kalo kod svih uzoraka kulena postiže se u prvih 2 tjedna (> 30%) kada se istovremeno odvijaju procesi izjednačavanja temperature nadjeva, sušenja, dimljenja i fermentacije pri čemu najveći kalo nakon 32 dana proizvodnje imaju uzorci s dodatkom 0,8% maltodekstrina (oko 57,4%). Za pretpostaviti je da efikasnost sušenja pospješuje značajnije sniženje pH vrijednosti, dostizanje vrijednosti izoelektrične točke proteina mesa, odnosno smanjenje sposobnosti vezanja vode.

7.LITERATURA

1. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o mesnim proizvodima. Narodne novine 131/12,2012., Narodne novine br. 46/07
2. Karolyi D: Fizikalno-kemijska, higijenska i organoleptička karakterizacija slavonskog kulena. 2004.
3. Ministarstvo zaštite i okoliša:Narodne Novine broj 80/13
4. Ministarstvo zaštite i okoliša: Narodne Novine broj 86/13
5. Kovačević D: *Kemija i tehnologija mesa i ribe*. Sveučilište J.J. Strossmayera, Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2001.
6. Babić, I: Karakterizacija mikrobnih kultura iz autohtonoga slavonskog kulena u svrhu njihove primjene kao starter kultura. *Doktorski rad.* Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2011.
7. Casaburi A, Aristoy MC, Cavella S, Di Monaco R, Ercolini D, Toldrá F, Villani F: Biochemical and sensory characteristics of traditional fermented sausages of Vallo di Diano (Southern Italy) as affected by the use of starter cultures. *Meat Science* 76:295-307, 2007.
8. Kovačević D, Mastanjević K, Šubarić D, Jerković I, Marijanović Z: Physico-chemical, colour and textural properties of Croatian traditional dry sausage (Slavonian Kulen). *Meso* 12(5):270-275, 2010.
9. Babić I, Markov K, Kovačević D, Trontel A, Slavica A, Đugum J, Čvek D, Svetec IK, Posavec S, Frece J: Identification and characterization of potential autochthonous starter cultures from a Croatian „brand“ product „Slavonski kulen“. *Meat Science* 88 (3):517–524, 2011.
10. Doe P, Sikorski Z, Haard N, Olley J, Pan BS: Basic principles. U *Fish drying and Smoking. Production and Quality.* TECHNOMIC, Pub. Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, 13-45, 1998.
11. Ockerman HW, Basu L: U*Handbook of fermented meat and poultry*, prvo izdanje. Blackwell, Iowa, USA, 2007.
12. Stahknke LH, Tjener K: Influence of processing parameters on cultures performance. U *Handbook of fermented meat and poultry*, Blackwell, Iowa, USA, 2007.
13. Lücke FK: Fermented sausages. U *Microbiology of Fermented Foods*. BJB Wood, ed., Blackie Academic & Professional, London, 441-483, 1998.
14. Adams MR: Fermented fresh foods. U *Progress in Industrial Microbiology*. Elsevier, Amsterdam, 159-198, 1986..;

15. Roca M, Incze K: Fermented sausages. *Food Reviews International* 6:91-118, 1990.
16. Leistner, L:The variety of technological approaches to raw sausage manufacturing: Stability and safety of raw sausage, part I. *Fleischerei* 42:3, 1991.
17. Gelabert J, Gou P, Guerrero L, Arnau J: Effect of sodium chloride replacement on some characteristics of fermented sausages. *Meat Science* 65:833-839, 2003.
18. Zanardi E, Ghidini S, Conter M, Ianieri A: Mineral composition of Italian salami and effect of NaCl partial replacement on compositional, physico-chemical and sensory parameters. *Meat Science* 86:742-747, 2010.
19. Landvogt A, Fischer A: Dry sausage ripening, targeted control of the acidification achieved by starter cultures. *Fleischwirtsch* 71:902-905, 1991.a;
20. Sondergaard AK, Stahnke LH: Growth and aroma production by *Staphylococcus xylosus*, *S. carnosus, S. equorumóA* comparative study in model systems. International Journal of Food Microbiology 75:99-109, 2002.
21. Leroy F, De Vuyst L: Simulation of the effect of sausage ingredients and technology on the functionality of the bacteriocin-producing *Lactobacillus sakei* CTC 494 strain. *International Journal of Food Microbiology* 100:141-152, 2005.
22. Leroy F, De Vuyst L: The presence of salt and curing agent reduces bacteriocin production by *Lactobacillus sakei* CTC 494, a potential starter culture for sausage fermentation. *Applied and Environmental Microbiology* 65:5350-5356, 1999.
23. Aguirrezábal MM, Mateo J, DomÍnguez MC, Zumalacárregui JM: The effect of paprika, garlic and salt on rancidity in dry sausages. *Meat Science* 54:77-81, 2000.
24. Hammer GF: Zur Salzigkeit einiger Fleischerzeugnisse unter variierter Kochsalzzugabe. *Fleischwirtschaft* 61:609-614, 1981.
25. Matulis RD, McKeith FK, Brewer MS: Physical and sensory characteristics of commercially available frankfurters. *Journal of Food Quality*, 17:263-271, 1994.
26. Matulis RD, McKeith FK, Sutherland JW, Brewer MS: Sensory characteristics of frankfurters as affected by fat, salt and pH. *Journal of Food Science*, 60:42–47, 1995.
27. Ruusunen M, Puolanne E: Reducing sodium intake from meat products. *Meat Science* 70:531-541, 2005.
28. Ruusunen M, Vainionpää J, Lyly M, Lähteenmäki L, Niemistö M, Puolanne E: The effect of fat and meat contents on perceived saltiness in meat patties. U *Proceedings of the 49th*

International Congress of Meat Science and Technology, str. 475-476. Campinas, SP/Brazil, 2003.

29. N.N. br. 62/10; 62/11; 135/11
30. Talon R, Leroy-Sétrin S: Latest development in meat bacterial starters. U *Advanced Technologies for Meat Processing*. Chapter 16, CRC Press, New York, 401-418, 2006.
31. Gou HL, Chen MT, Liu DC: Biochemical characteristics of *Micrococcus varians* and *Staphylococcus xylosus* and their growth on Chinese-style beaker sausages. *Asian Australasian* Journal of Animal Sciences 13:376-380, 2000.
32. Olesen PT, Meyer AS, Stahnke LH: Generation of flavour compounds in fermented sausages the influence of curing ingredients, *Staphylococcus* starter culture and ripening time. *Meat Science*, 66:675-687, 2004.
33. Honikel KO: The use and control of nitrate an nitrite for the processing of meat products. *Meat Science* 78:68-76, 2008