



KÜPSETATUD VEISELIHA AROOMIPROFIIL – VÕTMEÜHENDID JA TEKKERAJAD

Magistritöö

Üliõpilane: Kersti-Liis Vimm,
203969KATM

Juhendaja:
Sirli Rosenvald; Toidu- ja
Fermentatsioonitehnoloogia
Arenduskeskuse suunajuht

Kaasjuhendaja:
Aleksandra Zhogoleva; Toidu- ja
Fermentatsioonitehnoloogia
Arenduskeskuse teadur

Õppekava: KATM 02/18 –
Toidutehnoloogia ja -arendus

Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Köik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kersti-Liis Vimm

[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab magistrítööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Sirli Rosenvald

[allkiri ja kuupäev]

Kaasjuhendaja: Aleksandra Zhogoleva

[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Toomas Paalme

[allkiri ja kuupäev]

Sisukord

Sissejuhatus.....	6
1. Veiseliha keemiline koostis	7
1.1. Valgud ja aminohapped	7
1.2. Rasvad	8
1.3. Mineraalained ja vitamiinid.....	8
2. Veiseliha aroomiühendite tekkerajad	9
2.1. Maillardi reaktsioon	9
2.1.1. Maillardi reaktsiooni mõjutavad tegurid.....	11
2.2. Rasvade oksüdatsioon.....	12
2.3. Maillardi reaktsiooni ja lipiidide oksüdatsiooni koostoimimine	13
2.4. Tiamiini degraderumine	14
2.5. Veiseliha aroomi võtmekomponendid.....	14
2.6. Veiseliha aroomi mõjutavad tegurid.....	16
3. Liha aroomi mudelsüsteemid.....	18
4. Gaas-kromatograafia/mass-spektromeetria ja olfaktomeetria	19
Töö eesmärk.....	21
5. Materjalid ja meetodid.....	22
5.1. Kirjeldav sensoorne analüüs.....	22
5.2. Lenduvate ühendite ekstraheerimine.....	22
5.3. Instrumentaalne analüüs kasutades GC/MS ja GC/O meetodeid.....	22
5.4. Andmete analüüs	23
5.5. Liha aroomi mudelsüsteemi katsed	23
6. Tulemused ja arutelu.....	24
6.1. Veiselihade GC-MS analüüs.....	24
6.2. Veiselihade GC-O analüüs	26
6.3. Veiselihade kirjeldav sensoorne analüüs ja seos instrumentaalse analüüsiga	28
6.4. GC-MS analüüs mudelsüsteemidele	31
6.5. Mudelsüsteemide kirjeldav sensoorne analüüs ja seos instrumentaalse analüüsiga	32
6.6. Järeldused	35
Kokkuvõte.....	37
Kasutatud kirjanduse loetelu	39
Lisa 1. Küpsetatud veiselihade GC-MS analüüsi tulemused.....	43
Lisa 2. Mudelsüsteemide GC-MS analüüsi tulemused	45

Annotatsioon

Magistritöö eesmärk oli analüüsida lenduaid lõhna-aktiivseid ühendeid küpsetatud veiseliha antrekoodi lõikudes ning neid taaslua mudelsüsteemis. Analüüsimiseks kasutati GC-MS, GC-O ja sensoorset kirjeldavat analüüsi. Küpsetatud veiselihades tuvastati GC-MS analüüsiga 135 lenduvat ühendit, kõige enam leiti küllastunud aldehyüde, mis on rasvade oksüdatsiooni produktid. Veel tuvastati 15 alkoholi, 15 terpeeni ja terpenoidi, 13 ketooni, 12 aromaatset/tsüklilist ühendit, 11 väävliühendit, 10 hapet, üheksa pürasiini ja estrit, neli furaani, kaks laktooni ja neli muu kategooria ühendit. Veiselihades tuvastasid assessorid GC-O abil kokku 44 ühendit ning kõige enam oli tuvastatud lõhnaühenditest aldehyüde. Kõige intensiivsemad ühendid veiselihades olid trimetüülamiiin ja metaantiool, metionaal, 2,3-oktaandioon ja 1-okteen-3-ool, furaneool, 2-atsetüül-2-tiasoliin, (Z)-4-heptenaal ja heptanaal, butaanhape, heksanaal, oktanaal, 2-metüül-3-furaantiool, 2-etyl-3,5-dimetüülpürasiin, (E,E)-2,4-dekadienaal, (E)-2-nonenaal ja 2,4-nonadienaal. Veiseliha, mis oli sensoorika paneeli jaoks kõige röstisema lõhna ja maitsega, sisaldas kõige enam pürasiine, mis annavad lihale röstise ja küpsetatud aroomi. Veiseliha, mis sisaldas kõige enam alkohole ja ketoone, oli kõige hapuma ja puljongisema lõhnaga. Vähe tuvastati erinevaid pürasiine ja väävliühendeid, mis on olulised liha aroomi tekitamiseks, võimalik, et lihalõike ei kuumtöödeldud piisavalt.

Mudelsüsteemide baas valmistati pärmiestraktist, õlist ja vees. Lisati erinevaid eelühendeid nagu lihtsuhkrud (riboos, glükoos) ja vitamiin B₁, et uurida ja võrrelda, mis ühendid moodustuvad. GC-MS analüüsил tuvastati kokku 123 lenduvat ühendit. Happed ja alkoholid moodustasid kõige suurema osakaalu kõigis proovides. Riboosi lisamisel mudelsüsteemi tekkis rohkem lihaseid ja röstiseid lenduaid ühendeid (furaanid, furanoonid ja pürasiinid) ning tekkis ka Maillardi reaktsionile omane pruun värvus. Mudelsüsteemides, kuhu oli lisatud vitamiini B₁, tekkis rohkem lihaseid väävliühendeid, nagu 2-metüül-3-furaantiool, bis(2-metüül-3-furüül)disulfiid, 2-metüül-3-(metüülditio)furaan. Võrreldes veiselihaga, tekkis mudelsüsteemides vähem lipiidide oksüdatsiooni produkte (küllastunud aldehyüde), aga rohkem Maillardi reaktsiooni (pürasiine) ja tiamiini degradatsiooni produkte (väävliühendeid).

Abstract

Aroma profile of roasted beef - key volatile compounds and formation pathways

The aim of the master's thesis was to analyse and identify aroma-active volatile compounds in roasted beef and reproduce them in a model system. GC-MS, GC-O and sensory descriptive analysis were used. Five different samples of beef entrecote were analysed. 135 volatile compounds were detected in roasted beef cuts by GC-MS analysis. Aldehydes formed the largest group with 31 different compounds, 15 alcohols, 15 terpenes and terpenoids, 13 ketones, 12 aromatic/cyclic compounds, 11 sulfur compounds, 10 acids, nine pyrazines and esters, four furans, two lactones and four other categories of compounds were also identified.

In roasted beef, the assessors identified a total of 44 compounds by gas chromatography/olfactometry, with aldehydes being the most detected. The most intense compounds in beef were trimethylamine and methanethiol, methional, 2,3-octanedione and 1-octen-3-ol, furaneol, 2-acetyl-2-thiazoline, (Z)-4-heptenal and heptanal, butanoic acid, hexanal, octanal, 2-methyl-3-furanthiol, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, (E,E)-2,4-decadienal, (E)-2-nonenal and 2,4-nonadienal. Beef sample III, which had the most roasted aroma and flavour, contained the most pyrazines. Beef sample IV, which contained the most alcohols and ketones, had a pungent and brothy aroma. Only few pyrazines and sulfur compounds that are important for the aroma of meat, were detected, it possibly might be due to insufficient heat treatment for the beef cuts.

The model systems were prepared from yeast extract, oil, and water. Various precursors such as sugars (ribose, glucose) and vitamin B₁ were added to analyse which aroma molecules are formed. A total of 123 volatile compounds were identified by GC-MS analysis. Acids and alcohols accounted for the largest proportion in all the samples. Addition of ribose to the model system resulted in more roasted and baked aroma compounds (furans, furanones, and pyrazines) and a brown colour, which is characteristic for the Maillard reaction. In model systems supplemented with vitamin B1, meaty sulfur compounds were formed, such as 2-methyl-3-furanthiol, bis(2-methyl-3-furyl)disulfide, 2-methyl-3-(methyldithio)furan. Compared to beef, fewer lipid oxidation products (saturated aldehydes) formed, however more Maillard reaction (pyrazines) and thiamine degradation products (sulfur compounds) were produced in the model systems.

Sissejuhatus

Suurenenedud rahvaarv, sissetulekud ja linnastumine suurendavad nõudlust toidu järele ja muudavad inimeste toitumiseelistusi ressursimahukamate loomsete saaduste ja töödeldud toidu suunas. Liha- ja piimatoodete osakaal inimeste toitumises on majanduskasvuga tõusnud, kuid teraviljaosakaal on vähenenud. See on tekitanud muret toitumise jätkusuutlikkuse ja tervisemõjude pärast, eriti kõrge sissetulekuga riikides, kus nii täiskasvanute kui ka laste rasvumine on järsult suurenemas. (FAO, 2018)

Loomakasvatus on kliimamuutuse ja keskkonnareostuse üks peamisi põhjuseid, võttes enda alla väga suuri maa-alasid (Sun et al., 2022). Lihaveisest 100 g valgu tootmiseks on vaja $163,6 \text{ m}^2$ pinnast, mida on ligikaudu 54 korda rohkem kui sama koguse hernest saadava valgu kasvatamiseks (Ritchie ja Roser, 2013). Arvestades tegureid nagu kasvav surve kaitsta looduskeskkonda, rahvastiku kasv, erinevad tarbimistrendid ja toidumaastiku innovatsioon, on põllumajandusel ja lihatööstusel ülemaailmselt ees tösised väljakutsed. Lihatoodete tarnesurve leevendamiseks saab taimsete liha analoogide väljatöötamist kasutada tõhusa viisina tasakaalustamaks liha tootmist ja tarbimist (Taufik et al., 2019). Taimseid liha alternatiive (*plant-based meat alternatives* inglise k.) peetakse kõige lootustandvamaks lihaasendajaks – need jälgendavad traditsiooniliste lihatoodete välimust, tekstuuri, maitset ja funktsioone, kuid erinevad koostiselt (Li ja Li, 2020). Selliste alternatiivide tekstuuri on palju uuritud ning on välja töötatud mitmeid tehnoloogiaid, et parandada nende toodete suutunnet, kuid taimsete liha alternatiivide maitseomadustele pole eelnevalt palju röhku pandud. Selleks, et anda taimsetele toodetele liha maitset ja lõhna, tuleb esmalt möista maitseühendite mehhaniisme loomalihas. Sellest kujunes ka antud magistritöö eesmärk – uurida ja analüüsida veiseliha aroomiühendeid ning neid korrrata taimses mudelsüsteemis. Antud magistritöö viidi läbi AS Toidu- ja Fermentatsionitehnoloogia Arenduskeskuses.

Magistritöö kirjanduse ülevaates tutvustatakse veiseliha keemilist koostist ning olulisemate aroomiühendite tekkimise radu. Kirjeldatakse gaas-kromatograaf/mass-spektromeetri ja gaas-kromatograaf/olfaktomeetria aparatuuri. Samuti antakse ülevaade varasematest uurimustest, kus on analüüsitud veiseliha aroomiühendeid ning läbi viidud mudelsüsteemi katseid liha aroomi tekitamiseks.

Antud magistritöö praktilise osa eesmärk on analüüsida lenduaid aromaatseid ühendeid küpsetatud veiseliha löikudes ning neid taaslua mudelsüsteemis. Lenduaid ühendeid analüüsatakse kasutades gaas-kromatograafia/mass-spektromeetri ja gaas-kromatograafia/olfaktomeetria meetodit ning kirjeldavat sensoorset analüysi. Praktilise töö teises osas luuakse esialgne mudelsüsteem veiseliha aroomiühendite tekitamiseks, kasutades erinevaid aroomiühendite eelühendeid. Mõlemat tööosa analüüsatakse toetudes kirjandusele ja vörreldakse omavahel.

1. Veiseliha keemiline koostis

Lihaks nimetatakse Euroopa Komisjoni definitsiooni kohaselt looma söödavaid osasid, sealhulgas verd. Loomade alla kuuluvad kodukabiloomad (koduveised, sead, lambad ja kitsed), kodulinnud, jäneselised (küülikud, jänesed, närilised), looduslikud ja tehistingimustes peetavad suur- ja väikeulukid (Euroopa Komisjon, 2004). Toiduna tarbitakse loomade erinevaid söödavaid kudesid, peamiselt lihaskude ning sellega kaasnevat rasv- ja sidekude, lisaks kasutatakse looma elundeid nagu maks, neer ja aju (Lawrie, 2006). Eestis tarbitavast lihast moodustab kõige suurema osa sea-ning linnuliha, vastavalt 40 kg ja 27,2 kg aastas inimese kohta, vähem tarbitakse veiseliha ja teisi kabiloomasid (Statistikaamet, 2021).

Veiseliha koosneb veest, valkudest ja aminohapetest, mineraalainetest, rasvadest ja rasvhapetest, vitamiinidest ja teistest bioaktiivsetest ühenditest (FAO, 2015). Sõltuvalt looma tõust, toitumisrežiimist, hooajast ja vanusest on täpne toitaineline koostis muutuv. Tabelis 1 on esitatud Austraalia lihaveise keskmise toitaineline koostis.

Tabel 1. Austraalia lihaveise lõikude (tagaosa, seljatükk, välisfilee, sisefilee, turjatükk, rinnaliha) keskmise toitaineline koostis, aminohappe ja rasvhappe koostis 100 g kohta. (Ahmad et al., 2018; Williams et al., 2007)

TOITAINEN	KOGUS	AMINOHAPPED	KOGUS, g	RASVHAPPED	KOGUS, g
Vesi, g	73.1	Lüsiin	8.2	C14:0	0.096
Valgud, g	23.2	Leutsiin	8.5	C15:0	0.012
Rasvad, g	2.8	Isoleutsiin	5.0	C16:0	0.607
Energia, kj	498	Tsüsteiin	1.5	C17:0	0.028
Tiamiin, mg	0.04	Treoniin	4.2	C18:0	0.356
Riboflaviin, mg	0.18	Metioniin	2.2	C14:1	0.025
Niatsiin, mg	5	Trüptofaan	1.3	C16:1	0.082
Vitamiin B6, mg	0.52	Fenüülalaniin	4.1	C18:1	1.103
Vitamiin B12, µg	2.5	Arginiin	6.4	C20:1	0.015
Vitamiin B5, mg	0.35	Histidiin	2.8	C18:2	0.204
Vitamiin A, µg	<5	Valiin	5.6	C18:3	0.048
β-karoteen, µg	10	Proliin	5.2	C20:3	0.020
α-tokoferool, mg	0.63	Glutamiinhape	14.3	C20:4	0.076
Naatrium, mg	51	Asparagiinhape	8.9	C20:5	0.031
Kaalium, mg	363	Glütsiin	7.2	C22:5	0.051
Kaltsium, mg	4.5	Türosiin	3.3	C22:6	0.006
Raud, mg	1.8	Seriin	3.9	Σω-3	0.136
Tsink, mg	4.6	Alaniin	6.3	Σω-6	0.300
Magneesium, mg	25			Küllastunud	1.149
Fosfor, mg	215			Monoküllastumata	1.205
Vask, mg	0.12			Polüküllastumata	0.448
Seleen, µg	17			Kolesterool, mg	50

1.1. Valgud ja aminohapped

Liha on üks valgurikkamaid toitaineid, mistõttu väärustatakse seda inimeste seas kõrgelt. Valgud on kompleksed lämmastikuühendid, mis koosnevad süsinikust, vesinikust, hapnikust ja

lämmastikust. Väheste valkude struktuuris on ka fosforit ja väävlit. Kõik need ühendid on omavahel keemiliselt seotud, moodustades erinevate omadustega individuaalseid valke. (Ahmad et al., 2018)

Lihavalke saab jaotada kolme klassi: müofibrillaarsed, mis vastutavad lihaste kokkutõmbumise-lõdvestumise eest, sarkoplasmaatilised ja sidekoe valgud. (Cobos ja Diaz, 2015)

Valku on toores veiselihas ligikaudu 23 g 100 g kohta. Peale kuumtöötlemist suureneb valkude kogus kuni 36 g 100 g kohta, sest veesisaldus väheneb ja kõik toitained kontsentreeruvad. Veiseliha on terviklik valk, sest see sisaldab kõiki asendamatuid aminohappeid – lüsiin, treoniin, metioniin, fenüülalaniin, trüptofaan, leutsiin, isoleutsiin, valiin. (Williams et al., 2007)

1.2. Rasvad

Rasv on üks kolmest peamisest makrotoitainest. Triglütseriidid, mis moodustavad lihas rasvkoe, koosnevad kolmest rasvhappest ja glütseroolist (Ahmad et al., 2018). Liha lipiidid liigitatakse depoorasvadeks, mis asuvad naha all ja intramuskulaarseteks, mis ümbritsevad lihaseid ja paiknevad neerude, südame ja vaagnapiirkonna ümber (Williams et al., 2007).

Liha rasvhappeid leidub peamiselt triglütseriidides ja fosfolipiidiides. 30-50% rasvhapetest moodustavad küllastunud, 35-50% monoküllastumata ja kuni 30% polüküllastumata rasvhapped. Palmitiinhape (C16:0), steariinhape (C18:0) ja müristiinhape (C14:0) on peamised küllastunud rasvhapped lihas. Monoküllastumata rasvhapetest leidub enam oleiinhapet (C18:1) ja palmitoleiinhapet (C16:1). Oomega-6 rasvhapetest on lihas väikeses koguses linoolhapat (C18:2) ja arhaidoonhapat (C20:4), oomega-3 rasvhapetest α-linoleenhapet (C18:3). (Cobos ja Diaz, 2015)

Veiselihas on oomega-6 ja oomega-3 rasvhapete suhe ligikaudu 2:1, kuid on tugevalt sõltuv söödast, mida loomad tarbivad (Practical Farmers of Iowa, 2019).

Veiseliha sisaldab rasvu vähe, ligikaudu 3 g 100 g kohta, võrreldes näiteks sealihaga, mis sisaldab kuni 20% rasvu (Ahmad et al., 2018). Rasvad on vajalikud, et tagada tarbija soovitud liha organoleptilised omadused, näiteks välimus, maitse ja mahlasus (Cobos ja Diaz, 2015).

1.3. Mineraalained ja vitamiinid

Mineraalained on toitained, mida leidub toiduainetes ja mis on vajalikud inimkeha normaalseks kasvuks ja arenguks. Need jagunevad kaheks grupiks – mikro- ja makromineraalained, sõltuvalt nende olulisusest inimorganismile. Makromineraalained vajab organism suuremas koguses võrreldes mikromineraalainetega. Veiseliha on hea magneesiumi, fosfori ja raua allikas, nimelt 100 g portsjon moodustab vähemalt 10% täiskasvanud naise päevasest vajadusest. (Tervise Arengu Instituut, n.d.-a)

Vitamiinid on asendamatud mikrotoitained, mis ei anna energiat, kuid on eluliselt tähtsad organismi normaalseks tööks ja tervise alalhoidmiseks. Vitamiinid jagunevad kahte kategooriasse sõltuvalt nende lahustuvusest kas vees või rasvas – rasvlahustuvad (A-, D-, E-, K-vitamiinid) ja vesilahustuvad (B-grupi ja C-vitamiinid, niatsiin, folaadid). Veiseliha on hea B₁₂, B₆ ja B₃ vitamiinide allikas, kus 100 g portsjon moodustab vähemalt 10% täiskasvanud naise päevasest vajadusest. (Tervise Arengu Instituut, n.d.-b)

2. Veiseliha aroomiühendite tekkerajad

Liha aroom ja maitse on tarbijate jaoks harjumuspärane ja meeldiv. Küpsetatud liha aroom koos teiste tunnustega nagu värvus, maitse, tekstuur ja mahlakus annavad kokku liha tunnetuse. Mitmed varasemad uurimused on pühendatud liha aroomile ning kirjeldavad ka tekkemehhanisme, kuid tulenevalt aroomimolekulide komplekssusest on valdkond jätkuvalt uuringute huviorbiidis. Oluline on mõista, millised ühendid on tähtsad liha aroomi moodustumisel, kuidas need moodustuvad ja mis tegureid mõjutades on võimalik optimeerida liha aroomi. (Parker, 2017)

Iseloomulik liha aroom tekib kuumtöötuse käigus, kus moodustuvad lenduvad ühendid. Praetud veiselihas on leitud ligikaudu 5000 erinevat lenduvat ühendit, kuid kõiki neid ei ole identifitseeritud. Vaid väike osa nendest panustab küpsetatud liha aroomi, mida inimene tunnetab. Lenduvatest ühenditest ainult teatud hulk on tajutav lõhnana ning murdosa ühendeid küpsetatud lihas ületab tajutavat lõhnaläve. (Parker, 2017)

Aroomiühendid moodustuvad erinevatest eelühenditest, mis hakkavad moodustuma pärast looma tapmist (Parker, 2017). Lipiidid, redutseeruvad suhkrud ja vabad aminoahapped on olulised prekursorid lenduvate ühendite moodustumisel oksüdatsiooni, degradatsiooni, dehüdratsiooni ja Maillard'i reaktsiooni kaudu (Gardner, 2017). Peamised reaktsioonid on Maillard'i reaktsioon aminoahapete ja redutseeruvate suhkrute vahel, rasvhapete oksüdatsioon, ja tiamiini termiline degraderumine (Li ja Li, 2020).

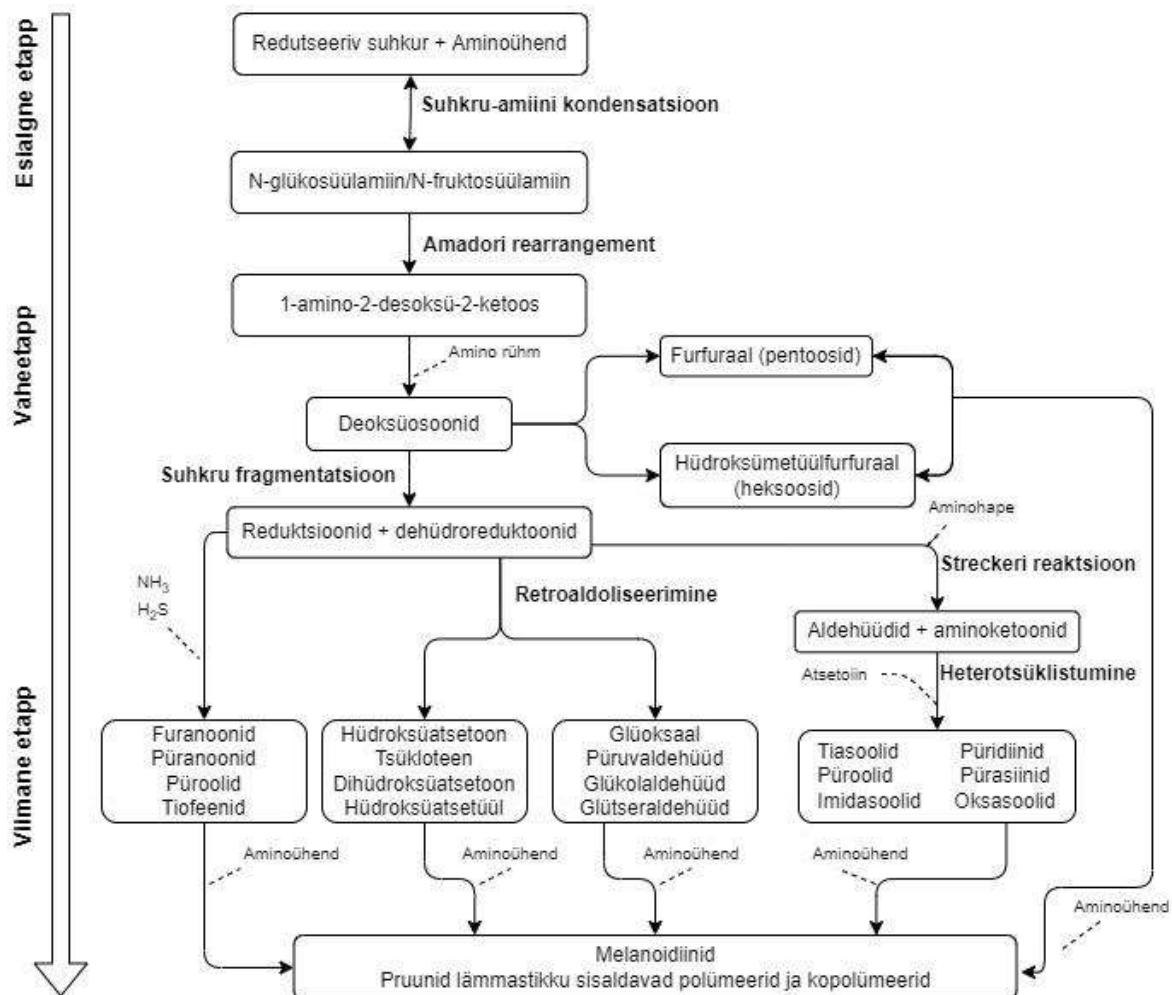
2.1. Maillard'i reaktsioon

Maillard'i reaktsioon (MR) ehk pruunistumine on protsess, mille käigus muutub toiduainete värvus, maitse ja aroom. Reaktsioon on oluline paljude toiduainete töötlemisel, andes soovitud maitse ja aroomi näiteks šokolaadile ja kohvile. Soovitud aromaatsed ühendid tekivad Maillard'i reaktsiooni käigus ka õlles, leivas ja lihas.

Maillard'i reaktsiooni mainis esmakordselt 1912. aastal Louis-Camille Maillard, kes kirjeldas, kuidas reaktsioon glütsiini ja glükoosi vahel tekitas vesilahuses kollakaspuruuni värvuse (Maillard, 1912). Tegemist on mitteensümaatilise pruunistumisega, mille käigus toimub kuumuse mõjul reaktsioon redutseerivate suhkrute ja peamiselt vabade aminoahapete ja peptiidide vahel (Nursten, 2005). Maillard'i reaktsioon koosneb erinevatest etappidest. Seetõttu on reaktsioon keeruline ning seda mõjutavad ja kontrollivad mitmed erinevad tegurid. Üldine skeem Maillard'i reaktsioonist on esitatud joonisel 1.

Hodge (1953) jagas Maillard'i reaktsiooni kolmeks etapiks:

1. Esialgne etapp, kus ei teki värvumist ega aroomi ühendeid
 - a. Suhkru-amiini kondensatsioon
 - b. Amadori ümberpaigutamine
2. Vaheetapp, kus tekib kollakas värvus
 - a. Suhkru dehüdratsioon
 - b. Suhkru fragmentatsioon
 - c. Aminoahapete degraderumine ehk Streckeri degradatsioon
3. Viimane etapp, kus tekib tugev pruunikas värvus
 - a. Aldoolkondensatsioon
 - b. Aldehüüd-amiini kondenseerumine ja heterotsükliste lämmastikuühendite teke.



Joonis 1. Maillard reaktsiooni produktide tekkerada (Diez-Simon et al., 2019)

Maillard reaktsioon algab karbonüülühma nukleofiilsest kondenseerumisest aminorühmaga. Aminorühm võib olla vaba aminohape, aminohappe körvalahel, mis on seotud valguga või iga valgu viimase aminohappe aminorühm. Karbonüülühmaks on enamasti reduutseerivad suhkrud, kuigi võib olla ka Maillard reaktsiooni ja/või lipidide oksüdatiooni vahepealsete etappide karbonüülühendid. Peale dehüdratsiooni moodustub ebastabiilne Schiffi alus, mis muudetakse kiiresti N-asendatud glükosüülamiiiks või imiiniks, mida tuntakse Schiffi alusena glükoosi või fruktoosi moodustumiseks. See reaktsioon on pöörduv, kuna tugevalt happelises keskkonnas saavad suhkur ja aminohape regenereruda. Järgmine etapp on Amadori ümberpaigutamine, mis koosneb N-asendatud glükosüülamiiini pöördumatust ümberkorraldamisest 1-amino-2-deoksü-2-ketoosiks. Amadori ühendid on stabilsemad kui Schiffi alused niiskes happenedes keskkonnas, kuid on siiski kuumuslabiilsed ja lagunevad kiiresti nõrga leelise mõjul. Amadori ühendid pruunistuvad kergemini aminohapeteega, samuti on need esimesed Maillard reaktsiooni ühendid, mida saab toiduainetes määrama ja mõõta. Tekkinud ühendid lagunevad olenevalt keskkonna pH-st ja temperatuurist, mille tulemusena tekivad erinevad vaheühendid, mis vastutavad kuumtöödeldud toidu lõpliku aroomi ja värvuse eest. (Nursten, 2005; Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015)

Vahfaasi käigus läbivad Amadori ühendid Streckeri lagunemise ehk aminohappe lagunemise. Streckeri degradatsioon on Maillard reaktsioonis üks olulisemaid protsesse, mille käigus tekinud dikarbonüülühendi juuresolekul läbivad aminohapped oksüdatiivse desamiinimise ja

dekarboksülimise. Degradatsioonil eraldub CO₂ ja tekivad uued aldehydid, näiteks metional, fenüülatsetaldehyd ja 3-metüülbutanaal, mis on kõrge lõhna-aktiivsusega, sõltuvalt lagunenud aminohappest. Järgnevate etappide käigus moodustuvad kaks erinevat ühendite klassi: melanoidiinid ja lenduvad aroomiühendid. Lenduvad lõhnavad ühendid tekivad otse Amadori ühenditest ja ei vaja vabade aminorühmade vahendamist. Kuid 1% kõigist tekkinud lenduvatest ühenditest moodustub 2-desoksüglükoosi reaktsioonil aminohapetega. Streckeri lagunemise korral moodustub samuti palju erinevaid keemilisi lõhnaühendeid, näiteks pürasiinid, pürroolid, tiasoolid ja tiofeenid. Melanoidiinid on heterogeensed lämmastikku sisaldavad pruunid polümeersed ühendid, mis tekivad Maillardi reaktsiooni vaheetappide amiinitud ühendite kondenseerimisel, nagu 2-furaldehyd, N-asendatud 2-formüülpürroolid ja N-asendatud pürroolid. Melanoidiinidel on varieeruv molekulmass ja erinevad neeldumisspektrid ning need vastutavad suurel määral toiduainete iseloomuliku pruuni värvuse eest. (Nursten, 2005; Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015)

Lenduvaid ühendeid, mis tekivad Maillardi reaktsiooni käigus on kaardistatud umbes 3500. Neid ühendeid saab jagada kolme gruuppi: suhkrus ühendid dehüdratsioonist ja fragmentatsioonist; aminohapete degradatsiooni ühendid; edasiste reaktsioonidega tekivad lenduvad ühendid. (Nursten, 2005)

Liha aroomi võtmekomponendid, mis tekivad Maillardi reaktsiooni ja Streckeri lagunemise käigus, on pürasiinid, furaanid, pürroolid, püranoonid, happed, aldehydid ja ketoonid (Bassam et al., 2021).

2.1.1. Maillardi reaktsiooni mõjutavad tegurid

Maillardi reaktsioon toiduainetes sõltub paljudest erinevatest füüsikalistest (temperatuur, kuumutamisaeg) ja keemilistest parameetritest (pH, vee aktiivsus, substraadid). Maillardi reaktsiooni jälgimine ja kontrollimine on vajalik, kuna see vastutab soovimatute omaduste eest – kõrvalmaitsed, toiteväärtsuse kadu, toksiliste ühendite teke jne. (Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015)

Substraadid, mis osalevad Maillardi reaktsioonis, on karbonüülrühmad – eriti redutseerivatest suhkrutest – ning aminorühm, mis on pärit aminohapetest ja valkudest. Ka rasvade oksüdatsioonist pärinevad karbonüülrühmad mõjutavad reaktsiooni mingil määral. Kuigi Maillardi reaktsioon on isomolekulaarne reaktsioon, mis toimub aminohappe ja suhkrus vahel, on suhkrute kadu alati suurem kui aminohapete oma, mis on tingitud samaaegselt toimuvatest erinevatest karamelliseerimisreaktsioonidest. Madala molekulmassiga süsivesikud on reaktiivsemad kui suurema molekulmassiga süsivesikud vähenenud steriilse takistuse tõttu. Reaktsiooni algkiirus on otseselt seotud kiirusega, millega redutseeriva suhkrus tsükkel avaneb redutseerivasse vormi. Isomeeride puhul määrab reaktsioonivõime stereokeemiline konfiguratsioon. Seetõttu väheneb suhkrute üldine pruunistumise aste järgmiselt: pentoosid, heksosid ja disahhariidid. Siiski tuleb arvestada, et suhkrute reaktsioonivõime ei ole absoluutne ja sõltub ka reaktsioonis olevate valkude olemusest. (Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015; Verma et al., 2017)

Igal Maillardi reaktsiooni etapil on oma optimaalne pH. Kui pH on madalam kui 3, on pruunistumine madal, aga kuni pH-ni 10 pruunistumine suureneb. Kui pH väärthus on üle 10, võib Amadori restruktureerimise katalüüsiks vajalike prootonite vähenemine olla selle reaktsiooni languse põhjuseks. Aminorühma reaktsioonivõime on kõrgem, kui aminohape on ioonsel kujul ja see väärthus sõltub aminohappe happe-aluse iseloomust – hoppeliste aminohapete puhul tekib ioonne vorm pH väärtsel 3, kuid aluseliste aminohapete puhul on nõutav pH 10. Toidutoode saavutab

Maillardi reaktsiooni ajal pruuni värvuse kiiremini leeliselistes tingimustes kui happelistes. (Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015)

Maillardi reaktsiooni intensiivsus sõltub ka toidus olevast vee kogusest. Vett tekib terve reaktsiooni ulatuse käigus. Maksimaalne aktiivsus saavutatakse 50-70% suhtelise õhuniiskuse juures ehk tootes on vett 10-15% või vee aktiivsus on 0,67-0,70. Suurem niiskus vähendab pruunistumise reaktsiooni kiirust ja arvatakse, et seda ei eksisteeri vee puudumisel. Sellist kineetikat selgitatakse järgmiselt: väga madala veesisalduse korral väheneb keemiliste ainete difusioon; veesisalduse lisamine või suurendamine hõlbustab reagentide difusiooni ja suurendab pruunistumise kiirust. Suuremate veekoguste korral aga väheneb lahustunud reaktiivsete ainete kontsentratsioon ja reaktsioonikiirus väheneb. Tavaliselt on dehüdratsioniprotsessi ajal suurem pruunistumise oht, eriti kui veesisaldus on alla 20% ja temperatuur on kõrge. (Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015)

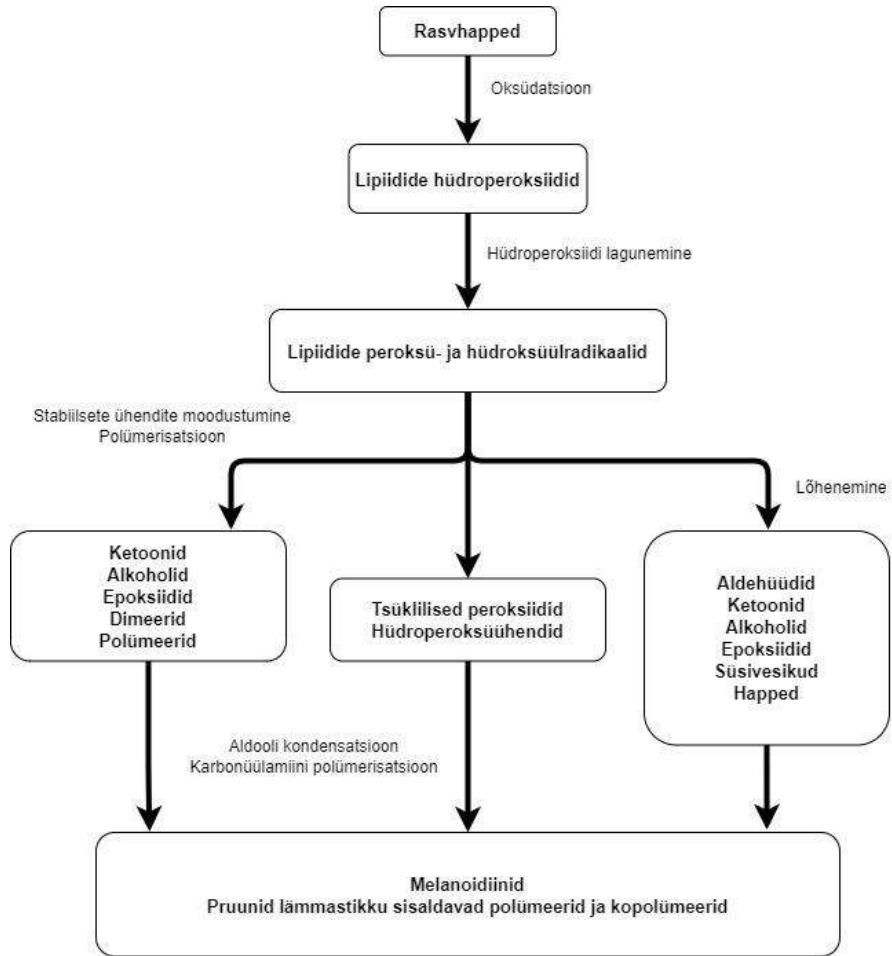
Mudelsüsteemide uuringud on näidanud, et temperatuuri ja kuumutamisaja tõus toob kaasa värvuse tekke, süsiniku ja lämmastiku suhte tõusu ning küllastamatuse aste ja seega ka keemilise aromaatsuse tõusu. Maillardi reaktsioon esineb nii toatemperatuuridel kui ka kõrgetel temperatuuridel tänu aja ja temperatuuri ühise möju kaudu ja põhjustab aminorühmade kadu. Seega saavutatakse suure intensiivsusega lühiajalise kuumutamise korral samaväärsed kaod kui pikajalise nõrga töötlemise korral. (Rufián-Henares ja Pastoriza, 2015; Verma et al., 2017)

Lisaks temperatuurile, ajale, pH-le ja vee aktiivsusele mõjutavad Maillardi reaktsiooni kiirust ja intensiivsust ka metalliionid ja hapniku olemasolu. (Verma et al., 2017)

2.2. Rasvade oksüdatsioon

Liha lipiidide saab klassifitseerida triatsüüglütseriidideks (TAG) ja fosfolipiidiideks. TAG koosnevad küllastunud rasvhapetest ja glütseroolist, fosfolipiigid sisaldavad küllastumata rasvhappeid. Rasvhapete oksüdatsioon viib oluliste aromaatsete ühendite moodustumiseni nagu erinevad süsivesikud, alkoholid, aldehydid ja ketoonid. Kõige rohkem panustavad lihase aroomi tekkesse fosfolipiigid. (Bassam et al., 2021; Kerth ja Miller, 2015)

Lipiidiide lagunemine algab esmalt prootoni lahutamisega rasvhappemolekulist, moodustades alküülradikaali, mille oksüdeerumisel tekib peroksüradikaal. Seejärel algatatakse prootonite eemaldamine teisest rasvhappemolekulist ning see protsess levib edasi. Vahepealne rasvhapperadikaal moodustab edasisel oksüdatsioonil ebastiabilseid hüdroperoksiide, mis on lõhnatud ained. Sekundaarses faasis oksüdeeritakse need hüdroperoksiidid termiliselt kõrgematel temperatuuridel (üle 150°C), tekidades sadu lenduvaid ühendeid, nagu 6-10 süsinikuaatomiga aldehydid, furaanid, küllastumata ketoonid, alifaatsed süsivesinikud, mis köik panustavad liha aroomi. Lipiidide oksüdatsiooniproduktide panus aroomi on sõltuv kontsentratsioonist. Möödukas kontsentratsioon annab positiivse panuse vabade rasvhapete moodustamiseks. Kui lipiidide kogus lihas on liiga kõrge, toimub lenduvate ühendite ületootmine, mis tekitab ebameeldiva, rääsunud aroomi. (Bassam et al., 2021; Kerth ja Miller, 2015)



Joonis 2. Rasvade oksüdatsiooni produktide tekkerada (Diez-Simon et al., 2019)

Üldiselt on lipiididest saadud lenduvate ühendite lõhnaläved kõrgemad kui Maillard'i reaktsioonides tekivate heterotsüklilistel ühenditel. Küpsetatud veiselihas on kõige levinum rasvhape oleinhape, oomega-6 rasvhapped moodustavad 20% fosfolipiididest, seetõttu on nonanaal ja heksanaal kaks kõige levinumat lenduvat ühendit, mis tekivad rasvhapete oksüdeerumisel. Heptanaal, pentanaal ja 2,4-dekadienaal on samuti olulised lenduvad ühendid liha aroomi kujunemisel. (Kerth ja Miller, 2015)

2.3. Maillard'i reaktsiooni ja lipiidide oksüdatsiooni koostoimimine

Maillard'i reaktsiooni ja lipiidide lagundamisel tekivad sajad võimalikud ühendid, mis paratamatult reageerivad omavahel. Mõnel juhul moodustuvad uued lenduvad ühendid, kuid teisel juhul võivad ühendid blokeerida osaliselt või täielikult teisi reaktsioniprotsesse. Lipiidide oksüdatsioonireaktsioonides tekivate karbonüülühendite ja Maillard'i reaktsiooniproduktide koosmõju aitab samuti kaasa heterotsükliliste ühendite tekkele, mis on lihase aroomiga. Alküütiasolid, alküütioleenid, alküülpürudiinid, alküülpürasiinid ja tritiolaanid võivad tekkida reaktsioonide kaudu alifaatsete aldehüüdide ja lipiidide oksüdatsiooniproduktidest moodustunud hüdroksüketoonide ja aminohapete lagunemisel tekkiva ammoniaagi ja vesiniksulfidi vahel. (Kerth ja Miller, 2015; Li ja Li, 2020)

Lipiidide termilise lagunemise käigus tekkinud aldehüüdid võivad osaleda Maillardi reaktsioonis nii termilise töötlemise alg- kui ka hilisemas etapis. Võib moodustuda lenduvaid püridiine, pürasiine, tiofeene, tiasoole ja oksasoole, millel on alküül-külgahelad. Üldiselt on lipiidide ja Maillardi interaktsionidest tulenevatel lenduvatel ühenditel nõrk lõhnaintensiivsus ja kõrgem lõhnalävi võrreldes nende ühenditega, mis tekivad primaarsete reaktsioonide käigus. Samuti võivad nende kahe reaktsiooni koosmõjul tekkivad lenduvad ühendid kaudselt mõjutada maitseühendite teket. (Boylston, 2012; Kerth ja Miller, 2015)

2.4. Tiamiini degradeerumine

Tiamiini on väälvit ja lämmastikku sisaldav bitsükliline ühend, mis laguneb termiliselt ning toodab paljusid väävli- ja lämmastikuühendeid, nagu tioluid, sulfiidid ja disulfiidid. Tiamiini leidub toores lihas suhteliselt kõrgetes kontsentratsioonides (0,1-1 mg/100 g). Vesiniksulfiid võib reageerides ketooniga moodustada lenduvaid ühendeid, millel on tugev lihane aroom. Näiteks 2-metüül-4,5-dihüdroksü-3/4-tiofeenitool ja 2-metüül-2,3-dihüdroksü-3/4-tiofeenitool on äratuntava lihase aroomiga. Happelises keskkonnas vabaneb reaktiivne 5-hüdroksü-3-merkapto-2-pentanoon tiasooli tsüklist. See ühend genereerib väikese molekulmassiga väävliühendeid, millest osadel on köögiviljane, lihane aroom. 2-metüül-3-furaantiool on oluline eelühend mitmetele tioeetri ühenditele, mis on seostatud liha aroomiga. See tekib Maillardi reaktsiooni käigus, riboosi ja tsüsteiini vahelisel reaktsioonil või Streckeri lagunemisel. On näidatud, et väikese koguse tiamiini lisamine Maillardi reaktsiooni suurendas 2-metüül-3-furaantiooli kogust mitmekordsest. See näitab, et tiamiin laguneb 2-metüül-3-furanooli tootmiseks tõhusamalt isegi madalates kontsentratsioonides võrreldes Maillardi reaktsiooniga. (Li ja Li, 2020; Parker, 2017)

2.5. Veiseliha aroomi võtmekomponendid

Veiseliiale omase aroomi tekitavad erinevad lenduvad võtmekomponendid. Massspektromeetrilise analüüsiga on määratud aroomiühendeid erinevates veiselooma tõugudes (Ba et al., 2013), küpsetustemperatuuride mõju veiseliha aroomile (Wall et al., 2018) ja ka erineva loomasööda mõju tekkivatele aroomimolekulidele (Elmore et al., 2004). Wall et al. leidis, et erinev küpsetamistemperatuur (177°C, 205°C ja 232°C) tekitas erinevaid aroomiühendeid lihades ja Maillardi reaktsiooni produktide (pürasiinide) teke suurennes märgatavalt. Elmore et al. tulemused näitasid linoolhappe oksüdatsiooniprouktide suuremat sisaldust loomades, mis toitusid teravilja sööda kontsentratsioonist võrreldes haljassöödaga. Ba et al. töestas, et veisetööl on oluline mõju tekkivatele lenduvatele ühenditele, nii meeldivatele kui ka ebameeldivatele.

Kvantitatiivset lenduvate ühendite määramist on seotud ka kvalitatiivse gaas-kromatograafialfaktomeetriaga, et tuvastada liha aroomi mõjutavaid ühendeid. Machiels et al. tuvastasid massspektromeetriliselt veiselihas 81 lenduvat ühendit, kuid ainult 16 neist identifitseeriti kui olulised võtmekomponendid liha aroomi tekkimisel. Tabelis 2 on välja toodud kokkuvõte veiseliha aroomi mõjutavatest lenduvatest ühenditest, neli (A, B, C, D) allikat kasutasid gaas-kromatograafialfaktomeetriat veiseliha võtmekomponentide kirjeldamiseks ja kaardistamiseks. Ülejäänud kolm (E, F, G) on ülevaateallikad, tuues välja olulisemad veiseliha aroomi mõjutavad ühendid. Kõige enam on kaardistatud erinevaid aldehüüde ja ketoone. Ainsa ühendina, mida kõik seitse allikat on tuvastanud ja välja toonud on nonanaal, mis on tugevalt rasvane, tsitruseline ja roheline aroom (VCF, 2022). Resconi et al. leidis GC-O analüüsiga, et veiselihas on kõige suurem aroomi mõjutaja 1-okteen-3-oon (seen, rooste), samuti ka (E)-2-oktenaal + 2-furfuriültiool (liha, kohvi, körbenud) ja

heksanaal (muru, värsked puulehed). Ba et al. leiab, et väävlit sisaldavad heterotsüklilised Maillardi reaktsiooni produktid on olulised aroomi ühendid, mis annavad üldiselt soolaseid, lihaseid, röstiseid maitseomadusi. On leitud, et üksikud lenduvad ühendid – dimetüülsulfiid, 2-butanoon, etüülatsetaat, 2- ja 3-metüülbutanaal, 2-heptanoon, dimetüültrisulfiid ja nonanaal, määradavat küpsetatud liha erinevaid lõhna- ja maitseomadusi (Ba et al., 2012). Praetud lihale annavad röstised, karamellised ja körbenud noodid 2-etüül-3,5-dimetüülpürasiin ja 2,3-dietüül-5-metüülpürasiin võrreldes keedetud lihaga, kus on peamised aroomiühendid furaanid (Ba et al., 2012).

Tabel 2. Küpsetatud veiseliha aroomimolekulide kokkuvõte kirjandusest koos lõhna kirjeldusega

ÜHEND	LÖHNA KIRJELDUS	REFERENTS*
HAPPED		
Butaanhape	Rääsunud, juustune	D, E
Dekaanhape	Tolmulapp	D
9-Dekaanhape	Tolmulapp	D
3-Metüülbutaanhape	Juustune	C, D
Heksaanhape	Higine, juustune	E, D
ALKOHOLID		
1-Okteen-3-ool	Seen	A, C, D, G
1-Penteen-3-ool	Diisel, küpsetamine, lihapuljong	C
2-Metüülpinanool	Lahusti, solvent	C
ALDEHÜÜDID		
(E,Z)-2,6-Nonadienaal	Kurk, köögivili	C, D
(E,E)-2,4-Nonadienaal	Õli rääsumine	F, D
(E)-2-Nonenaal	Õli rääsumine, mandel, liha, röstsai	C, E, D
(E)-2-Oktenaal	Muru	D
(E,E)-2,4-Dekadienaal	Rasvane, praekartul, rääsunud	C, D, E, G
(E)-2-Undekenaal	Õli rääsumine	F, D
(E,E)-2,4-Undekadienaal	Roheline	C
(E)-2-Dodekenaal	Puit, leib, liha	C, F
(E)-2-Heptenaal	Roheline, kalane	C
(Z)-2-Heptenaal	Küpsetatud liha, röstsai, suitsune	C
12-Metüültridekanaal	Lihane, küpsetatud kartul	C, E, G
2-Metüülbutanaal	Šokolaad, keemiline	B, C, F
3-Metüülbutanaal	Keemiline, karamell, šokolaad	B, C, F
4,5-Epoksü-2(E)-dekenaal	Metall	D
Dekanaal	Roheline, gaas, hautatud, puljong	B, C, D, F
Heptanaal	Rasvane, roheline, õline	A, E, F
Heksanaal	Muru, värsked puulehed	A, C, D, E
Nonanaal	Tsitrus, puljong, roheline, õli	A, B, C, D, E, F, G
Oktanaal	Roheline, värske	A, C, D, G
Pentanaal	Magus, puit, rasvane, toores liha	C
KETOONID		
γ-oktalaktoon	Magus	D
1,5-Oktadioon-3-oon	Roheline, metalline	D
1-Okteen-3-oon	Seen, rooste	C
2,3-Butaandioon	Vöine, puuviljane	C, D
2,3-Pentaandioon	Karamell, magus, puuviljane	B
2-Atsetüül-1-pürrool	Teravili	D
2-Butanoon	Magus, gaasiline, puuviljane	B, F
2-Heptanoon	Gaas, puljong, köögiviljad	B, C
3-Noneen-2-oon	Rääsunud, kloor, liha	C
4-Metüül-3-penteen-2-oon	Magus, keemiline	B
4-Metüül-2-pentanoon	Puuviljane, vanilje, tolm, roheline	C

Tabel 2. jätkub

ÜHEND	LÖHNA KIRJELDUS	REFERENTS*
ESTRID		
Etüütatsetaat	-	F
Etüülheksanoaat	Puuviljane, anis	C
2-Metüül-propüütetanoaat	Lilleline, puuviljane, küpse liha	C
AROMAATILISED/TSÜKLILISED ÜHENDID		
Bensotiasool	-	F
Maltol	Magus jogurt	D
4-Vinüülguajakool	Suitsune	D
3-Metoksüfenool	Vanilje	D
4-Vinüülfenool	Suitsune	D
VÄÄVLIÜHENDID		
2-Atsetüül-1-tiasoliin	Teravili	D
2-Atsetüül-2-tiasoliin	Magus, kartul, anis	C
Bis(2-metüül-3-furüül)-disulfiid	-	E
Dimetüültrisulfiid	Puljong, karamell, keedetud	B, C, F
Dimetüülsulfiid	Puljong, hautatud	B, F
2-Metüül-3-fuantiool	Röstitud liha, pähklid	C, D, E, G
2-Furfuriültiool	-	F, G
2,4,5-Trimetüültiasool	Körbenud, <i>earthy</i>	C
3-Metüül-2-butee-1-tiool	Körbenud	D
Metionaal	Hautatud/keedetud kartul	C, D, F
Metaantiitol	Magus, gaasiline	B, G
FURAANID ja FURANOONID		
4-Hüdroksü-2,5-dimetüül-3(2H)-furanoon	-	F, G
4-Hüdroksü-5-metüül-3(2H)-furanoon	-	F
2-Pentüülfuraan	Roheline uba	A, E
2-Metüül-3-(metüültio)furaan	-	E
PÜRASIINID		
2-Atsetüülpürasiin	Röstsai, körbenud	C
2-Etüül-3,5-dimetüülpürasiin	<i>Earthy</i> , roheline, röstsai	C, F
2,3-Dietüül-5-metüülpürasiin	Kartul, röstine, seen	C, F
Pürasiin	-	E

*Referentsid: A (Zang et al., 2019); B (Machiels et al., 2003); C (Resconi et al., 2012); D (Ueda et al., 2021); E (Brewer, 2012); F (Ba et al., 2012); G (Kosowska et al., 2017).

2.6. Veiseliha aroomi mõjutavad tegurid

Veiselihas tekkivaid aroomiühendeid mõjutavad mitmed tegurid: sööt, tõug, vanus ja järel töötuse meetodid. Uuringud on näidanud, et tekkivaid aroomimolekule mõjutab veisetõug (Parker, 2017). Näiteks tugevalt rasvane aroom ja järelmaitselise loomustab liha holsteini-friisi piimaveisest, samas wagyu tõugu lihaveised on üldisemalt maitsekamat vörreldes teistega (Kosowska et al., 2017). Suurt rolli mängib looma vanus, üle 30 kuu vanustel loomadel kipub olema intensiivne maitse, mis vähendab tarbijate aktsepteeritavust (Parker, 2017). Loomasöödal on samuti suur mõju tekkivatele lenduvatel ühenditel. Teraviljarikas sööt suurendab veise rümba massi ja rasvasisaldust vörreldes rohusöödaga. Liha, mis pärineb rohusöödaga loomadel on suurema linoleenhappe sisaldusega ning väiksema olein- ja linoolhappe sisaldusega kui liha teraviljasöödaga loomadel, mis lõpuks mõjutab ka tekkivaid lenduvaid ühendeid (Elmore et al., 2004). Oluline etapp soovitud aroomiühendite tekkimisel on liha laagerdamine. Laagerdamine aitab kaasa soovitud maitseomaduste kujunemisele proteolüütiliste, lipolüütiliste ja teiste ensüümreaktsioonide kaudu, mille tulemuseks on suhkrute, peptiidide ja vabade aminohapete ning nukleotiidiide sisalduse

suurenemine (Boylston, 2012). Küpsetusmeetodid nagu keetmine, grillimine, praadimine ja rõhu all küpsetamine erinevad kuumutustemperatuuri ja niiskussisalduse poolest ning mõjutavad seega karbonüül- ja amiiniühendite vahelisi reaktsioone, moodustades erinevaid Maillardi reaktsioniprodkute ja mõjutades liha üldist maitset (Boylston, 2012).

3. Liha aroomi mudelsüsteemid

Toiduainetööstuse arenguga kasvab nõudlus liha maitse regenererimise järele. Liha aroomiprofiili süntees hõlmab peamiselt loomse või taimse valgu hüdrolüusi, mis seejärel kombineeritakse aminohapete, pärmiestrakti, redutseeriva suhkru ja rasvaga, et moodustada täidlane lihaaroom ja maitse. Kuid see metoodika välistab taimetoitlased ja on küllaltki kallis, piirates selle kasutamist toiduainetööstuses. Lihamaitsete valmistamine, kasutades aminohapete ja redutseerivate suhkrute allikana pärmiestrakti, võib mõjuda positiivselt tootmiskulude vähendamisele, laiaulatuslikule ressursside utiliseerimisele, keskkonnasõbralikule tootmisele ja kodumaiste lihaaroomide väljatöötamise edendamisele. (Alim et al., 2019)

Pärmiestrakt on looduslik segu, mis sisaldab rohkelt valku, peptiide ja funktsionaalseid peptiide, aminohappeid, nukleinhappeid, nukleotiide ja B-rühma vitamiine. Lisaks on pärmiestraktid tihtipeale rikastatud erinevate mitte-lenduvate aroomi eelühenditega. Pärmiestrakti kuumutamisel tekivad omakorda mõned lenduvad ühendid, seega päri neeb pärmiestrakti aroomiprofil lenduvate ja mitte-lenduvate ühendite kombinatsioonist. Mitmed arendused toimuvad pärmirakkude modifitseerimises, kus autolüsiprotsessi käigus luuakse uusi pärmiestrakti tüüpe, mis sisaldavad suuremas koguses aroomi eelühendeid. Olulised tegurid, mis mõjutavad Maillardi reaktsioonil tekkivaid ühendeid on redutseeriva suhkru tüüp, aminohapete kontsentratsioon, algne pH, kuumutamistemperatuur ja vee aktiivsus. (Alim et al., 2019; Raza et al., 2020a)

Varasemad uuringud on identifitseerinud pärmiestraktides leiduvaid lõhn-aaktiivseid ühendeid (Alim et al., 2019; Raza et al., 2020a; Raza et al., 2020b). Alim et al. viis läbi Maillardi reaktsiooni mudelsüsteemi, kasutades pärmiestraktist tuvastatud peptiide, ksüloosi, tsüsteiini ja tiamiini ning lõpuks valiti veiseliha lõhnaga seotud peamised aroomiühendid, võrreldes pärmiestrakti tulemusi loodud mudelsüsteemiga. Raza et al. (2020a, 2020b) keskendus oma uuringutes glutatooniga rikastatud pärmiestraktide analüüsimisele, lisades mudelsüsteemidesse riboosi ja tsüsteiini erinevates kontsentratsioonides.

Liha aroomiühendite tekke teemadel on väljastatud patent ka ühele suurimale taimsete liha alternatiivide tootjale Impossible Foods Inc. (IMARC, 2022) Ameerika Ühendriikides. Fraser et al. leiutis sisaldas veisehakkliha sarnast toiduainet, mis koosnes heemi sisaldavast valgust ja taimsest valgust, mingist suhkrust, valitud aminohapetest ja vitamiinidest. Oma patendis on nad katsetanud ja kaardistanud suure hulga eelühendeid ja tekkivaid aroomimolekule, mis annavad lõpptootele veiselihase aroomi ja maitse.

4. Gaas-kromatograafia/mass-spektromeetria ja olfaktomeetria

Mikhail Tswett tutvustas aastal 1903 esimesena meetodit, kuidas maatriksist eraldada ühendeid kasutades kolonni ning aastal 1906 kasutas Tswett selle kirjeldamiseks sõna kromatograafia. Seda meetodit laiendasid enda töös Martin ja Synge, kes kasutasid separeerimise alusena osakeste jaotumist, mis pälvis neile Nobeli Keemiaauhinna aastal 1952. Anthony T. Jamesi ja Archer J. P. Martinit tunnustatakse esmase gaasikromatograafi leiutamises. (Feng et al., 2019)

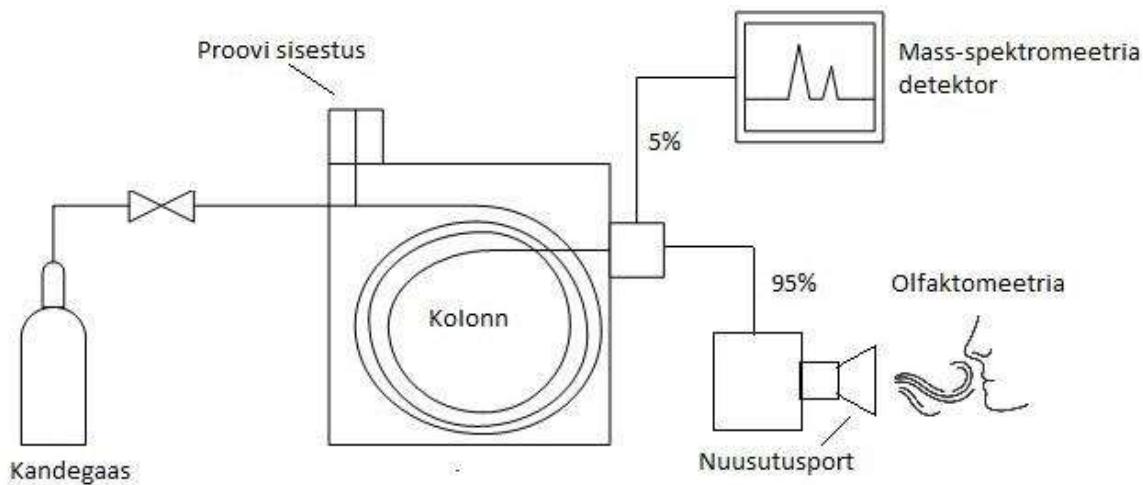
Gaas-kromatograafia (GC) on üks olulisemaid ja laialdasemalt kasutatud analüüsimeetodeid tänapäeva keemias, see leitis päri neeb aastast 1952 (Bartle ja Myers, 2002). IUPACi definitsiooni kohaselt on kromatograafia füüsikaline eraldamismeetod, mille puhul eraldatavad komponendid jaotatakse kahe faasi vahel, milles üks on statsionaarne ja teine liigub kindlas suunas, gaas-kromatograafia puhul on liikuvaks faasiks gaas (McNaught ja Wilkinson, 1997).

Üldiselt koosneb gaas-kromatograaf kuuest osast: kandegaas, gaasivoolu regulaator, sisestussüsteem, kolonn, detektor ja andmetöötus süsteem. Mobiilne faas ehk kandegaas voob pidevalt, surudes sissesüstitud proovis olevad komponendid läbi kolonni. Kolonnis saavad osakesed eralduda ja kolonni väljalaskeavast elueerida ning läbida detektori. Detektor mõõdab proovi kogust ja genereerib elektrisignaali. Saadud signaal annab tulemuseks kromatogrammi. Mass-spektromeetriline (MS) detektor on üks kõige põhjalikum instrumentaalanalüütiline tehnika toidu analüüsimeeks tänapäeval. Massitundlik detektor, kus aine identifitseerimine toimub spektri põhjal, koosneb põhiliselt ionisatsiooniseadimest, massi/laengu eraldusseadimest ja ioonidetektorist. Mass-spektromeetriaga saadav signaal sõltub kontsentratsioonist, likuva faasi voolukiirusest ja jaotussuhest kromatograafilises süsteemis. (Feng et al., 2019)

Gaas-kromatografiat saab kasutada kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks analüüsiks. Liukuva faasi gaasiline olek on sobilik, et eraldada poolenduvaid ja lenuvaid analüüte, seetõttu on GC oluline analüüsivahend paljudes rakendustes, sealhulgas toiduainete ja lõhna tööstuses, energia- ja naftatööstuses ning keemia tööstuses (Feng et al., 2019).

Tänu gaas-kromatograafia arengule on olnud võimalik eraldada, mõõta ja identifitseerida ühendeid, mis tekitavad lõhna. Möistmaks mis tahes lenuva ühendi panust lõhna kvaliteeti, ei piisa ainult teadmisest, kas teatud ühend on olemas või mitte. Oluline on mõista, kuidas antud ühendit tajutakse antud kontsentratsiooni korral. Gaas-kromatograafia/olfaktomeetria (GC-O) on metoodika, kus detektoriks on inimene, kes tuvastab ja hindab lenuvaid ühendeid, mis elueeruvad GC-st (joonis 1). Fuller et al. avaldas 1964. aastal esimese artikli GC-O kohta, kus assessoriteks olid aroomitööstuse eksperdid. GC-O aparatuur on varustatud nuusutuspordiga, mis on sisuliselt klaaskoonus, mida väljuvad ühendid läbivad. Ninakoonuse asend peab olema selline, et hindajal oleks mugav istumisasend. Tihti on nuusutamise sessioonid kuni 30 minutit. Iga ühendi puhul, mis väljub GC-st, on assessoril võimalik tuvastada see ühend, mõõta lõhna kestvust, kirjeldada tajutava lõhna kvaliteeti ja hinnata lõhna intensiivsust. Selle põhjal on välja töötatud 3 erinevat tehnikat GC-O analüüsiks: tuvastamissagedus (*detection frequency* inglise k.), intensiivsus (*direct intensity* inglise k.) ja analüüdi lahjendamine äratundmisläveni (*dilution to threshold* inglise k.). (Delahunty et al., 2006)

Oluline etapp aroomiprofiili määramisel on kasutatav ekstraheerimise meetod. Toidust lenduvate ühendite ekstraheerimiseks kasutatavatel õhufaasianalüüs tehnikatel on mitmeid eeliseid: need on lahustivabad, lihtsad ja kiired proovi ettevalmistamise meetodid ning need ei saasta gaaskromatograafi mittelenduvate ühenditega. Laialdaselt on kasutusel tahkefaasilne mikroekstraktsioon (SPME) lenduvate ühendite kontsentreerimiseks enne kromatograafi sisestamist. Tahkefaasilne mikroekstraktsioon on proovivõtu tehnika, mis hõlmab ränidioksiidi fiibrite kasutamist, kuhu külge absorbeeruvad lenduvad ühendid. Sõltuvalt proovifaasi kineetikast võib absorptsiooni kestvus ulatuda mõnest minutist kuni tundideeni enne GC-sse sisestamist ja ühendite desorptsiooni. (Feng et al., 2019; Kaseleht, 2012)



Joonis 3. Gaas-kromatograaf/mass-spektromeetria-olfaktomeetria detektoriga

Töö eesmärk

Käesoleva magistritöö praktilise osa eesmärk on tuvastada Eesti veiselihade aroomi võtmemolekulid. Kasutades gaas-kromatograafia/mass-spektromeetriat analüüsitsakse kõiki lenduvaid ühendeid ning gaas-kromatograafia/olfaktomeetria abil tuvastatakse assessorite poolt tajutavad ühendid veiselihades. Samuti uuritakse veiselihade sensoorseid omadusi kasutades koolitatud assessorite paneeli ja kirjeldavat sensoorset analüüsi. Kõigi kolme analüüsi tulemusi võrreldakse ja antakse ülevaade veiselihade aroomiühenditest ning nende tekkemehhanismidest.

Magistritöö teine osa sisaldab uuritud aroomiühendite tekitamist mudelsüsteemis. Eesmärk oli kasutada veiselihas olevaid eelühendeid, et tekitada Maillard'i reaktsiooni, rasvade oksüdatsiooni ja tiamiini degradatsiooni produkte. Baassüsteemina kasutati pärmiiekstrakti, mis sisaldab erinevaid aminohappeid, peptiide ja nukleotiide. Rasvana kasutati rapsiöli, kuna selles on vastav suhe ω -6 ja ω -3 rasvhapete vahel nagu veiselihas ning suures koguses oleiinhapet. Maillard'i reaktsiooni produktide tekitamiseks kasutati kahte erinevat monosahhariidi – riboos ja glükoos. Ühtlasi lisati mudelsüsteemi vitamiini vitamiini B₁ (tiamiin), et uurida kas see tekitab lisaks aroomiühendeid. Mudelsüsteemidele teostati kirjeldav sensoorne analüüs ning analüüs gaas-kromatograaf/mass-spektromeetriga. Teostati tulemuste analüüs ja võrreldi tekkinud lenduvaid aroomiühendeid veiselihas tekkinud ühenditega. Magistritöö praktilisele osale püstitati kolm hüpoteesi.

Hüpotees 1: Erinevate veiselihade aroomiprofiili moodustavad sarnased aineklassid ja lenduvad ühendid.

Hüpotees 2: Riboos on reaktiivsem kui glükoos Maillard'i reaktsioonis osalemisel

Hüpotees 3: Tiamiin võimaldab rikastada aroomiprofiili liha lõhnaga ühenditega

5. Materjalid ja meetodid

Instrumentaalsete analüüside ja sensoorika teostamiseks kasutati erinevaid antrekoodi lõike eesti lihaveise müüjatelt. Proovid soetati kaks päeva enne sensoorset hindamist Tallinna toidupoodidest (Selver, Rimi) ning Balti Jaama Turult, need on esitatud tabelis 3. Proove säilitati originaalpakendiga külmruumis 2-4°C juures kuni analüüsimiseni.

Tabel 3. Analüüsitavad veiseliha proovid

Proov	Toode	Ettevõte	Hind, eur/kg
I	Veise antrekoot	Mihkli Lihaäri (Estonian Food Product Group OÜ)	15.90
II	Veise antrekoot	Järve Selveri lihalett (HKScan Estonia AS)	12.99
III	Jahutatud lihaveise mahe antrekoot	Hiumaa lihatööstus OÜ	14.28
IV	Antrekoodi viil	KARNI (ARKE Lihatööstus AS)	22.95
V	Veiseliha antrekoot	Balti Jaama Turg lihalett (Vivalock OÜ)	24.75

5.1. Kirjeldav sensoorne analüüs

Lihalõikude küpsetamiseks kasutati elektrigrilli (Tefal OptiGrill Elite XL). Grillplaadid kuumutati 200°C, liha lõike küpsetati 15 minutit. Küpsetatud antrekoodid lõigati 1 cm³ suurusteks tükkeideks. Sensoorne analüüs viidi läbi spetsiaalses sensoorika ruumis, eraldatud hindamisboksides. Proovid serveeriti assessoritele nuusutusklaasides, mis olid kaetud klaasist kaanega. Igale proovile määratati 3-kohaline juhuslik numbrikombinatsioon. Sensoorsel kirjeldaval analüüsил osales 8 treenitud assessorit, hindamist viidi läbi kahes paralleelis, kumbki paralleel eraldi hindamisessioonina. Hindamisel kasutati skaalat 0-9, millel „0“ omadus puudub, „1“ väga nõrk, „5“ keskmine ja „9“ väga tugev. Proovide puhul hinnati lõhna ja maitset. Proovide lõhna puhul hinnati erinevaid parameetreid – proovi üldine intensiivsus, hapu, magus, puljong, rasvane, röstine, maksane, metalliline, körval-lõhnad. Proovide maitse puhul hinnati järgmisiid parameetreid – üldine intensiivsus, puljong, rasvane, röstine, maksane, metalline, soolane, umami.

5.2. Lenduvate ühendite ekstraheerimine

Samadest küpsetatud lihadest teostati lenduvate ühendite analüüs. Veiselihast lenduvate ühendite ekstraheerimine viidi läbi kasutades gaasifaasi tahkefaasilist mikroekstraktsiooni (HS-SPME). Küpsetatud antrekoodi lõigud hakiti noaga 2 x 2 mm tükkeideks. Igast proovi kaaluti 0.7 g GC-MS analüüs eesmärgil sisestandardiga 10 ml prooviviaali. GC-O analüüs jaoks kaaluti 1.3 g igast proovist 20 ml prooviviaali. Viaale eelinkubeeriti 60 °C juures 5 minutit. Lenduvad ühendid ekstraheeriti gaasifaasist DVB/Car/PDMS fiibriga (Stableflex, 2cm, Supelco) 60 minutit 60 °C juures pidevalt segades.

5.3. Instrumentaalne analüüs kasutades GC/MS ja GC/O meetodeid

GC-MS analüüs viidi läbi gaas-kromatograafi süsteemiga (2030; Shimadzu, Kyoto, Jaapan), mis oli varustatud mass-spektromeetriga (8050NX Triple Quadrupole; Shimadzu, Kyoto, Jaapan), AOC-6000 automaatse proovivõtu süsteemiga (Shimadzu, Kyoto, Jaapan) ja ZB5-MS kolonniga 30m x 0.25mm x 1.0µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA). Kasutatud ahju programm: alguses 40°C, siis kuni 280°C kiirusega 7.5°C minutis ⁻¹ hoides lõpus 4 minutit. Kandegaasina kasutati heeliumit. Massispektrid saadi ionisatsiooniergel 70 eV Q3-SCAN režiimis skaneerimisvahemikuga 35-300 m/z. Mottesihipärane sarnasuse otsing lenduvate ühendite tuvastamiseks viidi läbi tarkvaraga GCMS

Solution 4.52 (Shimadzu, Jaapan) ja n-alkaanidega arvutatud retentsiooniindeksite abil. Ühendite identifitseerimist kontrolliti eksperimentaalsete retentsiooniindeksite võrdlemisel NIST17 ja FFNSC4.0 massispektri andmebaasidega. Kasutati poolkvantitatiivset lähenemist 4-metüül-2-pentanooli sisestandardiga ja kogused väljendati miljardikosana (ppb) sisestandardi ekvivalendis. Iga proovi analüüsiti kolmes analüütilises paralleelis.

GC-O analüüs viidi läbi kasutades gaas-kromatograaf süsteemi GCMS-QP2020 NX (Shimadzu, Kyoto, Jaapan), mis oli varustatud PHASER-L (GL Sciences B.V) nuusutamispordiga koos SilFlow jaotussüsteemiga. Gaas-kromatograafi kolonnist väljuv voog jaotati kaheks, 5% massspektromeetriasse ja 95% assessorile läbi ülekandetoru ning klaaskoonuse. Kolonn oli ZB5-MS. Temperatuuri programm oli järgmine: alates 35°C 45°C/min kuni 85°C; alates 85°C 9°C/min kuni 200°C; alates 200°C 45°C/min kuni 280°C, täiendava hoidmisajaga 1 minut. Kogu tööaeg oli 17 minutit. GC-O uuringu viisid läbi 4 koolitatud ja 1 poolkoolitatud hindaja. Hindajatel paluti kirjeldada kolonnist elueeruvaid lenduvaid ühendeid ja mõõta iga lõhna üldist intensiivsust skaalal 1-3 (1-nõrk, 2-keskmine, 3-tugev). Ühendite identifitseerimiseks kasutati arvutatud retentsiooniindekseid, assessorite lõhnakirjeldusi ja aroomiühendite andmebaase (VCF online 16.9; TGSC Information System; Flavornet). Võimaluse korral kasutati ühendite identifitseerimiseks GC-MS spektreid.

5.4. Andmete analüüs

Aroomiühendite visualiseerimiseks kasutati osalist vähimruutude regressioonianalüüsi (PLSR, *Partial least squares regression* inglise k.). PLSR mudeli arvutamine ja visualiseerimine teostati R 4.1.2 tarkvaras (The Foundation for Statistical Computing, Viin, Austria) pistikprogrammiga „pls“ 2.8-0.S

5.5. Liha aroomi mudelsüsteemi katsed

Veiseliha aroomiühendite tekkitamiseks viidi läbi mudelkatse kasutades lõhna eelühendeid. Mudelsüsteemide baas pandi paika eelkatsetega. Eelkatsete eesmärk oli töötada välja baasmaatriks, mille veeaktiivus oleks vahemikus 0.6-0.7, mis on Maillard'i reaktsiooni soodustav tingimus. Baasina kasutati pärmiestrakti 76.2% (Prime-Lyfe 175A, Lallemand Inc.), Milli-Q vett 19% ja rapsiöli 4.8% (Scanola Baltic AS).

Mudelsüsteemidesse lisati 2% suhkrut (D-riboos, Thermo Scientific™; glükoos, SEDAMYL) ja 0.1% vitamiini B₁ (Tiamiin, DSM Nutritional Products AG). Kokku valmistati 5 mudelsüsteemi, viies paralleelis, need on esitatud tabelis 4. 1 g proovi kaaluti 10 ml prooviviaali ning kaeti fooliumiga. Proovid tösteti eelkuumutatud ahju 150°C juurde 4 minutiks. Peale kuumutamist proovid suleti korgiga ning kolm paralleeli analüüsiti instrumentaalselt kasutades GC-MS analüüsi samadel tingimustel mis eelnevalt kirjeldatud. Ülejäänud kahele paralleelile teostati sensoorne kirjeldav analüüs 6 koolitatud assessoriga.

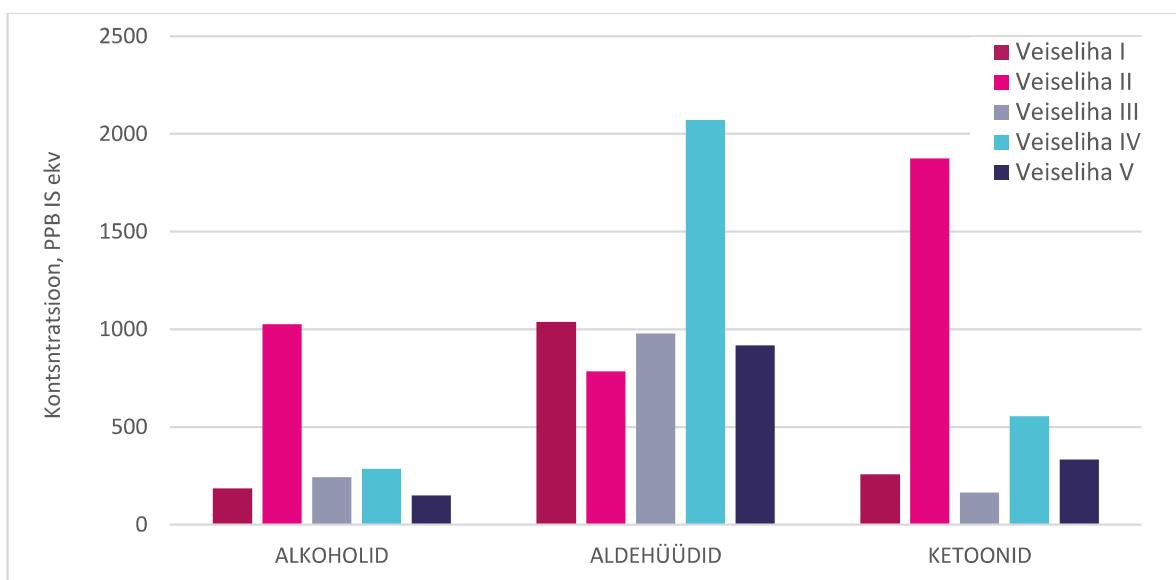
Tabel 4. Mudelsüsteemi proovide nimetused ja koostis

Proovi nimetus	Proovi koostis
R	Referents (76.2% pärmiestrakt, 19% vesi, 4.8% õli)
S1	Referents + 2% D-riboos
S2	Referents + 2% Glükoos
T1	Referents + 2% D-riboos + 0.1% Tiamiin
T2	Referents + 2% Glükoos + 0.1% Tiamiin

6. Tulemused ja arutelu

6.1. Veiselihade GC-MS analüüs

Veiselihades tuvastati gaas-kromatograafia-mass spektromeetria abil 135 ühendit, need on esitatud lisas 1. Tuvastatud lenduvad ühendid on esitatud miljardikosana (ppb) sisestandardi ekvivalendis, lisaks on arvutatud standardhälve ja variatsioonikordaja. Analüüsi käigus tuvastati 31 aldehyüdi, millest 21 olid küllastunud ja 10 küllastumata, 15 alkoholi, 15 terpeeni ja terpenoidi, 13 ketooni, 12 aromaatset/tsüklilist ühendit, 11 väävliühendit, 10 hapet, üheksa pürasiini ja estrit, neli furaani, kaks laktooni ja neli muu kategooria ühendit. Küpsetatud veiselihas on tänaseks kaardistatud üle 1000 lenduva aroomiühendi (Machiels et al., 2003). Wall et al. tuvastas grillitud veiselihades 65 aroomiühendit – 24 aldehyüdi, 11 pürasiini, seitse alkoholi, viis väävliühendit ja ketooni, kaks pürrooli ja furaani. Elmore et al. analüüsides erinevate loomasöötade möju veiseliha aroomiühenditele ning tuvastas 69 ühendit – 23 süsivesikut, 12 alkoholi, 11 ketooni ja aldehyüdi, 4 lämmastikku sisaldavat ühendit, 3 väävliühendit, 2 furaani ja estrit ning ühe eetri. Antud töö tulemused on võrreldatavad varasemalt läbiviidud uurimustele.



Joonis 4. Lenduvate ühendiklasside üldkontsentratsioonid küpsetatud veiselihades

Joonisel 4 ja 5 on välja toodud viie veiseliha proovi ühendiklasside kontsentratsioonid. Aldehyüdid moodustasid kõige suurema osa kõigis veiseliha proovides. Veiselihas IV oli kogu aldehyüdide kontsentratsioon kõige suurem ning enamus neist olid küllastunud. Kõige rohkem leidus heksanaali, mis on rasvade laguprodukt, millel on iseloomulik värske ja roheline aroom (Parker, 2017). Suures koguses oli veiselihas IV veel nonanaali (vahane lõhn), bensaldehyüdi (mandli lõhn) ja heptanaali (värske lõhn). Suur hulk küllastunud aldehyüde on liha rääsumise indikaatorid, eriti heksanaal (Drumm ja Spanier, 1991).

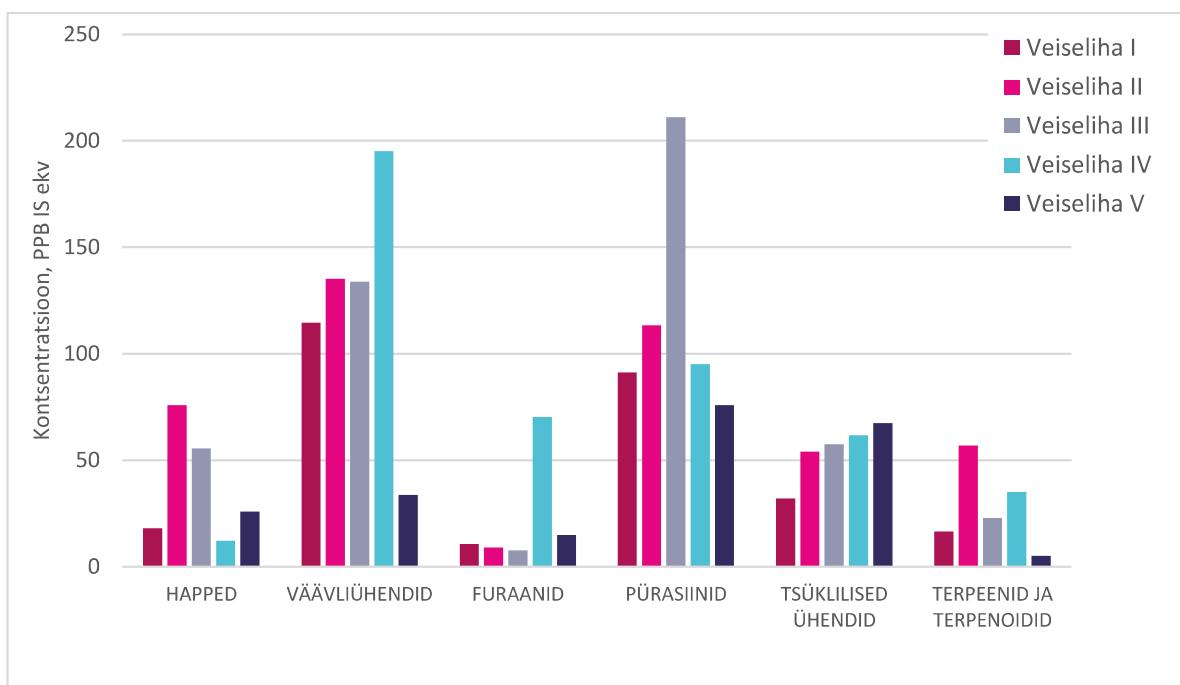
Alkoholide ja ketoonide sisaldus oli suurim veiselihas II. Peamine alkohol oli 2,3-butaandiool, millel on kreemine ja puuviljane aroom. Ketoonid oli teine suur klass ühendeid, mis on polüküllastumata rasvhapete oksüdeerumise ja Steckeri degradatsiooni produktid (Resconi et al., 2012). Veiseliha II eripära on suur atsetoiini (võine, koorene, karamelli lõhnaga ühend) kogus, seda leidus 10 korda rohkem võrreldes näiteks veiselihaga IV. Atsetoiin võib olla mikrobioloogilise kasvu tulemusena tekkinud ühend, mida on varasemalt leitud veiselihade säilitamisel (Dainty et al., 1985). Toidu

riknemise ja mikroorganismide elutegevusega on seostatud ka 2,3-butaandiooli kõrget sisaldust (Parker, 2017).

Kõige enam happeid sisaldas veiseliha II ja III. Äädikhape (äädika lõhn) ja butaanhape (terav, juustune lõhn) olid kõige suuremas koguses nendes lihades.

Veiseliha IV sisaldab kõige rohkem väävliühendeid. Väävliühendid annavad iseloomuliku lihase aroomi, need on samuti Maillardi reaktsiooni produktid, täpsemalt tsüsteiniist ja riboosist, kuigi on olemas ka alternatiivsed tekkeradu tiamiinist ja askorbiinhappest (Parker, 2017). Süsiniksulfidi (köögiviljane aroom), diallüldisulfidi (sibula, küüslaugu lõhn) ja metionaali (keedetud kartuli lõhn) esines väävliühenditest kõige suuremas koguses.

Veiseliha IV sisaldas ka kõige suuremat kogust furaane. 2-pentüülfuraan (puuviljane ja roheline lõhn) moodustas furaanidest kõige suurema osa ja see on linoolhappe oksüdeerumisel tekkinud ühend (Bassam et al., 2021).



Joonis 5. Lenduvate ühendiklasside üldkontsentratsioonid küpsetatud veiselihades

Veiselihas III oli üldine pürasiinide kontsentratsioon kõrgeim, mis annavad lihale röstise, pähklike ja grillilaadsed atribuudid. 2,5-dimetüülpürasiin (kakao, röstine lõhn), 3-etüül-2,5-dimetüülpürasiin (kakao, rõstitud lõhn), metüülpürasiin (pähkline, kakao lõhn) ja 2-etüül-6-metüülpürasiin (röstine, kartuli lõhn) olid kõige suuremas kontsentratsioonis veiselihas III. Veiselihas IV oli kõrgem trimetüülpürasiini (pähkline, kakao lõhn) kogus ja veiselihas II oli kõrge tetrametüülpürasiini (pähkline, kohvi lõhn) kogus võrreldes teistega.

Tsüklilised ühendid olid veiselihades üsna sarnastes kontsentratsioonides, kõige rohkem oli tolueeni (magus lõhn) kõigis veiselihades.

Veiseliha II sisaldas kõige enam terpeene ja terpenoide. Ainsana sisaldas veiseliha II linalooli (tsitrus, lilleline lõhn), mentooli (piparmünt) ja terpinen-4-ooli (pirlane, puidu lõhn). Kuna terpeene

sünteesitakse peaaegu eranditult taimedes, siis kõrgem terpeenide sisaldus võib viidata haljassööta tarbivale loomale (Resconi et al., 2013).

6.2. Veiselihade GC-O analüüs

Veiselihades tuvastasid assessorid gaas-kromatograafia/olfaktomeetria abil kokku 44 ühendit. Tuvastatud lõhnad, nendele vastavad ühendid, lõhnade kirjeldused, retentsiooniajad ja keskmised intensiivsused on esitatud tabelis 5. Rasvases kirjas on esitatud ühendid, mis tuvastati ka GC-MS kromatogrammidel. Kõige enam oli tuvastatud lõhnaühenditest aldehyüde, ketoone, pürasiine ja väävliühendeid, vastavalt 16, 7, 7 ja 7 ühendit. Lisaks tuvastati 3 happen, 2 furaani, 1 alkoholi ning 1 fenooli ja laktooni ühend.

Furaneool (2,5-dimetüül-4-hüdroksü-3(2H)-furanoon) oli kõige tugevama intensiivsusega ühend kõigis veiselihades. Tegemist on suhkru laguproduktiga Maillardireaktsionist, kus kõrgema pH juures tekib Amadori produktist diatsetüülformoiin, mille dehüdratsiooni ja tsüklistamise korral tekib furaneool (Parker, 2017). Sellel ühendil on magus ja tugev suhkrutati aroom, mida on kirjeldatud kui üks kõige tugevamaid lõhnaühendeid veiseliha ekstraktides (Parker, 2017). Sama rada pidi tekib ka teine aromaatne furaan – norfuraneool, mille lõhna assessorid kirjeldasid samuti kui magus ja karamelline.

Maillardireaktsiooni algetappidest on tekkinud veel teisi ühendeid, mida assessorid tuvastasid. Üks selline ühend on atseetaldehyüd, millel on happeline ja alkohoolne lõhn. Tsüsteiini ja alaniini lagunemine Streckeri degradatsioonil on üks viis, kuidas tekib lihas atseetaldehyüd, kuid see võib tekkida ka lipiidide oksüdeerumisel (Parker, 2017). Sama rada pidi tekib ka ketoon, 2,3-butaandioon (Parker, 2017), millel on magus ja vőine aroom. Atseetaldehyüd on samuti vaheühend teistele aromaatsetele ühenditele. Näiteks 2-etüül-3,5-dimetüülpürasiin (taimne, pähkline), selle pürasiini etüülrühm on tületatud atseetaldehyüdist või metüülrühm on formaldehyüdist, mis mõlemad pärisnevad Streckeri degradatsioonist (Parker, 2017).

Teised pürasiinid, mis tuvastati, on samuti kõik pärit Maillardireaktsioonidest – 2,3-dimetüülpürasiin (popkorn, leivakoorik, kerge röstine lõhn), 2-etüül-6-metüülpürasiin (röstine, loomane lõhn), trimetüülpürasiin (hallitus, hein, kuiv, maitseained) 3-etüül-2,5-dimetüülpürasiin (kohvi, körbenud, tume šokolaad), tetrametüülpürasiin (kohvi, kuiv, puit, vürtsikas) ja 3,5-dietüül-2-metüülpürasiin (röstine, kohvi lõhn). Kõigis veiseliha proovides tuvastati nimetatud pürasiinid, nende intensiivsuste vahel erinevust ei tuvastatud. Wall et al. on leidnud, et küpsetamispinna temperatuuri suurenedes kasvab ka pürasiinide hulk veiselihades.

Lisaks pürasiinidele on lihas olulised Maillardireaktsiooni produktid ka väävliühendid, mis arvatakse aitavat kaasa veiseliha lihasusele (Boylston, 2012). Metaantiool (ammoniaak), 3-merkapto-2-butanoon (loomane, fekaalne, higine lõhn), 3-metüül-3-furaantiool (pärmine, leib, röstine, lihane lõhn), metionaal (keedetud kartul), 3-merkaptotiofeen (frittamine, röstimine), 2-atsetüül-2-tiasoliin (röstsai, popkorn, juustune) on kõik väävliühendid, mis tuvastati GC-olfaktomeetriga. Riboosi ja tsüsteiini reageerimisel tekivid erinevad väälilit sisaldavad ühendid, näiteks 2-atsetüül-2-tiasoliin, 3-merkapto-2-butanoon ja 2-metüül-3-furaantiool (Kosowska et al., 2017). 3-merkaptotiofeen on tuntud Maillardireaktsiooni produkt, mis on iseloomulik küpsenud lihale (Zang et al., 2019). Metioniini lagunemisel Streckeri degradatsioonil tekib metionaal, millel on tugev keedetud kartuli aroom ja panustab ka liha aroomiprofiili (Parker, 2017). Metaantiool koos trimetüülamiiiniga oli üks

kõige intensiivsemaid lõhnu, mida assessorid tajusid kõigis veiselihades, andes ebameeldiva kalase aroomi.

Tabel 5. Küpsetatud veiselihas tuvastatud lõhnahendid, nende aroomi kirjeldus ja keskmise intensiivsus (skaala: 1-nörk, 2-keskmine, 3-tugev)

Nr	RT, min	Ühend	LRI	Aroomi kirjeldus	Veiselihu proovi keskmise intensiivsuse tugevus				
					I	II	III	IV	V
1	1.84	Atseetaldehüüd	<500	Happeline, alkohol	2	1	2	1	1
2	1.94	Trimetüülamiiin + Metaantiool	<500	Kalane, ammoniaak	2	3	3	3	3
3	2.53	2,3-Butaandioon	581	Magus, võine	1	2	2	2	2
4	2.63	2-Butanoon	601	Puljong, vorstine	1	2	2	-	1
5	3.08	2(3)-Metüülbutanaal	660	Viski, röstine	1	-	2	-	-
6	3.24	2,3-Pentaandioon	681	Küpsetatud, puljong, rasvane	1	2	2	1	2
7	3.95	Butaanhape	752	Juustune, küpsetatud	-	2	2	2	2
8	4.49	Heksanaal	802	Muru, roheline öün	2	2	2	2	2
9	4.78	3-Merkapto-2-butanoon	823	Loomane, fekalne, higine, puljong	2	2	1	2	1
10	5.53	2-Metüül-3-furaantiool	875	Pärmine, leib, röstitud, lihane	2	2	2	2	2
11	5.78	2-Heptanoon	893	Loomane, fekalne, kummive	1	1	2	1	2
12	5.91	(Z)-4-heptenaal + Heptanaal	902	Köögiviljad, hein, kala, mäda	2	2	2	2	2
13	6.07	Metionaal	912	Keedetud kartulid	2	2	2	2	2
14	6.21	γ-Butürolaktoon	920	Kohvi, röstine, puljong	2	2	2	1	2
15	6.31	2,3-Dimetüülpürasiin	926	Popkorn, leivakoorik, kerge röst	2	1	3	2	2
16	6.88	3-Merkaptotiofeen	961	Frittimine, röstimine	-	2	1	1	1
17	7.13	2,3-Octaandioon; 1-okteen-3-ool	976	Seen, šampinjonid	3	3	2	3	3
18	7.23	6-Metüül-5-hepteen-2-oon	982	Metall, hallitus	2	2	2	2	2
19	7.50	2-Etüül-6-metüülpürasiin	999	Röstine, loomane, rasvane	1	1	2	1	1
20	7.60	Oktanaal	1005	Tsitrus, lilleline, värske	2	2	2	2	2
21	7.70	Trimetüülpürasiin	1011	Hallitus, hein, kuiv, maitseained	1	1	2	1	1
22	8.02	2-Atsetüültiasool	1029	Happeline, kohvi, körbenud, kuiv	1	1	1	2	1
23	8.08	Norfuraneool	1033	Karamell, magus	-	1	2	1	2
24	8.32	Furaneool	1047	Suhkruvatt, magus	3	3	3	3	3
25	8.50	Benseenatsetaldehüüd	1058	Mesi, lilleline	2	1	2	2	2
26	8.60	2-Atsetüülpürrool	1064	Röstine, keemiline	-	-	1	-	1
27	8.75	3-Metüülfenool	1072	Loomane, higine, loomaead	2	2	1	1	1
28	8.93	3-Etüül-2,5-dimetüülpürasiin	1083	Kohvi, körbenud, tume šokolaad	2	2	2	1	2
29	9.03	2-Etüül-3,5-dimetüülpürasiin	1089	Taimne, hein, kummive, märg lapp	3	2	2	2	2
30	9.22	Tetrametüülpürasiin	1100	Kohvi, kuiv, fenoolne, puit, vürtsikas	2	2	2	1	2
31	9.35	Nonanaal	1108	Tsitrus, värske	1	1	2	1	1
32	9.57	2-Atsetüül-2-tiasoliin	1121	Röstsai, popkorn, juustune	3	2	2	2	2
33	10.09	Oktaanhape	1151	Higine, niiske, keemiline	1	1	1	1	1
34	10.18	3,5-Dietüül-2-metüülpürasiin	1156	Röstine, kohvi	2	1	1	2	2
35	10.24	(E,Z)-2,6-Nonadienaal	1160	Kurk, roheline, taimne	2	2	2	1	2
36	10.33	(E)-2-Nonenaal	1165	Putukas, lilleline, hein, kopitanud	2	2	2	2	2
37	11.10	Dekanaal	1213	Rasvane, küpsenud, loomane	1	1	2	1	2
38	11.34	2,4-Nonadienaal	1225	Taimne, rasvane, roheline, vaha	2	2	2	2	2
39	11.80	Nonaanhape	1253	Vaha, roheline, tolm, kriidine	1	1	1	1	2
40	12.13	(E)-2-Dekenaal	1273	Värske	1	1	-	-	1
41	13.03	(E,E)-2,4-Dekadienaal	1329	Rasvane, roheline, õline	2	2	2	2	2
42	13.70	(E)-2-Undekenaal	1372	Lilleline, seep, plastik	1	1	1	1	1
43	14.35	Dodekanaal	1420	Rasvane, roiskunud, kanalisatsioon	1	1	1	1	2
44	15.27	Tridekanaal	1514	Taimne, lilleline	2	2	1	1	1

Streckeri aldehüüdid 2-metüülbutanaal, 3-metüülbutanaal ja benseenatsetaldehüüd saadakse vastavatest aminohapetest – isoleutsiin, leutsiin ja fenüülalaniin. Benseenatsetaldehüüdi leidus kõigis veiselihades ja assessorid kirjeldasid seda kui mesine ja lilleline ning 2(3)-metüülbutanaal oli rõstise aroomiga, kuid seda tuvastati vaid kahes veiselihas (I ja III).

Lisaks Maillard'i reaktsiooni produktidele tuvastati ka palju rasvade oksüdeerumise produkte GC-olfaktomeetriaga. Heksanaal (muru, roheline lõhn), oktanaal (tsitrus, lilleline), (E,E)-2,4-dekadienaal (rasvane, roheline), (E)-2-nonenaal (putukas, lilleline) ja 1-okteen-3-ool (seen) on kõik tuvastatud kui linoolhappe oksüdatsooni produktid (Ba et al., 2013; Elmore et al., 2004). Heksanaal, 2,3-oktaandioon, nonanaal ja 1-okteen-3-ool on välja toodud kui olulised panustajad liha ebameeldivale taas soojendamise aroomile (*warmed-over-flavor* inglise k.) (Boylston, 2012). Oleiinhappe oksüdatsooni produktidest on tuvastatud (E)-2-undekenaal (lilleline, seep) ja (E)-2-dekenaal (rasvane, küpsetatud, loomane) (Ba et al., 2013) ja linoleenhappe oksüdatsooni lihas tekib (E,Z)-2,6-nonadienaal (kurk, roheline) (Young ja Baumeister, 1999). Shi et al., leidis, et butaanhape (juustune), dekanaal (rasvane) ja 2,4-nonadienaal (taimne, rasvane) on veiseliha rasva termilise oksüdeerumisega seotud ühendid. Rasvade oksüdatsooni produktidest tuvastasid assessorid veel 2,3-pentaandioon (küpsetatud, puljong), 2-heptanoon (loomane, fekaalne), heptanaal + (Z)-4-heptenaal (köögiviljane, kala), 6-metüül-5-hepteen-2-oon (metall, hallitus), oktaanhape (higine, niiske), nonaanhape (vaha, roheline), dodekanaal (rasvane) ja tridekanaal (taimne) (Ba et al., 2013; Parker, 2017).

Veiselihades kõige kõrgema intensiivsusega tuvastatud ühendid olid trimetüülamiin (kalane) ja metaantiool (väävel, muna lõhn), metional (keedetud kartul), 2,3-oktaandioon ja 1-okteen-3-ool (seen), furaneool (magus, suhkruvatt), 2-atsetüül-2-tiasoliin (popkorn, juustune lõhn), (Z)-4-heptenaal ja heptanaal (köögivilja, heina lõhn), butaanhape (juustune lõhn), heksanaal (muru), oktanaal (tsitrus, värske lõhn), 2-metüül-3-furaantiool (pärmine, rõstitud lõhn), 2-etüül-3,5-dimetüülpürasiin (taimne, heina lõhn), (E,E)-2,4-dekadienaal (rasvane, roheline lõhn), (E)-2-nonenaal (putukas, lilleline lõhn) ja 2,4-nonadienaal (taimne, rasvane lõhn).

Eelpool mainitud ühenditest on varasemalt veiselihades oluliste molekulidena välja toodud järgnevad ühendid: butaanhape, 1-okteen-3-ool, (E,Z)-2,6-nonadienaal, (E,E)-2,4-dekadienaal, (E,E)-2,4-nonadienaal, (E)-2-undekenaal, 2(3)-metüülbutanaal, dekanaal, heptanaal, heksanaal, (E)-2-nonenaal, nonanaal, oktanaal, 2,3-butaandioon, 2,3-oktaandioon, 2,3-pentaandioon, 1-atsetüül-1-pürrool, 2-butanoon, 2-heptanoon, 2-atsetüül-2-tiasool, metaantiool, metional, furaaneool, norfuraneool ja 2-etüül-3,5-dimetüülpürasiin (Ba et al., 2012; Brewer, 2012; Kosowska et al., 2017; Machiels et al., 2003; Resconi et al., 2012; Ueda et al., 2021; Zang et al., 2019).

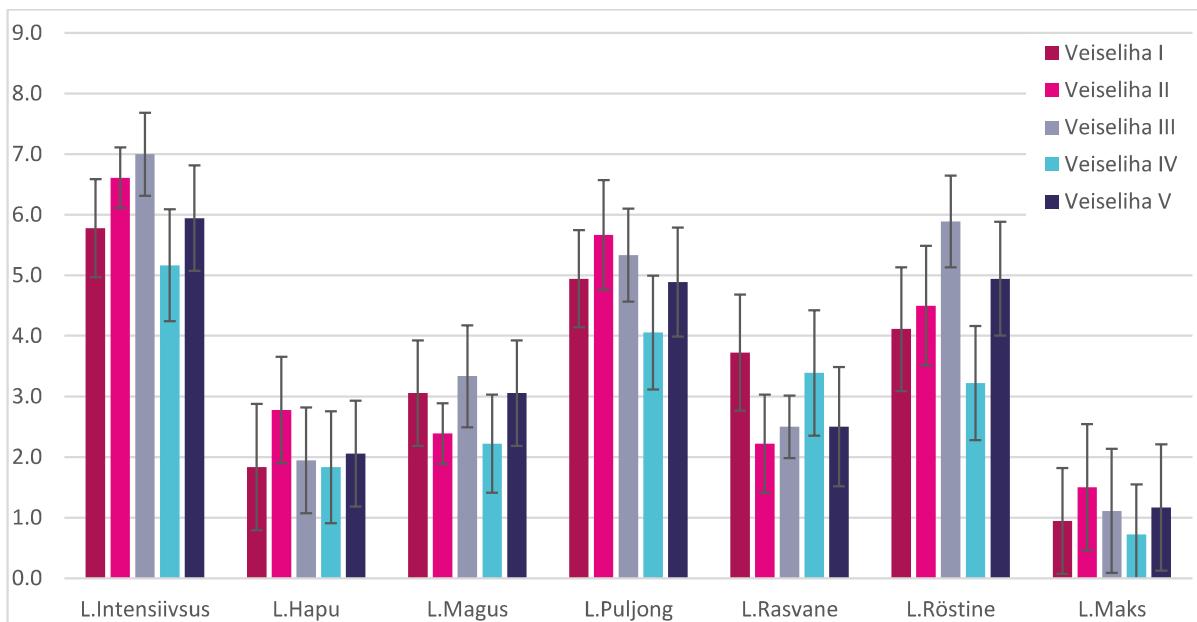
6.3. Veiselihade kirjeldav sensoorne analüüs ja seos instrumentaalse analüüsiga

Kirjeldava sensoore analüüsi tulemused koos standardhälvetega on esitatud joonistel 6 ja 7. Kõik lihad olid pigem sarnase maitse- ja lõhnaprofiili, kuid esines üksikuid eripärasid.

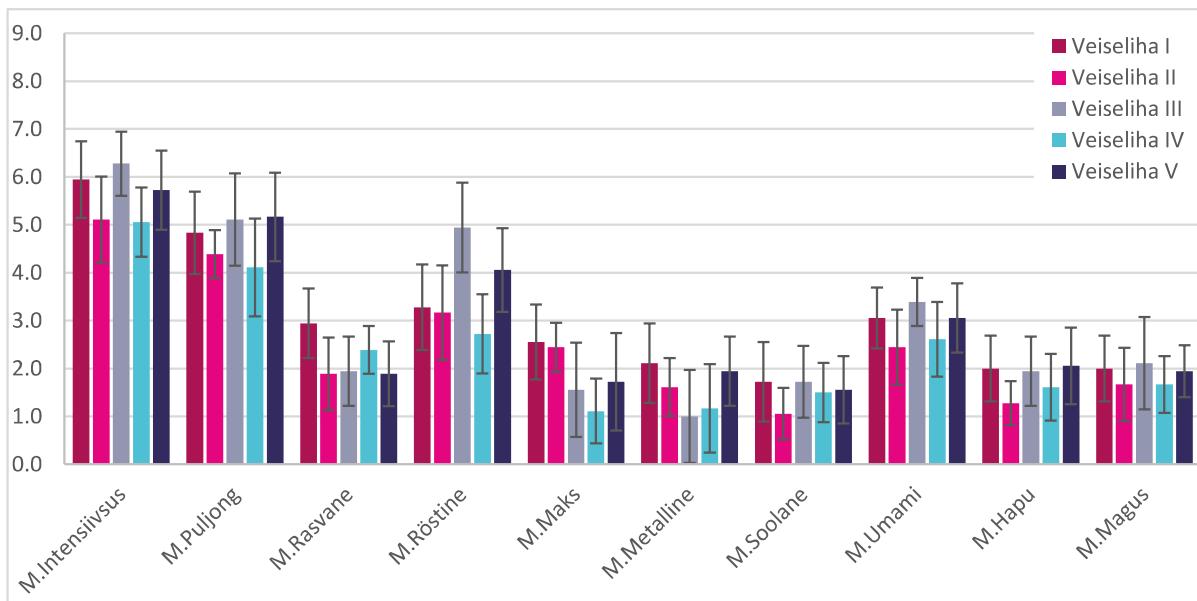
Sensoorka paneeli jaoks oli veiseliha I (Mihkli lihaäri) kõige rasvasem nii maitse kui ka lõhna poolest. Veiselihas I oli kõrge aldehüüdide sisaldus, mis on rasvade oksüdatsooni produktid. Võrreldes teiste lihadega esines just veiselihas I küllastumata aldehüüde kõige rohkem. GC-O analüüsил ei tuvastatud veiselihas I erinevaid rõstiseid ja küpsenud aroomiga ühendeid nagu 3-merkaptotiofen, 2-

atsetüülpürrool ja butaanhape, mis võivad põhjendada ka röstituse madalamat tulemust senoorsel kirjeldaval analüüsil.

Assessorite jaoks oli oma lõhna poolest veiseliha II (Järve Selveri lihalett) kõige hapum ja puljongisem. Veiseliha II eripära oli väga kõrge atsetoiini (võine, koorese lõhnaga ühend) ja 2,3-butaandiooli (kreemine, lilleline lõhn) sisaldus. On teada, et mikroorganismid (piimhappebakterid) on võimelised konverteerima diatsetüüli atsetoiiniks ja sealt edasi 2,3-butaandiooliks (Mcsweeney et al., 2000). Arvatavasti veiseliha II oli võrdlemisi lähemal aegumiskuupäevale vörreldes teiste lihadega. Veiseliha II maitseprofiil oli pigem sarnane teiste lihadega.



Joonis 6. Kirjeldav sensoorne analüüs veiselihade lõhnale



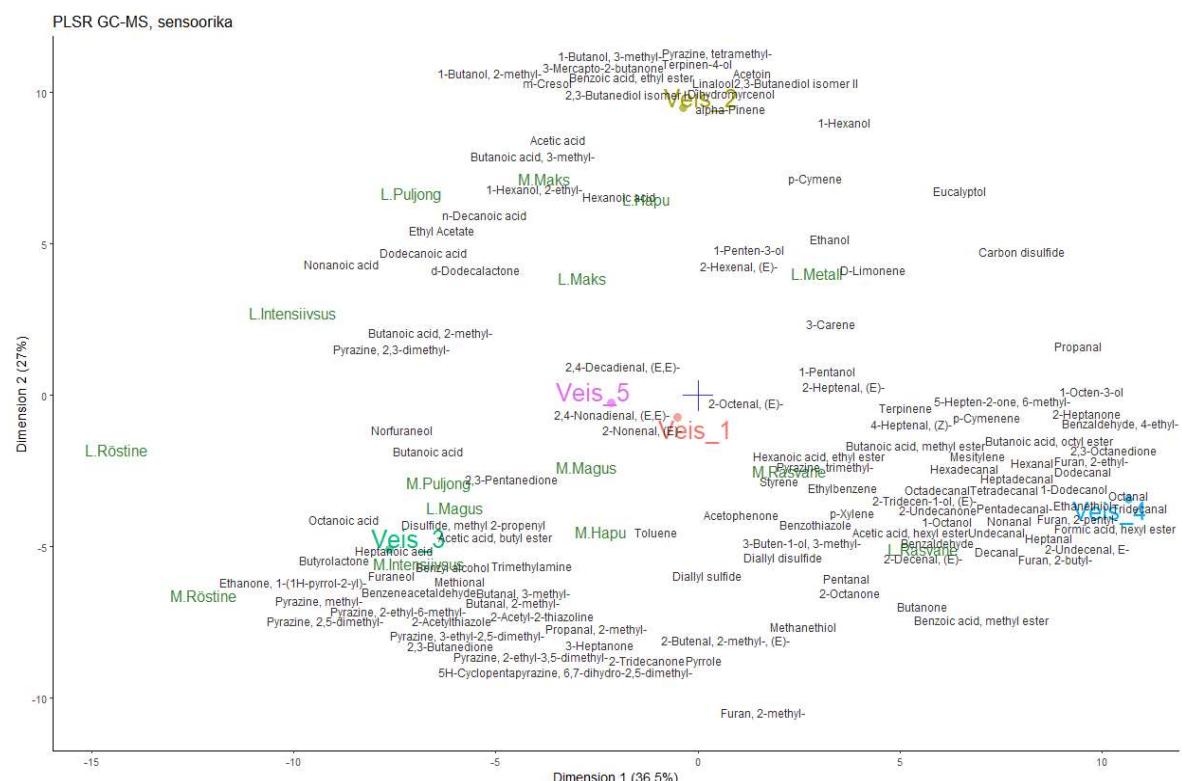
Joonis 7. Kirjeldav sensoorne analüüs veiselihade maitsele

Senoorsel analüüsил toodi välja, et proovid II ja III olid kõige kõrgema lõhna üldintensiivusega. Veiselihad II ja III sisaldasid rohkem äädikhapet (äädika lõhn) ja butaanhapet (juustune lõhn).

Assessorid kirjeldasid veiseliha II lõhma kui „juustune“. Joonisel 8 on visualiseeritud viie veiseliha GC-MS ja sensoorse analüüs tulemusi kasutades osalist vähimruutude regressioonianalüüs (PLSR).

Sensoorsel analüüsil oli veiseliha III (Hiumaa lihatööstus) kõige rõstisema lõhna ja maitsega. Antud proov sisaldas suuremat kogust bensüülalkoholi (mandel, magus), 3- ja 2-metüülbutanaali (kakao, šokolaad, puuviljane) ning gamma-butürolaktooni (karamell, magus). Üldine pürasiinide kogus on kõige kõrgem veiselihas III, seda eelkõige suure 2,5-dimetüülpürasiini ja 2-etüül-6-metüülpürasiini tõttu. Pürasiinid annavad rõstised, pähklised ja grillilaadseid noote küpsetatud lihale. 2,3-dimetüülpürasiin oli kõige intensiivsemalt tajutav antud proovi GC-O analüüsил, mis võib selgitada rõstist aroomiprofiili. PLSR joonisel tuleb samuti välja, et erinevad pürasiinid on vastutavad rõstiste maitse ja lõhna omaduse ning intensiivsema maitse eest veiselihas III.

Sensoorsel analüüsил hinnati veiseliha IV (Karni lihatööstus) suhteliselt rasvasena, kuid selle üldintensiivsus oli kõige madalam. Samuti oli antud liha kõige vähem röstine lõhnas ja maitses. Assessorid on välja toonud noote nagu „papine“ ja „rääsunud“ kõrvallõhnas, mis võib olla tingitud madalast röstitasemest ja körgest rasvade oksüdatsiooniproduktide sisaldusest. Veiseliha IV sisaldas kõige suuremat aldehüüdide ja väävliühendite kogust vörreldes teiste lihadega. Küllastunud aldehüüdid nagu heksanaal, heptanaal, bensaldehüüd, nonanaal ja dekanaal on rasvade laguproduktid (Shi et al., 2013). Madal röstitus tuli välja ka GC-O analüüsил, kus hinnati kõige vähem intensiivseks erinevaid röstiseid ühendeid (3-etyl-2,5-dimetüülpürasiin, 2-etyl-6-metüülpürasiin, tetrametüülpürasiin). Regressioonianalüüsил on näha, et senoorsed atribuudid „M.rasvane“ ja „L.rasvane“ on grupeeritud aldehüüdidega ja veiselihaga IV.

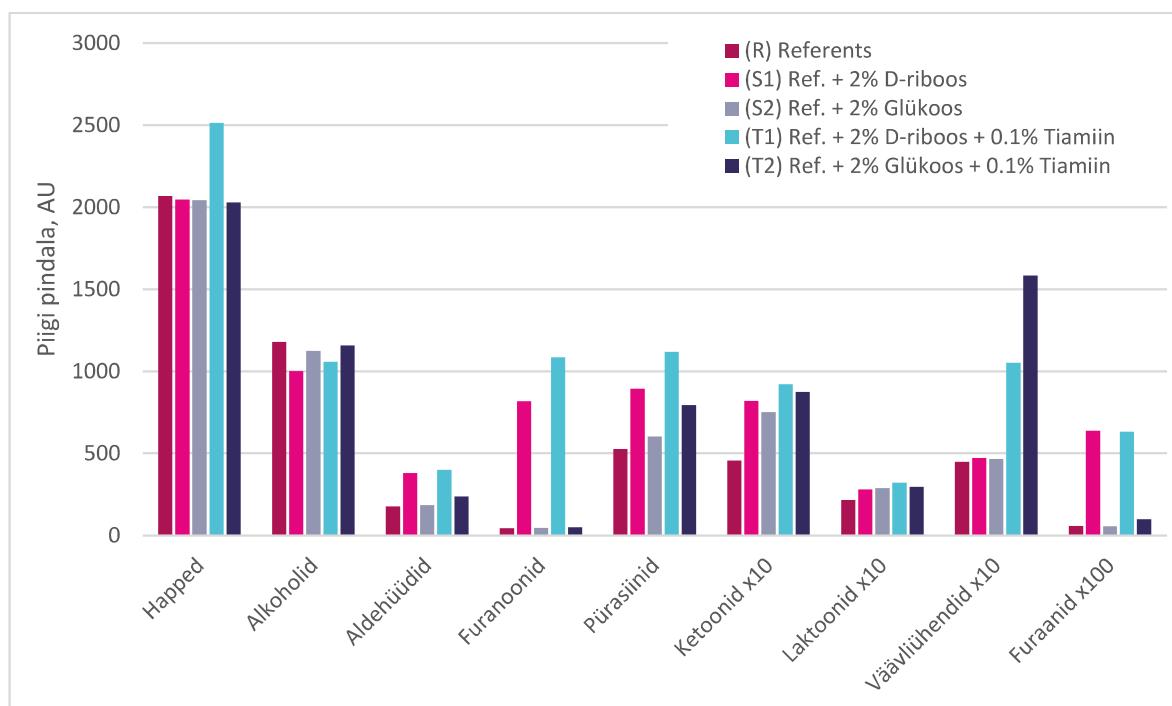


Joonis 8. Osaline vähimruutude regressioonanalüüs küpsetatud veiselihadele. Sensoorsete parameetrite (rohelised) ja GC-MS tulemuste korrelatsioon

Veiseliha V (Balti Jaama Turu lihalett) on kõige mahedama aroomiprofiliga. GC-MS analüüsил leiti kõige vähem väävliühendeid ja pürasiine just selles lihas. Kuigi assessorite jaoks sensoorsel analüüsил oli veiseliha V võrdlemisi rõstise ja puljongise aroomiga. Üksikud rasvase lõhnakirjeldusega ühendid (dodekanaal, dekanaal, nonaanhape) olid GC-O analüüsил intensiivsemad veiselihas V. PLSR analüüsил grupeerus veiseliha V koos veiselihaga I keskpunkti lähedusse, millest saab järeltada, et proovid olid pigem sarnaste omadustega kuigi antud mudeli põhjal selgeid järelusi nende kohta teha ei saa.

6.4. GC-MS analüüs mudelsüsteemidele

Mudelsüsteemide analüüsил tuvastati gaas-kromatograaf/mass-spektromeetriga 123 ühendit, need on esitatud piigi pindaladena lisas 2. Joonisel 9 on välja toodud üldpindalade väärised aineklasside kaupa. Ketoонid, laktoonid ja väävliühendid on korrutatud läbi 10-ga ning furaanid 100-ga, et paremini visualiseerida ühel graafikul. Kõige enam tuvastati erinevaid pürasiine ja väävliühendeid, mõlemat 17. Tuvastati veel 16 ketooni, 15 aldehyüdi, 14 hapet, 13 alkoholi, 12 aromaatset ühendit, 6 laktooni ja estrit, 4 furanooli ja 3 furaani. Hapete ja alkoholide piikide koondpindalad moodustasid kõigis proovides suurima osakaalu. Butaanhape, 3-metüülbutaanhape ja 2-metüülpropaanhape olid suurimate pindaladega kõigis mudelsüsteemides. Aldehyüdidest esines kõige enam 2-metüülbutanaali (röstine lõhn), mis on Streckeri aldehyüd, proovides, kus oli suhkruna kasutatud riboosi (S1 ja T1).



Joonis 9. Mudelsüsteemides analüüsitud ühendiklasside koondpindala

Proovides S1 ja T1 oli vörreldes teiste proovidega rohkem furanoone, furaane ja pürasiine. Furaanid panustavad suurel määral rõstitud liha aroomi, nad tekivad peamiselt läbi Maillard'i reaktsiooni (Bassam et al., 2021). Furanoonide rohkuse eest vastutas riboosiga proovides norfuraneooli, mis tekib Maillard'i reaktsiooni esmastes etappides ning on eelühendiks 2-metüül-3-furaantioolile (Parker, 2017). Proovis T1 oli norfuraneooli (magus, suhkruvatt) piigi pindala kõrgem

võrreldes teiste ühenditega. 3-fenüülfuraan (kakao, roheline aroom) ja 2-metüülfuraan (šokolaadi lõhn) olid kõige suuremate pindaladega proovides T1 ja S1.

Pürasiine, mis on olulised ühendid liha aroomi kujunemisel (Bassam et al., 2021), oli kõige rohkem samuti proovides, kus oli kasutatud suhkruna riboosi, ning kõige suurem üldpindala oli proovis T1. 2,5-dimetüülpürasiin, trimetüülpürasiin ja 3-etüül-2,5-dimetüülpürasiin olid kõige suurema piigi pindalaga pürasiinid kõikide proovide puhul.

2-pürrolidoon on aromaatne tsükliline ühend, mida esines suures koguses kõigis proovides, kuid kõige enam glükoosiga proovides (S2 ja T2). Atsetoiinatsetaat on intensiivne, võise aroomiga lenduv ühend, mida esines kõigis analüüsitud proovides estrite seast kõige enam. Väävliühenditest leiti kõigis proovides suures koguses metaantiooli. 4-metüül-5-tiasooletanol oli suurtes kogustes proovides, kus oli lisatud vitamiini B₁, sest tegemist on tiamiini sünteesimise vaheühendiga, mida esineb ka küpsetatud veiselihas (Rowe, 2005).

Väävliühendeid sisaldasid kõige enam tiamiiniga proovid (T1 ja T2). 2-metüül-3-furaantiooli leidus suurtes kogustes T1 ja T2 proovides, see on üks aromaatsemaid lihaseid tioole. See tekib happelises keskkonnas, kus tiasoolitsükkel avaneb ja 5-hüdroksü-3-merkapto-2-pentanoon vabaneb, edasisel tsükliseerimisel moodustub 2-metüül-3-furaantiooli (Parker, 2017). Lisaks tekkis proovis T2 rohkem metaantiooli, süsinikdisulfidi, 2-metüültiasooli, metionaali, 2-tiofeenkarboksaldehyüdi, 5-metüül-2-tiofeenkarboksaldehyüdi, 2-metüül-3-(metüülditio)furaani, 4-metüül-5-tiasooletanooli ja bis(2-metüül-3-furüül)disulfidi. T1 proov sisaldas kõige enam 2-atsetüül-2-tiasoliini, 2-atsetüültiasooli ja metüültioolatsetaati.

1-penteen-3-ool (roheline aroom), undekanaal (lilleline, vahane lõhn), 2-dekanoon (apelsin, lilleline lõhn), 2-metoksü-4-vinüülfenool (vürtsine, suitsune lõhn), oktüülbutoraat (värske, puuviljane lõhn) ja 5-metüül-2-tiofeenkarboksaldehyüd (magus, mandline aroom) on kõik magusate omadustega ühendid, mida esines ainult referentsis ja proovides kus oli suhkruna kasutatud glükoosi (S2 ja T2).

6.5. Mudelsüsteemide kirjeldav sensoorne analüüs ja seos instrumentaalse analüüsiga

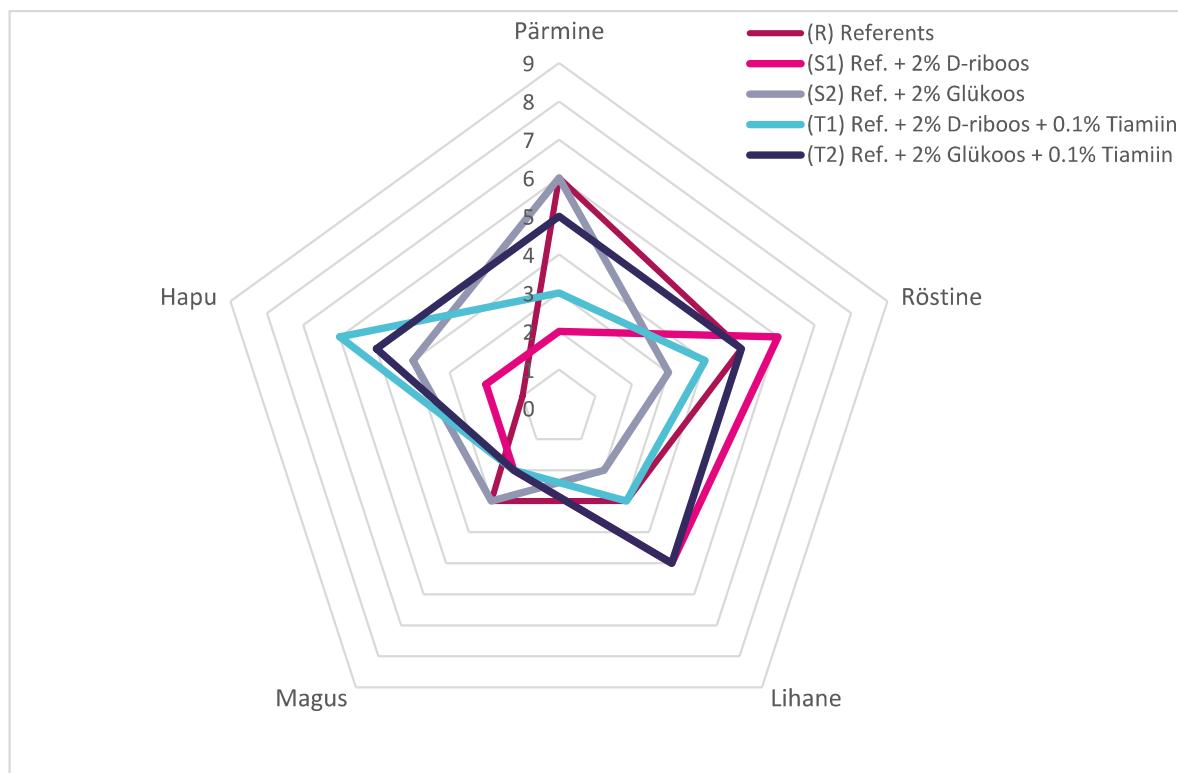
Pildil 1 on visualiseeritud proovide värvuse erinevused. Proovid, kuhu oli lisatud d-riboosi (S1 ja T1), olid märgatavalts pruunikamat kui referents (R) või proovid glükoosiga (S2 ja T2), mida on varasemalt ka tuvastatud (Laroque et al., 2008). Proovi S1 aroom, kuhu oli lisatud 2% d-riboosi, oli kõige vähem hapu ja pärmine, kuid kõige tugevamate lihaste ja röstiste lõhnanaüansidega.



Pilt 1. Mudelsüsteemid peale kuumtöötlust, vasakult: R, S1, S2, T1 ja T2 proovid

Joonisel 10 on esitatud mudelsüsteemide sensoorse analüüs tulemused. Senoorsel analüüsил kirjeldati proovi S1 kui „lihanne“, „körbenud“, „tugev rõst“ ja „röstkana“. Antud proovi GC-MS analüüsил leidus enim alkohole, pürasiine ja furanoone. Suuremat furanoonide sisaldust võrreldes referentsiga saab põhjendada suhkrust tulevate Maillardti produktide (norfuraneool, furaneool) tekkimisega (Parker, 2017). Veiselihade aroomiprofiili analüüsил GC-O abil leiti, et furaneool on oluline ja intensiivne ühend veiseliha aroomi maatriksis, andes magusat ja suhkruvati aroomi. S1 suurem pürasiinide sisaldus võrreldes referentsiga on samuti põhjustatud Maillardti reaktsiooni produktidest (Parker, 2017). Proovi S1 gaasifaasis tuvastati märkimisväärne kogus 2,5-dimetüülpuerasiini, mis oli samuti veiselihades körgetes kontsentratsioonides, andes rõstist ja pähklist aroomi.

Proov, milles oli riboos ja tiamiin (T1), oli kõige lihasema ja hapu aroomiga, kuid vähem pärmine ja magus. T1 aroomi kirjeldati kui „hapu“, „juustune“ ja „higine“. Aromaatsed ühendid nagu 3-metüülbutaanhape (hapu, higine lõhn), 2-metüülpropaanhape (juustune, rääsunud, higine lõhn) ja heksaanhape (juustune lõhn) esinesid väga körgetes kogustes proovis T1, mis võivad põhjustada üldise tugeva hapu aroomiprofiili. Butaanhape, 3-metüülbutaanhape, 2-metüülbutaanhape (higine, juustune lõhn), heksaanhape, oktaanhape (rasvane lõhn), nonaanhape (rasvane ja vahane lõhn), dekaanhape (ebameeldiv, hapu lõhn) ja äädikhape (äädika lõhn) on ühendid, mida leidus nii mudelsüsteemide kui küpsetatud veiselihade gaasifaasis. Assessorid tuvastasid veiselihade GC-O analüüsил nonaan- ja butaanhapet. GC-MS tulemustest sisaldas proov T1 kõige rohkem lihaseid ja rõstiseid lenduaid ühendeid (puerasiinid, furaanid ja furanoonid), kuid see ei väljendunud senoorsel analüüsил. Assessorid töid veel välja, et proov T1 oli „kergelt rõstine“, kuid üldine lihasus ja rõstitus oli madalam võrreldes prooviga S1. Vitamiin B₁ lisamine mudelsüsteemi koos suhkruga d-riboos tekitas rohkem lihale omaseid lenduaid ühendeid, kuid need ei väljendunud senoorsel hindamisel, võimalik et jäid hapude ühendite varju.

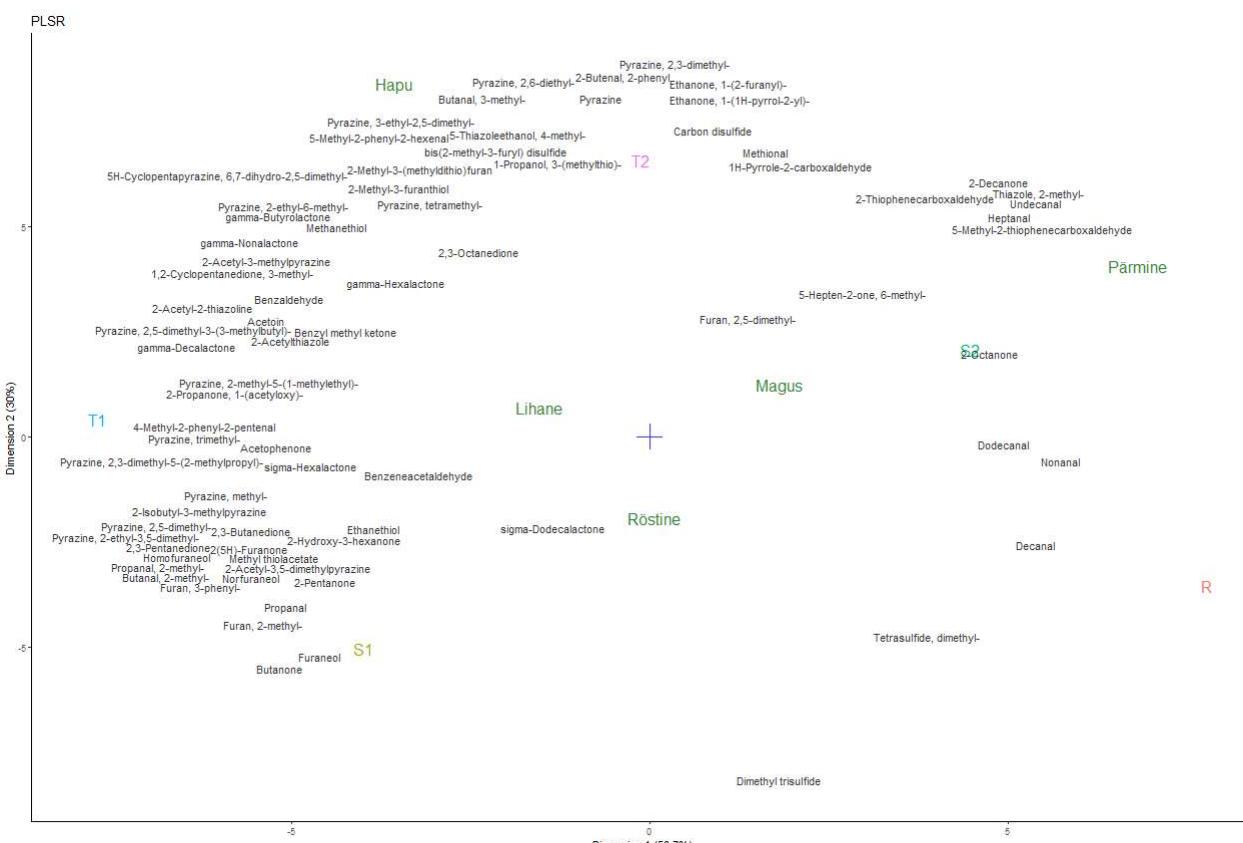


Joonis 10. Mudelsüsteemide aroomi sensoorne analüüs

Proov S2, milles oli 2% glükoosi, oli sama pärmine ja magus, kui referents, kuid vähem röstine ja lihane. Võrreldes prooviga S1 sisaldas S2 vähem aldehyde, furanoone, pürasiine, ketoone, ja furaane. Assessorid kirjeldasid antud proovi kui „pärmine“, „juustune“ ja toodi välja ka sarnasus ahjuliha või sealihaga. Nii instrumentaalsel kui ka senoorsel analüüsil tuleb välja selge erinevus kahe suhkru vahel. Monosahhariididest on reaktiivsem viie süsinikuatomiga suhkur riboos, võrreldes kuue süsinikuatomiga, mida on leitud ka varasemates uurimustes (Laroque et al., 2008). Laroque'i uurimuse eesmärk oli võrrelda erinevate redutseerivate suhkrute suhtelist reaktsioonivõimet Maillard'i reaktsioonis, nende tulemused näitasid pentooside domineerivat kalduvust heksoosidele Maillard'i reaktsioonis. Toodi välja, et pentoosid erinevad peamiselt reaktsioonikiiruse poolest.

Proovi T2, mis sisaldas 2% glükoosi ja tiamiini, aroom oli kõige komplekssem assessorite jaoks, meenutas nii röstkana kui ka sealika. Sarnaselt proovile S2, oli pürasiinide, furaanide ja furanoonide sisaldus madal, kuid väävliühendite sisaldus oli kõige kõrgem. Senoorsel analüüsil hinnati T2 sama lihaseks kui T1, kuid veidi vähem röstiseks. Lihaseid aroome võib anda tuvastatud väävliühenditest 4-metüül-5-tiasooletanol (rasvane, küpsenud liha lõhn), 2-metüül-3-furaantool (väävline, lihane, kalane lõhn) ja 2-metüül-3-(metüültio)furaan (väävline, lihane lõhn). 2-atsetüültiasool annab samuti röstiseid ja pähkliseid lõhnatribuute, mida tuvastati ka veiselihades GC-MS/Olfaktomeetriga.

Joonisel 11 on esitatud osaline vähimruutude regressioonanalüüs mudelsüsteemidele GC-MS ja senoorika tulemustele. Regressioonanalüüsil joonistub välja, et proovid riboosiga (S1 ja T1) on



Joonis 11. Osaline vähimruutude regressioonanalüüs (PLSR) mudelsüsteemidele

omavahel sarnased ning sensoorselt seostuvad need kirjeldustega „röstise“ ja „lihane“. Seda põhjustavad erinevad pürasiinid ja aldehüüdid. Referents (R) on sarnasem prooviga S2, kus on suhkruna kasutatud glükoosi. Sensoorsed omadused nagu „pärmine“ ja „magus“ seostuvad prooviga S2 ning seda võib põhjustada mõni üksik ühend nagu 5-metüül-2-tiofeenkarboksaldehyd (magus, mandli lõhn) või madalam teiste ühendite sisaldus. Kokkuvõtlikult oli riboos reaktiivsem lihtsuhkur kui glükoos Maillardi reaktsioonis, tekitades rohkem furaane, furanoone ja pürasiine. Tiamiini lisamine tõstis väävliühendite kogust.

Mudelsüsteemides tuvastati 59 ühendit, milles köiki leiti ka veiselihade GC-MS analüüsил. Mudelsüsteemis kasutati rasva oksüdatsiooniproduktide tekkitamiseks rapsiõli, millel on suur oleiinhappe, linool- ja linoleenhappe sisaldus. Kuid lipiidide oksüdatsiooni produkte tuvastati vähem kui veiselihades. Oleiinhappe oksüdatsioonist tekkisid mudelsüsteemides ühendid nagu näiteks nonanaal ja dekanaal. Kuid erinevaid linoolhappe ((E)-2-oktenaal, (E)-2-nonenaal ja (E,E)-2,4-dekadienaal) või linoleenhappe ((E,Z)-2,6-nonadienaal) oksüdatsiooniprodukte ei tuvastatud või oli nende ekstraheerimine alla surutud teiste suurte ühendite poolt. Erinevaid pürasiine ja väävliühendeid tekkis mudelsüsteemides rohkem kui veiselihades, mis annavad röstiseid ja lihaseid aroominoote. Väävliühenditest on varasemalt veiselihades tuvastatud dimetüültrisulfiidi (Machiels et al., 2003; Resconi et al., 2012), millel on väavline ja küpsetatud sibula aroom, ja bis(2-metüül-3-furüül)disulfiidi (Kosowska et al., 2017), millel on lihane ja röstine lõhn ja mida leiti ka mudelsüsteemidest. Vöimalik, et uuritud veiselihade kuumtöötuse kestvus ei olnud piisav, mistõttu tekkis vähem röstiseid noote.

6.6. Järeldused

Antud magistritöö praktiline osa koosnes kahest osast. Esimeses osas uuriti aromaatseid lenduvaid ühendeid viies küpsetatud veiselihas, kasutades GC-MS/Olfaktomeetriat ja sensoorset kirjeldavat analüüsi. Selle töö tulemusena leiti:

- Töös esitatud esimene hüpotees sai kinnitust, viis küpsetatud veiseliha antrekooti olid sarnase aroomiprofiiliga.
- Köige enam tuvastati GC-MS analüüsил rasva oksüdatsiooniprodukte (küllastunud aldehüüdid).
- Veiselihades ei tuvastatud palju erinevaid pürasiine ja väävliühendeid, mis vastutavad lihale omase aroomiprofiili eest. Vöimalik, et veiselihad ei olnud piisavalt kuumtöödeldud, mistõttu ei tekinud vastavaid röstiseid ühendeid.
- Veiseliha III (Hiumaa lihatööstus) sisaldas köige enam pürasiine, mis annavad röstiseid ja lihaseid lõhnanüansse. Sensoorsel analüüsил hinnati veiseliha III maitse ja lõhn köige röstitsemaks.
- Veiselihades köige intensiivsemad ühendid GC-O analüüsил olid trimetüülamii ja metaantiool (kalane lõhn), metionaal (keedetud kartul), 2,3-oktaandioon ja 1-okteen-3-ool (seen), furaneool (magus, suhkruvatt), 2-atsetüül-2-tiasoliin (popkorn, juustune lõhn), (Z)-4-heptenaal ja heptanaal (köögivilja, heina lõhn), butaanhape (juustune lõhn), heksanaal (muru), oktanaal (tsitrus, värske lõhn), 2-metüül-3-furaantiool (pärmine, röstitud lõhn), 2-etüül-3,5-dimetüülpürasiin (taimne, heina lõhn), (E,E)-2,4-dekadienaal (rasvane, roheline lõhn), (E)-2-nonenaal (putukas, lilleline lõhn) ja 2,4-nonadienaal (taimne, rasvane lõhn).

- GC-O analüüsил tuvastati, et 2-metüülbutanaal, 3-metüülbutanaal, 2,3-pentaandioon, 2-metüül-3-furaantiool, γ -butürolaktoon, 2,3-dimetüülpürasiin, 3-merkaptotiofeen, 2-etüül-6-metüülpürasiin, 2-atsetüülpürrool, 3,5-dietüül-2-metüülpürasiin on potentsiaalsed röstise ja küpsetatud aroomi andjad.

Magistritöö teises osas valmistati mudelsüsteem liha aroomiühendite tekitamiseks, kasutades erinevaid eelühendeid. Mudelsüsteemide analüüsiks kasutati GC-MS ja sensoorset kirjeldavat analüüsi. Selle töö tulemusena leiti:

- Riboosi lisamisel mudelsüsteemi tekkis rohkem lihaseid ja röstiseid lenduvaid ühendeid (furaanid, furanoonid ja pürasiinid). Lisades vitamiini B₁ koos riboosiga, tekkis kõige enam lihale omaseid lenduvaid ühendeid, kuid need ei väljendunud sensoorsel hindamisel, võimalik, et need jäid hapude ühendite varju.
- Töös püstitatud teine hüpotees sai kinnitust, et riboos on reaktiivsem kui glükoos Maillardi reaktsioonis.
- Mudelsüsteemides, kuhu oli lisatud vitamiini B₁, tekkis rohkem lihaseid väävliühendeid, nagu 2-metüül-3-furaantiool, bis(2-metüül-3-furüül)disulfiid, 2-metüül-3-(metüülditio)furaan, mis kinnitab töös püstitatud kolmandat hüpoteesi.
- Võrreldes veiselihaga, tekkis mudelsüsteemides vähem lipiidide oksüdatsiooni produkte (küllastunud aldehüüde), aga rohkem Maillardi reaktsiooni (pürasiine) ja tiamiini degradatsiooni produkte (väävliühendeid).

Kokkuvõte

Loomakasvatus vajab suurt maa-ala ning on seetõttu üks peamiseid põhjuseid kliimamuutusele ja keskkonnareostusele. Hernest 100 g valgu tootmiseks on ligikaudu 54 korda vähem pinnast vaja kui sama koguse lihaveisest saadava valgu jaoks. Taimseid liha alternatiive, mis jälgendavad traditsiooniliste lihatoodete omadusi peetakse kõige lootustandvamaks lihaasendajaks, et leevendada lihatoodete tarnesurvet. Selleks, et anda taimsetele toodetele liha maitset ja lõhna, tuleb esmalt mõista maitseühendite mehhaniisme loomalihas.

Antud magistritöö eesmärk oli analüüsida lenduvaid aromaatseid ühendeid küpsetatud veiseliha lõikudes ning neid taasluua mudelsüsteemis. Lenduvaid ühendeid analüüsiti kasutades GC-MS ja GC-O meetodit. Samuti uuriti veiselihade sensoorseid omadusi kasutades koolitatud assessorite paneeli poolt kirjeldaval sensoorsel analüüsil. Töö teises osas loodi esialgne mudelsüsteem veiseliha aroomiühendite tekitamiseks, kasutades aroomiühendite eelühendeid. Mölemat tööosa analüüsiti toetudes kirjandusele ja võrreldi omavahel.

Küpsetatud veiselihade analüüsil leiti, et viies antrekoodis on kõige enam aldehyüde, mis on rasvade oksüdatsiooniproduktid. Kõige intensiivsemad ühendid veiselihades olid trimetüülamiiin ja metaantiool, metionaal, 2,3-oktaandioon ja 1-okteen-3-ool, furaneool, 2-atsetüül-2-tiasoliin, (Z)-4-heptenaal ja heptanaal, butaanhape, heksanaal, oktanaal, 2-metüül-3-furaantiool, 2-etüül-3,5-dimetüülpürasiini, (E,E)-2,4-dekadienaal, (E)-2-nonenaal ja 2,4-nonadienaal. Üldiselt olid kõik proovid sarnase lenduvate ühendite profiiliga, kuid esines üksikuid eripärasid, mis tulid välja ka sensoorsel kirjeldaval analüüsil. Veiseliha II (Järve Selveri lihalett) sisaldas kõige enam alkohole ja ketoone ning oli ka kõige hapuma lõhnaga. Veiseliha III (Hiiumaa lihatööstus) sisaldas kõige rohkem pürasiine ning oli assessorite jaoks kõige rõstisema maitse ja lõhnaga. Veiseliha IV (KARNI) sisaldas rohkem väävliühendeid ja aldehyüde ning assessorid töid välja „räasunud“ ja „papine“ kõrvallõhnas. Veiseliha I (Mihkli Lihaäri) ja V (Balti Jaama Turu lihalett) olid omavahel sarnased lenduvate ühendite sisalduse poolest ning assessorid hindasid nende maitset ja lõhna kõige mahedamaks.

Liha aroomiprofiili tekitamine mudelsüsteemis andis ootuspärase tulemuse. Riboos oli reaktiivsem lihtsuhkur kui glükoos Maillard'i reaktsioonis, tekitades rohkem furaane, furanoone ja pürasiine. Tiimiini lisamisel mudelsüsteemi tekkis rohkem lihase aroomiga väävliühendeid. Kõige enam lihale omaseid lenduvaid ühendeid tekkis süsteemis, kuhu oli lisatud riboosi ja tiimiini. Võrreldes veiselihade analüüsiga, tekkis mudelsüsteemides vähem aldehyüde (rasvade oksüdatsiooniproduktid), aga rohkem pürasiine (Maillard'i reaktsiooni produktid) ja väävliühendeid (tiimiini degradatsiooni produktid). Läbi viidud mudelsüsteemide katset ja analüüsist saab järeladata, et kasutades veiselihas leiduvaid eelühendeid on võimalik tekitada taimsetest toorainetes aroomiühendeid, mida tuvastati ka küpsetatud lihades.

Antud magistritöö teemat saaks veelgi laiendada ning jätkata mudelsüsteemide arendust. Võiks analüüsida veel erinevate eelühendite lisamist, näiteks tsüsteini ja teised aminohapped. Uurida mudelsüsteeme kasutades ka GC-O analüysi ning rakendada ja katsetada neid teadmisi taimsetes liha alternatiividest.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid Sirlit ja Aleksandrat, kes alati suunasid ja abistasid magistritöö kirjutamisel. Antud töö valmis tänu nende nõuannetele ja juhendamisel. Lisaks tänab autor Toidu- ja Fermentatsioonitehnoloogia Arenduskeskuse analüütika osakonnast Merlit ja Aarot, kes aitasid kaasa töö praktilise osa läbiviimisel. Tänusõnad ka TFTAKi sensoorika paneelile ja kaasamõtlejatele!

Autor tänab perekonda ja lähedasi, kes toetasid ja aitasid kaasa antud magistriöö valmimisele.

Kasutatud kirjanduse loetelu

- Ahmad, R. S., Imran, A., & Hussain, M. B. (2018). Nutritional Composition of Meat. *Meat Science and Nutrition*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77045>
- Alim, A., Song, H., Liu, Y., Zou, T., Zhang, Y., Zhang, S., & Raza, A. (2019). Research of beef-meaty aroma compounds from yeast extract using carbon module labeling (CAMOLA) technique. *LWT - Food Science and Technology*, 112(February). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.06.006>
- Ba, H. Van, Hwang, I., Jeong, D., & Touseef, A. (2012). Principle of Meat Aroma Flavors and Future Prospect. *Latest Research into Quality Control*. <https://doi.org/10.5772/51110>
- Ba, H. Van, Ryu, K. S., Lan, N. T. K., & Hwang, I. (2013). Influence of particular breed on meat quality parameters, sensory characteristics, and volatile components. *Food Science and Biotechnology*, 22(3), 651–658. <https://doi.org/10.1007/s10068-013-0127-4>
- Bartle, K. D., & Myers, P. (2002). History of gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(9–10), 547–557. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00806-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3)
- Bassam, S. M., Noleto-Dias, C., & Farag, M. A. (2021). Dissecting grilled red and white meat flavor: Its characteristics, production mechanisms, influencing factors and chemical hazards. *Food Chemistry*, 371(August 2021), 131139. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131139>
- Boylston, T. D. (2012). Land Animal Products. In L. M. L. Nollet (Ed.), *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality* (pp. 140–155). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470277829.ch18>
- Brewer, S. (2012). Quality Measurements in Beef. In L. M. L. Nollet (Ed.), *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality* (2nd ed., pp. 208–231). Blackwell Publishing Ltd.
- Cobos, A., & Diaz, O. (2015). Chemical Composition of Meat and Meat Products, Handbook of Food Chemistry. In P. C. K. Cheung & B. M. Mehta (Eds.), *Handbook of Food Chemistry* (1st ed.). Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36605-5>
- Dainty, R. H., Edwards, R. A., & Hibbard, C. M. (1985). Time course of volatile compound formation during refrigerated storage of naturally contaminated beef in air. *Journal of Applied Bacteriology*, 59(4), 303–309. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1985.tb03324.x>
- Delahunty, C. M., Eyres, G., & Dufour, J. P. (2006). Gas chromatography-olfactometry. *Journal of Separation Science*, 29(14), 2107–2125. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500509>
- Diez-Simon, C., Mumm, R., & Hall, R. D. (2019). Mass spectrometry-based metabolomics of volatiles as a new tool for understanding aroma and flavour chemistry in processed food products. *Metabolomics* 2019 15:3, 15(3), 1–20. <https://doi.org/10.1007/S11306-019-1493-6>
- Drumm, T. D., & Spanier, A. M. (1991). Changes in the Content of Lipid Autoxidation and Sulfur-Containing Compounds in Cooked Beef during Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39(2), 336–343. <https://doi.org/10.1021/jf00002a023>
- Elmore, J. S., Warren, H. E., Mottram, D. S., Scollan, N. D., Enser, M., Richardson, R. I., & Wood, J. D. (2004). A comparison of the aroma volatiles and fatty acid compositions of grilled beef muscle from Aberdeen Angus and Holstein-Friesian steers fed diets based on silage or concentrates. *Meat Science*, 68(1), 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2004.01.010>
- Euroopa Komisjon. (2004). Euroopa Liidu Teataja, No 853/2004. *Document 32004R0853*, 4(11), 188–192.
- FAO. (2015). *Composition of Meat*. Agriculture and Consumer Protection Department, FAO.

- https://www.fao.org/ag/againfo/themes/en/meat/backgr_composition.html
- FAO. (2018). *The future of food and agriculture - Alternative pathways to 2050. Summary version.* <https://www.fao.org/3/CA1553EN/ca1553en.pdf>
- Feng, T., Sun, M., Song, S., Zhuang, H., & Yao, L. (2019). Gas chromatography for food quality evaluation. In *Evaluation Technologies for Food Quality*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814217-2.00012-3>
- Fraser, R., O'Reilly Brown, P., Karr, J., Holz-Schietinger, C., & Cohn, E. (2017). *Methods and compositions for affecting the flavor and aroma profile of consumables.* <https://patents.google.com/patent/US9700067B2/en>
- Gardner, K. (2017). Comparison of Beef Flavor Compounds from Steaks and Ground Patties of Three USDA Quality Grades and Varied Degrees of Doneness. *All Graduate Theses and Dissertations.* <http://digitalcommons.usu.edu/etd/6508>
- IMARC. (2022). *Top Plant-Based Meat Companies Worldwide.* IMARC Services. <https://www.imarcgroup.com/plant-based-meat-companies>
- Kaseleht, K. (2012). *Identification of Aroma Compounds in Food Using SPME-GC/MS and GC-Olfactometry.* Tallinn University of Technology.
- Kerth, C. R., & Miller, R. K. (2015). Beef flavor: A review from chemistry to consumer. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(14), 2783–2798. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7204>
- Kosowska, M., Majcher, M. A., & Fortuna, T. (2017). Volatile compounds in meat and meat products. *Food Science and Technology (Brazil)*, 37(1), 1–7. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.08416>
- Laroque, D., Inisan, C., Berger, C., Vouland, É., Dufossé, L., & Guérard, F. (2008). Kinetic study on the Maillard reaction. Consideration of sugar reactivity. *Food Chemistry*, 111(4), 1032–1042. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2008.05.033>
- Lawrie, R. A. (2006). *Lawrie's meat science* (7th ed.). Woodhead Publishing Limited.
- Li, X., & Li, J. (2020). The Flavor of Plant-Based Meat Analogues. *Cereal Foods World*, 65(4). <https://doi.org/10.1094/cfw-65-4-0040>
- Machiels, D., Van Ruth, S. M., Posthumus, M. A., & Istasse, L. (2003). Gas chromatography-olfactometry analysis of the volatile compounds of two commercial Irish beef meats. *Talanta*, 60(4), 755–764. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00133-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00133-4)
- Maillard, L. C. (1912). Action des acides amines sur les sucres; formation de melanoidines par voie méthodique. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences*, 154, 66–68.
- McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of Chemical Terminology 2nd ed. (the "Gold Book").* Blackwell Scientific Publications. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- Mcsweeney, P. L. H., Sousa, M. J., McSweeney, P. L. H., & Sousa, M. J. (2000). Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review. *Le Lait*, 80(3), 293–324. <https://doi.org/10.1051/LAIT:2000127>
- Nursten, H. E. (2005). *The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications* (1st ed.). Royal Society of Chemistry.
- Parker, J. K. (2017). The Springer Handbook of Odor. In *Springer Handbooks*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26932-0_28
- Practical Farmers of Iowa. (2019). Carcass Characteristics, Mest Quality and Fatty Acid Composition of Grass-Fed Beef. In *Practical Farmers of Iowa Farm-Led Research*. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9639.1993.tb00256.x>

- Raza, A., Song, H., Begum, N., Raza, J., Iftikhar, M., Li, P., & Li, K. (2020). Direct Classification of Volatile Organic Compounds in Heat-Treated Glutathione-Enriched Yeast Extract by Headspace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry (HS-GC-IMS). *Food Analytical Methods*, 13(12), 2279–2289. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01847-8>
- Raza, A., Song, H., Raza, J., Li, P., Li, K., & Yao, J. (2020). Formation of beef-like odorants from glutathione-enriched yeast extract: Via Maillard reaction. *Food and Function*, 11(10). <https://doi.org/10.1039/d0fo01946a>
- Resconi, C. V., del Mar Campo, M., Montossi, F., Ferreira, V., Sañudo, C., & Escudero, A. (2012). Gas Chromatographic-Olfactometric Aroma Profile and Quantitative Analysis of Volatile Carbonyls of Grilled Beef from Different Finishing Feed Systems. *Journal of Food Science*, 77(6). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02720.x>
- Resconi, C. V., Escudero, A., & Campo, M. M. (2013). The development of aromas in ruminant meat. *Molecules*, 18(6), 6748–6781. <https://doi.org/10.3390/molecules18066748>
- Ritchie, H., & Roser, M. (2013). *Land Use*. Published Online at OurWorldInData.Org. <https://ourworldindata.org/land-use#citation>
- Rowe, D. (2005). Chemistry and Technology of Flavours and Fragrances - Google Books. In *Blackwell Publishing Ltd.* John Wiley & Sons, Ltd. https://books.google.ee/books?id=HC11GU5KDtgC&pg=PA112&lpg=PA112&dq=4-methyl-5-thiazoleethanol+thiamine&source=bl&ots=FFZwkfBZsm&sig=ACfU3U1_3nAYY0CfXhJ3OOmgCmNM7R_tQ&hl=et&sa=X&ved=2ahUKEwjY9tbg-8z3AhUvAxAIHcomAD0Q6AF6BAgaEAM#v=onepage&q=4-methyl-5-thia
- Rufián-Henares, J. A., & Pastoriza, S. (2015). Maillard Reaction. *Encyclopedia of Food and Health*, 593–600. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00435-9>
- Shi, X., Zhang, X., Song, S., Tan, C., Jia, C., & Xia, S. (2013). Identification of characteristic flavour precursors from enzymatic hydrolysis-mild thermal oxidation tallow by descriptive sensory analysis and gas chromatography-olfactometry and partial least squares regression. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 913–914, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.11.032>
- Statistikaamet. (2021). *Liha Ressurss ja kasutamine*. PM42. https://andmed.stat.ee/et/stat/majandus__pellumajandus__pellumajandussaaduste-tootmine__pellumajandussaaduste-ressurss-ja-kasutamine/PM42
- Sun, A., Wu, W., Soladoye, O. P., Aluko, R. E., Bak, K. H., Fu, Y., & Zhang, Y. (2022). Maillard reaction of food-derived peptides as a potential route to generate meat flavor compounds: A review. *Food Research International*, 151, 110823. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2021.110823>
- Taufik, D., Verain, M. C. D., Bouwman, E. P., & Reinders, M. J. (2019). Determinants of real-life behavioural interventions to stimulate more plant-based and less animal-based diets: A systematic review. *Trends in Food Science & Technology*, 93, 281–303. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.09.019>
- Tervise Arengu Instituut. (n.d.-a). *Mineraalained*. <https://toitumine.ee/energia-ja-toitainete-vajadused/mineraalained>
- Tervise Arengu Instituut. (n.d.-b). *Vitamiinid*. <https://toitumine.ee/energia-ja-toitainete-vajadused/vitamiinid>
- Ueda, S., Yamanoue, M., Sirai, Y., & Iwamoto, E. (2021). Exploring the characteristic aroma of beef from Japanese black cattle (Japanese wagyu) via sensory evaluation and gas chromatography-olfactometry. *Metabolites*, 11(1), 1–12. <https://doi.org/10.3390/metabo11010056>

- VCF. (2022). *VCF online: Volatile Compounds in Food* (16.9). BeWiDo BV.
- Verma, V., Singh, Z., & Yadav, N. (2017). Research Trends in Food Technology and Nutrition. *Research Trends in Food Technology and Nutrition*, March. <https://doi.org/10.22271/ed.book.905>
- Wall, K. R., Kerth, C. R., Miller, R. K., & Alvarado, C. (2018). Grilling temperature effects on tenderness, juiciness, flavor and volatile aroma compounds of aged ribeye, strip loin, and top sirloin steaks. *Meat Science*, 150(October), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2018.11.009>
- Williams, P., Droulez, V., Levy, G., & Stobaus, T. (2007). Composition of Australian red meat 2002 3. Nutrient profile. *Food Australia*, 59(7), 331–341.
- Young, O. A., & Baumeister, B. M. B. (1999). The effect of diet on the flavour of cooked beef and the odour compounds in beef fat. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 42(3), 297–304. <https://doi.org/10.1080/00288233.1999.9513379>
- Zang, M., Wang, L., Zhang, Z., Zhang, K., Li, D., Li, X., Wang, S., Si, S., & Chen, H. (2019). Comparison of volatile flavor compounds from seven types of spiced beef by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (HS-SPME-GC-O-MS). *Food Science and Technology Research*, 26(1), 25–37. <https://doi.org/10.3136/FSTR.26.25>

Lisa 1. Küpsatud veiselihade GC-MS analüüs tulemused

RT	Compound	RI exp	RI lit	m/z	Veiselihade 1 AV SD	Veiselihade 2 AV SD	Veiselihade 3 AV SD	Veiselihade 4 AV SD	Veiselihade 5 AV SD	Description
2.04	Methanethiol	465	464	47	10.17 0.77	5.13 0.41	16.54 0.90	17.00 0.59	2.42 0.18	Cabbage, garlic, gasoline, putrid, sulfur
2.11	Trimethylamine	471	479	58	26.09 3.33	3.81 0.05	19.10 2.38	6.91 0.03	10.13 0.63	Fishy, oily, fancid, sweaty
2.16	Ethanol	474	477	45	61.08 7.63	66.90 3.42	40.24 0.84	52.91 3.56	15.54 1.20	Strong, alcoholic, ethereal
2.45	Propanal	497	506	58	19.60 1.97	17.35 0.06	9.90 1.10	23.86 2.85	14.57 1.07	Earthy, alcohol, wine, whiskey, cocoas, nutty
2.70	Ethanethiol	516	514	62	1.53 0.08	1.14 0.12	1.09 0.13	2.81 0.25	0.66 0.11	Sulfurous, fruity
2.95	Carbon disulfide	536	544	76	67.05 4.77	92.51 0.13	17.07 2.20	105.20 13.67	14.91 2.98	Vegetable, sulfide
3.11	Propanal, 2-methyl-	549	552	43	10.44 0.73	4.33 0.47	20.48 0.56	10.90 0.83	2.88 0.04	Floral, pungent
3.40	2,3-Butanedione	571	587	86	0.73 0.10	0.17 0.01	1.85 0.29	0.62 0.01	0.41 0.01	Sweet, creamy, buttery
3.50	Acetic acid	580	600	60	8.29 1.27	52.48 10.25	22.42 3.85	0.00 0.00	0.00 0.00	Acetic, pungent
3.61	Butanone	587	598	72	14.44 1.21	8.99 0.27	14.58 1.38	19.82 1.73	6.74 0.60	Diffusive, slightly fruity
3.72	Furan, 2-methyl-	606	604	82	0.10 0.01	0.07 0.01	0.13 0.01	0.13 0.00	0.11 0.01	Ethereal, acetone, chocolate
3.91	Ethyl Acetate	606	612	43	0.91 0.10	1.06 0.15	0.83 0.13	0.00 0.00	0.24 0.00	Ethereal, fruity, sweet, weedy
4.76	Butanal, 3-methyl-	643	650	44	12.46 2.16	3.61 0.24	53.09 3.70	7.64 0.23	3.00 0.16	Fruity, peach
4.97	Butanal, 2-methyl-	651	659	41	7.51 0.91	1.60 0.07	37.28 1.88	5.27 0.26	1.65 0.21	Cocoas, nutty
5.34	1-Penten-3-ol	667	673	57	12.48 1.39	7.25 0.66	0.00 0.00	4.38 0.74	8.57 0.97	Green, radish
5.63	2,3-Pentanedione	680	693	43	11.09 1.59	4.99 0.29	0.07 0.37	4.62 0.81	12.43 1.80	Buttery, creamy, nutty
5.72	Pentanal	684	695	44	81.12 7.30	44.46 7.28	53.85 8.65	68.90 5.49	62.11 2.12	Fermented, bready
5.77	Furan, 2-ethyl-	686	691	81	1.45 0.25	0.94 0.11	0.54 0.06	2.04 0.23	1.10 0.16	Sweet, burn
6.04	Acetone	697	706	45	20.96 0.91	1696.77 109.23	11.16 0.40	160.95 11.07	67.43 4.14	Fusel, oil, sweet, balsam
6.31	Butanoic acid, methyl ester	709	710	74	0.49 0.04	0.46 0.03	0.40 0.04	0.75 0.13	0.22 0.02	Fruity, sweet
6.61	3-Buten-1-ol, 3-methyl-	720	716	41	0.26 0.01	0.00 0.00	0.06 0.01	0.14 0.01	0.05 0.01	Sweet, fruity
6.68	1-Butanol, 3-methyl-	722	730	55	0.26 0.03	6.35 0.42	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Fusel, whiskey, fruity
6.80	1-Butanol, 2-methyl-	727	736	57	0.00 0.00	0.74 0.03	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Alcoholic, fatty
6.99	2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	734	745	55	1.04 0.10	0.30 0.02	1.31 0.08	0.09 0.16	0.17 0.01	Strong, green, fruit
7.16	Pyrole	740	744	67	1.60 0.17	1.27 0.05	2.36 0.32	2.03 0.18	1.21 0.10	Sweet, warm, nutty, ethereal
7.62	1-Pentanol	757	765	42	31.68 0.59	25.18 2.81	17.64 1.51	29.57 2.23	38.45 2.17	Pungent, fermented
7.81	Toluene	764	774	91	17.73 1.23	13.57 1.10	2.47 1.20	25.91 2.87	46.90 2.13	Sweet
7.94	Butanoic acid	765	773	60	2.62 0.33	11.78 1.92	23.21 1.61	5.90 0.17	13.80 0.59	Sharp, acetic, cheese, butter
8.05	2,3-Butanediol isomer I	778	789	45	0.00 0.00	614.01 18.94	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Fruity, creamy, buttery
8.50	2,3-Butanediol isomer II	788	789	45	7.48 0.48	116.24 0.92	5.36 0.70	9.01 0.46	2.49 0.29	Fruity, creamy, buttery
8.73	Hexanal	798	802	44	453.05 2.11	330.38 55.02	200.85 14.99	303.40 77.73	552.26 24.14	Fresh, green
9.08	Acetic acid, butyl ester	810	812	43	1.07 0.08	0.63 0.05	1.07 0.08	0.47 0.04	0.00 0.00	Ethereal, solvent, fruity
9.34	3-Mercapto-2-butanone	816	817	43	0.00 0.00	1.67 0.11	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Sulfurous, onion, roasted, gassy, meaty
9.53	Butanoic acid, 3-methyl-	824	827	60	0.23 0.03	0.00 0.00	0.10 0.05	0.00 0.00	0.00 0.00	Sour, stinky feet, sweaty
9.68	Pyrazine, methyl-	827	827	54	6.76 0.67	2.70 0.09	18.55 1.87	4.96 0.36	6.23 0.85	Nutty, cocoas, roasted, chocolate, peanut, green
9.70	2-Pentanone, 2-methyl-	828	845	74	0.08 0.01	0.29 0.04	0.36 0.05	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00
10.53	D-Hexenal, (E)-	854	853	41	0.70 0.09	0.48 0.01	0.00 0.00	0.30 0.00	0.90 0.00	Green, banana, aldehydic, fatty, cheesy
10.82	Diallyl sulfide	861	864	45	0.73 0.08	0.63 0.03	1.58 0.11	1.27 0.01	0.00 0.00	Sulfurous, onion, garlic, horseradish
10.96	1-Hexanol	864	859	56	5.77 0.49	12.22 1.14	5.79 0.62	8.88 1.45	6.56 0.45	Pungent, ethereal
11.25	Ethylbenzene	873	879	91	3.30 0.19	6.66 0.29	7.86 0.59	9.26 1.48	6.69 0.39	Strong
11.59	9-Heptanone	883	887	57	1.07 0.17	1.05 0.11	2.02 0.22	1.50 0.21	1.19 0.11	Powerful, green, fatty, fruity
11.73	2-Heptanone	887	900	43	5.18 0.47	6.41 0.47	4.02 0.10	10.82 0.96	6.39 0.04	Fruity, spicy, sweet
11.86	Furan, 2-butyl-	890	898	81	0.56 0.05	0.37 0.04	0.50 0.03	1.69 0.16	0.76 0.08	Mild, fruity, wine
12.05	Styrene	896	900	104	4.13 0.14	7.05 0.03	5.04 0.23	9.16 0.23	3.16 0.08	Sweet, balsam, floral, plastic
12.06	p-Xylene	897	888	91	2.27 0.26	4.74 0.15	5.98 0.28	7.82 1.11	4.76 0.83	Cold, meat fat, metal, sweet
12.09	4-Hepten-1, (Z)-	898	898	41	4.58 0.33	1.21 0.11	0.00 0.00	3.49 0.57	1.61 0.20	Oily, fatty, green, dairy
12.19	Heptanal	900	901	70	98.23 6.77	60.13 9.16	60.14 1.32	141.11 19.35	65.76 2.15	Fresh, aldehydic
12.25	n-Butyl ether	902	888	57	0.00 0.00	85.54 1.67	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Ethereal
12.45	Meithional	908	912	48	14.80 1.46	3.85 0.13	30.33 1.52	4.74 0.40	3.18 0.28	Musty, potato, tomato, earthy, vegetable
12.57	Vutyrolactone	912	915	42	7.75 0.44	3.13 0.19	25.71 0.47	0.00 0.00	8.44 0.16	Creamy, oily, fatty, caramel
12.67	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	914	911	108	38.38 1.74	16.42 0.66	90.94 6.73	19.57 2.11	34.75 0.28	Cocoa, roasted, nutty, beefy, roasted
12.88	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	920	930	67	1.93 0.20	3.45 0.26	4.52 0.38	0.74 0.06	1.22 0.07	Nutty, cocoas, peanut butter, coffee
12.91	Disulfide, methyl 2-propenyl	921	922	120	0.97 0.18	0.81 0.09	1.96 0.16	0.65 0.11	0.36 0.03	Alliaceous, garlic, green, onion
13.04	Formic acid, hexyl ester	925	927	56	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	0.86 0.12	0.00 0.00	Apple, unripe plum, banana, sweet
13.55	alpha-Pinene	939	940	93	0.52 0.03	1.35 0.08	0.66 0.03	0.68 0.01	0.43 0.07	Fresh, camphor, sweet, pine
13.71	Dihydromycrene	943	947	41	3.37 0.10	1.20 0.16	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Citronellol, herbal, citrus, terpenic
14.19	2-Heptenal, (E)-	958	961	41	0.85 0.10	0.52 0.09	0.00 0.00	1.08 0.10	1.96 0.20	Pungent, green, vegetable
14.32	Hexanoic acid	960	970	60	3.94 0.60	7.83 1.29	5.60 1.00	4.88 0.45	8.41 0.56	Cheesy, fruity
14.56	Benzaldehyde	968	961	77	109.15 4.45	95.77 3.31	134.18 3.99	247.99 5.94	40.82 1.92	Almond
14.87	1-Octen-3-ol	977	981	57	47.18 6.03	66.24 3.01	2.75 2.75	126.90 13.86	51.19 2.45	Mushroom, earthy
14.98	2,3-Octanedione	980	980	43	171.79 8.45	130.75 10.84	65.94 1.86	320.24 61.19	212.05 33.81	Dill, asparagus, cilantro
15.05	5-Hepten-2-one, 6-methyl-	983	994	43	14.93 0.03	1.58 0.15	12.89 0.95	25.59 0.49	13.30 1.07	Citrus, green, musty
15.18	Sabinene	986	978	93	1.04 0.07	2.35 0.15	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	Woody, terpene, citrus, pine
15.25	2-Octanone	988	990	43	1.55 0.04	1.68 0.22	2.83 0.16	3.32 0.17	1.46 0.20	Earthy, weedy
15.32	Furan, 2-pentyl-	990	996	81	8.67 0.37	7.73 1.09	6.53 0.37	66.41 12.19	12.98 1.93	Fruity, green
15.44	Hexanoic acid, ethyl ester	994	998	88	0.32 0.04	0.78 0.09	0.90 0.10	1.25 0.07	0.15 0.01	Apple, peel, banana, cheese, overripe fruit
15.62	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-	999	997	121	4.01 0.40	1.77 0.15	14.69 1.56	3.09 0.17	2.87 0.31	Roasted, potato
15.65	Methylone	999	1002	105	1.29 0.10	3.98 0.23	3.52 0.38	7.63 0.27	3.60 0.41	Pesticide
15.74	Octanal	1002	1004	41	44.55 3.97	41.95 2.87	38.26 0.35	113.78 0.07	33.24 0.07	Aldehydic, waxy, citrus
15.76	Pyrazine, trimethyl-	1003	1005	42	31.04 3.59	46.99 1.63	56.62 3.07	60.28 3.19	25.49 1.83	Nutty, earthy, cocoa, baked potato, roasted
15.89	Acetic acid, hexyl ester	1007	1008	43	1.27 0.07	2.51 0.06	4.60 0.37	8.92 0.39	0.47 0.04	Fruity, green, apple, banana
16.05	o-Phellandrene	1012	1010	93	0.19 0.02	1.18 0.02	0.15 0.02	0.24 0.02	0.00 0.00	Citrus, herbal, terpene, green
16.16	3-Carene	1015	1020	93	1.03 0.15	2.49 0.17	2.09 0.12	2.43 0.13	0.55 0.00	Citrus, terpene, herbal
16.45	2-Acetylthiazole	1024	1025	127	0.52 0.05	0.27 0.04	1.26 0.04	0.40 0.03	0.35 0.03	Nutty, popcorn, roasted, peanuts
16.52	1-Hexanol, 2-ethyl-	1024	1029	57	6.75 0.41	95.32 7.95	60.24 2.31	19.81 1.56	15.61 0.32	Citrus, fresh, floral
16.68	p-Cymene	1030	1030	119	0.23 0.05	3.89 0.31	0.38 0.31	0.38 0.31	0.85 0.00	Fresh, citrus, terpene
16.69	Isoborneol	1031	1042	41	0.44 0.03	1.62 0.03	1.01 0.02	1.00 0.00	0.00 0.00	Sweet, cotton candy, caramel, sugar, caramel
16.91	D-Limonene	1035	1032	68	5.43 0.48	18.79 0.20	11.63 1.32	17.22 0.20	2.65 0.00	0.11 Citrus, orange
16.93	Benzyl alcohol	1037	1042	79	1.43 0.13	0.00 0.00	67.09 2.70	0.00 0.00	0.00 0.04	Floral, rose, phenolic, balsamic
17.02	p-Terpineol	1039	1020	93	1.54 0.19	4.02 0.33	3.90 0.33	5.67 0.16	0.72 0.10	Oily, woody, terpene, lemon/lime, tropical
17.03	Eucalyptol	1041	1046	43	0.00 0.00	0.26 0.00	0.01 0.00	0.00 0.00	0.00	

Lisa 1 järg. Küpsetatud veiselihade GC-MS analüüs tulemused

RT	Compound	RI exp	RI lit	m/z	Veiselihu_1		Veiselihu_2		Veiselihu_3		Veiselihu_4		Veiselihu_5		Description
					AV	SD									
21.95	Terpinen-4-ol	1191	1190	71	0.00	0.00	1.59	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Pepper, woody, earth, musty, sweet
22.33	α -Terpineol	1204	1200	59	0.00	0.00	0.69	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Pine, terpene, lilac, citrus, woody, floral
22.39	Decanal	1206	1205	57	3.61	0.06	3.74	0.15	7.41	0.48	23.27	2.28	2.54	0.14	Sweet, aldehydic
22.83	2,4-Nonalidinal, [E,E]-	1220	1220	81	0.33	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43	0.02	Fatty, melon, green, cucumber
23.10	5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-	1230	1225	133	0.48	0.06	0.00	0.00	3.39	0.16	0.62	0.04	0.30	0.05	Burnt, earthy, nutty, roasted, coffee
23.68	Benzothiazole	1246	1246	135	1.08	0.11	1.44	0.13	2.18	0.08	2.75	0.04	0.62	0.08	Sulfureous, rubbery, nutty, coffee-like and meaty
23.85	Nonanoic acid	1252	1264	60	0.47	0.03	0.64	0.08	0.61	0.05	0.06	0.00	0.68	0.04	Fatty, waxy, cheesy
23.87	Carvone	1255	1249	82	0.06	0.00	5.65	0.64	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Minty, licorice
24.18	2-Decenal, [E]-	1265	1265	43	0.75	0.08	0.29	0.02	0.36	0.03	0.92	0.08	0.87	0.13	Waxy, fatty, earthy
24.96	2-Undecanone	1291	1291	58	0.25	0.01	0.54	0.05	0.08	0.05	0.01	0.07	0.01	0.02	Waxy, fruity, creamy, fatty
25.04	Difurfuryl ether	1294	1292	81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	0.05	0.06	0.00	Coffee, nutty, earthy
25.47	Undecanal	1308	1308	41	0.27	0.01	0.37	0.05	0.63	0.05	0.28	0.05	0.19	0.00	Waxy, soapy, floral
25.49	2,4-Decadienal, [E,E]-	1310	1310	81	0.35	0.05	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.03	Oil, cucumber, melon
26.65	n-Decanoic acid	1351	1369	60	0.30	0.01	0.30	0.04	0.14	0.01	0.00	0.00	0.38	0.05	Unpleasant, rank, sour, fatty
27.13	2-Decenoic acid	1367	1370	70	0.64	0.02	0.38	0.02	0.49	0.01	1.40	0.18	0.46	0.04	Fresh, fruity, citrus, orange peel
27.51	Butanoic acid, octyl ester	1379	1391	71	0.51	0.08	0.68	0.11	0.48	0.00	1.61	0.15	0.19	0.04	Fresh, waxy, fruity, green, oily, earthy
28.34	Undecanal	1410	1412	57	0.37	0.06	1.03	0.11	0.48	0.01	5.33	0.65	0.14	0.01	Soapy, waxy, citrus
28.24	Canophyllene	1445	1444	93	0.07	0.01	0.24	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	Sweet, woody, spice, clove, dry
30.07	1-Octadecanol	1457	1475	55	0.00	0.00	0.12	0.00	0.11	0.01	0.98	0.06	0.00	0.00	Earthy, soapy, waxy, fatty, honey, coconut
30.46	o-Muorelene	1494	1485	161	0.14	0.02	0.36	0.05	0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	Herbal, woody, spice
30.51	2-Tridecanone	1495	1496	58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71	0.11	0.43	0.02	0.21	0.01	Harsh, herb, oil, old nut, spice
30.85	Tridecanal	1515	1511	57	0.45	0.01	0.42	0.03	0.37	0.05	4.50	0.45	0.24	0.02	Fresh, clean, aldehydic, soapy
31.20	6-Cadinene	1539	1541	161	0.26	0.02	0.51	0.01	0.06	0.01	0.07	0.01	0.00	0.00	Thyme, herbal, woody, dry
31.46	Dodecanoic acid	1556	1562	73	0.48	0.08	0.39	0.01	0.32	0.06	0.00	0.00	0.28	0.03	Mild, fatty, coconut, bay oil
31.80	2-Tridecen-1-ol, [E]-	1581	1570	57	0.50	0.09	1.07	0.12	1.28	0.25	4.29	0.12	0.15	0.01	Mild, waxy, clean, watery, cilantro, rue
32.28	Tetradecanal	1616	1618	57	0.65	0.01	1.27	0.14	1.26	0.24	6.82	0.64	0.34	0.02	Fatty, waxy, amber, incense
33.27	Pentadecanal	1718	1715	82	1.39	0.09	1.99	0.16	1.96	0.32	10.30	0.91	0.46	0.01	Fresh, waxy
33.33	6-Dodecalactone	1727	1730	99	0.60	0.09	0.46	0.03	0.30	0.05	0.00	0.00	0.65	0.01	Fresh, sweet, metallic, peach, oily, coconut
34.09	Hexadecanal	1820	1818	57	11.00	1.32	17.35	1.58	18.00	2.15	43.91	1.07	2.11	0.01	Cardboard
34.87	Heptadecanal	1923	1920	43	0.21	0.04	0.40	0.03	0.33	0.02	1.72	0.06	0.07	0.01	Fragrant, sweet
35.72	Octadecanal	2028	2021	43	0.88	0.06	0.96	0.12	0.99	0.17	3.99	0.26	0.11	0.01	Oil

Lisa 2. Mudelsüsteemide GC-MS analüüs tulemused

RT	Compound	Ri exp	Ri lit	m/z	R		S1		S2		T1		T2		Description	
					AV	SD	AV	SD	AV	SD	AV	SD	AV	SD		
2.05	Methanethiol	467	464	47	1342638	89820	1667581	65573	1391263	24142	1885815	265931	2079853	91816	Cabbage, garlic, gasoline, putrid, sulfur	
2.17	Ethanol	476	477	45	3034444	155329	9475001	67453	3499992	254452	5541383	103491	5300097	476178	Strong, alcoholic, ethereal	
2.43	Propanal	478	498	58	849876	24526	4577866	874147	805940	268899	289490	538660	1514741	113278	Earth, alcohol, wine, whiskey, cocoa, nutty	
2.51	2-Methylpropanal	503	519	54	20151	3015	32012	502	9701	1401	165910	1000	1000	1000	Alcohol, floral, fruity, nutty	
1.96	Carbonyl sulfide	535	544	76	41477	3993	43844	5200	52300	6284	40170	4885	75831	8670	Vegetable, sulfide	
3.12	Propanal, 2-methyl-	551	552	43	792362	86150	6436472	1057582	1298622	6943	6816540	1104049	1958551	1017653	Floral, purulent	
3.45	Acetic acid	576	600	60	4153083	7174633	28577387	3472831	29009122	5772563	44826234	6820062	23824597	3527485	Acetic, pungent	
3.50	2,3-Butanedione	578	587	86	54177	6295	102465	5928	79042	13959	137204	17294	54673	14546	Sweet, creamy, buttery	
3.61	Butanone	589	598	72	359275	51646	1358177	249433	285717	14779	998657	165864	271209	48886	Diffusive, slightly fruity	
3.72	Furan, 2-methyl-	598	604	82	32522	5797	285875	90655	29843	5716	221100	40065	42116	7960	Etheral, acetone, chocolate	
4.14	1-Propanol, 2-methyl-	617	622	74	5372	600	2153	285	4015	554	2354	4883	875	Etheral, winy, cortex		
4.76	Butanal, 3-methyl-	644	650	44	2269266	249223	2610877	32092	3156860	352035	3216355	314525	3811392	40135	Fruity, peach	
4.97	Butanal, 2-methyl-	651	659	41	3427179	462151	15004209	205180	4454664	22605	1519538	2776698	5611834	476453	Cocoa, nutty	
5.33	1-Penten-3-ol	669	673	57	5659	3970	0	61533	11985	0	110560	14285	Green, radish			
5.43	2-Butanone	673	685	86	56851	7673	67418	16551	43937	5904	604049	98841	23031	Sweet, fruity, ethereal, wine, banana, woody		
5.65	2,3-Pentanediones	688	699	43	89869	9655	180907	98450	93661	2278263	15887	101114	53104	Bitter, floral, fruity		
5.85	Methyl isobutyrate	694	699	43	26655	1344	45029	3091	5539	51072	9821	27941	9118	Sulfurous, egg, cheese, dairy, vegetable		
5.96	Furan, 2,3-dimethyl-	701	701	96	12074	1238	12117	4402	7468	233	7040	1426	17159	4882	Chemical, meaty, gray, roast, beef	
6.25	Acetoin	710	706	88	0	0	67285	52023	11967	1320	73163	5609	61423	10590	Fuel, oil, sweet, balsam	
6.68	Propanoic acid	723	721	74	3299351	324365	2311314	271918	2550102	4582041	3283730	584568	2177687	244651	Cheesy, vinegar	
7.05	1-Pentanol	738	756	42	34400	2366	38461	1476	43542	4214	26717	522	45535	7251	Pungent, ferment	
7.19	Pyrazine	747	740	80	20849	36046	179733	3994	219910	11664	243540	38392	264709	12582	Pungent, sweet, corn like, roasted, hazelnut, barley	
7.77	Propylene glycol	755	758	45	6338920	602174	51433284	7686654	59619137	2900303	49486972	7476454	64605546	3334330	Pyrazine	
8.20	Toluene	783	774	91	513457	95280	997873	291011	478222	67566	708608	81092	Sweet			
8.45	Propanoic acid, 2-methyl-	797	758	43	5618315	283672	5674517	4946704	57061508	5390744	64853132	4333158	6048666	4890419	Cheese, rancid, sweat	
8.85	2,3-Butanediol isomer I	799	802	45	4963980	407116	408637	48372474	42105465	3062843	5062845	4749297	Fruity, creamy, buttery			
9.11	2,3-Butanediol isomer II	807	793	45	3993862	3167691	1805606	261105	2776932	41203054	2363018	2839545	2520783	3054867	Fruity, creamy, buttery	
9.15	2-Octanone	810	816	50	5420687	693016	5129516	693111	5422554	44431	6655748	4261616	5201546	7603338	Sharp, acetic, cheese, butter	
9.43	Thiophane, 2-methyl-	818	812	59	141232	28001	81698	154910	9110	9978	89851	154665	2917477	Sweat, cheesy		
9.45	Pyridine, 2-methyl-	828	824	82	19216	1519	34045	2472	34413	3266	33201	1216	32515	4985	Sweat, vegetable	
9.57	Pyrazine, methyl-	837	830	94	3369311	506870	6755784	30704	317937	221420	10786047	1424520	4211829	611451	Nutty, cocoas, roasted, chocolate, peanut, green	
10.60	Butanolic acid, 3-methyl-	843	839	60	4272046	5372233	52374340	6419055	5081848	3876954	64863139	8254517	46568649	296368	Sour, stinky feet, sweaty	
10.82	Butanolic acid, 2-methyl-	864	868	74	6964448	1264648	9636062	1207646	891612	609089	10775178	1290532	9205127	175477	Sweat, cheesy	
10.94	2-Propanone, 1-(acetoxy)-	867	876	43	0	1811668	114563	952393	232726	1560130	338143	1288708	879051	Fruity, buttery, dairy, nutty		
11.17	2-Methyl-3-furancarboxylic acid	876	879	114	104348	2892	182541	3374	66993	8231	423639	9139	567345	22885	Sulfury, meaty, fish, metallic	
11.99	Acetoin acetate	894	888	43	1830284	2718008	1718732	197803	2695039	1514827	171029	2174987	190731	Pungent, sweet, creamy, buttery		
12.09	2-Hydroxy-3-hexanone	898	878	43	182326	257721	278422	16444	204946	185175	355663	163067	183069	164735	Green, hay, sour	
12.22	Styrene	901	900	104	36040	6352	132124	15800	54022	7597	196670	30536	79566	15498	Sweet, balsam, floral, plastic	
12.37	Heptane	906	901	105	44387	6904	8520	1271	45839	5699	11497	601	54008	10673	Fresh, aldehydic	
12.49	2-Butanone, 2-methyl-, [Z]	909	919	100	11265	18089	10727	171	11422	1320	20409	14843	17581		Spicy	
12.61	2-Butanone, 2-methyl-, [E]	913	912	48	4537070	7746	255819	38385	467471	17697	476367	39399	529541	22533	Flower, fruity, potato, tomato, earthy, vegetable	
12.69	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	915	916	95	10045	50494	0	39964	103353	180813	17258	709372	687453	154569	154569	Balsamic, cocoas, coffee, fermented, smoke
12.77	2-Butyl-Furanone	917	924	55	0	577646	65203	113474	14268	914158	10562	0	0	Buttery		
12.81	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	919	911	108	1924026	3273434	38287250	455701	1965071	2542771	46790575	5629023	23889581	4976309	Cocoa, roasted, nutty, buttery, roasted	
12.84	γ-Butyrolactone, 2-[3H]-Furanone, dihydro-	919	915	86	1147800	206867	1378143	208909	1584257	2472875	1787315	63691	159666	414401	Creamy, oily, fatty, caramel	
12.87	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	924	930	67	1368947	226660	1827080	25277	1643196	2656562	1538985	1693203	1876465	220628	Nutty, cocoas, peanut butter, coffee	
13.32	Pentanoic acid, 3-methyl-	934	941	60	74974	3503	152708	8906	105632	16097	243100	16875	74741	15875	Animal, sharp, acidic, cheesy	
13.42	Pentanoic acid, 2-methyl-	937	935	57	47479	161	379479	50439	99074	11729	429176	17086	64268	8648	Pungent, cheese	
14.42	Hexanoic acid	968	970	60	243750	10428	509117	28174	352543	50803	531721	57614	441679	63157	Cheesy, fruity	
14.56	Benzaldehyde	973	961	77	3742991	661366	393599	6510550	3657520	442512	5003348	44997	4431516	261948	Almond	
14.69	Phenol	982	981	94	145050	4556	167978	17894	181549	16657	230304	778	177892	24074	Phenolic, plastic, rubber	
15.04	1-Propen-3-(methylthio)-	983	980	105	134213	89893	3089070	1013	621801	7246	46131	9479	80095	532114	Sulfurous, onion, sweet, soup, vegetable	
15.07	2-Methyl-2-propanethione	988	978	145	79833	116686	804526	502861	57822	34122	466909	20409	22936	107323	Floral, rose, phenolic, balsamic	
15.14	5-Lepister-2-one, 6-methyl-	996	994	43	350512	19526	0	242698	13011	291638	13939	252070	167735	Citrus, green, nutty		
15.14	2-Octanone	997	980	43	0	91297	15831	252342	42948	163160	53560	124593	36541	Dill, asparagus, cilantro		
15.35	2-Octane	991	980	43	255152	343	23188	14986	364765	42851	137702	11553	263930	1275	Earthly, weedy	
15.59	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-	1001	1008	123	2314740	458380	3457661	478125	3592129	699012	5104046	548750	4749494	1219659	Roasted, potato	
15.83	Pyrazine, trimethyl-	1006	1005	42	1350784	1387870	1920707	1623934	11942733	2737415	21094245	2101129	18289062	4965512	Sulfurous	
15.90	2-Thiophencarboxaldehyde	1011	1010	111	50192	8222	8355	717	54134	8712	8988	610	71246	1833	Creamy, nutty, strawberry	
16.03	1-Pyrrolo-2-carboxaldehyde	1012	1009	95	202029	1382	207750	31883	347419	9554	204016	12799	312963	47621	Musty, beefy, coffee	
16.43	2-Acetylthiazole	1026	1025	127	105874	8451	113207	2167	106404	7034	163671	8447	127159	10642	Nutty, popcorn, roasted, peanuts	
16.52	1-Hexanol	1028	1029	57	258588	66063	0	0	90780	157236	130485	226006	127654	211031	Citrus, fresh, floral	
16.58	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	1032	1043	112	7097	11748	141568	18344	120915	19131	164429	3939	143385	26680	Corn chip, taco, potato chip, toasted bread	
19.53	Maltool	1116	1114	126	35292	6250	36428									

Lisa 2 järg. Mudelsüsteemide GC-MS analüüs tulemused

RT	Compound	RI exp	RI lit	m/z	R		S1		S2		T1		T2		Description
					AV	SD	AV	SD	AV	SD	AV	SD	AV	SD	
25.43	Undecanal	1308	1308	41	15832	557	0	0	18218	2399	0	0	21539	2693	Waxy, soapy, floral
25.62	Pyrasine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)-	1315	1319	122	266135	50552	1313878	118208	1176368	107531	2534082	114107	1365613	840085	Fruity
25.74	2-Methoxy-4-vinylphenol	1319	1321	135	365881	61518	0	0	453918	67016	0	0	587869	71631	Sweet, spicy, clove, smoky
26.65	n-Decanoic acid	1351	1369	60	28523	1415	29238	2731	23104	3480	33835	2458	25841	2088	Unpleasant, rancid, sour, fatty
26.86	Syringyl gallate	1352	1352	144	39741	41612	476085	68552	46151	71526	52624	47021	52001	2088	Shrubby, phenolic, earthy, basic, powdery
27.12	2-Nonalactone	1367	1363	85	124080	19518	143165	9552	133389	20241	166844	9247	160791	11817	Coconut, creamy, waxy, nutty, buttery, oily
27.29	4-Methyl-3-phenyl-2-pentenal	1373	1393	103	5804	696	17460	129	7427	368	35310	3416	13691	2623	Sweet, cocoa, nutty, rose, powdery
27.45	Butanoic acid, octyl ester	1378	1391	71	6040	515	0	0	32593	1803	0	0	33508	2184	Fresh, waxy, fruity, green, oily, earthy
28.07	Skatole (indole, 3-methyl-)	1401	1399	130	73931	14325	170423	8892	108197	18631	172101	20479	118256	29563	Animal, fecal, floral, mothball
28.20	Dodecanal	1409	1412	57	21509	3396	0	0	8400	1268	7568	1263	8253	1640	Soapy, waxy, citrus
30.02	γ-Decalactone	1477	1468	85	151492	12312	195778	22542	169243	27494	222243	5270	198367	14035	Fresh, oily, wavy, peach, coconut, buttery, sweet
30.39	1-Dodecanol	1491	1487	55	9837	1049	8979	736	12321	252	9707	42	10536	930	Earthy, soapy, wavy, fatty, honey, coconut
30.48	5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal	1495	1488	117	5942	374	24284	4755	32866	3550	33262	6303	46049	19954	Aldehydic, bitter, cocoa, nut, skin
31.41	bis(2-methyl-3-furyl) disulfide	1554	1547	113	29204	3099	72861	16847	24039	4372	311955	50135	675994	57573	Meaty, roasted, scallion, onion, sulfury
33.32	6-Decalactone	1726	1730	99	11322	276	11755	2272	12856	718	12469	490	10593	1098	Fresh, sweet, metallic, peach, oily, coconut
33.72	Octanoic acid, octyl ester	1774	1779	55	4311	713	4130	85	7040	1286	2592	499	5981	349	Coconut, oily, fruity
34.03	Isopropyl myristate	1815	1813	43	11965	301	6052	270	21579	1179	7150	139	14705	2673	Faint, oily, fatty
35.37	Hexadecanoic acid, ethyl ester	1985	1992	88	4811	153	6845	654	7602	510	7694	465	4519	74	Mild, waxy, fruity, creamy, milky
35.61	Isopropyl palmitate	2013	2023	43	5983	234	3299	595	4715	455	8737	759	7136	2103	Bland, oily

Lisa

rektori 07.04.2020 käskkirjale nr 1-8/17

Lihtlitsents lõputöö reproduutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Kersti-Liis Vimm

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Küpsetatud veiseliha aroomiprofiil – võtmeühendid ja tekkerajad“, mille juhendaja on Sirli Rosenvall
 - 1.1 reproduutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaaja lõppemiseni;
 - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäädvad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

_____ (kuupäev)

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reproduutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reproduutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. jq 1.2., siis lihtlitsents nimetatud tähtaaja jooksul ei kehti.