

# Utjecaj različitih postupaka dimljenja na koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u tradicionalnim mesnim proizvodima s područja Hercegovine

---

Puljić, Leona

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:602472>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-23**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Leona Puljić, dipl.ing.**

**UTJECAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA DIMLJENJA NA  
KONCENTRACIJE POLICIKLIČKIH AROMATSKIH  
UGLJIKOVODIKA (PAH) U TRADICIONALNIM MESNIM  
PROIZVODIMA S PODRUČJA HERCEGOVINE**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

Osijek, srpanj 2022.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DOKTORSKA DISERTACIJA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija i nutricionizam  
Smjer: Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambenu tehnologiju  
Katedra za tehnologiju mesa i ribe  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska  
UDK:

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija  
**Znanstvena grana:** Inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 31. siječnja 2022.  
**Voditelj:** *izv. prof. dr. sc. Krešimir Mastanjević*  
**Suvoditelj:** *dr. sc. Brankica Kartalović, znan. sur.*

### UTJECAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA DIMLJENJA NA KONCENTRACIJE POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA (PAH) U TRADICIONALNIM MESNIM PROIZVODIMA S PODRUČJA HERCEGOVINE

*Leona Puljić, 0113145995*

**Sažetak:** Tijekom dimljenja mesni proizvodi mogu biti kontaminirani policikličkim aromatskim ugljikovodicima (PAH), posebice oni koji se dime u tradicionalnim (nekontroliranim) uvjetima. Ovo istraživanje imalo je cilj procijeniti razliku u sadržaju PAH-a u uzorcima tradicionalnih suhomesnatih proizvoda i trajnih kobasica, suhog svinjskog vrata (*Buđole*), *Hercegovačke pečenice*, *Hercegovačke pancete*, *Hercegovačkih kobasica* u prirodnom i u kolagenskom ovitku, proizvedenih u tradicionalnoj pušnici i u industrijskim komorama. Usporedbom uzoraka pet različitih tradicionalnih mesnih proizvoda vidljivo je kako tradicionalne metode dimljenja rezultiraju većom kontaminacijom PAH-ovima od industrijskih. Prema popisu prioritetnih zagađivača Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA), od 16 analiziranih PAH-ova, dokazana je prisutnost njih 14 (Nap, Anl, Flt, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, Chry, BbF, BkF, BaP, DahA i BghiP) kod tradicionalnog dimljenja i tri (Nap, Anl, Phen) kod industrijskog dimljenja. Unutarnji dijelovi svih dimljenih uzoraka proizvedenih primjenom obje metode zadržali su statistički značajno nižu koncentraciju ukupnih PAH-ova, kao i manje pojedinačnih PAH-ova od površinskog sloja, osim kod uzoraka *Hercegovačke pancete* gdje su unutarnji dijelovi, zbog lipofilnosti PAH-ova i visokog udjela masti, imali najveće koncentracije. Kod kobasica, najveća koncentracija PAH16 otkrivena je u kobasicama u prirodnim ovitcima dimljenim na tradicionalan način. Koncentracije četiri prioritetna PAH-a (BaA, Chry, BbF i BaP), u uzorcima koji su podvrgnuti tradicionalnom dimljenju, uvelike su premašile maksimalne granice propisane nacionalnim i europskim propisima ( $12 \mu\text{gkg}^{-1}$ ). Nasuprot tome, koncentracije PAH4 kod industrijskog su dimljenja, za svih pet dimljenih mesnih proizvoda, bile ispod granica kvantifikacije. Koncentracije BaP bile su ispod granica kvantifikacije kod svih tradicionalno i industrijski dimljenih uzoraka, za sve istraživane mesne proizvode, osim kod tradicionalno dimljenih *Hercegovačkih kobasica* gdje su njegove koncentracije ( $9,95 \mu\text{gkg}^{-1}$ - prirodno crijevo i  $5,48 \mu\text{gkg}^{-1}$ - kolagenski ovitak) bile više od zakonom propisanih granica ( $2 \mu\text{gkg}^{-1}$ ). Rezultati pokazuju da tradicionalno dimljenje može rezultirati povišenim i potencijalno štetnim koncentracijama BaP i PAH4 na zdravlje potrošača u tradicionalno dimljenim suhomesnatim proizvodima s područja Hercegovine.

**Ključne riječi:** PAH; tradicionalno i industrijsko dimljenje; dimljeni mesni proizvodi

**Rad sadrži:** 152 stranica  
17 slika  
53 tablice  
6 priloga  
159 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. dr. sc. <i>Dragan Kovačević</i> , red. prof.      | predsjednik   |
| 2. dr. sc. <i>Nikolina Novakov</i> , izv. prof.      | član-mentor   |
| 3. dr. sc. <i>Snežana Škaljac</i> , vi. znan. sur.   | član          |
| 4. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , red. prof. | zamjena člana |

**Datum obrane:** 8. srpnja 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu sveučilišta u Osijeku, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te samo u elektroničkom obliku u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Postgraduate University Study-Food Technology and nutrition  
Department of Food Technologies  
Subdepartment of Technology of Meat and Fish  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia  
UDC:

**Scientific area:** Biotechnical sciences  
**Scientific field:** Food technology

**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. IV. held on January 31. 2022.

**Mentor:** *Krešimir Mastanjević, PhD, associate prof.*

**Co-mentor:** *Brankica Kartalović, PhD*

### THE INFLUENCE OF DIFFERENT SMOKING PROCEDURES ON THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) CONTENT IN TRADITIONAL MEAT PRODUCTS FROM HERZEGOVINA

*Leona Puljić, 0113145995*

**Summary:** When smoking meat products, they may become contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), especially the ones smoked in traditional (uncontrolled) conditions. This study aims to evaluate the difference in PAH content in the samples of traditional dry cured meat products and sausages, “*Buđola*”, “*Hercegovačka pečenica*”, “*Hercegovačka panceta*” and “*Hercegovačka kobasica*” in natural and collagen casing, produced in traditional smokehouses and in industrial chambers. The comparison of five different traditional meat product samples has shown that traditional smoking methods result in higher contamination with PAH than the industrial ones. Out of 16 analysed PAHs from the American Environmental Protection Agency (EPA) Priority Pollutant List, 14 (Nap, Anl, Flt, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, Chry, BbF, BkF, BaP, DahA i BghiP) were found in the traditionally smoked products, while 3 (Nap, Anl, Phen) were present in the industrially smoked samples. The internal parts of all smoked samples produced by both methods retained a statistically significantly lower concentration of total PAHs and individual PAHs than the surface layer, except for the samples of *Hercegovačka panceta* whose internal parts had the highest concentrations due to lipophilicity of PAHs and high fat content. As for sausages, the highest concentration of PAH16 was detected in the traditionally smoked sausages in natural casings. The concentration of four priority PAHs (BaA, Chry, BbF i BaP) in traditionally smoked samples considerably exceeded the maximum limits prescribed by national and European regulations (12  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ). In contrast, PAH4 concentrations in the case of industrial smoking were below the quantification limits for all five smoked meat products. BaP concentrations were below the quantification limit in all traditionally and industrially smoked samples of all types of meat products included in the research with the exception of traditionally smoked “*Hercegovačka kobasica*”, where the concentrations (9.95  $\mu\text{gkg}^{-1}$ - natural casing and 5.48  $\mu\text{gkg}^{-1}$ - collagen casing) were higher than the legally prescribed limit (2  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ). The results show that traditional smoking can result in increased concentrations of BaP and PAH4 in traditionally smoked meat products from Herzegovina, which could be harmful to consumers' health.

**Key words:** PAH; traditional and industrial smoking; smoked meat products.

**Thesis contains:** 152 pages  
17 figures  
53 tables  
6 supplements  
159 references

**Original in:** Croatian

**Defense committee:**

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. <i>Dragan Kovačević</i> , PhD, prof.           | chair person |
| 2. <i>Nikolina Novakov</i> , PhD, associate prof. | supervisor   |
| 3. <i>Snežana Škaljac</i> , PhD                   | member       |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, prof.      | stand-in     |

**Defense date:** July 8. 2022.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, University of Osijek; President's office, University Library in Zagreb and only in electronic version in University Library in Osijek

Prije svega želim izraziti zahvalnost svom mentoru izv. prof. dr. sc. Krešimiru Mastanjeviću za stručno vodstvo, relevantne komentare, korisne sugestije, cjelokupnu pomoć i strpljenje. Zahvaljujem se na ukazanom povjerenju i nesebičnoj pomoći u znanstveno - istraživačkom radu uopće.

Zahvaljujem svojoj komentorici dr. sc. Brankici Kartalović, znan. sur., na pomoći, dobronamjernim savjetima i toplim prijateljskim razgovorima.

Zahvaljujem svim profesorima i suradnicima koji su na bilo koji način doprinijeli realizaciji ove doktorske disertacije.

Radost završetka izrade ove disertacije posvećujem svojoj obitelji.

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. TOPLINSKI NEOBRAĐENI MESNI PROIZVODI</b> .....	<b>6</b>
2.1.1. Trajni suhomesnati proizvodi – povijesni razvoj .....	10
<b>2.2. ZNAČAJ MESA U LJUDSKOJ ISHRANI</b> .....	<b>12</b>
2.2.1. Značaj suhomesnatih proizvoda u ishrani ljudi.....	14
<b>2.3. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE TRAJNIH SUHOMESNATIH PROIZVODA</b> .....	<b>16</b>
2.3.1. Proizvodnja dimljenih trajnih suhomesnatih proizvoda u Hercegovini .....	17
2.3.2. Specifičnosti tehnologije proizvodnje <i>Hercegovačke pečenice</i> .....	18
2.3.3. Specifičnosti tehnologije proizvodnje <i>Hercegovačke pancete</i> .....	21
2.3.4. Specifičnosti tehnologije proizvodnje suhog svinjskog vrata ( <i>Buđole</i> ).....	23
<b>2.4. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE TRAJNIH KOBASICA</b> .....	<b>25</b>
2.4.1. Specifičnosti tehnologije proizvodnje tradicionalnih <i>Hercegovačkih kobasica</i> ...	27
<b>2.5. KONZERVIRANJE DIMLJENJEM</b> .....	<b>29</b>
<b>2.6. POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI</b> .....	<b>32</b>
2.6.1. Kontaminacija hrane policikličkim aromatskim ugljikovodicima .....	33
2.6.2. Utjecaj PAH-ova na ljudski organizam i zakonski zahtjevi u pogledu sadržaja PAH-a u mesnim proizvodima .....	34
2.6.3. Čimbenici koji utječu na sadržaj PAH-a u mesnim proizvodima .....	37
2.6.4. Mogućnosti smanjenja koncentracije PAH-ova u mesnim proizvodima.....	43
2.6.5. Analitičke metode određivanja PAH-ova u mesnim proizvodima.....	45
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>49</b>
<b>3.1. ZADATAK</b> .....	<b>50</b>
<b>3.2. MATERIJAL I METODE</b> .....	<b>52</b>
3.2.1. Priprema uzoraka .....	52
3.2.2. Dimljenje uzoraka .....	57
3.2.3. Uzorkovanje .....	61
3.2.4. Određivanje udjela vlage, proteina, ukupnih masti i kolagena.....	63
3.2.5. Određivanje pH vrijednosti.....	63
3.2.6. Određivanje aktiviteta vode .....	63
3.2.7. Određivanje koordinata boje u CIE-L*a*b* sustavu .....	63
3.2.8. Određivanje profila teksture .....	64
3.2.9. Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika .....	65
3.2.10. Statistička obrada rezultata.....	69
<b>4. REZULTATI</b> .....	<b>71</b>
<b>4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA OSNOVNOG KEMIJSKOG SASTAVA, pH VRIJEDNOSTI, AKTIVITETA VODE I GUBITKA MASE (KALO) TIJEKOM PROIZVODNOG PROCESA</b> .....	<b>72</b>



4.2.	REZULTATI ODREĐIVANJA KOORDINATA BOJE U CIE-L*A*B* SUSTAVU .....	78
4.3.	REZULTATI ODREĐIVANJA PROFILA TEKSTURE .....	82
4.4.	REZULTATI ODREĐIVANJA VRSTE I KONCENTRACIJE 16 POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA .....	86
5.	RASPRAVA .....	97
5.1.	FIZIKALNO KEMIJSKE KARKTERISTIKE SUHOG SVINJSKOG VRATA ( <i>BUDOLE</i> ).....	98
5.1.1.	Osnovni kemijski sastav .....	98
5.1.2.	pH i aktivitet vode ( $a_w$ ) .....	99
5.1.3.	Gubitak mase (kalo) .....	99
5.1.4.	Boja .....	100
5.1.5.	Tekstura .....	100
5.2.	FIZIKALNO KEMIJSKE KARAKTERISTIKE <i>HERCEGOVAČKE PEČENICE</i> .....	101
5.2.1.	Osnovni kemijski sastav .....	101
5.2.2.	pH i aktivitet vode ( $a_w$ ) .....	102
5.2.3.	Gubitak mase (kalo) .....	102
5.2.4.	Boja .....	103
5.2.5.	Tekstura .....	104
5.3.	FIZIKALON KEMIJSKE KARAKTERISTIKE <i>HERCEGOVAČKE PANCETE</i> .....	104
5.3.1.	Osnovni kemijski sastav .....	104
5.3.2.	pH i aktivitet vode ( $a_w$ ) .....	105
5.3.3.	Gubitak mase (kalo) .....	105
5.3.4.	Boja .....	105
5.3.5.	Tekstura .....	106
5.4.	FIZIKALNO KEMIJSKE KARAKTERISTIKE <i>HERCEGOVAČKIH KOBASICA U PRIRODNOM I KOLAGENSKOM OVITKU</i> .....	107
5.4.1.	Osnovni kemijski sastav .....	107
5.4.2.	pH i aktivitet vode ( $a_w$ ) .....	108
5.4.3.	Gubitak mase (kalo) .....	108
5.4.4.	Boja .....	109
5.4.5.	Tekstura .....	110
5.5.	POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U SUHOM SVINJSKOM VRATU ( <i>BUDOLI</i> ).....	111
5.6.	POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U <i>HERCEGOVAČKOJ PEČENICI</i> .....	114
5.7.	POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U <i>HRECEGOVAČKOJ PANCETI</i> .....	119
5.8.	POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U <i>HERCEGOVAČKIM KOBASICAMA U PRIRODNOM I KOLAGENSKOM OVITKU</i> .....	121
6.	ZAKLJUČCI.....	125
7.	LITERATURA .....	129
8.	PRILOZI.....	147

## Popis oznaka, kratica i simbola

PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
HAH	Hrvatska agencija za hranu
PAH	policiklički aromatski ugljikovodici
PAH4	zbroj benz[a]antracena, krizena, benzo[b]fluorantena i benzo[a]pirena
PAH16	zbroj ispitivanih 16 PAH spojeva
NN	Narodne novine
MP	Ministarstvo poljoprivrede
T	temperatura
t	vrijeme
Rh	relativna vlažnost zraka
NaP	naftalen
Anl	acenaftilen
Fln	fluoren
Ant	antracen
Phen	fenantren
Flt	fluoranten
Ane	acenaften
Pyr	piren
BaA	benzo[a]antracen
BbF	benzo[b]fluoranten
BkF	benzo[k]fluoranten
Chry	krizen
BaP	benzo[a]piren
BghiP	benzo[g,h,i]perilen

DahA	dibenzo[a,h]antracen
InP	indenol[1,2,3-c,d]piren
LOQ	limit kvantifikacije
LOD	limit detekcije
EPA	Američka agencija za zaštitu okoliša
$a_w$	aktivitet vode
IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka
GC	plinska kromatografija
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
SFC	superkrična tekućinska kromatografija
CE	kapilarna elektroforeza
MS	masena spektrometrija
AOAC	Association of Official Analytical Chemists, objavljuje standardizirane metode kemijske analize koje osiguravaju sigurnost i integritet hrane i drugih proizvoda koji utječu na javno zdravlje
EFSA	Europska agencija za sigurnost hrane
SCF	Znanstveni odbor za hranu - povjerenstvo koje je Europskoj komisiji pružalo znanstvene savjete o sigurnosti hrane
JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives - međunarodni znanstveni stručni odbor kojim zajednički upravljaju Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO) i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO)

## **1. UVOD**

Kvaliteta i sigurnost ključna su pitanja u svakoj fazi proizvodnje i prerade hrane. Osnovno pravo potrošača je da prehrambeni proizvodi, koje kupuju i konzumiraju, budu zdravstveno ispravni i da kakvoćom udovoljavaju propisanim zahtjevima. Prerada mesa usmjerena je na poboljšanje kvalitete, davanje željenih senzornih svojstava, poboljšanje probavljivosti i produljenje roka trajanja. Međutim, toplinski procesi, kojima je meso podvrgnuto tijekom prerade, mogu nositi rizik od stvaranja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH). Proizvodnja dimljenih mesnih proizvoda ima dugu tradiciju u Bosni i Hercegovini. Posebni zemljopisni uvjeti u Hercegovini, doprinijeli su razlikama ovih proizvoda od sličnih proizvoda u drugim područjima. Dimljenje, kao jedna od najstarijih metoda konzerviranja mesa i mesnih proizvoda, uz čimbenike očuvanja (dehidracija, baktericidna i antioksidativna svojstva) ima cilj generirati posebne senzorske profile u pogledu okusa, boje i arome (između ostalog putem derivata fenola, karbonila i organskih kiselina) (Babić i sur., 2018; Šimko, 2005). Sam postupak dimljenja mesa uključuje difuziju hlapljivih tvari koje potječu od izgaranja drva (Stumpe-Vihsna i sur., 2008). Međutim, nepotpuno izgaranje drva, tijekom postupka dimljenja, može rezultirati nastankom policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) (Šimko, 2002; Ledesma i sur., 2016), od kojih neki pokazuju kancerogena i mutagena svojstva (Falcó i sur., 2003; Reinik i sur., 2007; IARC, 2010). PAH-ovi predstavljaju skupinu od oko 600 organskih spojeva koji sadrže dva ili više spojena aromatska prstena koji se sastoje samo od atoma ugljika i vodika (Mastanjević i sur., 2019). PAH-ovi, s četiri ili manje spojenih benzenskih prstena, opisani su kao lagani, a oni koji sadrže više od četiri prstena prepoznati su kao teški PAH-ovi. Teški PAH-ovi poznati su kao otrovniji i stabilniji. Oni utječu na ljudsko zdravlje tako što ometaju normalne funkcije stanica i mogu uzrokovati nastanak malignih oboljenja (Taiwo i sur., 2019). PAH-ovi su sveprisutni, a nalaze se u vodi, zemlji i zraku, ali i u različitim namirnicama koje konzumiramo skoro svakodnevno (IARC, 2010; Škaljac, 2014; Rengarajan i sur., 2015). Predstavljaju najveću skupinu kemijskih spojeva poznatu po tome što mogu dovesti do nastanka i razvoja malignih bolesti, a smatraju se kao jedan od glavnih čimbenika koji doprinose razvoju karcinoma pluća i kože (Šimko, 2002; Šimko, 2005; Bansal i Kim, 2015). Konzumiranjem namirnica, koje sadrže ove kemijske kontaminante, PAH-ovi ulaze u organizam čovjeka. Većina PAH-ova nije kao takva genotoksična, nego njihovi metaboliti reagiraju s DNK čime se ispoljava njihov genotoksični učinak (Rengarajan i

sur, 2015). Najveći unos PAH-ova u ljudski organizam je putem hrane, čak 88 – 98% od ukupne kontaminacije (Farhadian i sur, 2011). Uzimajući u obzir toksičnost i utjecaj na čovjekovo zdravlje te vjerojatnost izlaganja ljudi određenim vrstama PAH-ova putem hrane, Agencija za zaštitu okoliša (EPA) klasificirala je PAH 16 (naftalen, acenaften, acenaftilen, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[a]antracen, krizen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perilen, indeno[1,2,3-c,d]piren) kao primarne i najopasnije zagađivače okoliša. Postupci prerade hrane, poput dimljenja, sušenja i kuhanja (pečenja / roštiljanja), obično su glavni uzroci onečišćenja hrane PAH-ovima (Ledesma i sur., 2016). Primjenom optimalnih uvjeta dimljenja, tijekom prerade hrane može se smanjiti unos PAH-ova, a s time i smanjiti rizik od potencijalne opasnosti (CAC, 2008). Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) odlučila je kako će se koncentracije benzo[a]pirena (BaP) i zbroj koncentracija četiri PAH-a: BaP, BaA, BbF, i Chry (PAH4), smatrati referencom za određivanje PAH-a u hrani (EFSA, 2008). Prema odredbama Europske komisije (EC) najveća dopuštena količina benzo[a]pirena u dimljenom mesu i dimljenim mesnim proizvodima je  $2,0 \mu\text{gkg}^{-1}$ , a četiri PAH spoja  $12,0 \mu\text{gkg}^{-1}$  (EC, 2006; EC, 2011).

Literaturni podatci o prisutnosti PAH-ova u dimljenoj hrani daju dvosmislene informacije i razlikuju se, u manjoj ili većoj mjeri, od studije do studije (Farhadian i sur., 2010; Roseiro i sur., 2011; Wretling i sur., 2010; Zachara i sur., 2018). Prema navodima autora, sastav i sadržaj PAH-ova u dimljenim mesnim proizvodima ovisi o nekoliko čimbenika: vrsti drva i udjelu vlage, sadržaju kisika u komori za dimljenje, temperaturi izgaranja drva, duljini trajanja termičke obrade, udaljenosti od izvora topline te drugih. Literaturni podatci pokazuju da koncentracije PAH-ova u tradicionalno dimljenim mesnim proizvodima mogu dosegnuti zabrinjavajuće visoke koncentracije. Nedavno su mnogi istraživači iz zemalja EU (Wretling i sur., 2010; Gomes i sur., 2013; Santos i sur., 2011; Lorenzo i sur., 2011; Lorenzo i sur., 2010) i nekih izvan EU (Škaljac i sur., 2018; Hokkanen i sur. 2018; Puljić i sur., 2019; Mastanjević i sur., 2020; 2020a) izvijestili o zabrinutosti zbog potencijalno povećanog sadržaja PAH-ova u raznim tradicionalnim mesnim proizvodima. Budući da lako nastaju tijekom najčešće korištenih načina proizvodnje suhomesnatih proizvoda, PAH-ove je nužno istraživati kako bi se bolje objasnilo njihovo toksično djelovanje, spriječilo nastajanje te smanjili rizici.



## **2. TEORIJSKI DIO**



### 2.1. TOPLINSKI NEOBRAĐENI MESNI PROIZVODI

Sušeni mesni proizvodi proizvode se soljenjem ili salamurenjem različito obrađenog i oblikovanog mesa, a izlažu se kraćem ili duljem (što ovisi o vrsti proizvoda) postupku sušenja i dimljenja ili samo sušenja (Kovačević, 2001). Za njih je karakteristično da se toplinski ne obrađuju. U ovoj skupini mesnih proizvoda, temeljem različitosti u dužini trajanja procesa proizvodnje, mogu se razlikovati tri podskupine i to kratko sušene kobasice, dugo sušene kobasice (trajne ili sporofermentirane), gdje prema tehnološkom procesu proizvodnje pripadaju i tradicionalne *Hercegovačke kobasice*, koje su predmet istraživanja ove disertacije, te dugo sušena mesa - trajni suhomesnati proizvodi (pršuti, buđole, pečenice, pancete i slični proizvodi) koji su također predmet ovoga istraživanja. Za ovu kategoriju proizvoda karakteristično je da se posebno oblikovani pojedini dijelovi trupa podvrgavaju dugom procesu sušenja, što rezultira snižavanjem  $a_w$  i pH te konzervirajućim učinkom uz stvaranje želirajućih svojstava (Kovačević, 2001).

Prema Pravilniku o mesnim proizvodima NN 62/18 toplinski neobrađeni mesni proizvodi definiraju se kao:

- (1) Toplinski neobrađeni mesni proizvodi su proizvodi od različitih vrsta mesa sa ili bez pripadajućih kosti, potkožnog masnog tkiva i kože, s dodanim drugim sastojcima.
- (2) Proizvodi iz stavka 1. ovoga članka proizvode se postupcima soljenja, salamurenja te procesima sušenja i zrenja, sa ili bez fermentacije, a mogu se podvrgnuti postupku dimljenja.
- (3) Proizvodi iz stavka 1. ovoga članka ne prolaze proces toplinske obrade.
- (4) Proizvodi iz stavka 1. ovoga članka mogu se puniti u odgovarajuće ovitke.
- (5) Toplinski neobrađeni mesni proizvodi dijele se u tri skupine:
  - trajni suhomesnati proizvodi
  - trajne kobasice
  - fermentirane polusuhe kobasice (Ministarstvo poljoprivrede 2018).

Sukladno prethodno navedenom pravilniku trajni suhomesnati proizvodi su:

(1) Trajni suhomesnati proizvodi toplinski su neobrađeni proizvodi od svinjskog mesa sa ili bez pripadajućih kosti, potkožnog masnog tkiva i kože, s dodanim drugim sastojcima.

(2) Iznimno od stavka 1. ovoga članka, trajni suhomesnati proizvodi mogu se proizvoditi i od mesa drugih vrsta životinja te stavljati na tržište pod uobičajenim ili opisnim nazivima, uz koje mora biti istaknuta vrsta životinje od koje meso potječe.

(3) Aktivitet vode ( $a_w$ ) u proizvodima iz stavaka 1. i 2. ovoga članka može biti najviše 0,93.

(4) Proizvodi iz stavaka 1. i 2. ovoga članka moraju također ispunjavati sljedeće uvjete:

- površina treba biti suha i čista, s mjestimičnim mogućim manjim naslagama plijesni u tankom sloju
- koža mora biti svijetle do tamnosmeđe boje i bez oštećenja
- moraju biti dovoljno osušeni, a vanjski izgled, izgled presjeka, miris, okus, konzistencija i tekstura moraju odgovarati zreлом proizvodu i vrsti mesa, a ako su dimljeni moraju imati miris i okus dima
- moraju biti što pravilnijeg oblika, uredno obrezanih rubova i bez oštećenja
- mesnati dijelovi moraju biti svijetlocrvene do tamnocrvene boje i
- masno tkivo mora biti čvrsto i bijele boje, a površinski slojevi mogu imati žućkastu nijansu (Ministarstvo poljoprivrede 2018).

Prema citiranom pravilniku trajne kobasice se definiraju kao:

(1) Trajne kobasice toplinski su neobrađeni proizvodi od različitih vrsta mesa, čvrstog masnog tkiva i drugih sastojaka koji se nakon obrade i punjenja u ovitke podvrgavaju procesima fermentacije, sušenja i zrenja sa ili bez provedbe postupka dimljenja.

(2) Proizvodi iz stavka 1. ovoga članka mogu sadržavati najviše 40% vode.

(3) Proizvodi iz stavka 1. ovoga članka moraju sadržavati najmanje 16% bjelančevina mesa.

(4) Proizvodi iz stavka 1. ovoga članka moraju također ispunjavati sljedeće uvjete:

- ovitak mora dobro prianjati uz nadjev, a površina kobasica ne smije biti deformirana

- nadjev na presjeku treba imati izgled mozaika sastavljenog od komadića mišićnog tkiva crvene boje i masnog tkiva bijele boje
- sastojci nadjeva trebaju biti ravnomjerno raspoređeni i međusobno čvrsto povezani
- na presjeku kobasica ne smije biti šupljina i pukotina
- kobasice se moraju lako narezivati. (Ministarstvo poljoprivrede 2018).

Zakonska legislativa u Bosni i Hercegovini nešto je drugačija pa tako Pravilnik o usitnjenom mesu, poluproizvodima i proizvodima od mesa ("Službeni glasnik BiH", broj: 82/13) suhomesnate proizvode (trajne suhomesnate proizvode) definira kao:

(1) Suhomesnati proizvodi trajni su proizvodi od različitih vrsta mesa u komadima s pripadajućim kostima, potkožnim masnim tkivom i kožom ili bez njih i dodatnih sastojaka koji se konzerviraju postupcima soljenja, salamurenja, sušenja i zrenja s dimljenjem ili bez dimljenja do stupnja primjerenog za konzumaciju bez prethodne toplotne obrade.

(2) Proizvod, koji nije dimljen, nosi oznaku *sušen na zraku*.

(3) Suhomesnati proizvodi čuvaju se na temperaturi do 15°C, a upakirani naresci proizvoda na temperaturi do 10°C.

(4) Suhomesnati trajni proizvodi od svinjskog mesa proizvode se i stavljaju u promet pod nazivom *suha šunka* i *suha šunka bez kosti*, *pršut*, *suha plećka*, *suhi vrat*, *buđola*, *suha svinjska pečenica*, a mogu se proizvoditi i druge vrste srodnih proizvoda.

(5) Suhomesnati trajni proizvodi, proizvedeni od drugih vrsta mesa preživača, kopitara, peradi i divljači, moraju u nazivu nositi oznaku koja određuje vrstu mesa i proizvoda (npr. *goveđi pršut*).

(6) Sadržaj vode u mesnatom dijelu gotovog proizvoda mora biti manji od 60%.

(7) Aktivnost vode ( $a_w$ ) proizvoda može biti maksimalno 0,93.

Citirani pravilnik fermentirane suhe trajne kobasice definira kao:

(1) Fermentirane suhe kobasice proizvodi su od različitih vrsta mesa domaćih papkara i kopitara prve i druge kategorije, mesa peradi prve kategorije i mesa divljači i čvrstog masnog tkiva različitog stupnja usitnjenosti i dodatnih sastojaka, koji se

poslije punjenja u odgovarajuće prirodne ili umjetne ovitke konzerviraju postupcima fermentacije, sušenja i zrenja i koji sadrže maksimalno do 40% vlage.

(2) Sadržaj proteina mesa u proizvodu mora biti najmanje 20%, a relativan sadržaj proteina vezivnog tkiva u proteinima mesa (sadržaj kolagena), najviše 20% ako to nije drugačije propisano ovim pravilnikom.

(3) Na osnovu stupnja osušenosti i zrenja fermentirane suhe kobasice mogu biti: trajne kobasice i kobasice za mazanje, čuvaju se na temperaturi do 15°C, a naresci kobasica u originalnom pakiranju na temperaturi do 10°C.

(4) Fermentirane suhe trajne kobasice proizvode se i stavljaju u promet pod nazivom: *kulen, zimska salama, sremska kobasica, sudžuk, čajna*, a mogu se proizvoditi i druge vrste srodnih proizvoda.

Navedeni pravilnik slaninu definira kao posebnu kategoriju proizvoda pa navodi da:

(1) Slanina se proizvodi od potkožnog masnog tkiva svinja postupcima soljenja, salamurenja, sušenja i zrenja sa ili bez dimljenja, sa ili bez toplotne obrade čvrstog masnog tkiva, sa ili bez pripadajućeg mišićnog tkiva i kože i dodatnih sastojaka.

(2) Slanina se proizvodi od sljedećih dijelova trupa svinja:

a) podbradnjak (goder, gronik), donji dio vratne slanine

b) leđna slanina je slanina leđa od vrata do krsne kosti

c) lopatična slanina je četvrtasto oblikovana lopatica bez kostiju s kožom i potkožnim masnim tkivom

d) carsko meso je dio grudnog koša s trbušnim dijelom svinja

e) mesnata slanina je četvrtasto oblikovani dio grudnog koša svinja s trbušnim dijelom svinja, bez kostiju, sa ili bez hrskavice.

(3) Slanina se proizvodi i stavlja u promet kao: *sirova/svježa, polutrajna i trajna slanina*.

Trajna slanina proizvodi se postupcima soljenja ili salamurenja i zrenja sa ili bez dimljenja dijelova iz stava (2) Odjeljka 7. ovog pravilnika.

Mesnata slanina proizvedena na način iz stava (2) stavlja se na tržište pod nazivom *panceta* ili pod drugim nazivom u skladu sa stavom (1) ovog pododjeljka.

### 2.1.1. Trajni suhomesnati proizvodi – povijesni razvoj

Jedna od prvih briga primitivnog čovjeka bilo je, nesumnjivo, pitanje što će i kada jesti. Instinktivno, ljudi su jeli voće koje su pronašli te životinje i ribe koje su uspjeli uloviti. Između osmog i desetog tisućljeća prije Krista ljudi se počinju baviti poljoprivredom i uzgojem pripitomljenih životinja i tako se stvara potreba za očuvanjem viškova hrane kako bi se osigurala egzistencija za vrijeme oskudice (Toldra, 2002). Najvažniji preduvjet za razvoj civilizacije bio je osmisliti metode za očuvanje hrane prilikom skladištenja i transporta, kako bi se u sve većim zajednicama zadovoljile potrebe za hranom. Sušenje namirnica bio je vjerojatno prvi razvoj u smjeru očuvanja hrane. Slijedi dimljenje, koje je u mnogim slučajevima bilo prirodna posljedica. Sušenje se često ubrzavalo vješanjem sirovine u blizini otvorene vatre (Varlet i sur., 2006). Soljenje, kao metoda konzerviranja, poznato je još od antičkog doba. Primitivni čovjek trljao je komade mesa i ribe morskom soli te im na taj način produljivao trajanje. Hladno skladištenje hrane moglo se koristiti u hladnim područjima poput sjeverne Europe, a sušenje se moglo primijeniti u područjima s blagim zimama i neprekompjernim padalinama, poput Mediterana. Druge tehnike, poput dimljenja i kuhanja, pojavile su se nakon otkrića i primjene vatre. Transformacija sirovina sušenjem i fermentacijom, u manje-više stabilnu hranu, dobro je poznata u mnogim starim kulturama i koristila se za mnogo različitih namirnica (Zeuthen, 1995). Postoji dosta povijesnih referenci o uporabi mesa i njegovih prerađevina u ishrani ljudi. U Mezopotamiji su se već 3000. godine prije Krista konzervirali u sezamovom ulju kuhano meso i riba, a sušeno, slano meso i riba bili su dio sumerske prehrane (Toldra, 2002). Na jednoj od brojnih sumerskih pločica, napisanih klinastim pismom, do 2000. g.p.K., postoje zapisi o svinjetini kao važnom izvoru hrane u to vrijeme u Mezopotamiji. Svi detalji klanja svinja te kuhanja i pripreme proizvoda od svinjskog mesa opisani su oko 900. g.p.K. u slavnoj Homerovoj Odiseji. Tijekom 900. godine prije Krista, sol se proizvodila u *slanim vrtovima* u Grčkoj, a sušenje, soljenje i dimljenje mesa bili su dobro uspostavljeni. Rimljani su 200. g.p.K od Grka naučili koristiti sol za sušenje ribe i proizvodnju različitih vrsta mesnih proizvoda poput svinjetine s kiselim krastavcima (Leistner, 1986; Živković, 1986). U ovo vrijeme primijećen je utjecaj soljenja na očuvanje crvene boje mesa. Do srednjeg vijeka tretiranje mesa solju, salitrom i dimom bilo je uobičajeno, a učinak salitre u *popravljanju* crvene boje bio je dobro prepoznat. Stari

Rimljani i Grci već su poznavali principe proizvodnje suhih fermentiranih kobasica, što se podudara s velikom ekspanzijom uporabe svinja u cijeloj Europi (Zeuthern, 1995). Iako Kinezi tvrde kako su oni prvi proizvodili sušene šunke, postoje literaturni zapisi o tome da je tehnologija ipak potekla iz Rimskog Carstva. Cato (234.–149. g.p.K.) u svojoj knjizi o poljoprivredi detaljno objašnjava kako je soljena i sušena šunka proizvedena i skladištena. Leistner (1986) daje sličan prikaz o tome kako rimski car Dioklecijan 301. godine poslije Krista u javnoj obavijesti razlikuje visoko sušenu i dimljenu šunku te blago posoljenu i sušenu (nedimljenu) šunku. Također, Leistner spominje da je Varro, koji je živio u 1. stoljeću prije Krista, pisao o značajnom uvozu šunke, kobasica i drugog mesa u Rim iz Galije.

Od davnina su kobasice izumljene kao sredstva za maksimalno iskorištavanje ostataka mesa i iznutrica. I u Rimskom Carstvu kobasice su bile dobre poznate. Bile su uglavnom od krvi, masti i mesnog otpada i kuhane su (Toldra, 2007). Literaturni podatci ukazuju na to da su suhe i fermentirane kobasice nastale u Grčkoj, u gradu Salamisu na istočnoj obali Ciprija. Iako je Salamis uništen oko 450. godine prije Krista, ovaj tip kobasica do tada je bio nadaleko poznat i cijenjen, a bio je preteča mnogih popularnih europskih vrsta kobasica (Pederson, 1979). Smatra se da su Rimljani tehnologiju proizvodnje ovog tipa kobasica preuzeli od Gala i da se njihova proizvodnja raširila cijelim Rimskim Carstvom. Također postoje zapisi o proizvodnji fermentiranih kobasica u Kini, 589–420 godine prije Krista, u Kini su pravljene kobasice od kozjeg i janječeg mesa sa soli, aromatizirane zelenim lukom, umakom od graha, đumbirom i paprom (Toldra, 2002).

Proizvodnja i potrošnja suhomesnatih proizvoda vjerojatno potječu iz južноеuropskih zemalja oko Sredozemnog mora jer njihova posebna klima omogućuje prirodno sušenje i sazrijevanje (Comi i sur., 2005). S druge strane, upotreba dima primjenjivana je u sjevernim i hladnijim područjima gdje klima nije omogućavala prirodno sušenje. Klimatski uvjeti proizvodnog područja imali su snažan utjecaj na sami proizvodni postupak. Smatra se da su dobro iskustvo i praksa u proizvodnji suhomesnatih proizvoda iz Europe s doseljenicima preneseni u Ameriku. Na europskom tržištu danas se mogu pronaći različiti fermentirani mesni proizvodi. Njihova različitost je posljedica razlika u uporabljenj sировini, recepturi i tehnološkom postupku proizvodnje (Lebert i sur., 2007). Općenito je moguće napraviti podjelu na mediteranske ili južноеuropske proizvode i proizvode sjeverne Europe, a svaka

skupina ima određene karakteristike. U sjevernoeuropskim proizvodima imamo pH vrijednosti ispod 5,0. Dimljenjem i djelovanjem bakterija mliječne kiseline osiguravala se zdravstvena ispravnost proizvoda, produžuje mu se trajnost te pridonosi senzorskim svojstvima gotovog proizvoda. Kod mediteranskih proizvoda pH vrijednost je iznad 5,0, a trajnost i sigurnost proizvoda osigurava se sušenjem i niskim sadržajem vlage (Demeyer, 2004). Potrošnja trajnih suhomesnatih proizvoda u stalnom je porastu, a želja za većim asortimanom proizvoda potiče na konstantno usavršavanje postojećih procesa proizvodnje.

### 2.2. ZNAČAJ MESA U LJUDSKOJ ISHRANI

Meso je, kao nezamjenjiv izvor energije, bjelančevina, masti, vitamina, minerala i drugih dragocjenih sastojaka, od vremena *Homo sapiens* do danas, bilo važan čimbenik preživljavanja i mjerilo društvenoga standarda manjih i većih skupina stanovništva. U većini zajednica imalo je prestižnu vrijednost, često se smatralo središnjom namirnicom oko koje se planiraju obroci. Razne vrste mesa često su osnova svečanih i slavljeničkih prigoda. S popularnog, ali i sa znanstvenog gledišta, meso se smatra namirnicom visoke hranjive vrijednosti (Bender, 1992). Stočarska proizvodnja ubrzano raste, što se tumači kao rezultat povećane potražnje za životinjskim proizvodima. Od 1960. globalna se proizvodnja mesa više nego utrostručila. To se dijelom pripisuje porastu broja stanovnika te povećanju obilja u mnogim zemljama. S povijesnog stajališta, na temelju oblika zubi i nespecijaliziranog crijeva, čini se da su ljudi prilagođeni prehrani svejeda. Vjerojatno je meso, u ranoj fazi ljudske evolucije, počelo igrati značajnu ulogu u našoj prehrani. Pripitomljavanje životinja i razvoj stočarstva osigurali su pouzdani izvor mesa, ali i smanjili broj vrsta od kojih se dobiva na otprilike dvadesetak, od čega je tek polovica danas značajan izvor istog. To uključuje sisavce kao što su goveda, ovce, koze, svinje, bivoli, deve, jakovi, lame, jelene i zečeve, ali i ptice, osobito domaću živinu, kokoške, purane, guske i patke, zatim gmazove, ribe i razne beskralježnjake. Vrste mesa, koje se obično konzumiraju u različitim zemljama, ovise o prehrambenim navikama i sposobnosti uspješnog uzgoja životinja, na što utječu lokalna klima, zemljopisni položaj i gospodarstvo. Govedina, janjetina, svinjetina i piletina glavne su sirovine za proizvodnju mesa (Higgs i Pratt, 2003).

Oko šestine svih bjelančevina, koje ljudi konzumiraju, potječe iz crvenog mesa i peradi, a ako su uključeni riba, mlijeko i jaja, životinjski proizvodi opskrbljuju trećinu (Wyness, 2016). Ne samo da je meso vrlo koncentrirani izvor bjelančevina, već ima i visoku biološku vrijednost, jer se po sastavu vrlo dobro uklapa u sastav ljudskih proteina. Sadrži sve esencijalne aminokiseline bitne za ljudsko zdravlje. Važan je izvor vitamina B, osobito B1 (tiamin), niacina (nikotinska kiselina), B2 (riboflavin), B6 i B12 (cijan kobalamin) i vitamina A (retinol). Glavni je izvor željeza, bakra, cinka i selena (Bates i sur., 2014). Željezo u mesu ima visoku bioraspoloživost, a glavni rezervoar je protein mioglobina koji veže željezo i kisik. Nedostatak željeza najčešći je nutritivni nedostatak u svijetu (Neale, 1992). Iako je meso koncentrirani izvor hranjivih tvari, koje su se nekad smatrale bitnim za optimalan ljudski rast i razvoj (Higgs, 2000), često je povezano i s „negativnim“ imidžom zbog „visokog“ sadržaja masti i mišljenjem da se crveno meso smatra hranom koja potiče razvoj karcinoma. Stoga se preporučuje nizak unos mesa, osobito crvenog mesa, kako bi se izbjegao rizik od nastanka raka, pretilosti i metaboličkog sindroma (Biesalski, 2005).

U proteklih se 50 godina konzumacija mesa na svjetskoj razini iznimno brzo povećala. Prema podacima Zaklade UN-a za hranu i poljoprivredu najviše mesa na globalnoj razini pojedu Amerikanci, Australci i Europljani. Prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO) i on-line statističke službe FAOSTAT u Europskoj Uniji u 2017. godini, prosječna potrošnja mesa po glavi stanovnika iznosila je 69,6 kg. Među zemljama s najnižom prosječnom potrošnjom mesa bila je Bosna i Hercegovina sa 32,21 kg po glavi stanovnika. Hrvatska je blizu EU prosjeka sa 66,3 kg po stanovniku. Prema navedenim podacima razvidno je da se meso češće konzumira u razvijenim i bogatim zemljama.

Stočarstvo, kao i stočarska proizvodnja u cijelosti, a posebno proizvodnja mesa u Bosni i Hercegovini, u prethodnih se nekoliko godina susreće s brojnim problemima. Praćenjem desetogodišnjeg trenda, uvidom u podatke objavljene od strane Agencije za statistiku BiH proizvodnje mesa, vidljiv je pad proizvodnje svih kategorija kao i nesrazmjer između razina ponude domaće proizvodnje i tržišnih potreba. Prema podacima iz godišnjih izvještaja Ministarstva vanjske trgovine i ekonomskih odnosa Bosne i Hercegovine, ukupna proizvodnja mesa u BiH snažno je varirala u promatranom razdoblju od trinaest godina. Naime, u razdoblju od 2006. do 2012. godine zabilježen je kontinuiran rast pri čemu je proizvodnja od 48 tisuća tona, koliko



je iznosila 2006. godine, dostigla količinu od oko 95 tisuća tona koliko je iznosila neto ostvarena proizvodnja mesa u 2012. godini. Tijekom 2013. a osobito 2014. smanjena je proizvodnja mesa na 72, odnosno na 66 tisuća tona, a u narednoj godini povećana na 81 tisuću tona. Neto proizvodnja mesa u 2016. godini iznosila je 85 tisuća tona i u usporedbi s prethodnom godinom veća je za 5%. U 2017. godini ponovno dolazi do povećanja proizvodnje na oko 88 tisuća tona, a naredne 2018. godine smanjena je na 84 tisuće tona. Prema posljednjem dostupnom izvještaju Ministarstva vanjske trgovine i ekonomskih odnosa Bosne i Hercegovine, neto proizvodnja svih kategorija mesa u 2019. godini iznosila je 90 819 tona.

### 2.2.1. Značaj suhomesnatih proizvoda u ishrani ljudi

Suhomesnati proizvodi, poput pršuta, šunki, panceta, fermentiranih kobasica i drugih sličnih proizvoda, jedni su od najreprezentativnijih tradicionalnih namirnica koje su kroz povijest proizvodile i konzumirale različite kulture u različitim područjima svijeta. Ovi mesni proizvodi, koji imaju široku paletu okusa i tekstura, predstavljaju važan dio lokalnog gospodarstva, posebnih kultura i gastronomskog naslijeđa. To su uglavnom veoma skupi specijaliteti, a proizvode se soljenjem ili salamurenjem, nakon čega slijedi faza dugotrajnog sušenja i zrenja uz dimljenje (ili bez dimljenja). Suhomesnati se proizvodi u pravilu proizvode od najbolje sirovine, poglavito biranih dijelova mesa kroz vremenski dug i zahtjevan proces prerade. Osnovne sirovine za proizvodnju su na prvom mjestu svinje, zatim slijede goveda te ovce i mesa kopitara.

Proces proizvodnje suhomesnatih proizvoda u velikoj mjeri počiva na ustaljenoj tradicijskoj praksi i nasljeđu proisteklom iz jedinstvenog zemljopisnog okruženja, posebice u slučaju regionalnih proizvoda, znanja i vještina lokalnog stanovništva kao i pogodnih prirodnih uvjeta za soljenje i sušenje mesa. U Bosni i Hercegovini, kao i u zemljama okruženja, postoji niz prepoznatljivih domaćih, tradicionalnih suhomesnatih i kobasičarskih proizvoda koji su proizašli iz tradicionalne prerade mesa na seoskim gospodarstvima. Neki se od tih lokalnih mesnih specijaliteta, svojim svojstvima i kvalitetom, ali i poviješću, izdvajaju od ostalih. Postali su, poput *Hercegovačkog pršuta*, *Visočke pečenice* i *Bosanskog sudžuka*, nadaleko poznati, nimalo ne zaostajući svojim gastronomskim odlikama i reputacijom među gastro-poznavateljima za sličnim proizvodima s područja Mediterana. Nažalost, ovi proizvodi nisu zaštićeni na tržištu prestižnim europskim oznakama kvalitete kojima se štite i promiču

podrijetlo, tradicija i jedinstvene karakteristike prepoznatljivih proizvoda (oznake zemljopisnog podrijetla ili izvornosti). Na ovome bi se u budućnosti moralo intenzivnije poraditi. U Republici Hrvatskoj, oznakama zemljopisnog podrijetla ili izvornosti, zaštićeni su *Slavonski* i *Baranjski kulen* koji se proizvode u tradicionalno svinjogojskom području Istočne Hrvatske te hrvatski pršuti (*Istarski*, *Drniški*, *Krčki* i *Dalmatinski*) iz priobalnog pojasa i zaleđa koji poput sličnih područja na Mediteranu baštine dugu tradiciju soljenja i sušenja mesa. Međutim, postoji još čitav niz drugih domaćih mesnih specijaliteta, poput kulenove seke i raznih drugih domaćih kobasica i salama, *Slavonske šunke*, *Dalmatinske kaštradine*, *Ninskog šokola*, koji nimalo ne zaostaju i u skoroj budućnosti treba očekivati i njihovu širu afirmaciju i još bolje tržišno pozicioniranje. Duga tradicija izrade sušenih proizvoda od mesa postoji u gotovo svim područjima okruženja, u kojima se vjekovima izrađuju različite vrste pršuta (*Njegoški pršut*, *Kraški pršut*, *Istarski pršut*, *Dalmatinski pršut*...), zatim sušenog svinjskog i goveđeg mesa, suhog ovčjeg mesa (*Pastrma* i *Kastradina*), suhe slanine i vrata (*Buđole*).

Proizvodnja tradicionalnih mesnih proizvoda, osim što je duboko ukorijenjena u tradiciju sela, predstavlja i sve popularniji vid dopunske djelatnosti obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava. Na OPG-ovima se sve više nude za javnu potrošnju tradicijski mesni proizvodi iz vlastite proizvodnje. To su prvenstveno gospodarstva koja proizvode sirovinu (npr. tove svinje), koja kroz proizvodnju i prodaju vlastitih proizvoda dodane vrijednosti žele povećati dohodak i konkurentnost te ostvariti dodatno zapošljavanje članova na gospodarstvu. Kao takva, ova djelatnost čini izvrstan model za konsolidaciju lokalnih zajednica i razvoj ruralnih područja koja bi, u suprotnom, bila depopulirana.

Danas postoji važan trend obogaćivanja naše osjetilne percepcije, a mnogi su potrošači, ali i mesne industrije diljem svijeta sve više zainteresirani za suhomesnate proizvode. Prema načinu tehnološke obrade i prema vrsti i kategoriji mesa od kojeg se proizvode te održivosti, suhomesnati proizvodi stavljaju se u promet kao trajni i polutrajni (Kovačević, 2001). Najvažniji kriterij za spomenutu klasifikaciju jeste termička obrada u tehnološkom procesu proizvodnje suhomesnatih proizvoda.

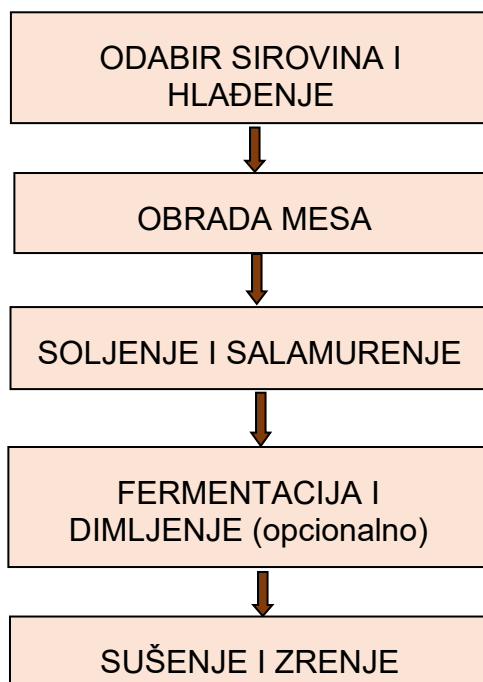
Suhomesnati proizvodi, u preporukama o „zdravoj prehrani“ i naputcima za prehranu različitih bolesnika, uglavnom se nalaze na popisu hrane koja se ne preporučuje.

Glavni razlog navedenom je visoki sadržaj soli i masti životinjskog podrijetla, ali gledajući s nutricionističke točke gledišta, važan su izvor bjelančevina visoke biološke vrijednosti. Pršut se, kao prvi predstavnik skupine suhomesnatih proizvoda, u pogledu sadržaja bjelančevina te hranjivom vrijednosti u rasponu od 1200 do 2600 kilokalorija po kilogramu, ovisno o sadržaju masti, može usporediti s dobrom govedinom. Izuzetan je izvor vitamina B1, željeza, riboflavina, niacina, fosfora i kalcija (Kovačević 2017). Nadalje, panceta sadrži vitamin kolin koji je važan za funkcioniranje mozga, stvaranje energije, sudjeluje u izgradnji tjelesnih stanica, utječe na rad hipotalamusa, hipofize i nadbubrežne žlijezde, koji kontroliraju hormonske aktivnosti u organizmu (Zempleni i sur., 2007). Prema „Nacionalnim istraživanju o prehranbenim navikama“ populacije u Hrvatskoj iz 2012. (HAH 2011-2012) Hrvati na dnevnoj razini prosječno konzumiraju 42.5 g domaće kobasice, 58.3 g kulena, 44.2 g šunke, 29.7 g pršuta, 14.7 g vratine, 51.2 g pancete i 41.8 g slanine (Pleadin i sur., 2015). Istočna Hrvatska s 58.6 g/danu prednjači po uporabi suhomesnatih proizvoda. Iz navedenog se vidi kako suhomesnati proizvodi u Hrvatskoj predstavljaju značajan dio svakodnevne prehrane stanovništva. Podatci za Bosnu i Hercegovinu nisu dostupni, ali s obzirom na sličnu kulturu življenja, tradiciju proizvodnje i konzumacije navedenih proizvoda, za očekivati je sličnost i u količini konzumacije istih.

### **2.3. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE TRAJNIH SUHOMESNATIH PROIZVODA**

Suhomesnati proizvodi se izrađuju od većih komada mesa, svinjskih butova, plečki, mesnate slanine, vratova i drugih dijelova trupa, zatim većih komada goveđeg i ovčjeg mesa kao i mesa peradi. Komadi mesa, od kojih se izrađuju suhomesnati proizvodi, dobivaju se rasijecanjem ohlađenih svinjskih i goveđih polutki, kao i trupova ovaca u preradi na uobičajene načine. S komada otkoštenog mesa (svinjski vrat, leđni mišići, komadi buta i plečke) pri rasijecanju i obradi uklanja se vezivno i eventualno prisutni višak masnog tkiva, uz vođenje računa da komadi mesa budu pravilnog oblika i ujednačene debljine, dok se mesnata slanina rasijeca na table podjednake veličine. Pri izradi se meso najprije konzervira postupkom soljenja i/ili salamurenja, a zatim dimi i podvrgava procesu sušenja i zrenja. Na kraju proizvodnog procesa proizvodi se odlikuju dobrom održivošću, pikantnom aromom i

čvrstom konzistencijom. Iako pri sušenju proizvodi dobivaju čvršću teksturu, mišićno tkivo suhomesnatih proizvoda, osobito pršuta, postaje mekše pri žvakanju. Značajnu ulogu u tome imaju enzimi koji djeluju prilikom zrenja, ali zbog prisutnosti soli njihovo djelovanje je usporeno i dolazi do izražaja tek pri dužem zrenju suhomesnatih proizvoda. U formiranju arome sudjeluju proteolitički enzimi koji su aktivni tijekom zrenja, a odgovarajući značaj imaju i lipolize masnog tkiva.



**Slika 1** Shematski prikaz ključnih procesa u proizvodnji suhomesnatih proizvoda

### 2.3.1. Proizvodnja dimljenih trajnih suhomesnatih proizvoda u Hercegovini

*Hercegovačka panceta*, *Hercegovačka pečenica*, suhi svinjski vrat (*Buđola*) i suhe kobasice tradicionalni su trajni suhomesnati proizvodi od svinjskog mesa, koji se, na specifičan način, od davnina proizvode u Hercegovini (južnoj regiji Bosne i Hercegovine). Navedeni proizvodi predstavljaju poznate tradicionalne gurmanske specijalitete tog podneblja. Proizvode se postupkom soljenja ili salamurenja, uz mogućnost dodatka drugih začina ili začinskog bilja te hladnim dimljenjem, sušenjem i zrenjem u trajanju od jednog do tri mjeseca. Posebni zemljopisni uvjeti Hercegovine, osobito utjecaj submediteranske klime sa značajnim utjecajem

mediteranske, a na pojedinim dijelovima i kontinentalne klime, doprinijeli su činjenici da se ovi proizvodi razlikuje od sličnih proizvoda u drugim područjima. Karakteristika ovoga mikroklimata su bura i jugo, koji se susreću i sudaraju i pušu samo na ovom području. Posebnost ovim proizvodima daju dim graba i bukve, drveća s visokih nadmorskih visina obližnjih planina. Sam proces proizvodnje u najvećoj mjeri počiva na tradicijskoj, ustaljenoj praksi i naslijeđu proizašlom iz specifičnog zemljopisnog okruženja te znanja i vještina lokalnog stanovništva, ali i pogodnih prirodnih uvjeta za soljenje i sušenje mesa. Tradicionalno, navedeni su se mesni specijaliteti izrađivali od mesa plemenitih (mesnatih) pasmina svinja, uzgojenih na području Hercegovine a gojenih na domaćoj hrani (tikvi, djetelini, smokvama, kukuruzu, kupusu, krumpirima). Zbog nepostojanja dostupnih znanstvenih radova na temu tehnologije, kakvoće i fizikalno-kemijskih svojstava navedenih proizvoda, u ovom poglavlju navedene su informacije dostupne usmenom predajom tradicionalnih proizvođača. Cilj je opisati tehnologiju proizvodnje i svojstva gotovog proizvoda te ih usporediti sa sličnim proizvodima iz okruženja.

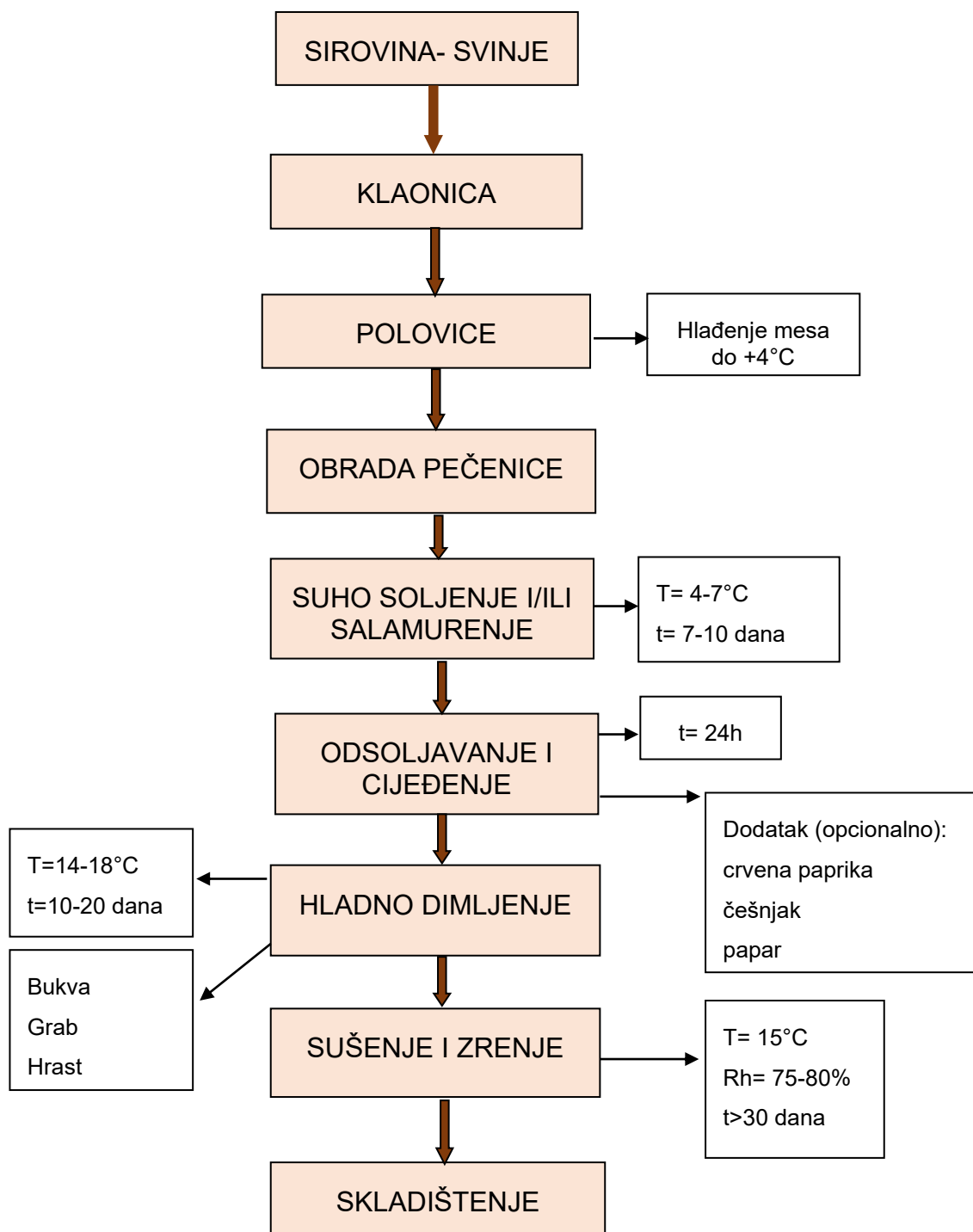
### 2.3.2. Specifičnosti tehnologije proizvodnje *Hercegovačke pečenice*

*Hercegovačka pečenica* proizvodi se od dugog leđnog mišića svinja (m. longissimus thoracis et lumborum). Proizvodnja *Hercegovačke pečenice* na tradicionalan način obuhvaća faze soljenja, hladnog dimljenja te sušenje i zrenje u prirodnim uvjetima. Soljenje se obavlja kamenom ili morskom soli uz mogućnost dodatka ljute paprike, papra i češnjaka. Temperatura, u sredini dugog leđnog mišića prije soljenja, treba biti od 0 do +7°C. Postupak se provodi ručnim utrljavanjem soli po površini sirovog mesa. Faza soljenja odvija se na temperaturi zraka 0 do +7°C u trajanju od dva do sedam dana. Nakon soljenja vrši se odsoljavanje, pri čemu se višak soli odstranjuje mehanički ili pranjem, nakon čega se odsoljeno meso ocijedi. Nakon odsoljavanja i cijedenja, osoljeno meso se premješta u prostorije za sušenje i dimljenje gdje se tijekom 24 sata površinski suši. Sušenje se obavlja u uvjetima prirodne atmosfere, u prostorijama za sušenje i dimljenje, uz obvezno izlaganje proizvoda utjecaju vanjske atmosfere, stvaranjem prirodne cirkulacije zraka kad god za to postoje povoljni klimatski uvjeti. Blago dimljenje hladnim dimom, proizvedenim postupkom tinjanja (piroliza) tzv. tvrdog drveta kao što su grab (*Carpinus* sp.), bukva (*Fagus sylvatica*),

## 2. Teorijski dio

---

hrast (*Quercus* sp.), obavlja se višekratno tijekom prvih dvadesetak dana početne faze sušenja, najčešće za vlažnog vremena (kiša i jugo), nakon čega se nastavlja faza sušenja i zrenja. Cjelokupan postupak prerade, od početka faze soljenja do kraja faze zrenja, traje najmanje 45 dana. Pečenica ima cilindričan oblik, boja vanjske površine je svijetlo do tamnosmeđa sa ili bez svijetložutih do svijetlosmeđih površina prekrivenih masnim tkivom. Presjek pečenice je čvrste i elastične konzistencije te kompaktne strukture, jednolične je crvene boje koja na rubovima može biti tamnocrvena do tamnosmeđa sa ili bez dijelova bijele do svijetlo-žute ili svijetlo-smeđe boje masnog tkiva. Pečenica je blago slanog okusa, meka, topljiva i sočna u ustima. Aroma je blago izražena po dimu i svojstvena aromi trajnih suhomesnatih proizvoda.

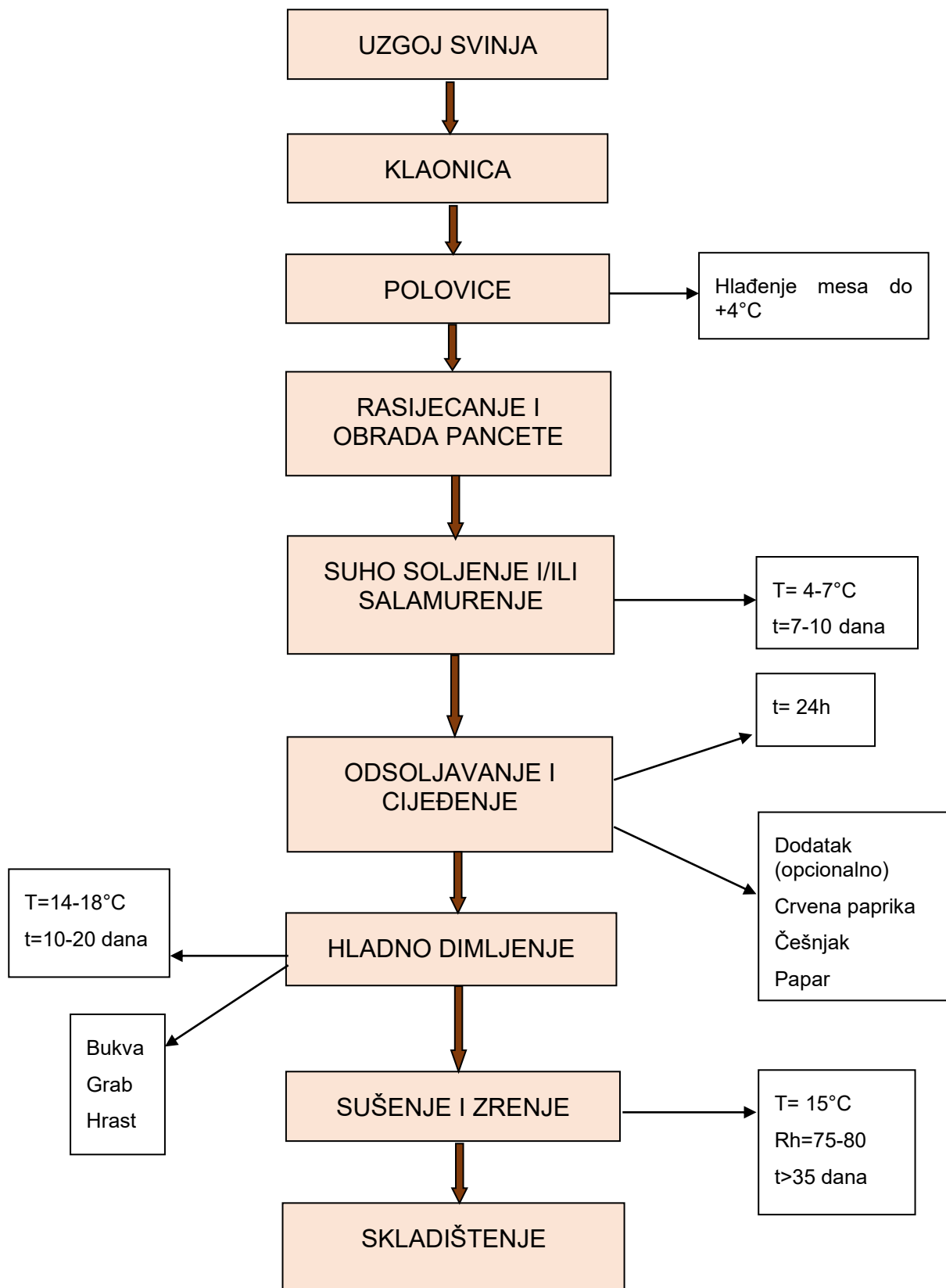


**Slika 2** Shematski prikaz procesa proizvodnje tradicionalne *Hercegovacke pečenice*

### 2.3.3. Specifičnosti tehnologije proizvodnje *Hercegovačke pancete*

*Hercegovačka panceta* trajni je suhomesnati proizvod, proizveden od obrađene svinjske mesnate slanine s pripadajućom kožom bez kostiju rebara. Tradicionalna proizvodnja obuhvaća faze soljenja, hladnog dimljenja te sušenja i zrenja. Soljenje obrađene mesnate slanine obavlja se morskom ili kamenom soli uz mogućnost dodavanja crvene paprike, papra i bijelog luka. Temperatura, u sredini mesnate slanine prije soljenja, treba biti od 0 do +7°C. Postupak se provodi ručnim utrljavanjem soli po površini mesnate slanine. Faza soljenja odvija se u hladnim prostorijama temperature zraka do +7°C u trajanju od četiri do sedam dana. Po završetku faze soljenja, vrši se odsoljavanje, pri čemu se višak soli odstranjuje pranjem, nakon čega se odsoljene mesnate slanine cijede. Nakon odsoljavanja i cijedenja, mesnate slanine premještaju se u prostorije za sušenje i dimljenje gdje se tijekom 24 sata površinski suše. Sušenje se obavlja u uvjetima prirodne atmosfere u prostorijama za sušenje i dimljenje uz izlaganje utjecaju vanjske atmosfere, stvaranjem prirodne cirkulacije zraka, kad god za to postoje povoljni klimatski uvjeti. Blago dimljenje hladnim dimom proizvedenim postupkom tinjanja, pirolize tvrdog drveta graba (*Carpinus* sp.), bukve (*Fagus sylvatica*) ili hrast (*Quercus* sp.), obavlja se višekratno tijekom prvih dvadesetak dana početne faze sušenja, najčešće za vlažnog vremena (kiša i jugo), nakon čega se, u istim prostorijama, nastavlja faza sušenja i zrenja. Cjelokupan postupak proizvodnje, od početka faze soljenja do kraja faze zrenja, traje od 45 do 65 dana. Boja vanjske površine pancete je svijetlosmeđa do tamnosmeđa, proizvod je čvrste, elastične konzistencije i kompaktne strukture, a na presjeku je jasno vidljiva muskulatura crvene boje koja prožima masno tkivo bijele do ružičaste boje. Na rubovima pancete masno tkivo može biti svijetlo žućkaste boje koja je posljedica dimljenja. Panceta ima blago slankast okus, mek, topljiv i sočan u ustima, a aroma je svojstvena aromi trajnih suhomesnatih proizvoda od svinjskog mesa uz blago izraženu aromu po dimu.

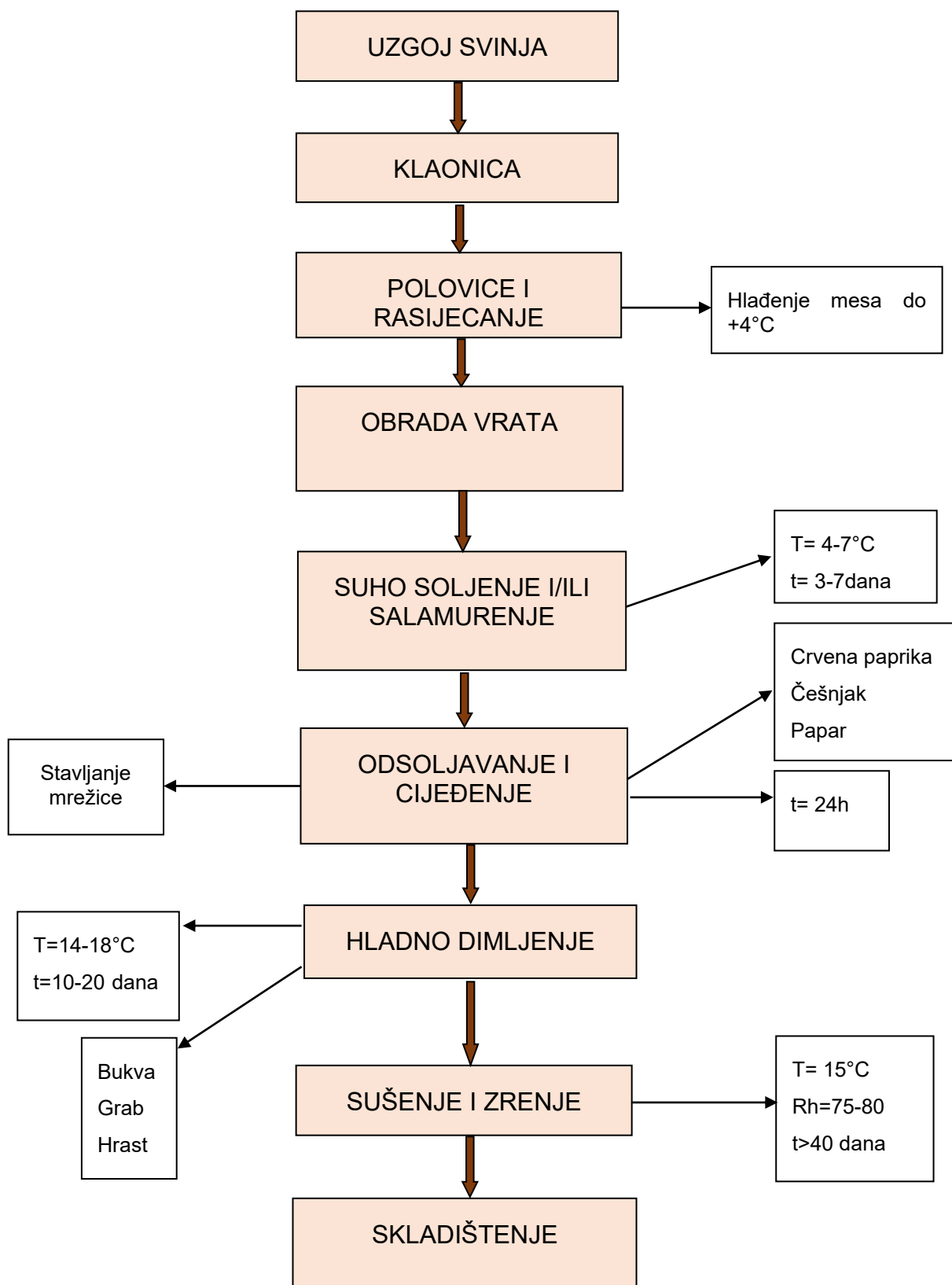




**Slika 3** Shematski prikaz procesa proizvodnje tradicionalne *Hercegovacke pancete*

### 2.3.4.      **Specifičnosti tehnologije proizvodnje suhog svinjskog vrata (*Buđole*)**

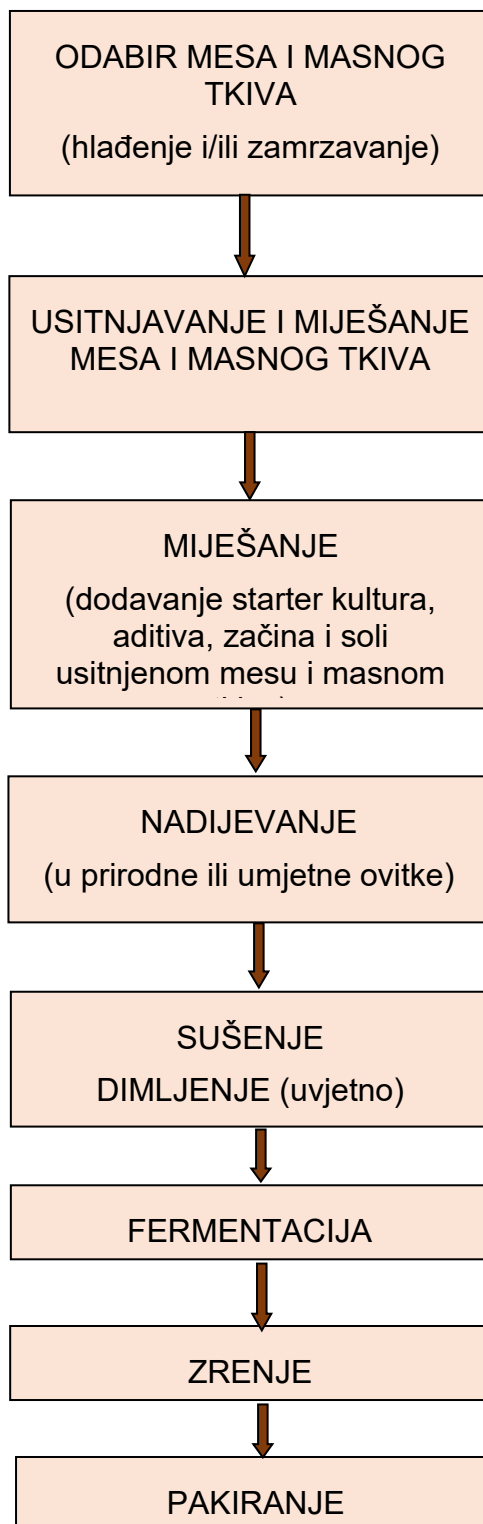
Suhi svinjski vrat (*Buđola*) trajni je suhomesnati proizvod, a proizvodi se od prethodno obrađene i ohlađene svinjske vratine. Idealni komadi mesa za sušenje pravilnog su reza, prošarani masnoćom, težine oko 3 kg. Poželjno je meso od svinja starih između dvije i tri godine. Meso mlađih svinja nema razvijenu kvalitetnu mišićnu masu, a meso starijih životinja je žilavo. Najbolje je meso svinja iz slobodnog uzgoja. *Buđola* se može sušiti u komadu ili rolana. U Hercegovini se najčešće suši u komadu. Kod *Buđola*, koje se cijele pripremaju za sušenje, potrebno je odstraniti meso što smeta pravilnom obliku. Vratina mora sa svih strana biti iste debljine. Na početku proizvodnje meso se tretira solju u trajanju od tri do sedam dana. Potom se obloži s više vrsta mirodija: paprom, crvenom paprikom i češnjakom. Začini se ručno utrljavaju u vratinu. Nakon 24 do 48 sati vratine se radi odsoljavanja, ispiru u vodi, a potom navlači mrežica. Nakon odsoljavanja i cijedenja, *Buđole* se premještaju u prostorije za sušenje i dimljenje gdje se tijekom 24 sata površinski suše. Dimljenje hladnim dimom obavlja se višekratno tijekom prvih dvadesetak dana početne faze sušenja, najčešće za vlažnog vremena, nakon čega slijedi faza sušenja i zrenja u istim prostorijama. Sušenje *Buđola*, ovisno o temperaturi, vlazi u zraku i veličini, traje od 45-90 dana, odnosno dok na dodir ne postanu tvrde. *Buđola* je cilindričnog oblika, uža na krajevima. Mora biti homogena, čvrsta i kompaktna. Odlikuje se dominantnom crvenom bojom presjeka, s dijelovima ružičaste i bijele boje u području masnog tkiva.



**Slika 4** Shematski prikaz tehnološkog procesa proizvodnje suhog svinjskog vrata (Buđole)

### 2.4. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE TRAJNIH KOBASICA

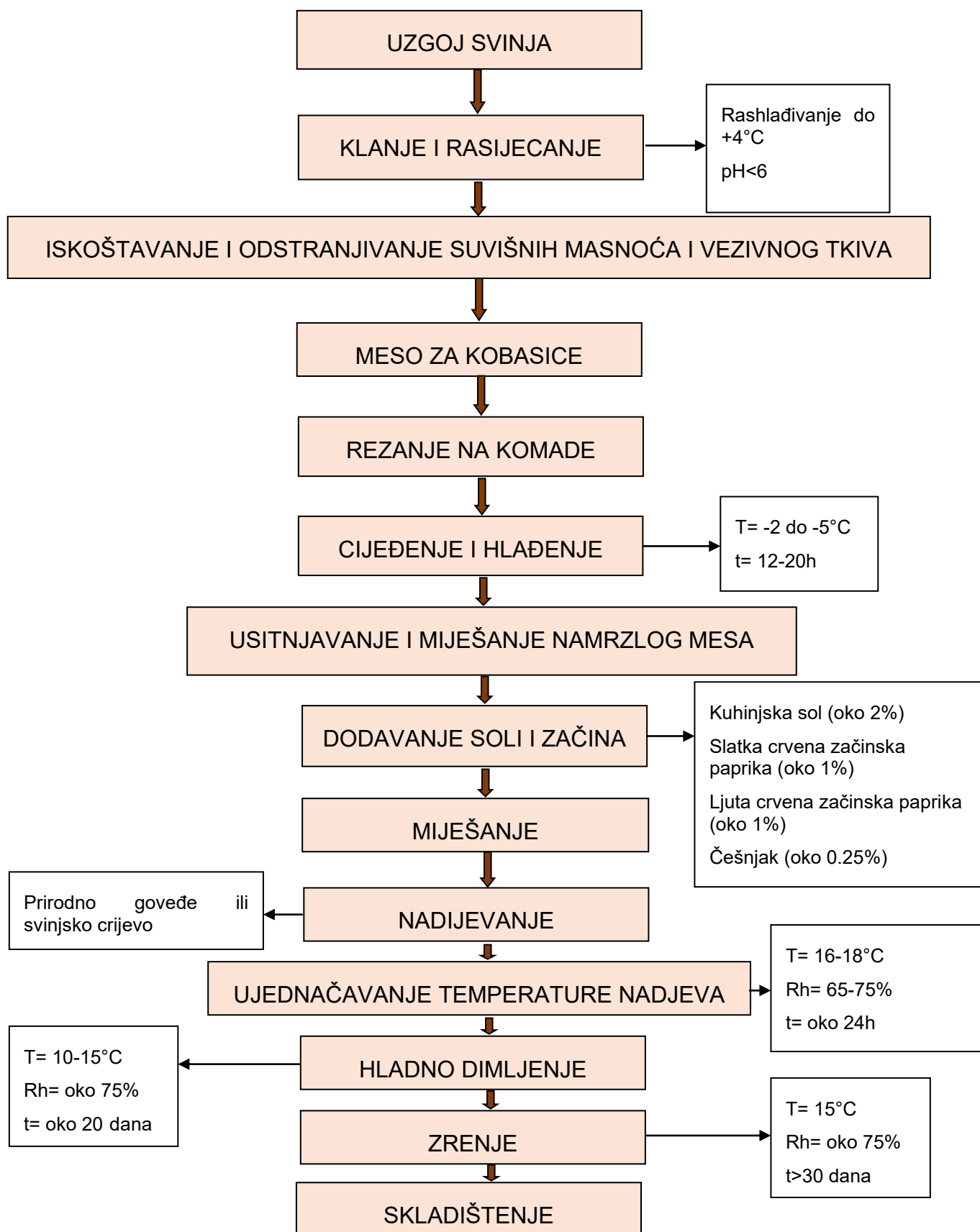
Trajne kobasice najkvalitetniji su i komercijalno najvrjedniji kobasičarski proizvodi koji predstavljaju ponos nacionalnih mesnih industrija. Rezultat su vremenski dugog i skupog procesa zrenja uz korištenje najkvalitetnijih komada mesa. Ponekad se podvrgavaju postupcima hladnog dimljenja, osobito u tradicionalnoj proizvodnji. Kobasice se, kao mesni proizvodi, svrstavaju u najbrojniju skupinu proizvoda od mesa, a proizvode se nadijevanjem prirodnih ili umjetnih ovitaka smjesom različitih vrsta i količina usitnjenog mesa, masnog tkiva, kožica, iznutrica, ostataka vezivnog tkiva i dodatnih sastojaka (Pleadin i sur., 2009). Karakteristična svojstva kobasica proistječu od specifičnosti njihove proizvodnje s obzirom na sastav, oblik, veličinu, pripremu nadjeva te posebno s obzirom na vrste i količine dodanih začina i aditiva. U svijetu postoji čitav niz raznolikih fermentiranih trajnih kobasica nastalih zbog regionalnih preferencija, različitih kultura, varijacija u okolišu, tehnologije obrade i drugih čimbenika, ali za sve njih prerada zahtijeva dehidraciju i fermentaciju. Proizvodnja suho fermentiranih kobasica sastoji se od odabira mesa i masti, njihovog usitnjavanja, dodavanja prehrambenih aditiva, začina, sredstava za sušenje (sol, nitrat, nitriti) i starter kultura, miješanja i punjenja u crijeva. Kobasice se fermentiraju i suše uz izbornu fazu dimljenja i dalje se podvrgavaju zrenju. Najveći europski proizvođači fermentiranih kobasica su Italija, Španjolska, Francuska i Njemačka, koje pokrivaju oko 80% ukupne proizvodnje u Europi (Kovačević, 2001).



**Slika 5** Shematski prikaz ključnih procesa u proizvodnji trajnih kobasica

**2.4.1. Specifičnosti tehnologije proizvodnje tradicionalnih Hercegovačkih kobasica**

Kod proizvodnje tradicionalnih kobasica, Iskošteno i očišćeno (od masnog i vezivnog tkiva) meso I. kategorije - but, slabina, leđa, unutarnja pečenica i oko 40% mesa II. kategorije - lopatica, vrat, uz dodatak oko 30% tvrde leđne slanine, reže se na sitnije komade. U prostorijama za preradu mesa temperatura mora biti niža od 10 °C. Ovako se pripremljeno meso cijedi oko 12 sati. Temperatura se održava od -2 do -5 °C dok bi pH vrijednost u ovoj fazi trebala bi biti manja od 5.9. Potom se meso usitnjava u stroju za mljevenje mesa („vuku“) s perforacijama promjera 6 - 8 mm. Važno je tijekom usitnjavanja mesa održavati nisku temperaturu (2 do -5 °C). Usitnjenom mesu dodaje se oko 2% mineralne kuhinjske soli (NaCl), oko 1% slatke začinske paprike, oko 1% ljute začinske paprike te oko 0.25% usitnjenog češnjaka. Nadjev od mesa, kuhinjske soli i začina promiješa se (najbolje u vakuum miješalici) te se pomoću punilice puni u prethodno pravilno pripremljena i odsoljena (odsoljavaju se namakanjem u toploj vodi) svinjska ili goveđa crijeva. Sljedeći korak u proizvodnom procesu je vješanje kobasica u prostorije za dimljenje i sušenje. Zbog sušenje površine omotača i početka procesa fermentacije u nadjevu, preporučljivo je kobasice držati jedan do dva dana u prozračnim prostorijama za sušenje na temperaturi između 16 i 18 °C. Sljedeća faza je dimljenje, koje traje do 20 dana. Da ne bi došlo do smanjivanja propusnosti ovitka i zadržavanja vlage u unutrašnjosti kobasica, provodi se hladno dimljenje. Tijekom dimljenja kobasice se ne smiju međusobno dodirivati. Temperatura u pušnicama trebala bi biti između 10 i 15 °C, a relativna vlažnost zraka oko 75% što se postiže vlaženjem piljevine. Za proizvodnju dima koriste se tvrde vrste drveta, bukve, jasena ili graba (piljevina ili cjepanice). Uloga dima je razvijanje specifičnog mirisa i okusa po dimu, tvorba tamnosmeđe boje ovitka i oblikovanje čvrste i elastične konzistencije kobasica. Po završetku dimljenja, kobasice se dopremaju u prostorije za zrenje u kojima zriju više od 30 dana. Zrenjem se postiže specifična aroma, boja i okus proizvoda.



Slika 6 Shematski prikaz proizvodnje tradicionalnih *Hercegovackih kobasica*

### 2.5. KONZERVIRANJE DIMLJENJEM

Osim sušenja i soljenja, dimljenje je metoda kemijskog konzerviranja koja se uobičajeno koristi za meso i ribu, među ostalim namirnicama, a datira još od prije 90 000 godina. (Toth i sur., 1984; Đinović i sur., 2008; Krvavica i sur., 2013). Dimljenje se, kao metoda konzerviranja, koristi kod proizvodnje oko 40 do 60% mesnih proizvoda (Sikorski i Kolakowski, 2010). U proizvodnji suhomesnatih proizvoda dimljenje se uglavnom koristilo tamo gdje nisu postojali optimalni uvjeti za sušenje (sjevernim krajevima Europe, SAD). Međutim, zbog tradicije, koja je rezultat različitih kulturnih utjecaja, dimljenje se primjenjuje u proizvodnji različitih tradicionalni mesnih proizvoda s područja Hercegovine, bez obzira na povoljan geografski položaj i pogodnu klimu. Konzervirajuće djelovanje i značajno produljenje roka trajanja prehrambenog proizvoda kroz dimljenje rezultat je aktivnosti fenola, koji se izvorno nalaze u dimu, a prenose se u hranu i njihovog vezivanja uz slobodne radikale, pri čemu se poništava njihova oksidativna aktivnost te manjim dijelom kiselina (Toth i sur 1984). Za mnoge od ovih fenola dokazano je da imaju antioksidativna (Bortolomeazzi i sur 2007), antifungalna (Wendorf, 1993) i antimikrobna svojstva (Niedziela 1998). Antimikrobna svojstva dima potječu od aldehida, fenola, alkohola i organskih kiselina, iako je njihov antimikrobni učinak ograničen pretežno na površinu proizvoda (gdje se antimikrobni sastojci dima talože i gdje ih ima u najvećoj koncentraciji) (Milly, 2003). Konzervirajući učinak dima na površini dimljenih proizvoda vremenom se smanjuje jer antimikrobne tvari isparavaju, difundiraju u dubinu proizvoda i reagiraju s proteinima. S obzirom da antimikrobne tvari dima ne mogu u potpunosti inaktivirati mikroorganizme, dimljenje se obvezno kombinira s drugim metodama konzerviranja kao što su soljenje, salamurenje, sušenje i slično (Muratore i Licciardello, 2005). Nadalje, dimljenje je povezano s dodatnim organoleptičkim prednostima, poboljšava vizualni izgled mesa reakcijom posmeđivanja između aminokiselina mesa i karbonilnih spojeva dobivenih iz termičke transformacije drvenih ugljikohidrata te daje karakterističan miris i okus dima za koji se pokazalo da je odgovorna kombinacija fenola, karbonila i laktona (Toth, 1984). Čimbenici koji određuju proces dimljenja, su način dimljenja, trajanje procesa dimljenja, relativna vlažnost zraka, temperatura dimljenja te gustoća i sastav dima (Toldrá, 2007). U prehrambenoj industriji za dobivanje dima koristi se usitnjeno drvo koje ne smije biti prethodno obrađivano, lakirano i slično. Temperatura toplinske razgradnje drva kreće se od 180°C do 300



°C; od 260°C do 350°C, odnosno od 300°C do 500°C. Temperatura u zoni žarenja može dosegnuti i do 900°C. Potpunim izgaranjem drva nastaju CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, pepeo i kancerogeni katrani, ali ne nastaju aktivne komponente dima, dok prilikom nepotpunog sagorijevanja drva (tinjanja), pri čemu ne nastaje pepeo, već drveni ugljen, nastaje dim koji sadrži aktivne komponente (fenole, organske kiseline i karbonilne spojeve).

Dim nastaje kao posljedica djelomičnog izgaranja s ograničenom opskrbom kisikom. To je polidisperzirani sustav čestica tekućine i krutine u plinovitoj fazi. Masa dispergirane faze čini oko 90% ukupne mase dima. Plinovitu fazu čine zrak, CO, CO<sub>2</sub>, vodena para, metan i najmanje nekoliko stotina organskih spojeva u različitim koncentracijama (Krvavica i sur., 2013). Sastav dima ovisi o vrsti drveta koje se koristi za tinjanje (tj. uglavnom o njegovoj suhoći i sadržaju hemiceluloze, celuloze, lignina i smola), kao i o temperaturi i pristupu zraka u zonu oksidacije hlapljivih spojeva. Pri temperaturama izgaranja drva od 300° do 500°C i razgradnjom heksozana iz hemiceluloze te celuloze pri 300°C, a lignina pri 400°C, nastaju fenoli i fenolni spojevi koji su najodgovorniji za stvaranje poželjne boje i arome. Pirolizom hemiceluloze nastaju karbonilni spojevi koji se smatraju najodgovornijim za stvaranje poželjne zlatnosmeđe boje proizvoda te organskih kiselina (Kovačević, 2017). Iako su provedena brojna istraživanja o utjecaju parametara dimljenja na sastav dima, još uvijek nije moguće precizno predvidjeti sadržaje različitih spojeva u dimu. Do sada je iz dima izolirano više od 1000 spojeva, odnosno aktivnih komponenti dima, koji se mogu podijeliti u petnaest skupina; kao naprimjer aromatske, ketonske i alifatske kiseline, alifatski i aromatski aldehidi, fenoli, aromatski ugljikovodici, heterociklički spojevi (Kovačević, 2017). Sa zdravstvenog stajališta, kao kancerogeni i mutageni spojevi dima najsporniji su policiklički aromatski ugljikovodici (PAH). Njihova količina ovisi o raznim parametrima, između ostalog o vlažnosti, temperaturi izgaranja, prisutnosti kisika, a nastaju na temperaturama višim od 500°C i nižim od 300°C (Ledesma i sur., 2015).

Količina različitih sastojaka dima, koncentriranih u mesnim proizvodima, ovisi o temperaturi, vlažnosti i sastavu dima, svojstvima komponenti dima (posebice njihova hlapljivost i topljivost), karakteristikama površine proizvoda i trajanju dimljenja. Mokre površine upijaju oko dvadeset puta više fenola od suhih. Objavljeni podaci o ukupnoj koncentraciji komponenti dima, koje apsorbiraju mesni proizvodi, nepotpuni su i

variraju u širokom rasponu. Veliki raspon vrijednosti uzrokovan je kako svojstvima proizvoda i parametrima dimljenja, tako i razlikama u analitičkim postupcima koje primjenjuju različiti istraživači (Toldra, 2010).

Sam postupak dimljenja mesa uključuje difuziju hlapljivih tvari, koje potječu od izgaranja drveta (Stumpe-Viksna i sur., 2008). Komponente dima, koje su otopljene u vlažnom površinskom filmu, postupno difundiraju u dublja tkiva zbog koncentracijskog gradijenta. Brzina difuzije kontrolirana je svojstvima mesa i taloženih spojeva, kao i toplinskim uvjetima dimljenja. Najviše dimnih komponenti nakuplja se na površini dimljenih mesnih proizvoda, na koži, omotu kobasica i ispod površine na oko 6 mm dubokom sloju, posebno u masnom tkivu (Toldra, 2010). Kao posljedica taloženja dima na površini proizvoda i njegovog prodora u dubinu proizvoda, stvara se specifični, ugodni miris i okus po dimu i zlatnožuta boja mesnih proizvoda. Poželjni intenzitet senzornih promjena uzrokovanih dimljenjem ovisi o vrsti mesnih proizvoda. Očekuje se kako će neki asortimani dobiti tek laganu zadimljenu notu, dok se za druge, uglavnom regionalne proizvode, mora primijeniti vrlo intenzivno dimljenje kako bi odgovaralo tipičnim preferencijama potrošača. Značajan doprinos nastanku boje dimljenih proizvoda dolazi od reakcija karbonilnih spojeva, uglavnom glikolaldehida i metilglioksala, prisutnih pretežno u plinovitoj fazi dima, s amino skupinama proteina i neproteinskim spojevima dušika. Dimni fenoli tvore stabilne boje u reakcijama s proteinima u slabo alkalnim uvjetima (Toldra, 2010). Intenzitet boje dimljenih mesnih proizvoda ovisi o temperaturi dima (veća temperatura rezultira tamnijom bojom) i vrsti korištenog drveta. Na boju mesnih proizvoda različito djeluju različite vrste dima. Hrast i joha daju žutosmeđu boju, dok dim bukve i javora zlatnosmeđu. Dimljenje četinarima daje čađavocrnu boju. Zbog zastupljenosti eteričnih smola, nisu pogodni za dimljenje jer se stvara čađ i proizvod dobiva miris terpentina (Kovačević, 2017). Okus dimljenih mesnih proizvoda rezultat je osjetilnih svojstava sastojaka dima, uglavnom brojnih fenola i karbonilnih spojeva, kao i raznih produkata interakcija s proteinima i lipidima.

Postoje različiti postupci dimljenja: hladni, umjereno topli i topli. Hladno dimljenje odvija se u rasponu od 15 do 25°C, umjereno toplo od 25-60°C, a toplo od 50-100°C (Kovačević, 2017). U posljednjih nekoliko desetljeća tehnologija dimljenja je doživjela značajan razvoj. Razvojem komora za dimljenje, gdje se dim proizvodi pomoću dimnih generatora izvan komore za dimljenje, omogućila se proizvodnja

standardiziranih i s gledišta zdravstvene ispravnosti sigurnijih mesnih proizvoda. Ove komore se, osim za dimljenje mesa, mogu koristiti i za druge procese kao što su sušenje i zrenje. Nekad se, a u tradicionalnoj proizvodnji i danas, dim proizvodio u otvorenim ložištima, a proizvodi su se izravno izlagali dimu u prostorijama u kojima je i ložište. Ovakav vid proizvodnje dimljenih mesnih proizvoda dovodi se u vezu s mogućim opasnostima za zdravlje, uzrokovanih kancerogenim komponentama taloženim iz dima, kao što su policiklički aromatski ugljikovodici.

### 2.6. POLIČIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI

Prerada mesa i proizvoda od mesa usmjerena je na poboljšanje kvalitete, davanje željenih senzorskih svojstava, poboljšanje probavljivosti i produljenje roka trajanja. Toplinski procesi, kojima je meso podvrgnuto tijekom prerade, mogu nositi rizik od stvaranja štetnih nusproizvoda, koji uključuju policikličke aromatske ugljikovodike (PAH). PAH-ovi pripadaju velikoj skupini organskih zagađivača okoliša i hrane. Oni su rezultat nepotpunog izgaranja organske tvari (procesa pirolize) (Singh i sur., 2016), a građeni su od najmanje dva spojena aromatska prstena koja se sastoje od pet ili šest atoma ugljika i vodika (Plaza-Bolanos i sur. 2010.; Yebra-Pimentel i sur. 2015). Veličina i oblik molekule određuje njezina fizikalna i kemijska svojstva te biološku aktivnost. To su spojevi koji su dobro topljivi u organskim otopinama, kao što su cikloheksan i aceton (Balaszezyk i Mielzynska-Švach 2017), a nasuprot tome, slabo topljivi u vodi. Osim toga, imaju visoku temperaturu taljenja i tlak pare koji opada s povećanjem molekularne mase (Achten i Andersson 2015). Ovisno o broju aromatskih prstena unutar molekule, PAH-ovi se dijele u dvije skupine: laki PAH-ovi koji se sastoje od dva do tri prstena i teški PAH-ovi koji se sastoje od četiri i više prstena. Dodatno, PAH-ovi se mogu podijeliti u skupine niske, prosječne i visoke molekularne mase (Hamidi i sur., 2016). Laki PAH-ovi su vrlo hlapljive tvari i pokazuju znatno nižu toksičnost dok su teški PAH-ovi stabilniji i toksičniji te mnogo štetniji po ljudsko zdravlje (Ferrarese i sur., 2008; Farhadian i sur., 2011; Balaszezyk i Mielzynska-Švach, 2017). Lipofilne su prirode što značajno utječe na njihovu biokumulaciju u živim organizmima (Yebra-Pimentel i sur., 2015). Biološka aktivnost PAH-ova povezana je s kemijskim sastavom molekule (Balaszezyk i Mielzynska-Švach, 2017). Osim u različitom broju kondenziranih prstena, PAH-ovi se razlikuju i po prisustvu i rasporedu prstena. Tako se PAH-ovi koji sadrže isti broj kondenziranih

prstena mogu bitno razlikovati u karakteristikama, ovisno od toga jesu li ti prsteni raspoređeni linearno, pod kutom ili kao klaster (Abdel-Shafy i Mansour, 2016). PAH-ovi oksidiraju u atmosferi zbog dušikovih oksida, sumpornih oksida i hidroksilnih radikala što rezultira stvaranjem otrovnijih spojeva (Singh et al., 2016). Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) označila je 16 PAH-ova kao prioritetne onečišćivače okoliša. PAH-ovi se iz zraka razgrađuju djelovanjem sunčeva svjetla, a iz vode i tla djelovanjem mikroorganizama kroz period od tjedan do mjesec dana. Međutim, neki ostaju godinama u tlu, podzemnim vodama i sedimentima rijeka, jezera i mora. Pri sobnoj temperaturi PAH-ovi su čvrste tvari.

### **2.6.1. Kontaminacija hrane policikličkim aromatskim ugljikovodicima**

Prirodni izvori onečišćenja okoliša PAH-ovima uključuju fosilna goriva, izgaranje drva i erupcije vulkana, dok PAH-ovi antropogenog podrijetla najčešće nastaju kao nusproizvodi energetske i teške industrije te cestovnog prometa. Ovi spojevi obično se javljaju u vodi, zraku i tlu te mogu kontaminirati hranu (Yebrá-Pimentel i sur., 2015). Uobičajena je izloženost ljudi PAH-ovima, a apsorpcija se odvija na nekoliko načina: udisanjem, preko kože i probavnim traktom. Najveća je izloženost PAH-ovima vezana uz konzumaciju kontaminirane hrane (Hamidi i sur., 2016), što je uzrokovano njihovom prisutnošću u okolišu i stvaranjem u proizvodu kao rezultat tehnoloških procesa (Yebrá-Pimentel i sur., 2015). Procesi proizvodnje hrane, kao što su dimljenje i roštiljanje, skloni su kontaminaciji proizvoda PAH-ovima iz razloga što uključuju kontakt sirovine s nepotpunim izgaranjem organske tvari. Mehanizmi formiranja PAH-ova tijekom sagorijevanja organske tvari nisu u potpunosti razjašnjeni. Prema literaturnim podacima postoje različiti mehanizmi nastanka PAH-ova, pri čemu svi spojevi koji sadrže ugljik i vodik mogu poslužiti kao prekursori nastanka PAH-ova. U literaturi postoje tri moguća mehanizma stvaranja PAH-ova u dimljenim mesnim proizvodima. Prvi je piroliza organske tvari, uglavnom masti i proteina (reakcijom pirosinteze). Drugi se odnosi na curenje staničnog soka na izvor topline (izgaranje organske tvari) (Hamidi i sur., 2016.; Molognoni i sur., 2019). Treći je nepotpuno izgaranje organske tvari koja je u ovom slučaju drvo (Hamidi i sur., 2016). Tijekom izgaranje drveta, mehanizam stvaranja PAH-ova može varirati zbog velike varijabilnosti u sastavu, a time i odgovora na temperaturne promjene (Han i

sur., 2020). PAH-ovi se transportiraju zajedno s dimom i talože na površini proizvoda, a zatim mogu migrirati u unutrašnjost (Viegas i sur.,2012; Hamidi i sur., 2016; Molognoni i sur., 2019). Nastaju u temperaturnom rasponu od 350 do 900 °C. Benzo[a]piren nastaje na temperaturama većim od 500 °C (Singh i sur., 2016). Sadržaj PAH-a u prehrambenim proizvodima između ostalog, ovisi o vrsti proizvoda i uvjetima tehnoloških procesa proizvodnje (Ledesma, 2016)

### **2.6.2. Utjecaj PAH-ova na ljudski organizam i zakonski zahtjevi u pogledu sadržaja PAH-a u mesnim proizvodima**

PAH-ovi predstavljaju najveću skupinu kemijskih spojeva poznatu po tome što mogu dovesti do nastanka i razvoja malignih bolesti, a smatraju se kao jedan od glavnih čimbenika koji doprinose razvoju karcinoma pluća i kože (Šimko, 2002; Šimko, 2005; Bansal i Kim, 2015). Utjecaj PAH-ova na zdravlje ljudi ovisi uglavnom od dužine i načina izloženosti, koncentracije i toksičnosti PAH-ova, kao i zdravstvenog statusa i starosti ljudi (Rengarajan i sur, 2015). Konzumiranjem namirnica, koje sadrže ove organske kontaminante, PAH-ovi ulaze u organizam čovjeka. Potom se metaboliziraju u nekoliko organa, uključujući jetru, bubrege i pluća, a talože u masnim tkivima. Izlučuju se preko žući, urina ili majčinog mlijeka (Muñoz i Albores, 2011). Genotoksični učinci nekih PAH-ova dokazani su *in vivo* (na glodavcima) i *in vitro* (na stanicama sisavaca uključujući i čovjeka) uvjetima. Većina PAH-ova nije kao takva genotoksična, nego njihovi metaboliti reagiraju s DNK čime se ispoljava njihov genotoksični učinak (Rengarajan i sur, 2015).

PAH-ovi se metabolički pretvaraju u reaktivne elektrofilne intermedijere, koji se kovalentnim vezama mogu vezati za nukleofilna mjesta u molekulama dezoksiribonukleinske kiseline, ribonukleinske kiseline i proteinima. Ovako stvoreni reaktivni metaboliti mogu reagirati s drugim staničnim spojevima i na taj se način uključiti u procese sinteze proteina, transkripcije i replikacije DNK (Muñoz i Albores, 2011).

Također, PAH-ovi imaju visok afinitet prema receptoru aromatičnih ugljikovodika (AhR; A- aryl, H- hydrocarbon, R- receptor). AhR je transkripcijski faktor koji kontrolira ekspresiju citokroma P450 i drugih gena te tako mijenja (povećava ili snižava) razinu velikog broja genskih produkata. AhR nema poznatih fizioloških

liganada, međutim kao ligandi za AhR mogu se vezati plenarne aromatske strukture kao što su PAH-ovi. Abnormalna aktivacija AhR može narušiti funkcije stanice i promijeniti transkripciju gena. Također, postoje dokazi da PAH-ovi dovode do supresije imunoloških reakcija pa se smatra da je ta imunosupresivnost povezana s karcinogenim djelovanjem PAH-ova (Gao i Burchiel, 2014). Najveći je unos PAH-ova u ljudski organizam putem hrane, čak 88 – 98% od ukupne kontaminacije (Farhadian i sur, 2011). Postupci obrade hrane, kao što su dimljenje i sušenje, kao i kuhanje, pečenje ili roštiljanje hrane obično predstavljaju glavne izvore kontaminacije PAH-ovima.

Različita istraživanja pokazala su da kancerogeni učinak PAH-ova na ljudski organizam rezultira nužnošću praćenja prisutnosti ovih spojeva u hrani. O pojavi i toksičnosti PAH-ova bavile su se mnoge organizacije kao što su Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (EPA - United States Environmental Protection Agency), Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC - International Agency for Research on Cancer), Znanstveni odbor za hranu (SCF - Scientific Committee on Food), Zajednički znanstveni odbor FAO/WHO za aditive u hrani (JECFA - Joint Expert Committee on Food Additives), Međunarodni program za kemijsku sigurnost (IPCS- International Programme on Chemical Safety) i Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA - European Food Safety Authority) (Zelinkova i Wenzl, 2015). EPA je 1976. godine označila 16 PAH-ova kao prioritetne onečišćivače okoliša. To su: naftalen, acenaften, acenaftilen, fluoren, antracen, fenantren, fluoranten, piren, benzantracen, krizen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenzo[ah]antracen i benzo[ghi]perilen. Prema znanstvenom mišljenju Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA) kancerogeni PAH-ovi su: 5-metilkrizen, benzantracen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzo[g,h,i]perilen, benzo[a]piren, ciklopenta[a,i]piren, dibenzo[a,h]antracen, dibenzo[a,e]piren, dibenzo[a,h]piren, dibenzo[a,i]piren, dibenzo[a,l]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, krizen. EFSA je 2011. godine odredila koncentracije benzo[a]pirena (BaP) i zbroj koncentracije četiri PAH-a (benzo[a]pirena (BaP), benz[a]antracena (BaA), benzo[b]fluorantena (BbF) i krizena (Chr) kao referentne za određivanje PAH-ova u hrani. Prema odredbi Europske komisije (EC) br. 835/2011 najviša dopuštena koncentracija benzo[a]pirena u mesnim proizvodima iznosi  $2 \mu\text{gkg}^{-1}$ , a zbroj koncentracija benzo[a]pirena, benz[a]antracena,

benzo[b]fluorantena i krizena ne smije prelaziti koncentraciju od  $12 \mu\text{gkg}^{-1}$ . Iznimno, prema uredbi Europske komisije (EC) br. 1327/2014, za mesne proizvode koji se proizvode i stavljaju u promet u Republici Hrvatskoj dopuštene su najviše koncentracije benzo[a]pirena od  $5 \mu\text{gkg}^{-1}$ , a zbroj koncentracija benzo[a]pirena, benz[a]antracena, benzo[b]fluorantena i krizena ne smije prelaziti koncentraciju od  $30 \mu\text{gkg}^{-1}$ . U Bosni i Hercegovini, koja nije članica EU, zakonski okviri malo su drugačiji pa tako prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani ("Službeni glasnik BiH", br. 68/14) usuglašen s Uredbom Europske komisije (EC) br. 835/2011, najveća dopuštena koncentracija BaP u mesnim proizvodima je  $2 \mu\text{gkg}^{-1}$ , a zbroj koncentracija PAH4 ne smije biti veći od  $12 \mu\text{gkg}^{-1}$  bez izuzetaka za tradicionalne proizvode.

Prema istraživanjima koje je provela EFSA, pri prosječnom uzimanju hrane, dopušten dnevni unos PAH-ova u Europi varira od  $3,9$  do  $6,5 \mu\text{gkg}^{-1}$  tjelesne mase i danu s obzirom na benzo[a]piren, kao referentni pokazatelj toksičnosti, jer je najbolje karakteriziran. Taj se unos može referirati na smjesu dva PAH-a benzo[a]pirena i krizena od  $10,7$  do  $18,0 \mu\text{gkg}^{-1}$  tjelesne mase i danu ili četiri PAH-a od  $19,5$  do  $34,5 \mu\text{gkg}^{-1}$  tjelesne mase i danu te osam PAH-ova od  $28,8$  do  $51,3 \mu\text{gkg}^{-1}$  tjelesne težine i danu. EFSA-in znanstveni panel za kontaminante u prehrambenom lancu (CONTAM Panel) zaključio je koristeći pristup granice izloženosti (MOE), da je ugroženost zdravlja potrošača pri prosječnoj procijenjenoj prehrambenoj izloženosti niska. Međutim, kod potrošača s povećanom potrošnjom granice izloženosti odgovaraju približno ili niže od  $10\ 000$ , što ukazuje na mogući rizik za zdravlje potrošača. Na osnovi izloženog, vidljivo je kako je unos kontaminanata hranom, u težištu znanstvene zajednice i europskog sustava sigurnosti hrane te da zahtjeva kontinuirano istraživanje i nadzor. Prema uredbi Europske komisije (EC) br. 1327/2014, države članice trebale bi kontinuirano pratiti količinu PAH-ova u mesnim proizvodima zbog ponovne procjene opravdanosti povećanih koncentracija PAH-ova nakon trogodišnjeg perioda monitoringa. Navedeno upućuje na potrebu kontinuiranog praćenja unosa policikličkih aromatskih ugljikovodika, posebice putem mesnih proizvoda te traženja alternativnih tehnoloških rješenja u procesu dimljenja mesnih proizvoda koje bi, uz očuvanje tradicionalnih senzorskih svojstava proizvoda, dovelo do smanjenja koncentracija ovih kancerogenih spojeva u mesnim proizvodima.

### **2.6.3. Čimbenici koji utječu na sadržaj PAH-a u mesnim proizvodima**

Prerada hrane uključuje fizikalne i kemijske promjene koje se događaju unutar određenog sirovog proizvoda. Veličina i priroda tih promjena ovise o odabranoj metodi obrade (Suleman i sur., 2020). U slučaju mesa, koje se uglavnom termički obrađuje kako bi se dobila željena boja, okus i aroma (Mejborn i sur., 2019), čimbenici koji utječu na sadržaj PAH-a u dimljenim proizvodima uključuju: vrstu hrane, dio mesa od kojeg se proizvode, prehrambene aditive, sadržaj masti u hrani, vrstu goriva, način obrade, trajanje procesa, udaljenost i položaj proizvoda u odnosu na izvor topline, temperaturu obrade, tijek procesa, čistoću i održavanje opreme, dizajn komore za dimljenje, tip generatora dima i oprema koja se koristi za miješanje dima i zraka (Kim, Cho, & Jang, 2021; Ledesma i sur., 2016; Ledesma i sur., 2015; Singh i sur., 2016; Wang i sur., 2019). Proces dimljenja može se provoditi različitim metodama, uglavnom izravnog i neizravnog dimljenja (Ledesma i sur., 2016). Izravno dimljenje uključuje dimljenje mesa u istoj komori u kojoj nastaje dim. U tradicionalnim metodama dimljenja, za stvaranje dima, drvo se termički razgrađuje. Zbog temperature dima tehnike izravnog dimljenja mogu se podijeliti na hladno dimljenje (temperatura dima 15-30 °C) i toplo dimljenje (temperatura dima do 80 °C) (Bartkiene i sur., 2017.; Ledesma i sur., 2016). Prilikom neizravnog dimljenja meso se stavlja u komoru, a dim se stvara u generatoru dima. Tehnologija neizravnog dimljenja povezana je s modernijim metodama stvaranja dima uključujući generator dima trenja, generator dima na dodir i generator dima na paru (Ledesma et al., 2016; Pohlmann i sur., 2013). Moguća je i uporaba tekućeg dima (Ledesma i sur., 2016). Ove su metode tijekom godina razvijene i poboljšane kako bi se smanjila kontaminacija hrane PAH-ovima (Zeng i sur., 2016). Međutim, dimljenje u usporedbi s drugim metodama termičke obrade mesa, dovodi do stvaranja najvećih količina PAH-a (Olatunji i sur., 2014.; Püssa, 2013).

Mnogi istraživači dokazali su utjecaj metode dimljenja na sadržaj PAH-a u mesu i mesnim proizvodima. Metoda izravnog dimljenja dovodi do znatno viših razina PAH-a u proizvodu u usporedbi s metodama koje uključuju neizravno izlaganje izvoru dima (Gomes i sur., 2013; Andree i sur., 2010). Zachara i suradnici (2017) analizirali su različite mesne proizvode podrijetlom iz poljskih marketa na sadržaj PAH-a. Među ispitivanim uzorcima bilo je tradicionalno dimljeno meso (izravna metoda) i



industrijsko dimljeno meso (neizravna metoda) te dimljeno tekućim dimom. Studija pokazuje kako tradicionalno dimljene kobasice i svinjska šunka sadrže veće koncentracije benzo[a]pirena, bezno[a]antracena, benzo[a]fluorantena i krizena u usporedbi s industrijski dimljenim kobasicama (indirektna metoda). Mastanjević i suradnici (2019) došli su do sličnih zaključaka analizirajući koncentracije PAH16 u tradicionalnim Slavonskim kobasicama proizvedenim u tradicionalnim pušnicama i industrijskoj komori za dimljenje. Škaljac i suradnici (2018) usporedili su sadržaj PAH-ova u tradicionalnoj suhoj fermentiranoj kobasici *Petrovska klobasa* koja je proizvedena industrijski i tradicionalno. Industrijski dimljene kobasice sadržavale su znatno nižu koncentraciju fenantrena i antracena od tradicionalno dimljenih. Autori su ovaj odnos objasnili izravnim kontaktom kobasica i dima tijekom tradicionalnog dimljenja. Dakle, kod tradicionalne metode svi hlapljivi spojevi i molekule PAH-a, koje dolaze s dimom, talože se na površini proizvoda. U neizravnoj metodi, dim koji se kreće kroz sustav cijevi djelomično se čisti što uzrokuje manju kontaminaciju u samom proizvodu. Roseiro i sur. (2011) također su potvrdili navedeno u svojim istraživanjima koncentracija PAH16 u tradicionalnoj fermentiranoj Portugalskoj kobasici proizvedenoj tradicionalnim i modificiranim načinom dimljenja. Pohlmann i suradnici (2013) uspoređivali su utjecaj izravnog dimljenja i različitih metoda neizravnog dimljenja na sadržaj PAH-a u frankfurtskim kobasicama gdje je najniža razina kontaminacije utvrđena u kobasicama dimljenih dimom iz generatora dima trenjem. U ovoj metodi drvo se utiskuje u tarni kotač uzrokujući trenje koje dovodi do povećanja temperature (300-400 °C) na površini drveta što zauzvrat stvara dim. Dimljenje parnim dimom dovodi do manje kontaminacije PAH-ovima u usporedbi s tradicionalnom metodom dimljenja. U ovoj metodi zagrijana para (400 °C) provlači se kroz drvnu pilotinu. Također, ispitali su razinu kontaminacije PAH-ovima uzoraka podvrgnutih dimljenju dimom na dodir, koji nastaje izravnim kontaktom drveta s grijaćom pločom. Međutim, ova metoda dovodi do kontaminacije proizvoda na razini koja je usporediva s tradicionalnim dimljenjem s niskom i prosječnom gustoćom dima i velikim gubicima mase. S obzirom da tradicionalno dimljenje rezultira većim koncentracijama PAH-a u proizvodu, Uredba Komisije EU br. 1327/2014, dopušta odstupanje za određene tradicionalne proizvode od dimljenog mesa u pojedinim zemljama članicama EU (European Commission, 2014).

PAH-ovi nastaju u procesu pirolize, a najintenzivnije se javljaju na temperaturama od 350–900 °C (Essumang i sur., 2013). Shodno ovome temperatura je jedan od najvažnijih čimbenika koji utječe na koncentraciju PAH-a u mesnim proizvodima podvrgnutim termičkoj obradi (Essumang i sur., 2013; Ledesma i sur., 2016). U procesu dimljenja, ključni čimbenik je temperatura dimljenja, na koju utječu vrsta drvnih strugotina za dimljenje i gustoća dima koja nadalje ovisi o parametrima rada ventilatora (Pohlmanni sur., 2013). Brojne studije potvrdile su vezu između koncentracije PAH-a i temperature dimljenja te vrste drvene strugotine koja se koristi za dimljenje hrane. Mastanjević i sur. (2019), ispitujući koncentracije PAH16 u 30 uzoraka tradicionalno dimljenje *Slavonske šunke*, dolaze do zaključka da šunke dimljene s brijestom pokazuju više koncentracije PAH-a u odnosu na one dimljene s bukvom i grabom. Malarut i Vangnai (2018) dokazali su da drvene strugotine od Auri drveta (*Acacia auriculiformis Cunn.*) imaju najniži sadržaj celuloze i hemiceluloze te najnižu temperaturu stvaranja dima (338 °C). U usporedbi s drugim istraživanim vrstama drveta, korištenje strugotina ove vrste stvara najnižu koncentraciju ΣPAH16. Essumang i suradnici (2014) proučavali su učinak vrste drveta na razine PAH-a kod četiri vrste riba (skuše, sardine, tune i cigar minnows) i tri vrste drveta (mangrove, šećerne trske i bagrema), gdje su se najveće koncentracije PAH-a pojavile u uzorcima dimljenim bagremovim drvetom. Međutim, uzorak cigar minnows pokazuje najviše razine PAH-a nakon dimljenja s drvetom šećerne trske. Kpoclou i sur. (2014.) usporedili su razine PAH-a u svježim divljim škampima dimljenim s dvije vrste drveta: drvo bagrema i manga, gdje je veća kontaminacija PAH-ovima pronađena u uzorcima dimljenim bagremovim drvetom. Hitzel i sur. (2013) istraživali su sadržaj PAH-ova u dimljenim kobasicama i temperaturu dimljenja različitih vrsta drva. Studija pokazuje da se najniža temperatura dimljenja postiže korištenjem drveta topole, a najviša korištenjem drveta johe. Korištenje topole i hikorije smanjuje sadržaj BaP, ΣPAH4 i ΣPAH16 za 35-55% ovisno o proizvodu. Međutim, nije prikazan utjecaj vlage i veličine strugotina drveta na sadržaj PAH-a. Stumpe-Viksna i sur. (2008) proučavali su učinak deset vrsta drveta na razinu kontaminacije PAH-ovima u dimljenoj svinjetini. Najviša razina onečišćenja PAH-ovima zamijećena je kod dimljenja drvetom smreke (470,91 μgkg<sup>-1</sup>), a najniža drvetom jabuke (47,94 μgkg<sup>-1</sup>). Najniža razina BaP javlja se u uzorcima dimljenim drvetom jabuke (6,04 μgkg<sup>-1</sup>), a najviša kod drveta jasike (35,07 μgkg<sup>-1</sup>).

Gustoća dima i brzina strujanja zraka utječu na razinu kontaminacije dimljenih proizvoda PAH-ovima (Pohlmann i sur., 2012; Zastrow i sur., 2019). Pohlmann i suradnici (2012) testirali su kobasice „frankfurter” tipa, gdje su povećanje gustoće dima i brzina ventilatora povećali sadržaj PAH-a. Gustoća dima regulirana je dotokom svježeg zraka u komoru. Manji dotok dodatnog zraka uzrokuje stvaranje dima veće gustoće i povećane maksimalne temperature dimljenja. Nadalje, povećanje brzine ventilatora dovodi do povećanog negativnog tlaka u komori i većeg protoka kisika kroz generator što rezultira višom temperaturom dimljenja. U odnosu na brzinu ventilatora, gustoća dima ima veći utjecaj na sadržaj PAH-a. Temperatura u komori za dimljenje također je ključni čimbenik. Kada se temperatura poveća, povećava se sadržaj PAH-a u proizvodu. Štoviše, promjene temperature u komori za dimljenje od 55 °C do 95 °C potiču trostruko povećanje koncentracije PAH-a (Racovita i sur., 2020).

Istraživan je i utjecaj lokacije proizvoda u komori za dimljenje na kontaminaciju PAH-ovima. Pohlmann i sur. (2012) dokazali su da se najniže koncentracije bezno(a)pirena,  $\Sigma$ PAH4 i  $\Sigma$ APH15 + 1 postižu u uzorcima smještenim na stražnjoj strani komore za dimljenje. Nasuprot tome, najviši rezultati su kod onih smještenih u središnjem dijelu komore (Pohlmann i sur., 2012). Roseiro i sur. (2011) istraživali su utjecaj postavljanja uzoraka na tri različite visine (niska, prosječna i visoka) u pušnici na kontaminaciju PAH-ovima u tradicionalnim portugalskim kobasicama. Proizvodi koji su stavljeni na srednju i visoku razinu u pušnici imali su značajno veći sadržaj PAH-a od onih koji su stavljeni na najnižu razinu. To može biti povezano sa strukturom komore za dimljenje, koja uzrokuje distribuciju dima prema bočnim stjenkama komore. Veća koncentracija dima u gornjem dijelu pušnice kontaminira više proizvode koji se nalaze na ovoj razini. Taj je odnos bio kod sadržaj PAH-a u vanjskom dijelu mesnog proizvoda. Obrnuta korelacija javlja se u sadržaju PAH-a u kobasicama. Proizvodi koji se nalaze na najnižoj razini imaju najveći sadržaj PAH-a unutar proizvoda, što je vjerojatno posljedica više temperature proizvoda koja dovodi do povećanog topljenja masti i olakšava prodiranje PAH-ova unutar proizvoda (Roseiro i sur., 2011). Mastanjević i suradnici (2019) ustanovili su, kod tradicionalne Slavonske kobasice prilikom tradicionalnog načina dimljenja s otvorenim ložištem, da visina vješanja kobasica u odnosu na vatru (dva i tri metra udaljenosti) značajno utječe na sadržaj PAH4 i PAH16 u konačnom proizvodu. Naime, kobasice u

prirodnom ovitku i na udaljenosti dva metra od vatre pokazivale su najveće koncentracije PAH<sub>16</sub>.

Trajanje procesa dimljenja može utjecati na rok trajanja proizvoda, senzorna svojstva i razinu PAH-a (Đinović i sur., 2008; Essumang i sur., 2013; Pohlmann i sur., 2013). Essumang i sur. (2013) istraživali su utjecaj vremena dimljenja na razine PAH-a u ribljem mesu. Najduže dimljena riba imala je najveći sadržaj PAH-a bez obzira na vrstu ribe i korištenog drveta. Statistička analiza pokazala je jaku povezanost između vremena dimljenja i sadržaja PAH-a u proizvodu. Racovita i sur. (2020) primjećuju utjecaj vremena dimljenja na razine kontaminacije PAH-ovima u dimljenim svinjskim kobasicama. Rezultati navedenog istraživanja pokazuju da trostruko produljenje vremena dimljenja potiče sličan trend sadržaja benzo[a]pirena i dvostruko povećanje ΣPAH<sub>4</sub>. U studiji Ledesme i sur. (2014) uzorci dimljeni pet dana pokazuju statistički značajno veći sadržaj benzo[a]pirena od uzoraka dimljenih tri dana. Međutim, nije zabilježena razlika između uzoraka dimljenih pet i sedam dana, što vjerojatno proizlazi iz začepljenja pora u korištenom ovitku za kobasice. João Fraqueza i suradnici (2019) u svome istraživanju zaključuju da se kemijska sigurnost suhomesnatih proizvoda može osigurati kroz optimizaciju režima dimljenja. U navedenoj studiji prikazano je kako smanjeni korak dimljenja, uz zadržavanje senzornih karakteristika proizvoda, omogućuje kontrolu razine PAH-a u suhomesnatim kobasicama,.

Način i parametri tehnološkog procesa utječu na sadržaj PAH-a u prerađenim prehrambenim proizvodima. Međutim, ovisno o vrsti proizvoda, postoje razlike u sadržaju PAH-a čak i kada su uvjeti procesa isti (Lee i sur., 2016). Đinović i sur., (2008) kod istraživanja goveđeg i svinjskog pršuta prijavljuju da je trećeg dana dimljenja koncentracija PAH-a najveća u svinjskom mesu, a nakon trećeg dana dimljenja sadržaj PAH-a je veći u uzorcima govedine. Literaturni podatci ukazuju da sljedeća svojstva proizvoda mogu utjecati na stvaranje PAH-ova u dimljenim mesnim proizvodima: sadržaj masti, mramornost, sadržaj mioglobina, omjer površine i mase i prisutnost kože ili dlake, prisutnost i vrsta ovitka, korištenje različitih filtera (Mastanjević i sur. 2019; Babić i sur 2018; Essumang i sur., 2013.; Mejbörn i sur., 2019.; Suleman i sur., 2020). Sadržaj masti u proizvodu ima značajan utjecaj na razine PAH-a nastalih tijekom termičke obrade. Essumang i sur. (2013) istraživali su razne vrste ribljeg mesa podvrgnute procesu dimljenja, pri čemu se sadržaj PAH-a

povećava sa sadržajem lipida u ribi. Statistička analiza rezultata pokazuje jaku korelaciju između koncentracije PAH-a i sadržaja masti u proizvodu (Essumang i sur., 2013). Pohlmann i sur., (2013) istraživali su sadržaj PAH-a u kobasicama tipa „frankfurter“ s različitim sadržajem masti, pri čemu se sadržaj PAH-ova povećavao s povećanjem sadržaja masti. Osobito je veći postotak tetracikličkih spojeva. Vrijeme dimljenja i skladištenja proizvoda utječe na sadržaj masti i vode (Ledesma i sur., 2014.; Mastanjević i sur., 2019). Produljenje vremena dimljenja, dovodi do smanjenja sadržaj masti i vode, a kao rezultat toga povećava koncentraciju PAH-a u proizvodu (Essumang i sur., 2013). Tijekom skladištenja, zbog prodiranja takvih spojeva s vanjskih dijelova u unutrašnjost proizvoda, dolazi do promjena u koncentraciji PAH-a u cijelom volumenu proizvoda (Ledesma i sur., 2014). Ključni čimbenik, koji utječe na sadržaj PAH-a u proizvodu, je odnos između površine proizvoda i mase (Andree i sur., 2010; Đinović i sur., 2008). PAH-ovi se uglavnom talože na površini proizvoda. Stoga, što je veći omjer površine i mase proizvoda, veća je koncentracija PAH-a. Mejbörn i sur. (2019) uspoređivali su sadržaj PAH-a u slanini i svinjskom mesu te kobasicama tipa „frankfurter“. Zbog manjeg udjela površine u masi u usporedbi s kobasicama, niži sadržaj PAH-ova pronađen je u slanini i svinjskom mesu.

Prisutnost kože ili omotača na dimljenom proizvodu utječe na razinu kontaminacije PAH-ovima u proizvodu. Đinović i sur. (2008) uspoređivali su slaninu podvrgnutu dimljenju bez i s kožom, gdje je koža djelovala kao barijera za PAH i ograničavala njihovu propusnost unutar proizvoda. Slične zaključke iznijeli su Kuzmicz i Ciemniak (2018) u istraživanju dimljene papaline (*Sprattus sprattus*). Ovitak može imati značajnu zaštitnu ulogu tijekom dimljenja. PAH molekule, koje se talože na površini ovitka, uzrokuju postupno začepljenje pora ovitka, stvarajući barijeru koja sprječava prodiranje kontaminacije u proizvod (Ledesma i sur., 2014; Mastanjević i sur., 2020). Gomes i sur. (2013) ispitali su utjecaj vrste omota na sadržaj PAH-a u tradicionalnoj portugalskoj dimljenoj kobasici. U usporedbi s kobasicama u prirodnim svinjskim crijevima, uporaba crijeva od sintetičkog kolagena rezultira približno trostrukim smanjenjem sadržaja PAH-a u proizvodu. Nadalje, kolagenski ovitci lako se uklanjaju, što se preporučuje prije konzumacije dimljenih proizvoda. Pohlmann i sur. (2013) pokazali su da uporaba celuloznih omotača uzrokuje nakupljanje većine PAH-ova na površini proizvoda te ometa njihovo prodiranje u proizvod. Mastanjević i suradnici (2019) istraživali su utjecaj dimljenja na sadržaj PAH16 u kobasicama u

prirodnim svinjskim crijeva i kolagenskim ovitcima i došli su do zaključaka da kolagenski ovitci smanjuju ukupnu koncentraciju PAH16 u gotovom proizvodu. Različiti sadržaji PAH-a u dimljenim proizvodima u sintetičkim i prirodnim ovitcima proizlaze iz njihovih fizičkih razlika: prirodna crijeva imaju visoku poroznost i nepravilnu površinu. Tijekom dimljenja mast curi na površinu proizvoda što olakšava prianjanje PAH-a na proizvod. Velike pore prirodnog omotača omogućuju prodiranje onečišćenja u proizvod. Sintetički ovitci imaju glatku vanjštinu i mali odnos s česticama čađi. Također uzrokuju zadržavanje masti unutar proizvoda pa se PAH-ovi, u manjim količinama, talože na njegovoj površini. Prodiranje onečišćenja otežava niska poroznost kolagenskih ovitaka.

### **2.6.4. Mogućnosti smanjenja koncentracije PAH-ova u mesnim proizvodima**

Čimbenici koji određuju sadržaj PAH-a u dimljenim proizvodima uključuju uglavnom način termičke obrade, vrstu goriva (drveta), temperaturu i trajanje procesa. Literaturni podatci pokazuju da izravan kontakt hrane s dimom, koji nastaje tijekom izgaranja drveta, dovodi do većeg sadržaja PAH-a u proizvodu. Dodatno, koncentracija PAH-a u proizvodu se povećava zbog visoke temperature i produljenja vremena procesa dimljenja. Visok udio masti i prisutnost prirodnog omotača posebno utječu na razinu kontaminacije proizvoda PAH-ovima. Međutim, postoje metode za smanjenje rizika od stvaranja PAH-ova u hrani. Ključna je optimizacija tehnološkog procesa kroz relevantne metode, vrstu goriva i termičku obradu uz eventualno najnižu temperaturu i najkraće vrijeme. Tri su osnovne varijable koje imaju najveći utjecaj na sadržaj PAH-a u dimljenim mesnim proizvodima. To su: vrsta ovitka te način i temperatura dimljenja (Ledesma i sur., 2016). Radu i suradnici (2020) u svom istraživanju utjecaja temperature dimljenja, vremena dimljenja i vrste drvene piljevine na razine akumulacije policikličkih aromatskih ugljikovodika u izravno dimljenim svinjskim kobasicama došli su do zaključka da su tehnike hladnog (15-25 °C) ili toplog (25-50 °C) dimljenja poželjnije kako bi se izbjegle visoke razine kontaminacije s PAH4. Što je viša temperatura dimljenja, to će koncentracije PAH-a biti veće u krajnjem proizvodu. Vrijeme dimljenja treba svesti na minimum koji je još uvijek prihvatljiv za senzorna svojstva. Što se tiče izbora drvene piljevine za dimljenje, piljevina jabuka i oraha čini se boljom opcijom jer donekle smanjuje sadržaj PAH-a u

odnosu na rezano drvo bukve koje se koristi u industriji dimljenja. Stvaranje PAH-ova u dimljenim proizvodima može se smanjiti primjenom metode neizravnog dimljenja. Tradicionalna metoda dimljenja dovodi do znatno veće kontaminacije mesnih proizvoda, što je uzrokovano teškom kontrolom parametara i tijeka procesa (Đinović i sur., 2008). Prema Pohlmannu i sur. (2013) među istraživanim uređajima najniža se koncentracija PAH-a postiže pomoću generatora dima trenja. Metoda tekućeg dima također može postići poželjna senzorna svojstva i rok trajanja proizvoda uz istovremenu nisku koncentraciju PAH-a (Suleman i sur., 2020; Nithin i sur., 2020.; Zeng i sur., 2016). Smanjenje temperature stvaranja dima može biti učinkovita metoda smanjenja razine kontaminacije PAH-ovima, ali to zahtijeva dulje vrijeme dimljenja, veće gubitke mase i nosi rizik od pogoršanja senzornih svojstava, stoga se ne preporučuje smanjenje temperature stvaranja dima ispod 500 °C (Pohlmann i sur., 2012). Na razine kontaminacije dimljenih proizvoda PAH-ovima može utjecati modifikacija komore za dimljenje. Masnoća koja se topi tijekom dimljenja, kapanjem na izvor topline, povećava stvaranje PAH-a. Primjena fizičke barijere između izvora dima i proizvoda može ograničiti ovaj fenomen (Roseiro i sur., 2011.; Gomes i sur., 2013). Jedno je od rješenja korištenje filtera koji čiste dim od onečišćenja. Essumang i sur. (2014) istraživali su mogućnost uporabe ugljičnih filtera, gdje je sadržaj PAH-a smanjen u konačnom proizvodu za cca. 30–60% u odnosu na tip filtera. Parker i sur. (2017) analizirali su mogućnost korištenja zeolitnih filtera za čišćenje dima. Primjena zeolita u komercijalnoj komori omogućuje smanjenje sadržaja benzo[a]pirena za 90% i ΣPAH4 za 85% uz zadržavanje pozitivnih senzornih svojstava (Babić i sur., 2018.). Literaturni podatci također pokazuju mogućnost smanjenja sadržaja PAH-a u dimljenoj hrani nakon procesa dimljenja. Bartkiene i sur. (2017) istraživali su utjecaj tri mliječno-kiselinska soja bakterija (*P. acidilacci*, *P. pentosaceus* i *L. sakei*) umnoženih u mediju od krumpirovog soka na sadržaj PAH-a u hladno dimljenoj svinjskoj kobasici. Bez obzira radi li se o vremenu prije ili nakon procesa dimljenja, rezultati pokazuju da stavljanje kobasice u fermentirani sok od krumpira dovodi do značajnog smanjenja koncentracije PAH-a u konačnom proizvodu. Drugu metodu predložila je Semanova i sur. (2016), gdje se smanjenje sadržaja PAH-a u dimljenim proizvodima postiže pakiranjem i skladištenjem u ambalaži od polietilena niske gustoće (LDPE).

### **2.6.5. Analitičke metode određivanja PAH-ova u mesnim proizvodima.**

Zbog složenosti strukture prehrambenih proizvoda i niske koncentracije tih spojeva, analiza toksičnih spojeva u hrani težak je zadatak. Metode koje se koriste za analizu PAH-ova u hrani obično uključuju tri faze: ekstrakciju PAH-a iz uzorka, čišćenje ekstrakta od interferirajućih spojeva i određivanje količine spojeva (Ledesma i sur., 2016). Analiza PAH spojeva vrši se primjenom različitih analitičkih metoda kao što su plinska kromatografija, tekuća kromatografija visoke učinkovitosti, superkrična tekuća kromatografija, kapilarna elektroforeza (Beyer i sur., 2010).

Tekuća kromatografija visoke učinkovitosti s detekcijom fluorescencije (HPLC-FLD) i plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC-MS) najčešće se koriste za određivanje kvalitete i količine ekstrahiranih PAH-ova. Obje metode vrlo su skupe, dugotrajne i zahtijevaju stručno osoblje. Problemi s određivanjem povezani su sa sljedećim pitanjima: nestabilnost proizvoda, izbor reagensa, stvaranje nusproizvoda i nuspojave uzrokovane viškom reagensa koji smanjuje osjetljivost kolone (Munir i Badri, 2020).

#### **2.6.5.1 Plinska kromatografija s masenom spektrometrijom**

Plinska kromatografija s masenom spektrometrijom (GC-MS) predstavlja kombinaciju dviju analitičkih tehnika. Predstavlja suvremeni proces u kojem se objedinjuju značajke plinske kromatografije (razdvajanje smjesa) i masene spektrometrije (analiza pojedinačnih sastojaka). GC-MS analiza omogućuje identifikaciju nepoznatih spojeva korištenjem kemijske i elektron-izolacijske baze podataka. Plinska kromatografija predstavlja metodu razdvajanja i detekcije lako hlapljivih organskih spojeva. To je veoma osjetljiva metoda, pomoću koje se određivanja izvode veoma brzo, uz male količine uzorka za ispitivanje. Ovaj vid kromatografije primjenjuje se za analizu spojeva koji se bez degradacije mogu prevesti u plinovito stanje. S obzirom da je veliki broj tvari koje zadovoljavaju ovaj kriterij, plinska kromatografija se nametnula kao vodeća metoda analize. U plinskoj kromatografiji mobilna faza je plin, dok stacionarna faza može biti čvrsta ili tekuća. Mobilna faza istovremeno je i noseći plin, koji može biti inertan (argon ili helij) ili plin koji ne reagira s ispitivanim uzorkom (npr. dušik). Stacionarna faza je sloj tekućine mikroskopskih dimenzija ili polimer na



inertnoj čvrstoj podlozi unutar metalne cijevi koja se naziva kolonom. Uzorak koji je rastvoren u mobilnoj fazi, kreće se kroz stacionarnu fazu. Iako su slične strukture ili sličnih fizikalno-kemijskih svojstava, njegove se sastavnice razdvajaju, čime je omogućena njihova dalja analiza i određivanje. Različite sastavnice uzorka imaju različit afinitet prema stacionarnoj fazi, pa uslijed interakcija koje se odvijaju, dolazi do usporenog kretanja istih kroz kolonu. Pri prolazanju mobilne faze preko stacionarne, u kromatografskom sustavu se duže zadržavaju tvari koje imaju viši afinitet prema stacionarnoj fazi. Zbog uspostavljanja dinamičke ravnoteže, svaka sastavnica ispitivanog uzorka distribuira se između pokretne i stacionarne faze. Nakon toga, analit dopijeva do detektora koji je povezan s računalom na čijem se monitoru ispisuje kromatogram. Svaki pojedinačni signal u kromatogramu odgovara jednom kemijskom spoju pri čemu je kvalitativno i kvantitativno određen retencionim vremenom i površinom.

Zbog smanjenja brzina protoka, kapilarna plinska kromatografija omogućava izravno povezivanje kromatografske kolone s masenom spektrometrom. Plinoviti uzorak usmjerava se do izvora iona. Za ionizaciju aktivnih molekula, izvor iona daje potrebnu energiju i održava se na dovoljno visokoj temperaturi. Kod GC-MS analiza koristimo elektronsku i kemijsku ionizaciju. Ioni se razdvajaju prilikom ulaska iz izvora u maseni analizator. Maseni analizatori, koji se koriste u GC-MS analizama, magnetski su sektor i kvadrupol. Razdvojeni Ioni putuju od analizatora do masenog detektora. Najčešće korišteni detektor je „electronmultiplier“ i on mora imati brz odgovor koji treba prevesti male struje iona u signale koji se mogu snimiti. Rezultati se prikazuju u obliku kromatograma. Najčešće korišten format kromatograma je TIC (eng. Total-ion Current), a njegov signal predstavlja zbroj ionske struje za pikove detektirane u masenom spektru.

Priprema uzorka smatra se kritičnom točkom analitičkih metoda (Chen i sur, 2008). Pored dobre pripreme uzorka, za dobivanje što boljih rezultati, korištenje autosemplera daje dobru ponovljivost i optimizaciju vremena što je prednost autosemplera nad manualnim uzorkovanjem. Injektor se koristi za unošenje uzorka u kolonu. Noseći plin također ima značajnu ulogu u plinskoj kromatografiji. Njegova čistoća je 99.995% ili više. Protok nosećeg plina mora se optimizirati zajedno s optimizacijom dužine kolone i temperaturnim režimom. Brži protok omogućava bržu analizu i smanjuje mogućnosti potpunog razdvajanja sastavnica smijese.

### 2.6.5.2 Validacija metode

Zadatak analitičke metode je postupak dobivanje brzih, vjerodostojnih i točnih rezultata analize. Da bi se navedeni uvjeti zadovoljili, te izbjegli problemi tijekom primjene, potrebno je provesti validaciju metode kojom se osiguravaju točni, precizni i reproduktivni rezultati tijekom dugoročnog korištenja metode. Kako bi se provjerila kvaliteta i pouzdanost primijenjene analitičke metode za PAH-ove, potrebno je izvršiti validaciju metode koja podrazumijeva određivanje specifičnosti, odnosno selektivnosti, linearnosti, granica detekcije, preciznosti, točnosti i područja primjene.

Specifičnost i selektivnost svojstva su metode kojima se točno i specifično određuje željeni analit u prisutnosti ostalih sastavnica u matrici uzorka pod utvrđenim uvjetima ispitivanja.

Linearnost je sposobnost metode dobivanja rezultata ispitivanja, koji su izravno proporcionalni analitu koncentracije unutar danog raspona. Procjenjuje se matematički i grafički.

Granica detekcije (LOD) najmanja je koncentracija analita u uzorku, koja se uz odgovarajuću preciznost i točnost može detektirati, ali ne i kvantitativno odrediti.

Granica kvantifikacije (LOQ) predstavlja najmanju koncentraciju analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću preciznost i točnost.

Preciznost daje procjenu reproduktivnosti rezultata, odnosno slaganja između numeričkih vrijednosti dva ili više jednako izvedenih mjerenja.

Točnost predstavlja stupanj suglasnosti između stvarne vrijednosti i vrijednosti dobivene primjenom analitičkog postupka određeni broj puta. Definira se i kao ispravnost mjerenja.



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### 3.1. ZADATAK

Jedan od problema koji se javljaju u tradicionalnoj proizvodnji suhomesnatih proizvoda, pojavnost je visokih koncentracija PAH-ova, koje kao takve imaju štetan utjecaj na ljudsko zdravlje uslijed nekontroliranog dimljenja.

Sukladno navedenom postavljeni su ciljevi istraživanja u okvirima ove doktorske disertacije:

- Procjena utjecaja dimljenja s dimogeneratorima i otvorenim ložištima na sadržaj polcikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj panceti*.
- Procjena utjecaja dimljenja s dimogeneratorima i otvorenim ložištima na sadržaj polcikličkih aromatskih ugljikovodika u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*).
- Procjena utjecaja dimljenja s dimogeneratorima i otvorenim ložištima na sadržaj polcikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj pečnici*.
- Procjena utjecaja dimljenja s dimogeneratorima i otvorenim ložištima na sadržaj polcikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom ovitku
- Procjena utjecaja dimljenja s dimogeneratorima i otvorenim ložištima na sadržaj polcikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku.
- Procjena utjecaja dimljenja s dimogeneratorima i otvorenim ložištima na fizikalno-kemijska svojstva *Hercegovačkih kobasica* u kolagenskom i prirodnom ovitku, *Hercegovačke pancete*, suhog svinjskog vrata (*Buđole*) i *Hercegovačke pečnice*.
- Usporediti koncentracije PAH-ova u ispitivanim uzorcima s propisanim razinama, odnosno procijeniti predstavlja li konzumacija mesnih proizvoda pripremljenih u domaćinstvu i u industrijskim uvjetima potencijalnu opasnost za zdravlje potrošača te dati preporuke za smanjenje koncentracije PAH-ova u tradicionalnim dimljenim mesnim proizvodima.

Sukladno navedenim ciljevima istraživanja postavljeni su sljedeći zadatci:

- Proizvodnja trajnih suhomesnatih proizvoda (*Hercegovačke pancete*, *Hercegovačke pečenice*, suhog svinjskog vrata (*Buđole*) i *Hercegovačkih kobasica* u prirodnom i kolagenskom ovitku prema tradicionalnoj recepturi.
- Dimljenje s otvorenim ložištima ( $T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , brzo strujanje zraka i visoki dotok  $\text{O}_2$ ) i dimljenje u komorama s dimnim generatorom ( $T = 275 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sporo strujanje zraka i mali dotok  $\text{O}_2$ ).
- Uzorkovanje nakon dimljenja i na kraju proizvodnje.
- Identifikacija vrste i koncentracije PAH16 spojeva u uzorcima *Hercegovačkih kobasica* u kolagenskom i prirodnom ovitku, *Hercegovačkoj panceti*, suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) i *Hercegovačkoj pečenici* s obzirom na primijenjeni način dimljenja (otvorena ložišta i dimni generatori) i primjenu različitih ovitaka (prirodni i kolagenski ovitci).
- Usporedba rezultata PAH spojeva i odabir procesa čijom se primjenom dobiva finalni proizvod s najmanjom koncentracijom PAH spojeva.
- Usporedba dobivenih rezultata sa zakonski propisanim koncentracijama PAH-ova u mesnim proizvodima.
- Procjena potencijalne opasnosti od konzumacije trajnih kobasica i trajnih suhomesnatih proizvoda (trajna slanina, buđola i pečenica) za ljudsko zdravlje.
- Određivanje osnovnog kemijskog sastava, pH i aktivitet vode *Hercegovačkih kobasica* u kolagenskom i prirodnom ovitku, *Hercegovačke pancete*, suhog svinjskog vrata (*Buđole*) i *Hercegovačke pečenice*.
- Instrumentalnim metodama odrediti boju i teksturu *Hercegovačkih kobasica* u kolagenskom i prirodnom ovitku, *Hercegovačke pancete*, suhog svinjskog vrata (*Buđole*) i *Hercegovačke pečenice*.

## **3.2. MATERIJAL I METODE**

### **3.2.1. Priprema uzoraka**

Svi uzorci *Hercegovačke pancete*, suhog svinjskog vrata (*Buđole*), *Hercegovačke pečenice* i *Hercegovačkih kobasica* proizvedeni su u lokalnoj mesnoj industriji koja se nalazi na području Općine Posušje, lokalitet Rakitno. Sirovina korištena za izradu uzoraka iz domaćeg je uzgoja podrijetlom s farmi mesne industrije. Obrada sirovina i izrada uzoraka urađena je prema tradicionalnoj tehnologiji i podvrgnuta tehnološkim postupcima proizvodnje navedenog proizvođača.

#### **3.2.1.1 Hercegovačka panceta**

Dio trupa za proizvodnju *Hercegovačke pancete* odvojen je od svinjske polovice na način da je dio grudnog koša okružen rebrima s pripadajućom trbušinom odvojen od leđa uzdužnim rezom, a od vrata poprečnim rezom između trećeg i četvrtog rebra tako da su na dijelu grudnog koša ostale kosti i hrskavice rebara. Pripadajući dio trbušine odvojen je od ostatka polovice poprečnim rezom u visini slabinskog dijela kralježnice. Kosti rebara i hrskavica čupanjem su odvojeni od miškulature grudnog dijela. Dobiveni komadi mesa oblikovani su u pravokutni oblik. Neposredno prije soljenja, vaganjem je utvrđena masa svake pojedinačne sirove pancete (težina uzoraka kretala se od 3940 g – 7020 g), nakon čega je obavljeno soljenje mješavinom kamene i nitritne soli u omjeru 50:50. Soljenje je obavljeno ručnim utrljavanjem neodređene količine soli po površini mesa. Nakon soljenja, salamureno meso skladišti se u rashladnoj komori na temperaturi od +4 °C u trajanju od sedam dana. Nakon završetka procesa soljenja, pancete su isprane u vodi (Slika 7) nakon čega su prenesene u prostoriju za sušenje i dimljenje, gdje se narednih 12 do 20 sati cijede i temperiraju.

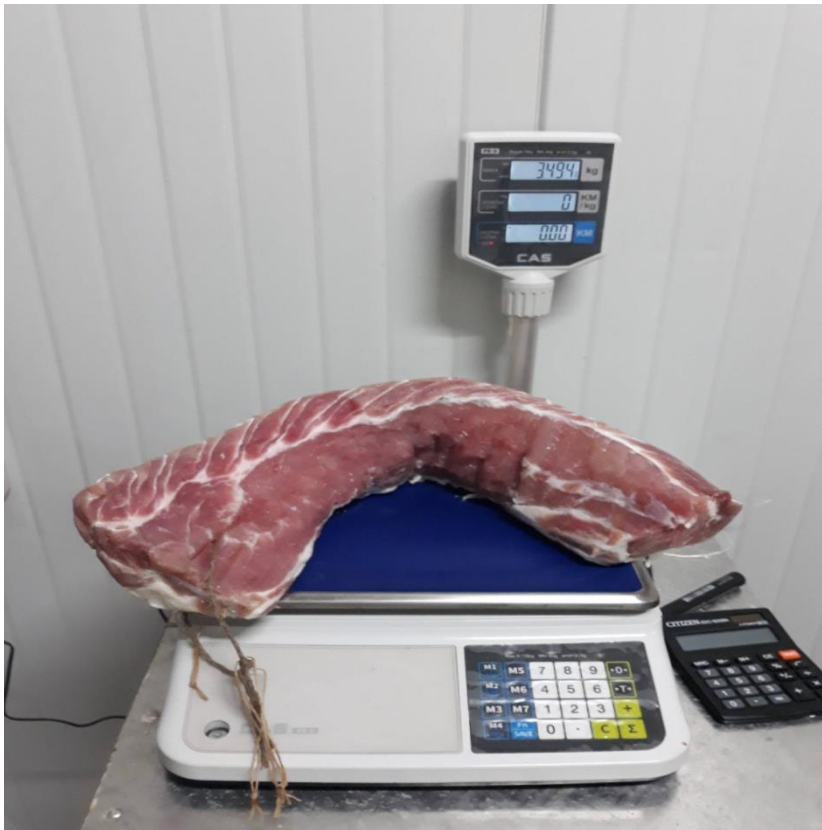


**Slika 7** Odsoljavanje i vaganje uzoraka pancete

#### **3.2.1.2 Hercegovačka pečenica**

Pečenice su izrađene od dugačkog leđnog mišića mesa svinja *Musculus Longissimus dorsi*. Uzorci su dobiveni rasijecanjem između petog i šestog rebra s kranijalne strane i iza zadnjeg lumbalnog pršljena s kaudalne strane. Otkoštено meso obrađeno je tako da nema zasjekotina ni dijelova koji vise. Ovako pripremljeni komadi mesa vagani su neposredno prije soljenja (Slika 8), a težina je iznosila od 2320 g do 3605 g (prosječno 2874 g). Soljenje je obavljeno ručnim utrljavanjem neodređene količine soli po površini mesa. Soli se samo jednom bez naknadnog nadosoljavanja, a nakon toga salamureno se meso odmara u rashladnoj komori na temperaturi od +4 °C u trajanju od sedam dana. Nakon završetka procesa soljenja, pečenice su isprane u vodi i prenesene u prostoriju za sušenje i dimljenje na cijedenje i temperiranje (12 - 20 sati).





**Slika 8** Vaganje uzoraka pečenice

#### **3.2.1.3 Suhi svinjski vrat (Buđola)**

Za proizvodnju uzoraka korišteni su vratni mišići svinja mase 1355 g-1870 g (prosječno 1675 g) (Slika 9). Svinjska vratina oblikovala se u što pravilnije komade. Pripremljeni komadi mesa soljeni su mješavinom kamene i nitritne soli u omjeru 50:50. Soljenje je obavljeno ručnim utrljavanjem neodređene količine soli po površini mesa. Nakon soljenja, salamureno meso skladišteno je u rashladnoj komori na temperaturi od +4 °C u trajanju od sedam dana. Po završetku procesa soljenja uzorci svinjskog vrata su isprani u vodi te preneseni u prostoriju za sušenje i dimljenje gdje su se narednih 12 do 20 sati cijedili i temperirali.



**Slika 9** Vaganje uzoraka buđole

#### **3.2.1.4 Hercegovačke kobasice u prirodnom ovitku**

Tradicionalne *Hercegovačke kobasice* izrađene su prema lokalnoj recepturi. Proizvode se od mesa I. kategorije, odnosno buta, slabine, leđa i unutarne pečenice s dodatkom oko 40% mesa II. kategorije, lopatice i vrata i oko 25% tvrde leđne slanine (ukupno 96.8%) uz dodatak mineralne kuhinjske soli (2%), slatke i ljute paprike(1%) te usitnjenog bijelog luka (0.2%). Meso se temeljito očisti od naslaga masnog tkiva, vezivno-tkivnih tvorevina i krvnih žila. Zatim se reže na komadiće i slaže na rešetke od nehrđajućeg materijala kako bi se cijedilo i ohladilo do temperature od -2 do -5 °C. Ocijeđeno i ohlađeno meso usitnjeno je na stroju za usitnjavanje uz promjer otvora na pločama od 6 mm. pH vrijednost mljevenog mesa u ovoj fazi proizvodnje bila je od 5,6 do 5,9. Mljevenom su mesu prema prethodno navedenoj recepturi, dodani začini (crvena paprika i češnjak). Smjesa je miješana u vakuum mješalici (Slika 10). Ovako pripremljen nadjev punio se u goveđa crijeva, pri čemu se vodilo računa o ujednačenosti promjera kobasice (koliko je to bilo moguće s obzirom da se radi o prirodnom crijevu varijabilnih dimenzija) koji je približno iznosio od 37- 42 mm i dužina 500 mm (Slika 11).



**Slika 10** Priprema nadjeva za kobasice



**Slika 11** Punjenje nadjeva u prirodna crijeva i vaganje uzoraka

#### 3.2.1.5 *Hercegovačke kobasice u kolagenskom ovitku*

Nadjev za kobasice pripremljen je jednako kao i za prethodne. Punjen je u kolagensko crijevo promjera 40 mm i 500 mm dužine (Slika 12).



**Slika 12** Punjenje nadjeva u kolagenske ovitke i vaganje uzoraka

#### 3.2.2. **Dimljenje uzoraka**

##### 3.2.2.1 *Tradicionalno dimljenje*

U ovom istraživanju, za proizvodnju tradicionalno dimljenih uzoraka, korištena je tradicionalna pušnica (dimnica, sušara), izrađena od kamena i drvene konstrukcije. Ložište napravljeno od kombinacije pune cigle i šamotne cigle, otvorenog je tipa i nalazi se na prvoj etaži. Iz nje se dim usmjerava prema drugoj etaži koja je odvojena gredama. U prostoriji za dimljenje, meso se kači na metalne nosače pričvršćene na tavanicu pušnice, a s donje strane zavarene su kuke za jednostavno vješanje. Meso se kačilo na visini od minimalno tri metra od ložišta. Vrata za unos mesa i prozor smješteni su na suprotnim stranama što omogućava strujanje svježeg zraka. Otvori su zaštićeni mrežicom. Za loženje je korišteno isključivo bukovo drvo te strugotine istog. Duljina faze dimljenja kod tradicionalne proizvodnje iznosila je 20 dana. Prvih šest dana uzorci su svakodnevno dimljeni u trajanju od 6 - 8 sati. Preostalih 14 dana uzorci su dimljeni svaki drugi ili treći dan u trajanju od 2 - 3 sata. Temperatura i vlaga



### 3. Eksperimentalni dio

nisu kontrolirani, već su ostavljeni prirodnim klimatskim uvjetima. Temperatura se kretala od 3,5 do 11,2 °C (prosjek 6,9 °C), a relativna vlažnost zraka od 61,3 do 90,5% (prosjek 74,2%). Nakon postupaka dimljenja, svi uzorci preneseni su u komoru za zrenje na prosječnoj temperaturi od 15,01 °C i relativnoj vlažnosti zraka od 74,23% u trajanju do ukupno 45 dana.



**Slika 13** Cijeđenje i temperiranje uzoraka prije tradicionalnog dimljenja



**Slika 14** Tradicionalno dimljenje uzoraka

#### **3.2.2.2 Industrijsko dimljenje**

U industrijskoj proizvodnji, prethodno soljeni uzorci *Hercegovačke pečenice*, *Hercegovačke pancete* i *Buđole*, držani su u ripozo komori 13 dana na prosječnoj temperaturi od 1 °C i relativnoj vlažnosti od 60% sve dok nisu izgubili oko 15% početne težine. Industrijsko dimljenje provedeno je u industrijskoj komori (Mauting, Češka Republika) u kojoj se dim stvarao pomoću generatora dima preko grijaće ploče na koju je bila postavljena bukova piljevina, što je rezultiralo dimom prosječne temperature dimljenja od 25,0 °C. Dim se cijevima transportirao u komoru (neizravno dimljenje). Tijekom industrijskog dimljenja kontrolirani su temperatura i relativna vlažnost. Prosječna temperatura bila je 19,0 °C, a relativna vlažnost zraka 74,37%. Dimljenje je trajalo tri dana, tijekom kojih su uzorci dimljeni četiri sata dnevno (8 × 30 minuta). Nakon postupaka dimljenja, svi uzorci preneseni su u komoru za zrenje (Mauting, Češka) s podesivom automatiziranom kontrolom tehnoloških parametara do kraja procesa sušenja i zrenja, 45 dana proizvodnje. Sušenje i zrenje provedeno je na prosječnoj temperaturi od 15,01 °C i relativnoj vlažnosti zraka od 74,23%.

Prije samog dimljenja *Hercegovačkih kobasica* u prirodnom i kolagenskom ovitku, smještene su u komoru za fermentaciju u trajanju od 30 sati na temperaturi od 24 °C i vlažnosti 88%. Nakon toga slijedilo je dimljenje u trajanju od tri dana po četiri sata dnevno. Prosječna temperatura bila je 18,0 °C, a relativna vlažnost zraka 72,60%. Po

### 3. Eksperimentalni dio

završetku dimljenja kobasice su prenesene u komoru za zrenje na temperaturu od 15 °C i vlažnost 72 - 74%, u trajanju od 40 dana (dok ne kaliraju 35%).



**Slika 15** Dimljenje uzoraka u komori za dimljenje



**Slika 16** Pregled uzoraka nakon završetka industrijskog dimljenja

#### 3.2.3. Uzorkovanje

Uzorkovanje je provedeno na kraju procesa dimljenja (20. dan za tradicionalni postupak i treći dan za industrijski) te na kraju procesa proizvodnje (45. dan). Tri uzorka uzeta su iz svih skupina. Uzorci su na daljnju analizu transportirani u rashladnom lancu do laboratorija Naučnog instituta za veterinarstvo „Novi Sad” u Novom Sadu i Istraživački laboratorij Zavoda za prehrambene tehnologije, Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek. Svi su uzorci homogenizirani i pohranjeni u staklene bočice s poklopcem koje su do analize čuvane u mraku na  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sve analize rađene su u tri ponavljanja. Postupak uzorkovanja prikazan je u Tablici 1.



**Slika 17** Uzorkovanje nakon završetka proizvodnje



### 3. Eksperimentalni dio

**Tablica 1** Opis uvjeta i varijabli primijenjenih na ispitivanim uzorcima

Proizvod	Uvjeti dimljenja	Trajanje dimljenja (dani)	Trajanje proizvodnje (dani)	Položaj uzorkovanja		
<i>Hercegovačka pečenica</i>	Tradicionalno dimljenje	20	45	površina	sredina	
	Industrijsko dimljenje	3		površina	sredina	
<i>Hercegovačka panceta</i>	Tradicionalno dimljenje	20	45	površina	sredina	koža
	Industrijsko dimljenje	3		površina	sredina	koža
Suhi svinjski vrat ( <i>Buđola</i> )	Tradicionalno dimljenje	20	45	površina	sredina	
	Industrijsko dimljenje	3		površina	sredina	
<i>Hercegovačka kobasica</i> u prirodnom ovitku	Tradicionalno dimljenje	20	45	nadjev	ovitak	
	Industrijsko dimljenje	3		nadjev	ovitak	
<i>Hercegovačka kobasica</i> u kolagenskom ovitku	Tradicionalno dimljenje	20	45	nadjev	ovitak	
	Industrijsko dimljenje	3		nadjev	ovitak	

#### **3.2.4. Određivanje udjela vlage, proteina, ukupnih masti i kolagena**

Određivanje osnovnog kemijskog sastava (proteini mesa, mast, vlaga i kolagen) uzoraka pečenice, pancete, buđole i kobasica prije i nakon dimljenja te na kraju procesa proizvodnje provedeno je na uređaju Food Scan Meat Analyser tvrtke Foss zasnovanoj na službenoj AOAC (Association of Official Analytical Chemists) metodi 2007.4. (AOAC, 2007.).

#### **3.2.5. Određivanje pH vrijednosti**

Uz kemijski sastav, određena je pH vrijednost svježih uzoraka pancete, pečenice, buđole i kobasica nakon obrade, a prije dimljenja, zatim nakon dimljenja u industrijskim i tradicionalnim uvjetima te nakon zrenja u industrijskim i tradicionalnim uvjetima. Vrijednost pH određivana je uređajem pH/Ion – Bench pH/Ion/mV meter proizvođača Eutech Instruments Pte Ltd/Oakton Instruments, USA. Mjerenje je provedeno u skladu s normom ISO 2917:1999 (HRN ISO 2917, 2000) i prema uputstvima proizvođača pH metra (pH/Ion 510 Instruction Manual).

#### **3.2.6. Određivanje aktiviteta vode**

Aktivitet vode ( $a_w$ ) određivao se upotrebom HygroLab 3- Multi-channel Humidity & Water Activity Analyser (Rotronic, Švicarska), pri sobnoj temperaturi od 20 °C uz maksimalno odstupanje temperature od  $\pm 2$  °C.

#### **3.2.7. Određivanje koordinata boje u CIE-L\*a\*b\* sustavu**

Objektivno mjerenje boje mesa temelji se na parametrima trodimenzionalnog spektra boja, a koriste se uređaji koji rade na principu mjerenja stupnja reflektirane svjetlosti od mjerne površine. Referentna metoda za mjerenje boje mesa je ona koja koristi L\*, a\*, b\* spektar boja (Honikel, 1998). Parametar L\* je mjera svjetlosti mesa iskazana vrijednostima od 0 do 100 (0 = crno; 100 = bijelo). Vrijednost parametra a\* mjera je crvenila mesa iskazana vrijednostima od -60 do 60, a iskazuje spektar od crvene do zelene boje, pri čemu veća vrijednost a\* parametra karakterizira crvenije meso. Vrijednost b\* parametra ukazuje na spektar nijansi između plave i žute boje, a njegova veća vrijednost označava izraženost žutog dijela spektra (Yiu i sur., 2001).

Instrumentalno određivanje boje provedeno je s uređajem MiniScan®XE Plus spectrocolorimeter (Hunter Associates Laboratory, Inc., Virginia, USA), (angle 10°, illuminant D65). Određene su koordinate boje u CIE-L\*a\*b\* sustavu:

L\* - koordinata svjetline (lightness): 0 (crna) - 100 (bijela);

a\* - koordinata obojenja (redness - greenness): (+a\* = crveno, - a\* = zeleno); te

b\* koordinata obojenja (yellowness - blueness): (+b\* = žuto, - b\* = plavo).

#### 3.2.8. Određivanje profila teksture

Teksturalni profil uzoraka određen je uređajem Universal TA-XT2i Stable Micro Systems Texture Analyzer, dodatno opremljenim s cilindričnom sondom P/75. Uzorci za analizu izrezani su na pravilne komade promjera 1,5 cm te dva puta podvrgnuti pritisku kompresijske ploče promjera 7,5 cm sve do 60% njihove visine prema sljedećim parametrima:

- kalibracija visine: 2,5 cm
- brzina prije mjerenja: 0,5 cm s<sup>-1</sup>
- brzina mjerenja: 0,5 cm/s
- brzina nakon mjerenja: 0,5 cm s<sup>-1</sup>
- dubina prodiranja cilindra: 0,9 cm (60%)
- vrijeme zadržavanja između dvije kompresije: 5 s
- potrebna sila za početni signal: 5 g.

Analiza se provodila pri sobnoj temperaturi od 20 °C uz maksimalno odstupanje temperature od ±2 °C. Računalni program zapisuje krivulju promjene sile koja je potrebna za kompresiju pripremljenog uzorka u određenom vremenskom intervalu prema navedenim parametrima:

- brzina kretanja glave uređaja od 0,5 cm s<sup>-1</sup>
- brzina zapisa testa od 0,5 cm s<sup>-1</sup>.

Dobiveni rezultati korišteni su za očitavanje sljedećih parametara koji su bitni za profil teksture:

- čvrstoća – visina prvog pika izražena u jedinicama sile (N) ili mase (g), predstavlja najveću silu potrebnu za kompresiju uzorka,
- elastičnost – predstavlja tzv. trenutnu elastičnost, sposobnost uzorka da se vrati u početnu formu, odnosno oblik nakon prestanka djelovanja sile deformacije, odnosno nakon deformacije pri prvoj kompresiji, a definirana je omjerom površine ispod krivulje tijekom prve dekompresije i površine ispod krivulje tijekom prve kompresije,
- kohezivnost – predstavlja snagu unutrašnjih veza materijala potrebnih za zadržavanje uzorka koherentnim pri deformaciji, a definirana je omjerom površina ispod drugog i prvog pika,
- otpor žvakanju – predstavlja energiju koju je potrebno utrošiti za žvakanje uzorka, odnosno otpor uzorka žvakanju, a izračunava se kao umnožak čvrstoće, kohezivnosti i odgođene elastičnosti i izražava u jedinicama sile (N) ili mase (g). Izračun parametara proveden je pomoću računalnog programa Texture Exponent for Windows (version 1.0) Stable Micro Systems.

#### 3.2.9. Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika

Standardne otopine PAH-a pripravljene su PAH mješavinom od 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika (Ultra Scientific, North Kingstown, RI, USA) u sadržaju  $500 \pm 0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Kako bi se uklonio utjecaj matrice, izvršena je kalibracija putem uzorka matrice. Vrijeme zadržavanja vrhova i ciljnih iona, dobivenih iz standardne otopine PAH -a, poslužilo je kao referentna točka za određivanje PAH-a u uzorcima. Uzorci su pripremljeni korištenjem brze, jednostavne, učinkovite, robusne i sigurne (QuEChERS) metode (Mastanjević i sur., 2020).

##### 3.2.9.1 Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni pomoću QuEChERS metode, prilagođene službenoj metodi Asocijacije analitičkih zajednica (AOAC) 2007.01 za ekstrakciju i čišćenje, koju su opisali i prilagodili Novakov i sur. (2017). Metoda je uključivala ekstrakciju pomoću acetonitrila (ACN) u prisutnosti bezvodnog magnezijevog sulfata ( $\text{MgSO}_4$ ) i bezvodnog natrijevog acetata (Merck). Metoda je već publicirana za dimljene mesne proizvode.

Za analizu se uzima 3 g uzorka mesnog proizvoda koji se odvaže u talionice od 50 ml, dodaje se 3 ml utračiste vode, te 6 ml acetonitrila (ACN, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Sve se vorteksira 1 minutu, dodaje se 3 g MgSO<sub>4</sub> (MgSO<sub>4</sub>; Merck, Darmstadt, Germany) i 1 g NaAc. Nakon vorteksiranja od 1 min, centrifugira se na 3000 RPM, tijekom 5 min, pri sobnoj temperaturi. Gornji sloj (1 mL) prebaci se u dSPE tube sa 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 50 mg PAS (Merck, Darmstadt, Germany) i 50 mg C18 (Merck, Darmstadt, Germany) (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, n.d.), vorteksira se 1 min i zatim se centrifugira pri 4000 RPM, 5 minuta pri sobnoj temperaturi. Potom se 0,5 mL gornjeg sloja prebaci u vialu. Na kraju se vrši uparavanje do suhoga u struji dušika i nakon toga slijedi rekonstrukcija s 0,5mL n-heksana. Ovako pripremljen uzorak bio je spreman za analizu na plinskom kromatografu s masenom spektrometrijom – GC-MS (Agilent 7890B/5977A, USA). U GC-MS ubrizgava se 4 mL uzorka, preko splitless moda injektiranja na 290 °C, kolona za razdvajanje je Agilent HP-5 ms, 30 m x 0,25 µm, a kao mobilna faza koristi se plin helij, pri protoku od 1,5 mL min<sup>-1</sup>. Temperaturni program je 55 °C tijekom 1 min, 25 °C min<sup>-1</sup> do 320 °C te zadržavanje tijekom 3 min.

#### **3.2.9.2 Određivanje PAH-ova plinskom kromatografijom sa masenom spektrometrijom**

GC -MS parametri prilagođeni su kako su opisali Petrović i sur. (2019). Kolona DB-5MS (30 m × 0,25 µm × 0,25 mm; Agilent J&W, Santa Clara, CA) korištena je za odvajanje PAH molekula. Volumen uzorka od 4 mL (način bez cijepanja) ubrizgan je pri konstantnom tlaku od 11,36 psi i stalnom protoku kroz kolonu plina - nositelja pri 1,2 ml min<sup>-1</sup>. Ciljna i kvalifikacijska količina određena je ubrizgavanjem mješavine PAH standarda pod istim kromatografskim uvjetima. Bilo je primijenjeno potpuno skeniranje s omjerom mase/naboja u rasponu od m/z 60 do 500. Kako bi se smanjio učinak matrice, standardne otopine pripremljene su u ekstraktima kontrolnog uzorka (slijepe probe). S ciljem dobivanja pouzdanijih rezultata, daljnja PAH kvantifikacija izvedena je u SIM modu, a dobiveni podatci obrađeni su pomoću softvera Mass Hunter. Analiza učinka metode provedena je u kalibracijskom rasponu od 0,005 do 0,1 µgkg<sup>-1</sup>. Standardna mješavina otopine PAH poslužila je kao referenca za kvantifikaciju pomoću matričnih kalibracijskih krivulja. Koeficijenti determinacije (r<sup>2</sup>) za PAH standardne kalibracijske plohe bili su iznad 0,99. Za analizu je upotrijebljen

### 3. Eksperimentalni dio

plinski kromatograf - maseni detektor Agilent 7890B/5977A (GC -MSD). Radni uvjeti GC-a bili su sljedeći: temperatura ubrizgavanja postavljena je na 280 °C korištenjem načina bez razdjelnika, a ubrizgani volumen bio je 4 µL. Temperatura kolone programirana je na sljedeći način: držati na 50 °C tijekom 0,4 min; pri 50 - 195 °C, a brzina 25 °Cmin<sup>-1</sup> i držite 1,5 min; 195 - 265 °C brzinom od 8 °C min<sup>-1</sup> i održavati na 315 °C 1,25 min nakon povećanja brzinom od 20 °C min<sup>-1</sup>. Temperatura MSD-a bila je 280 °C. Vrhovi su provjereni usporedbom vremena zadržavanja i ciljnih iona. Postupci i slijepa otapala analizirani su i kvantificirani, ali u tim slijepim uzorcima nisu pronađeni PAH- ovi.

**Tablica 2** . Retenciono vrijeme (RT), molekularna masa (MW), primarni ion (target) (T) sekundarni i tercijalni ion (Qualifier Ions, Q1, Q2)

Analit	RT(min)	MW	T	Q1	Q2
Naftalen (NaP)	15,88	128	128	129	-
Acenaften (Ane)	22,87	152	152	151	-
Acenaftilen (AnI)	23,76	154	154	152	-
Fenantren (Phen)	30,50	166	166	-	-
Fluoren (Fln)	26,14	178	178	163	164
Antracen (Ant)	30,75	178	178	176	-
Fluoranten (Flt)	37,20	202	202	200	-
Piren (Pyr)	38,48	202	202	200	-
Benzo[a]antracen (BaA)	47,26	228	228	226	-
Krizen (Chry)	47,48	228	228	226	-
Benzo[b]fluoranten (BbF)	55,44	252	252	250	-
Benzo[k]fluoranten (BkF)	55,61	252	252	250	-
Benzo[a]piren (BaP)	57,51	252	252	250	-
Indeno[1.2.3.c,d]piren (InP)	63,19	276	276	274	-
Dibenzo [a,h]antracen (DahA)	63.34	278	279	139	-
Benzo[g,h,i]perilen (BghiP)	64,05	276	276	138	-

#### 3.2.9.3 Validacija metode

Metoda određivanja PAH modificirana je prema akreditiranoj metodi ISO 17025. Zbog lipofilnosti PAH spojeva za matricu, na kojoj se vrši validacija metode, uzet je uzorak za koji je analizom utvrđeno da sadrži PAH-ove u koncentracijama manjim od limita detekcije. Kriteriji učinkovitosti metode analize za policikličke aromatske ugljikovodike usklađeni su s Uredbom Europske komisije br. 836/2011 te SANTE/12682/2019. Četiri policiklička aromatska ugljikovodika na koja se ti kriteriji primjenjuju su BaP, BaA, BbF i Chry i za njih je izračunat Horratov omjer. Validacija se odnosi na određivanje preciznosti, ponovljivosti, točnosti, linearnosti, LOQ (granica kvantifikacije), LOD (granica detekcije) i nesigurnost. Preciznost metode ocijenjena je ponovljivošću pomoću dimljenog mesa obogaćenog PAH-om i analizirana je u tri primjerka ( $50,0 \mu\text{gkg}^{-1}$ ,  $n = 20$ ). Točnost je izračunana korištenjem vrijednosti oporavka. Testirana je linearnost detektora ( $5\text{--}500 \mu\text{gkg}^{-1}$ ) i pokazalo se da je zadovoljavajuća za sve raspone. Vrijednosti LOD ( $0,29$  do  $0,5 \mu\text{gkg}^{-1}$ ) i LOQ ( $1,05\text{--}2 \mu\text{gkg}^{-1}$ ) (Tablica 3) izgledale su nešto više od razina utvrđenih Uredbom Europske komisije br. 836/2011 (EC, 2011b). Metoda korištena u ovom istraživanju također je korištena u PT (FAPAS-PAH u dimljenim ribljim proizvodima, rujan – studeni 2018., krug 0677; FAPAS, 2018), gdje je rezultat za zbroj PAH4 bio 0,4, što ukazuje na dobre rezultate u mjerenju PAH-a.

### 3. Eksperimentalni dio

**Tablica 3** Prosječne vrijednosti preciznosti, ponovljivosti, točnosti, linearnosti, LOQ i LOD za validaciju PAH metode

PAH	Preciznost (%)	Reproducibilnost (%)	Točnost (%)	Linearnost ( $r^2$ ) <sup>a</sup>	LOQ $\mu\text{g kg}^{-1}$	LOD $\mu\text{g kg}^{-1}$
Nap	11,3	6,33	95,0	0,99	1,20	0,30
Anl	7,91	7,82	99,0	0,99	1,30	0,29
Ane	8,52	8,32	99,3	0,99	1,05	0,32
Flu	2,82	10,2	100	0,99	1,11	0,30
Ant	3,53	3,73	98,7	0,99	1,10	0,30
Phen	4,31	11,4	85,9	0,99	1,18	0,35
Flt	3,61	3,72	95,3	0,99	1,15	0,30
BaA	9,44	8,6	89,7	0,99	1,30	0,37
Pyr	4,74	6,91	91,1	0,99	1,21	0,32
Chry	5,33	8,20	92,5	0,99	1,13	0,34
BbF	8,52	14,3	86,4	0,99	1,30	0,36
BkF	3,51	3,32	94,3	0,99	1,21	0,32
BaP	3,23	3,81	96,8	0,99	2,00	0,53
DahA	8,72	11,3	91,2	0,99	1,99	0,51
BghiP	9,71	11,3	81,5	0,99	1,90	0,45
InP	9,51	10,3	85,3	0,99	1,91	0,53
min	2,82	3,32	81,5	0,99	1,05	0,30
max	11,3	14,3	100	0,99	1,81	0,50

( $r^2$ )<sup>a</sup>- koeficijent korelacije; LOD- granica detekcije; LOQ- granica kvantifikacije.

#### 3.2.10. Statistička obrada rezultata

Eksperimentalni podaci analizirani su analizom varijance (ANOVA) i Fisherova najmanje značajna razlika (LSD), sa statističkom značajnošću definiranom na  $p < 0,05$ . Statistička analiza provedena je programom Statistica 12.7 (2015., StatSoft Inc., Tulsa, OK) i Microsoft Office Excel 2013 (Microsoft).





## **4. REZULTATI**

#### 4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA OSNOVNOG KEMIJSKOG SASTAVA, PH VRIJEDNOSTI, AKTIVITETA VODE I GUBITKA MASE (KALO) TIJEKOM PROIZVODNOG PROCESA

U Tablicama 4 – 19 prikazani su usporedni rezultati određivanja osnovnog kemijskog sastava, pH, aktiviteta vode i kala pet različitih skupina suhomesnatih proizvoda tijekom tehnološkog postupka proizvodnje u industrijskim i tradicionalnim uvjetima.

**Tablica 4** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  svježeg svinjskog vrata

Protein (%)	17,73 ±0,01
Mast (%)	17,30 ±0,02
Voda (%)	64,83 ±0,02
Kolagen (%)	1,94 ±0,01
pH	5,68 ±0,01
$a_w$	0,98 ±0,00

Prikazani rezultati su srednja vrijednost tri mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 5** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  svježe svinjske pečenice

Protein (%)	19,00 ±0,03
Mast (%)	21,61±0,01
Voda (%)	59,26 ±0,03
Kolagen (%)	1,68 ±0,01
pH	5,57 ±0,00
$a_w$	0,97 ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost tri mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 6** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  svježe svinjske potrbušine

Protein (%)	17,75 ±0,01
Mast (%)	21,45 ±0,02
Voda (%)	60,38±0,17
Kolagen (%)	2,17 ±0,12
pH	5,59 ±0,00
$a_w$	0,98 ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost tri mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 7** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  svježeg nadjeva za kobasice

Protein (%)	15,97±0,03
Mast (%)	20,97 ±0,01
Voda (%)	57,47±0,04
Kolagen (%)	1,19 ±0,02
pH	5,74 ±0,01
$a_w$	0,95 ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost tri mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 8** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon procesa dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	27,15 <sup>a</sup> ±3,86	24,01 <sup>a</sup> ±0,92
Mast (%)	28,51 <sup>a</sup> ±7,50	24,74 <sup>a</sup> ±1,10
Voda (%)	34,76 <sup>a</sup> ±2,38	43,50 <sup>b</sup> ±0,43
Kolagen (%)	1,86 <sup>b</sup> ±0,28	1,29 <sup>a</sup> ±0,04
pH	5,51 <sup>a</sup> ±0,03	5,47 <sup>a</sup> ±0,05
$a_w$	0,84 <sup>a</sup> ±0,02	0,88 <sup>b</sup> ±0,02

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 9** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	25,49 <sup>a</sup> ±1,01	26,72 <sup>b</sup> ±0,81
Mast (%)	31,48 <sup>a</sup> ±1,72	29,24 <sup>a</sup> ±2,51
Voda (%)	35,82 <sup>b</sup> ±0,39	33,91 <sup>a</sup> ±1,39
Kolagen (%)	1,39 <sup>a</sup> ±0,56	1,48 <sup>a</sup> ±0,83
pH	5,56 <sup>a</sup> ±0,07	5,57 <sup>a</sup> ±0,03
$a_w$	0,88 <sup>b</sup> ±0,01	0,85 <sup>a</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

#### 4. Rezultati

**Tablica 10** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkoj pečenici* nakon procesa dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	30,38 <sup>a</sup> ±4,45	28,86 <sup>a</sup> ±1,31
Mast (%)	19,93 <sup>a</sup> ±7,60	16,26 <sup>a</sup> ±1,34
Voda (%)	39,55 <sup>a</sup> ±1,74	46,60 <sup>b</sup> ±2,61
Kolagen (%)	1,78 <sup>b</sup> ±0,62	1,06 <sup>a</sup> ±0,44
pH	5,48 <sup>a</sup> ±0,01	5,46 <sup>a</sup> ±0,04
$a_w$	0,85 <sup>a</sup> ±0,01	0,89 <sup>b</sup> ±0,02

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 11** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkoj pečenici* nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	32,56 <sup>a</sup> ±5,05	33,19 <sup>a</sup> ±2,21
Mast (%)	18,32 <sup>a</sup> ±6,40	16,29 <sup>a</sup> ±3,52
Voda (%)	39,55 <sup>a</sup> ±2,68	42,71 <sup>b</sup> ±0,93
Kolagen (%)	1,75 <sup>a</sup> ±0,91	1,83 <sup>a</sup> ±0,32
pH	5,51 <sup>a</sup> ±0,03	5,55 <sup>b</sup> ±0,03
$a_w$	0,87 <sup>a</sup> ±0,02	0,90 <sup>b</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 12** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkoj panceti* nakon procesa dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	20,90 <sup>a</sup> ±0,99	23,74 <sup>a</sup> ±3,29
Mast (%)	36,19 <sup>b</sup> ±4,38	24,08 <sup>a</sup> ±9,18
Voda (%)	39,41 <sup>a</sup> ±3,88	47,59 <sup>b</sup> ±4,60
Kolagen (%)	2,10 <sup>a</sup> ±0,28	1,80 <sup>a</sup> ±0,22
pH	5,59 <sup>a</sup> ±0,02	5,58 <sup>a</sup> ±0,01
$a_w$	0,92 <sup>a</sup> ±0,01	0,92 <sup>a</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 13** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkoj panceti* nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	19,61 <sup>a</sup> ±4,23	28,25 <sup>b</sup> ±3,66
Mast (%)	45,01 <sup>b</sup> ±15,61	27,30 <sup>a</sup> ±6,44
Voda (%)	31,42 <sup>a</sup> ±8,97	35,56 <sup>b</sup> ±5,13
Kolagen (%)	1,37 <sup>a</sup> ±0,40	2,36 <sup>a</sup> ±1,03
pH	5,57 <sup>a</sup> ±0,04	5,60 <sup>a</sup> ±0,01
$a_w$	0,90 <sup>a</sup> ±0,00	0,88 <sup>a</sup> ±0,02

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 14** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom crijevu nakon procesa dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	26,04 <sup>b</sup> ±0,13	22,00 <sup>a</sup> ±0,50
Mast (%)	38,22 <sup>b</sup> ±0,63	23,09 <sup>a</sup> ±0,67
Voda (%)	30,60 <sup>a</sup> ±0,36	47,78 <sup>b</sup> ±0,72
Kolagen (%)	2,16 <sup>a</sup> ±0,87	1,79 <sup>a</sup> ±0,07
pH	5,19 <sup>b</sup> ±0,03	4,95 <sup>a</sup> ±0,02
$a_w$	0,83 <sup>a</sup> ±0,01	0,92 <sup>b</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 15** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom crijevu nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	26,69 <sup>a</sup> ±0,11	28,34 <sup>b</sup> ±1,47
Mast (%)	39,34 <sup>b</sup> ±0,81	31,79 <sup>a</sup> ±3,90
Voda (%)	29,19 <sup>a</sup> ±0,52	30,50 <sup>b</sup> ±0,88
Kolagen (%)	2,75 <sup>a</sup> ±0,38	3,66 <sup>a</sup> ±1,01
pH	5,21 <sup>b</sup> ±0,06	5,11 <sup>a</sup> ±0,03
$a_w$	0,82 <sup>a</sup> ±0,01	0,82 <sup>a</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 16** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku nakon procesa dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	26,10 <sup>b</sup> ±0,26	20,33 <sup>a</sup> ±0,58
Mast (%)	29,77 <sup>b</sup> ±7,00	22,42 <sup>a</sup> ±3,00
Voda (%)	36,66 <sup>a</sup> ±4,32	50,87 <sup>b</sup> ±2,35
Kolagen (%)	1,86 <sup>a</sup> ±0,57	1,82 <sup>a</sup> ±0,24
pH	5,10 <sup>b</sup> ±0,03	4,86 <sup>a</sup> ±0,04
$a_w$	0,88 <sup>a</sup> ±0,02	0,93 <sup>b</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 17** Vrijednosti osnovnog kemijskog sastava, pH i  $a_w$  u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
Protein (%)	27,81 <sup>a</sup> ±0,87	27,91 <sup>a</sup> ±0,66
Mast (%)	32,40 <sup>a</sup> ±6,48	28,94 <sup>a</sup> ±2,63
Voda (%)	31,79 <sup>a</sup> ±1,77	33,39 <sup>a</sup> ±1,39
Kolagen (%)	3,27 <sup>a</sup> ±0,64	3,04 <sup>a</sup> ±0,60
pH	5,14 <sup>b</sup> ±0,04	5,02 <sup>a</sup> ±0,06
$a_w$	0,84 <sup>a</sup> ±0,01	0,85 <sup>b</sup> ±0,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 18** Usporedni prikaz srednjih vrijednosti gubitka mase (kalo) uzoraka nakon procesa dimljenja

	Kalo (dehidracija, %)	
	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
<i>Hercegovačka pečenica</i>	34,78 <sup>b</sup> ±1,74	27,54 <sup>a</sup> ±1,24
<i>Hercegovačka panceta</i>	23,34 <sup>a</sup> ±2,55	24,41 <sup>a</sup> ±0,77
Suhi svinjski vrat ( <i>Buđola</i> )	35,21 <sup>b</sup> ±1,34	21,68 <sup>a</sup> ±0,80
<i>Hercegovačka kobasica</i> u kolagenskom ovitku	39,17 <sup>b</sup> ±1,79	23,56 <sup>a</sup> ±0,86
<i>Hercegovačka kobasica</i> u prirodnom crijevu	28,12 <sup>b</sup> ±1,82	26,52 <sup>a</sup> ±0,99

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 19** Usporedni prikaz srednjih vrijednosti gubitka mase (kalo) uzoraka nakon završetka proizvodnje

	Kalo (dehidracija, %)	
	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
<i>Hercegovačka pečenica</i>	36,94 <sup>b</sup> ±1,64	31,34 <sup>a</sup> ±2,28
<i>Hercegovačka panceta</i>	24,26 <sup>a</sup> ±2,75	32,78 <sup>b</sup> ±1,60
Suhi svinjski vrat ( <i>Buđola</i> )	37,16 <sup>b</sup> ±1,01	32,16 <sup>a</sup> ±1,45
<i>Hercegovačka kobasica</i> u kolagenskom ovitku	43,47 <sup>b</sup> ±1,06	34,11 <sup>a</sup> ±2,97
<i>Hercegovačka kobasica</i> u prirodnom crijevu	43,75 <sup>b</sup> ±3,04	35,03 <sup>a</sup> ±3,39

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )



## 4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA KOORDINATA BOJE U CIE-L\*A\*B\* SUSTAVU

Usporedni rezultati određivanja koordinata boje u CIE-L\*a\*b\* sustavu, opisanim pod 3.2.7., prikazani su u Tablicama 20 – 33. Tablice predstavljaju usporedni prikaz prosječnih vrijednosti koordinata boje (L\*, a\* i b\*) presjeka pet različitih skupina proizvoda nakon industrijskog i tradicionalnog dimljenja te nakon završetka proizvodnje.

**Tablica 20** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti svježeg svinjskog vrata

L	60,50 ±0,74
a*	11,23 ±0,39
b*	17,87 ±0,37

Prikazani rezultati su srednja vrijednost šest mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 21** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti svježe svinjske pečenice

L	69,46 ±1,84
a*	8,05 ±0,43
b*	17,83 ±0,62

Prikazani rezultati su srednja vrijednost šest mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 22** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti svježe svinjske potrbušine

L	71,4 ±2,06
a*	8,25 ±0,10
b*	19,12 ±0,29

Prikazani rezultati su srednja vrijednost šest mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 23** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti svježeg nadjeva za kobasice

L	55,68 ±0,97
a*	23,14 ±0,17
b*	33,23 ±0,67

Prikazani rezultati su srednja vrijednost šest mjerenja ± standardna devijacija

**Tablica 24** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	50,46 <sup>a</sup> ±1,77	56,42 <sup>b</sup> ±2,83
a*	12,72 <sup>b</sup> ±1,19	11,66 <sup>a</sup> ±1,21
b*	16,47 <sup>a</sup> ±0,86	18,12 <sup>b</sup> ±0,52

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 25** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	50,13 <sup>b</sup> ±3,24	46,77 <sup>a</sup> ±3,76
a*	10,56 <sup>a</sup> ±1,38	11,33 <sup>a</sup> ±0,79
b*	16,05 <sup>a</sup> ±0,65	15,69 <sup>a</sup> ±1,84

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 26** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkoj pečenici* nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	60,18 <sup>b</sup> ±3,85	56,98 <sup>a</sup> ±3,10
a*	10,42 <sup>a</sup> ±0,67	12,21 <sup>b</sup> ±1,10
b*	18,05 <sup>a</sup> ±1,99	17,88 <sup>a</sup> ±0,60

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 27** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkoj pečenici* nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	60,15 <sup>a</sup> ±3,49	58,00 <sup>a</sup> ±2,92
a*	10,07 <sup>a</sup> ±0,63	10,41 <sup>a</sup> ±0,75
b*	18,86 <sup>a</sup> ±2,04	17,93 <sup>a</sup> ±2,14

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 28** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkoj panceti* nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	62,37 <sup>a</sup> ±1,63	61,95 <sup>a</sup> ±3,53
a*	8,17 <sup>a</sup> ±0,44	8,83 <sup>b</sup> ±0,66
b*	17,80 <sup>a</sup> ±0,37	17,09 <sup>a</sup> ±0,60

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 29** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkoj panceti* nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	61,84 <sup>b</sup> ±6,37	51,19 <sup>a</sup> ±2,08
a*	8,31 <sup>a</sup> ±2,04	11,19 <sup>b</sup> ±1,22
b*	16,93 <sup>a</sup> ±0,47	17,20 <sup>a</sup> ±0,98

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 30** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom ovitku nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	38,89 <sup>a</sup> ±1,01	50,30 <sup>b</sup> ±1,03
a*	24,39 <sup>a</sup> ±1,19	25,92 <sup>b</sup> ±1,22
b*	21,20 <sup>a</sup> ±1,60	30,09 <sup>b</sup> ±0,98

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 31** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom ovitku nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	36,35 <sup>a</sup> ±1,66	39,58 <sup>b</sup> ±1,15
a*	22,27 <sup>a</sup> ±1,07	23,90 <sup>b</sup> ±1,03
b*	19,57 <sup>a</sup> ± 2,52	23,81 <sup>b</sup> ±1,37

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 32** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	41,75 <sup>a</sup> ±2,73	53,42 <sup>b</sup> ±0,82
a*	24,64 <sup>a</sup> ±1,32	25,61 <sup>b</sup> ±0,57
b*	24,00 <sup>a</sup> ±3,71	30,06 <sup>b</sup> ±0,94

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 33** Prikaz L, a\*, b\* vrijednosti u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku nakon završetka proizvodnje

	Tradicionalno dimljenje	Industrijsko dimljenje
L	38,25 <sup>a</sup> ±2,41	42,44 <sup>b</sup> ±2,61
a*	21,35 <sup>a</sup> ±1,17	23,26 <sup>b</sup> ±0,67
b*	20,73 <sup>a</sup> ±3,14	23,21 <sup>b</sup> ±2,09

Prikazani rezultati su srednja vrijednost petnaest mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

### 4.3. REZULTATI ODREĐIVANJA PROFILA TEKSTURE

Rezultati određivanja profila teksture provedenim metodom opisanom pod 3.2.8., prikazani su u Tablicama 34 – 43. Tablice predstavljaju usporedni prikaz prosječnih vrijednosti parametara teksture presjeka pet različitih skupina suhomesnatih proizvoda nakon industrijskog i tradicionalnog dimljenja te nakon završetka proizvodnje.

**Tablica 34** Prikaz parametara profila teksture u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon dimljenja

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	5796,69 <sup>a</sup> ±1129,44	0,79 <sup>b</sup> ±0,04	0,79 <sup>b</sup> ±0,03	4650,54 <sup>a</sup> ±1075,72	3668,25 <sup>a</sup> ±969,39
Industrijsko dimljenje	6141,56 <sup>a</sup> ±1958,52	0,63 <sup>a</sup> ±0,01	0,64 <sup>a</sup> ±0,08	3980,86 <sup>a</sup> ±1744,08	2491,53 <sup>a</sup> ±1109,32

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 35** Prikaz parametara profila teksture u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon završetka proizvodnje

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	13641,52 <sup>a</sup> ±3755,86	0,64 <sup>a</sup> ±0,03	0,61 <sup>a</sup> ±0,07	8360,43 <sup>a</sup> ±2326,73	5408,54 <sup>a</sup> ±1563,40
Industrijsko dimljenje	18158,48 <sup>a</sup> ±3372,03	0,62 <sup>a</sup> ±0,05	0,63 <sup>a</sup> ±0,03	11445,33 <sup>a</sup> ±1865,64	7134,48 <sup>a</sup> ±1549,30

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 36** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkoj pečenici* nakon dimljenja

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	7621,11 <sup>a</sup> ±647,75	0,75 <sup>a</sup> ±0,01	0,78 <sup>a</sup> ±0,01	5999,18 <sup>a</sup> ±528,83	4531,86 <sup>a</sup> ±462,24
Industrijsko dimljenje	18265,62 <sup>b</sup> ±3248,12	0,81 <sup>a</sup> ±0,03	0,78 <sup>a</sup> ±0,01	14259,28 <sup>b</sup> ±2447,31	11574,18 <sup>b</sup> ±1440,01

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 37** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkoj pečenici* nakon završetka proizvodnje

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	40735,88 <sup>b</sup> ±5941,42	0,79 <sup>a</sup> ±0,03	0,77 <sup>a</sup> ±0,03	31558,19 <sup>b</sup> ±5680,36	25193,81 <sup>a</sup> ±5592,07
Industrijsko dimljenje	26405,42 <sup>a</sup> ±4184,09	0,80 <sup>a</sup> ±0,06	0,78 <sup>a</sup> ±0,02	20721,89 <sup>a</sup> ±3248,15	16605,05 <sup>a</sup> ±2359,02

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 38** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkoj panceti* nakon dimljenja

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	7913,25 <sup>b</sup> ±115,97	0,56 <sup>a</sup> ±0,09	0,58 <sup>a</sup> ±0,03	4610,10 <sup>a</sup> ±296,75	2632,80 <sup>a</sup> ±611,89
Industrijsko dimljenje	5192,80 <sup>a</sup> ±710,67	0,68 <sup>a</sup> ±0,06	0,70 <sup>b</sup> ±0,01	3657,92 <sup>a</sup> ±534,97	2522,43 <sup>a</sup> ±593,98

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 39** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkoj panceti* nakon završetka proizvodnje

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	6695,10 <sup>a</sup> ±1217,69	0,56 <sup>a</sup> ±0,08	0,62 <sup>a</sup> ±0,06	4248,55 <sup>a</sup> ±1125,64	2419,14 <sup>a</sup> ±854,12
Industrijsko dimljenje	20466,68 <sup>b</sup> ±1021,13	0,75 <sup>a</sup> ±0,03	0,69 <sup>a</sup> ±0,02	14211,92 <sup>b</sup> ±267,87	10771,84 <sup>b</sup> ±168,89

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 40** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom ovitku nakon dimljenja

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	23109,74 <sup>b</sup> ±2632,23	0,65 <sup>a</sup> ±0,03	0,64 <sup>a</sup> ±0,01	14849,55 <sup>b</sup> ±1522,65	9765,49 <sup>a</sup> ±1103,63
Industrijsko dimljenje	4214,68 <sup>a</sup> ±593,62	0,68 <sup>a</sup> ±0,05	0,75 <sup>b</sup> ±0,02	3172,38 <sup>a</sup> ±431,64	2150,44 <sup>b</sup> ±249,43

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

#### 4. Rezultati

**Tablica 41** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom ovitku nakon završetka proizvodnje

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	25689,66 <sup>a</sup> ±1571,77	0,66 <sup>a</sup> ±0,04	0,62 <sup>a</sup> ±0,03	16116,90 <sup>a</sup> ±1021,81	10680,64 <sup>a</sup> ±1002,17
Industrijsko dimljenje	30249,39 <sup>b</sup> ±1443,03	0,69 <sup>a</sup> ±0,03	0,65 <sup>a</sup> ±0,02	19893,00 <sup>b</sup> ±1359,20	13811,05 <sup>b</sup> ±1115,64

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 42** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku nakon dimljenja

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	15593,71 <sup>b</sup> ±850,88	0,73 <sup>a</sup> ±0,01	0,67 <sup>a</sup> ±0,01	10488,02 <sup>b</sup> ±527,85	7740,58 <sup>b</sup> ±432,47
Industrijsko dimljenje	5809,17 <sup>a</sup> ±756,67	0,73 <sup>a</sup> ±0,03	0,70 <sup>b</sup> ±0,01	4120,81 <sup>a</sup> ±585,95	3031,76 <sup>a</sup> ±505,26

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )

**Tablica 43** Prikaz parametara profila teksture u *Hercegovačkim kobasicama* u kolagenskom ovitku nakon završetka proizvodnje

	Čvrstoća (g)	Elastičnost (mm)	Kohezivnost	Gumenastost (g)	Otpor žvakanju (gxmm)
Tradicionalno dimljenje	26349,39 <sup>a</sup> ±2120,30	0,64 <sup>a</sup> ±0,07	0,61 <sup>a</sup> ±0,01	16083,33 <sup>a</sup> ±1137,37	10436,27 <sup>a</sup> ±1620,67
Industrijsko dimljenje	24931,43 <sup>a</sup> ±1898,68	0,73 <sup>b</sup> ±0,01	0,65 <sup>b</sup> ±0,01	16307,85 <sup>a</sup> ±1157,83	12026,77 <sup>b</sup> ±774,14

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar kolone označene istim slovom (a, b) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ )



#### 4.4. REZULTATI ODREĐIVANJA VRSTE I KONCENTRACIJE 16 POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA

Usporedni rezultati određivanja vrste i koncentracije 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika provedenim metodom opisanom pod 3.2.9., prikazani su u Tablicama 44 – 53. Tablice predstavljaju usporedni prikaz prosječnih vrijednosti koncentracija 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika u pet različitih skupina suhomesnatih proizvoda nakon industrijskog i tradicionalnog dimljenja te nakon završetka proizvodnje.

**Tablica 44** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Površina	Sredina	Površina	Sredina
Nap	83,78 <sup>b</sup> ±29,61	20,39 <sup>a</sup> ±0,05	32,56 <sup>a</sup> ±9,17	27,07 <sup>a</sup> ±6,85
AnI	550,85 <sup>b</sup> ±88,63	18,64 <sup>a</sup> ±3,83	18,50 <sup>a</sup> ±5,33	<LOQ
Ane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	341,19 <sup>b</sup> ±61,21	12,98 <sup>a</sup> ±4,00	<LOQ	<LOQ
Ant	208,99 <sup>b</sup> ±51,80	7,73 <sup>a</sup> ±2,07	<LOQ	<LOQ
Phen	846,71 <sup>b</sup> ±184,64	39,38 <sup>a</sup> ±11,22	<LOQ	<LOQ
Flt	68,67 <sup>b</sup> ±17,01	5,52 <sup>a</sup> ±0,82	<LOQ	<LOQ
BaA	15,72 <sup>b</sup> ±4,60	13,55 <sup>b</sup> ±5,48	<LOQ	<LOQ
Pyr	47,57 <sup>b</sup> ±13,58	2,84 <sup>b</sup> ±0,45	<LOQ	<LOQ
Chry	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	1,51 <sup>b</sup> ±0,33	0,57 <sup>a</sup> ±0,01	<LOQ	<LOQ
BkF	4,00 <sup>c</sup> ±0,49	3,20 <sup>b</sup> ±0,13	<LOQ	<LOQ
BaP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DahA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	17,23 <sup>d</sup> ±1,21	14,12 <sup>c</sup> ±0,92	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	2168,99 <sup>d</sup> ±94,61	124,80 <sup>c</sup> ±5,13	51,06 <sup>b</sup> ±2,34	27,07 <sup>a</sup> ±1,62

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 45** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon završetka proizvodnje

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Površina	Sredina	Površina	Sredina
Nap	208,05 <sup>b</sup> ±49,69	23,42 <sup>a</sup> ±6,93	3,99 <sup>a</sup> ±1,75	4,32 <sup>a</sup> ±1,63
Anl	634,85 <sup>b</sup> ±139,56	44,84 <sup>a</sup> ±12,39	22,77 <sup>a</sup> ±2,54	<LOQ
Ane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	359,59 <sup>b</sup> ±74,68	19,78 <sup>a</sup> ±5,57	<LOQ	<LOQ
Ant	1688,77 <sup>b</sup> ±192,31	75,60 <sup>a</sup> ±12,58	<LOQ	<LOQ
Phen	464,78 <sup>b</sup> ±55,61	11,10 <sup>a</sup> ±2,07	<LOQ	<LOQ
Flt	137,43 <sup>b</sup> ±16,56	7,83 <sup>a</sup> ±2,23	<LOQ	<LOQ
BaA	21,75 <sup>b</sup> ±3,58	18,20 <sup>a</sup> ±1,08	<LOQ	<LOQ
Pyr	108,55 <sup>b</sup> ±23,66	6,11 <sup>a</sup> ±2,36	<LOQ	<LOQ
Chry	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	2,38 <sup>c</sup> ±0,12	1,03 <sup>b</sup> ±0,14	<LOQ	<LOQ
BkF	5,71 <sup>c</sup> ±1,03	4,13 <sup>b</sup> ±0,57	<LOQ	<LOQ
BaP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DahA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	24,13 <sup>c</sup> ±1,33	19,23 <sup>b</sup> ±0,62	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	3631,86 <sup>d</sup> ±128,61	212,04 <sup>c</sup> ±9,85	26,76 <sup>b</sup> ±3,94	4,32 <sup>a</sup> ±0,24

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 46** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj pečenici* nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Površina	Sredina	Površina	Sredina
Nap	28,07 <sup>a</sup> ±9,25	26,73 <sup>a</sup> ±9,67	35,47 <sup>a</sup> ±8,68	30,94 <sup>a</sup> ±6,83
AnI	590,30 <sup>b</sup> ±21,34	21,16 <sup>a</sup> ±11,83	31,49 <sup>a</sup> ±3,64	26,93 <sup>a</sup> ±1,42
Ane	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Fln	406,97 <sup>b</sup> ±77,77	16,03 <sup>a</sup> ±3,97	< LOQ	< LOQ
Ant	242,95 <sup>b</sup> ±28,47	8,71 <sup>a</sup> ±1,45	< LOQ	< LOQ
Phen	1029,18 <sup>b</sup> ±118,85	44,78 <sup>a</sup> ±4,57	< LOQ	< LOQ
Flt	82,67 <sup>b</sup> ±9,59	5,44 <sup>a</sup> ±0,37	< LOQ	< LOQ
BaA	30,93 <sup>b</sup> ±4,33	11,40 <sup>a</sup> ±2,69	< LOQ	< LOQ
Pyr	54,49 <sup>b</sup> ±6,12	2,48 <sup>a</sup> ±0,45	< LOQ	< LOQ
Chry	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
BbF	1,54 <sup>a</sup> ±0,50	1,29 <sup>a</sup> ±0,04	< LOQ	< LOQ
BkF	4,09 <sup>a</sup> ±0,35	4,89 <sup>b</sup> ±0,24	< LOQ	< LOQ
BaP	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
DahA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
BghiP	2,77 <sup>a</sup> ±0,25	3,00 <sup>b</sup> ±0,07	< LOQ	< LOQ
InP	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
$\Sigma$ PAH4	32,47 <sup>b</sup> ±1,52	12,69 <sup>a</sup> ±0,94	< LOQ	< LOQ
$\Sigma$ PAH16	2474,01 <sup>d</sup> ±293,19	145,94 <sup>c</sup> ±24,11	66,97 <sup>b</sup> ±9,59	57,88 <sup>a</sup> ±11,09

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 47** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj pečnici* nakon završetka proizvodnje

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Površina	Sredina	Površina	Sredina
Nap	718,82 <sup>c</sup> ±71,37	54,80 <sup>b</sup> ±11,15	6,33 <sup>a</sup> ±1,35	3,77 <sup>a</sup> ±1,61
Anl	2515,80 <sup>b</sup> ±673,23	30,23 <sup>a</sup> ±4,97	19,27 <sup>a</sup> ±6,25	3,80 <sup>a</sup> ±1,21
Ane	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Fln	701,30 <sup>b</sup> ±195,71	13,75 <sup>a</sup> ±1,29	< LOQ	< LOQ
Ant	2925,32 <sup>b</sup> ±636,88	60,25 <sup>a</sup> ±4,17	< LOQ	< LOQ
Phen	807,14 <sup>b</sup> ±175,88	11,58 <sup>a</sup> ±1,41	< LOQ	< LOQ
Flt	237,51 <sup>b</sup> ±61,05	5,79 <sup>a</sup> ±1,03	< LOQ	< LOQ
BaA	123,18 <sup>b</sup> ±27,78	5,41 <sup>a</sup> ±0,98	< LOQ	< LOQ
Pyr	187,48 <sup>b</sup> ±45,24	4,10 <sup>a</sup> ±0,92	< LOQ	< LOQ
Chry	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
BbF	2,25 <sup>a</sup> ±0,45	2,36 <sup>a</sup> ±0,25	< LOQ	< LOQ
BkF	4,38 <sup>a</sup> ±0,63	6,43 <sup>b</sup> ±0,63	< LOQ	< LOQ
BaP	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
DahA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
BghiP	2,60 <sup>a</sup> ±0,05	2,79 <sup>b</sup> ±0,05	< LOQ	< LOQ
InP	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
$\Sigma$ PAH4	125,43 <sup>b</sup> ±4,13	7,77 <sup>a</sup> ±0,63	< LOQ	< LOQ
$\Sigma$ PAH16	8225,83 <sup>d</sup> ±625,13	197,55 <sup>c</sup> ±24,04	25,60 <sup>b</sup> ±7,83	7,57 <sup>a</sup> ±1,75

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 48** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj panceti* nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja

PAH	Tradicionalno dimljenje			Industrijsko dimljenje		
	Sredina	Površina	Koža	Sredina	Površina	Koža
Nap	157,75 <sup>b</sup> ±0,92	79,00 <sup>ab</sup> ±0,75	27,46 <sup>a</sup> ±0,64	64,20 <sup>a</sup> ±0,56	21,62 <sup>a</sup> ±0,64	18,62 <sup>a</sup> ±0,35
AnI	325,00 <sup>b</sup> ±1,71	179,62 <sup>b</sup> ±0,97	179,76 <sup>b</sup> ±1,02	16,28 <sup>a</sup> ±0,65	<LOQ	<LOQ
Ane	4,79 <sup>a</sup> ±0,70	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	157,62 <sup>a</sup> ±1,62	86,76 <sup>a</sup> ±0,69	142,53 <sup>a</sup> ±0,71	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ant	102,31 <sup>a</sup> ±1,13	48,19 <sup>a</sup> ±0,48	119,20 <sup>a</sup> ±0,77	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Phen	432,88 <sup>a</sup> ±3,11	210,38 <sup>a</sup> ±0,78	504,17 <sup>a</sup> ±1,69	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Flt	42,23 <sup>a</sup> ±0,85	20,49 <sup>a</sup> ±0,56	50,37 <sup>a</sup> ±0,56	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaA	13,59 <sup>a</sup> ±0,33	9,72 <sup>a</sup> ±0,63	16,53 <sup>a</sup> ±0,84	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Pyr	53,15 <sup>a</sup> ±0,64	37,34 <sup>a</sup> ±0,77	31,97 <sup>a</sup> ±0,88	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Chry	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	1,25 <sup>a</sup> ±0,10	0,89 <sup>a</sup> ±0,06	0,84 <sup>a</sup> ±0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BkF	3,84 <sup>a</sup> ±0,08	3,65 <sup>a</sup> ±0,10	3,69 <sup>a</sup> ±0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DahA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	14,84 <sup>a</sup> ±0,25	10,61 <sup>a</sup> ±0,69	17,37 <sup>a</sup> ±0,74	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	1294,41 <sup>b</sup> ±4,65	676,04 <sup>b</sup> ±1,33	1076,52 <sup>b</sup> ±5,90	80,48 <sup>a</sup> ±0,89	21,62 <sup>a</sup> ±0,63	18,62 <sup>a</sup> ±0,35

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 49** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj panceti* nakon završetka proizvodnje

PAH	Tradicionalno dimljenje			Industrijsko dimljenje		
	Sredina	Površina	Koža	Sredina	Površina	Koža
Nap	213,68 <sup>d</sup> ±6,56	139,39 <sup>c</sup> ±9,22	36,68 <sup>b</sup> ±1,64	3,38 <sup>a</sup> ±3,87	10,19 <sup>a</sup> ±2,51	4,49 <sup>a</sup> ±0,14
AnI	415,12 <sup>d</sup> ±21,16	192,28 <sup>c</sup> ±3,56	29,08 <sup>b</sup> ±1,36	0,37 <sup>a</sup> ±0,11	<LOQ	<LOQ
Ane	11,32 <sup>a</sup> ±1,61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	291,15 <sup>c</sup> ±13,22	98,24 <sup>a</sup> ±1,25	179,17 <sup>b</sup> ±6,58	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ant	437,52 <sup>c</sup> ±17,45	63,18 <sup>a</sup> ±4,92	204,58 <sup>b</sup> ±14,57	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Phen	605,61 <sup>b</sup> ±24,15	280,24 <sup>a</sup> ±12,67	584,71 <sup>b</sup> ±24,91	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Flt	98,74 <sup>b</sup> ±6,44	61,72 <sup>a</sup> ±4,24	58,74 <sup>a</sup> ±0,57	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaA	38,92 <sup>b</sup> ±3,87	19,52 <sup>a</sup> ±2,33	27,14 <sup>b</sup> ±0,31	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Pyr	107,21 <sup>b</sup> ±17,26	94,17 <sup>b</sup> ±6,12	66,84 <sup>a</sup> ±1,22	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Chry	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	2,37 <sup>b</sup> ±0,13	1,36 <sup>a</sup> ±0,31	1,74 <sup>ab</sup> ±0,21	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BkF	5,62 <sup>a</sup> ±0,47	4,31 <sup>a</sup> ±0,23	4,92 <sup>a</sup> ±0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DahA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	41,29 <sup>b</sup> ±2,34	20,88 <sup>a</sup> ±1,02	28,90 <sup>a</sup> ±1,41	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	2226,32 <sup>e</sup> ±26,14	954,41 <sup>d</sup> ±18,12	1193,60 <sup>d</sup> ±16,33	3,75 <sup>a</sup> ±1,61	10,19 <sup>c</sup> ±9,79	4,49 <sup>b</sup> ±1,05

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 50** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u središtu *Hercegovačkih kobasica* u prirodnom i kolagenskom ovitku nakon dimljenja

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak
Nap	26,11 <sup>a</sup> ±0,51	<LOQ	113,05 <sup>b</sup> ±1,84	44,40 <sup>a</sup> ±0,53
Anl	65,77 <sup>c</sup> ±0,25	23,55 <sup>a</sup> ±0,17	32,83 <sup>b</sup> ±0,59	22,05 <sup>a</sup> ±0,56
Ane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	23,33 <sup>a</sup> ±0,43	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ant	15,95 <sup>b</sup> ±0,23	5,91 <sup>a</sup> ±0,37	<LOQ	<LOQ
Phen	79,24 <sup>b</sup> ±1,24	31,59 <sup>a</sup> ±0,31	<LOQ	<LOQ
Flt	8,95 <sup>b</sup> ±0,14	6,10 <sup>a</sup> ±0,22	<LOQ	<LOQ
BaA	13,43 <sup>b</sup> ±0,40	8,40 <sup>a</sup> ±0,19	<LOQ	<LOQ
Pyr	5,56 <sup>b</sup> ±0,28	3,50 <sup>a</sup> ±0,19	<LOQ	<LOQ
Chry	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	0,23 <sup>a</sup> ±0,08	0,51 <sup>b</sup> ±0,10	<LOQ	<LOQ
BkF	1,06 <sup>a</sup> ±0,10	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaP	7,79 <sup>b</sup> ±0,45	4,98 <sup>a</sup> ±0,55	<LOQ	<LOQ
DahA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	0,76 <sup>a</sup> ±0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	21,46 <sup>b</sup> ±0,75	13,88 <sup>a</sup> ±0,61	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	254,19 <sup>d</sup> ±2,93	84,54 <sup>b</sup> ±0,82	145,48 <sup>c</sup> ±1,17	64,46 <sup>a</sup> ±1,25

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 51** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u središtu *Hercegovačkih kobasica* u prirodnom i kolagenskom ovitku nakon završetka proizvodnje

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak
Nap	56,78 <sup>a</sup> ±17,03	<LOQ	187,54 <sup>c</sup> ±8,86	83,49 <sup>b</sup> ±9,85
Anl	195,06 <sup>c</sup> ±37,94	28,32 <sup>a</sup> ±6,37	41,90 <sup>b</sup> ±1,96	36,51 <sup>a</sup> ±4,11
Ane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	60,41 <sup>a</sup> ±15,24	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ant	93,52 <sup>b</sup> ±11,67	48,43 <sup>a</sup> ±1,10	<LOQ	<LOQ
Phen	90,91 <sup>b</sup> ±13,35	47,46 <sup>a</sup> ±0,75	<LOQ	<LOQ
Flt	16,13 <sup>b</sup> ±0,22	9,11 <sup>a</sup> ±1,13	<LOQ	<LOQ
BaA	50,99 <sup>b</sup> ±4,08	21,11 <sup>a</sup> ±2,46	<LOQ	<LOQ
Pyr	16,80 <sup>b</sup> ±1,89	11,02 <sup>a</sup> ±2,39	<LOQ	<LOQ
Chry	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	1,76 <sup>a</sup> ±0,08	1,62 <sup>a</sup> ±0,04	<LOQ	<LOQ
BkF	2,94 <sup>a</sup> ±0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaP	9,95 <sup>b</sup> ±0,25	5,48 <sup>a</sup> ±0,73	<LOQ	<LOQ
DahA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	1,88 <sup>a</sup> ±0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	62,70 <sup>b</sup> ±5,64	28,21 <sup>a</sup> ±2,03	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	597,13 <sup>d</sup> ±12,82	172,55 <sup>b</sup> ±6,91	229,44 <sup>c</sup> ±1,22	120,00 <sup>a</sup> ±1,36

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja ± standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.



**Tablica 52** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u ovitku *Hercegovačkih kobasica* nakon dimljenja

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak
Nap	54,17 <sup>ab</sup> ±1,03	26,11 <sup>a</sup> ±1,50	66,23 <sup>b</sup> ±1,91	51,41 <sup>ab</sup> ±0,80
Anl	351,24 <sup>b</sup> ±5,71	65,77 <sup>a</sup> ±2,11	84,31 <sup>a</sup> ±1,94	42,91 <sup>a</sup> ±0,81
Ane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	133,10 <sup>b</sup> ±2,27	23,33 <sup>a</sup> ±0,32	<LOQ	<LOQ
Ant	282,05 <sup>b</sup> ±7,21	15,95 <sup>a</sup> ±3,29	<LOQ	<LOQ
Phen	1108,39 <sup>c</sup> ±6,06	79,24 <sup>b</sup> ±4,06	15,21 <sup>a</sup> ±1,35	<LOQ
Flt	233,63 <sup>b</sup> ±2,04	8,96 <sup>a</sup> ±0,45	<LOQ	<LOQ
BaA	22,10 <sup>b</sup> ±0,13	13,43 <sup>a</sup> ±0,14	<LOQ	<LOQ
Pyr	177,67 <sup>b</sup> ±2,33	5,57 <sup>a</sup> ±0,17	<LOQ	<LOQ
Chry	21,38 <sup>a</sup> ±0,73	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	10,17 <sup>a</sup> ±0,46	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BkF	12,38 <sup>a</sup> ±0,15	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaP	5,06 <sup>a</sup> ±0,11	7,79 <sup>a</sup> ±0,17	<LOQ	<LOQ
DahA	7,54 <sup>a</sup> ±0,67	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	5,46 <sup>b</sup> ±0,19	0,76 <sup>a</sup> ±0,20	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	44,86 <sup>a</sup> ±2,16	21,46 <sup>b</sup> ±0,93	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	2028,20 <sup>b</sup> ±12,55	254,19 <sup>a</sup> ±5,34	167,47 <sup>a</sup> ±5,48	94,31 <sup>a</sup> ±3,26

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.

**Tablica 53** Prikaz koncentracija ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) policikličkih aromatskih ugljikovodika u ovitku *Hercegovačkih kobasica* nakon završetka proizvodnje

PAH	Tradicionalno dimljenje		Industrijsko dimljenje	
	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak	Prirodno crijevo	Kolagenski ovitak
Nap	125,40 <sup>c</sup> ±25,50	8,06 <sup>a</sup> ±3,38	78,88 <sup>b</sup> ±9,02	65,08 <sup>b</sup> ±3,13
Anl	887,05 <sup>b</sup> ±42,93	49,45 <sup>a</sup> ±4,35	90,20 <sup>a</sup> ±13,98	44,89 <sup>a</sup> ±2,54
Ane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fln	341,43 <sup>b</sup> ±30,86	54,84 <sup>a</sup> ±3,85	<LOQ	<LOQ
Ant	3346,98 <sup>b</sup> ±90,46	33,29 <sup>a</sup> ±4,18	<LOQ	<LOQ
Phen	955,99 <sup>c</sup> ±78,70	175,57 <sup>b</sup> ±16,85	22,61 <sup>a</sup> ±3,21	<LOQ
Flt	669,74 <sup>b</sup> ±69,53	305,89 <sup>a</sup> ±24,07	<LOQ	<LOQ
BaA	148,54 <sup>b</sup> ±27,76	36,65 <sup>a</sup> ±1,66	<LOQ	<LOQ
Pyr	540,49 <sup>b</sup> ±57,60	365,25 <sup>a</sup> ±76,67	<LOQ	<LOQ
Chry	69,89 <sup>a</sup> ±9,41	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BbF	58,14 <sup>a</sup> ±7,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BkF	56,87 <sup>a</sup> ±9,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BaP	3,66 <sup>a</sup> ±0,89	23,34 <sup>b</sup> ±4,04	<LOQ	<LOQ
DahA	20,66 <sup>a</sup> ±1,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BghiP	22,81 <sup>b</sup> ±3,71	10,76 <sup>a</sup> ±1,69	<LOQ	<LOQ
InP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH4	280,23 <sup>b</sup> ±14,52	59,99 <sup>a</sup> ±6,84	<LOQ	<LOQ
$\Sigma$ PAH16	7247,65 <sup>d</sup> ±17,63	760,79 <sup>c</sup> ±14,72	191,69 <sup>b</sup> ±7,21	109,97 <sup>a</sup> ±4,34

Prikazani rezultati su srednja vrijednost devet mjerenja  $\pm$  standardna devijacija; razlike vrijednosti unutar retka označene istim slovom (a, b,c,d) nisu statistički značajne ( $p < 0,05$ ); LOQ- granica kvantifikacije.



## **5. RASPRAVA**

## 5.1. FIZIKALNO KEMIJSKE KARKTERISTIKE SUHOG SVINJSKOG VRATA (*BUDOLE*)

### 5.1.1. Osnovni kemijski sastav

Osnovni kemijski sastav (protein, mast, voda, kolagen) svježeg svinjskog vrata prikazan je u Tablici 4. Udio proteina u svježem svinjskom vratu iznosio je prosječno 15,97%, vode 57,47% i masti 20,97%. Prosječni udio kolagena bio je 1,19%. Navedeno je u skladu s uobičajenim kemijskim sastavom svježeg svinjskog mesa (Kovačević, 2001).

U Tablicama 8 i 9 prikazane su promjene osnovnog kemijskog sastava nakon procesa dimljenja i završetka proizvodnje. Također, u Tablicama 8 i 9 prikazane su srednje vrijednosti i statistički značajna razlika utvrđena za stupanj sigurnosti ( $p < 0,05$ ), gdje je utvrđena statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) između tradicionalno i industrijski dimljenih uzoraka suhog svinjskog vrata (*Buđole*) na kraju procesa dimljenja i po završetku procesa proizvodnje. Prosječni udio proteina u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*), nakon tradicionalnog dimljenja, iznosio je 27,15%, dok je kod industrijskog dimljenja iznosio 24,01%. Mast je kod tradicionalnog dimljenja iznosila 28,51%, a kod industrijskog 24,74%. Statistički značajna razlika za udio proteina i masti u odnosu na primijenjeni način dimljenja, nije utvrđena ( $p > 0,05$ ). Udio vode kod tradicionalnog dimljenja iznosio je 34,76%, a kod industrijskog 43,50% sa statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između uzoraka koji su dimljeni tradicionalno i industrijski. Ovo je i očekivano s obzirom na različitu duljinu trajanja procesa dimljenja (20 i 3 dana). Udio kolagena iznosio je 1,86% kod tradicionalnog i 1,29% kod industrijskog dimljenja, sa statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između skupina. Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako postoji razlika u fizikalno-kemijskim karakteristikama između skupina uzoraka proizvedenih različitom tehnologijom. Nakon završetka proizvodnje, kod tradicionalnog dimljenja prosječne vrijednosti udjela proteina iznosile su 25,43%, masti 31,48%, kolagena 1,39% i vlage 35,82%, dok su kod industrijskog bile kako slijedi: 26,72% protein, 29,24% mast, 33,91% voda i 1,48% kolagen. Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je za sadržaj vode i proteina. Slične vrijednosti za osnovni kemijski sastav talijanskih *Coppe Piacentine* i *Coppa di Parma* (proizvoda sličnih *Buđoli*) u svome radu navodi Stulić (2020).

### 5.1.2. pH i aktivitet vode ( $a_w$ )

Fizikalna svojstva koja su analizirana bili su pH vrijednost i  $a_w$ . Srednje vrijednosti pH i  $a_w$  u svježem svinjskom vratu prikazane su u Tablici 4, dok su promjene pH i  $a_w$  nakon dimljenja i zrenja prikazane u Tablicama 8 i 9. Vrijednost pH jedan je od glavnih pokazatelja kvalitete i mikrobiološke ispravnosti mesnih proizvoda. On pokazuje koncentraciju vodikovih iona ( $H^+$ ) u otopini. Uz pH vrijednost aktivitet vode ( $a_w$ ) glavni je pokazatelj održivosti suhomesnatih proizvoda. U ovim istraživanju pH sirovine za proizvodnju suhog svinjskog vrata (*Buđole*) iznosio je 5,68 a  $a_w$  0,98. Po završetku tradicionalnog dimljenja pH suhog svinjskog vrata (*Buđole*) iznosio je 5,51, a kod industrijskog dimljenja bio je 5,47. Statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ) nije utvrđena. Aktivitet vode kod tradicionalnog dimljenja iznosio je 0,84, a kod industrijskog 0,88 s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) za istraživane skupine uzoraka. Nakon završetka proizvodnje, pH suhog svinjskog vrata (*Buđole*), proizvedene tradicionalnim načinom dimljenja iznosio je 5,56, a kod industrijski dimljene bio je 5,57.  $a_w$  je za tradicionalnu proizvodnju iznosio 0,88, a za industrijsku 0,85, s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) za istraživane skupine. Navedene vrijednosti pH i  $a_w$ , nakon završetka proizvodnje, slične su onima kod talijanske *Coppe Piacentine*, dok su kod *Coppa di parme* zabilježene više vrijednosti pH i niži  $a_w$  (Stulić, 2020.).

### 5.1.3. Gubitak mase (kalo)

Promjene gubitka mase (kala) tijekom proizvodnog procesa zbog dehidracije, za uzorke suhog svinjskog vrata (*Buđole*) nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja te na kraju proizvodnog procesa, prikazane su u Tablicama 18 i 19. Nakon završetka procesa dimljenja, uzorci dimljeni tradicionalnim tehnikama kalirali su više (35,21%) u odnosu na uzorke dimljene industrijski (21,68%). Očekivano, s obzirom da je tradicionalno dimljenje trajalo 20 dana, a industrijsko tri. Nakon završetka proizvodnje, kalo za tradicionalno dimljene uzorke iznosilo je 37,16% a za industrijski dimljene 32,16%. Zabilježena je i statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) između industrijski i tradicionalno dimljenih uzoraka.

#### 5.1.4. Boja

Rezultati određivanja boje ( $L^*$   $a^*$   $b^*$  parametri) prikazani su u Tablici 20 za svježi svinjski vrat, a u Tablici 24 za svinjski vrat nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja. Određivanje boje provedeno je mjerenjem vrijednosti koordinata svjetloće  $L^*$ , spektra od zelene do crvene boje  $a^*$ , zatim spektra od plave do žute boje  $b^*$ . Vrijednost  $L^*$  parametra u suhom svinjskom vratu, nakon procesa dimljenja kod tradicionalnog načina, prosječno je iznosila 50,46, a kod industrijskog načina dimljenja 56,42. Literaturni navodi ukazuju da svjetlina ( $L^*$ ) u mesu i mesnim proizvodima ovisi o nekoliko čimbenika; poput sposobnosti vezanja vode (Fernández-López, i sur., 2000), udjela masti i kolagena (Fisher i sur., 2000.) i udjela slobodne vode (Judge i sur., 1989.). Meso i proizvodi od cijelih komada mesa s većim udjelom masti svjetliji su, odnosno imaju veću  $L^*$  vrijednost (Fernández-López, i sur., 2003).  $L^*$  vrijednost u buđoli pokazala je statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) s obzirom na način dimljenja. Statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) pokazala je i  $a^*$  vrijednost koja je za tradicionalno dimljenje prosječno iznosila 12,72, a za industrijsko 1,66. Veće  $L^*$  vrijednosti i manje  $a^*$  vrijednost kod *Buđole* dimljene industrijskim tehnikama, govori nam o njoj svjetlijoj boji u odnosu na uzorke dimljene tradicijski. Ovo je i očekivano s obzirom na kraće trajanje postupka dimljenja. Za  $b^*$  vrijednosti nađena je statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) između različito dimljenih uzoraka, a prosječne vrijednosti bile su 16,47 za tradicijsko i 18,12 za industrijsko dimljenje.

Nakon završetka proizvodnje, prosječne  $L^*$  vrijednosti kod tradicionalno dimljenih uzoraka iznosile su 50,13, a kod industrijskih 46,77. Vrijednost  $a^*$  iznosile su 10,56 i 11,33 za tradicionalne i industrijske uzorke, dok su  $b^*$  vrijednosti bile 16,05 (tradicionalno) i 15,69 (industrijsko dimljenje). Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je samo za  $L^*$  vrijednosti. Manje  $L^*$  vrijednosti, u industrijski dimljenim uzorcima, ukazuju nam na njihovu tamniju boju, a iz većih  $a^*$  vrijednosti može se zaključiti da je industrijski dimljena buđola imala izraženiju crvenu boju. Minelli i sur. (2020) navode za talijansku *Coppa di Parma* nešto niže  $L^*$  vrijednosti (44,40) i nešto više  $a^*$  (16,58) i  $b^*$  (16,62) vrijednosti.

#### 5.1.5. Tekstura

Srednje vrijednosti parametara profila teksture u suhom svinjskom vratu (*Buđoli*) nakon završenog dimljenja te nakon zrenja prikazane su u Tablicama 34 i 35. Od pet

istraživanih parametara (čvrstoća, elastičnost, kohezivnost, gumenastost i otpor žvakanju) statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ), na kraju dimljenja, a u odnosu na primijenjeni način, utvrđena je za dva svojstva i to elastičnost i kohezivnost. Na kraju procesa proizvodnje nije uočena statistički značajna razlika ni za jedno istraživano svojstvo. Na osnovu navedenog, možemo zaključiti da su industrijski i tradicionalno proizvedene *Buđole*, na kraju proizvodnog procesa, imale ujednačena svojstva po pitanju teksture.

### 5.2. FIZIKALNO KEMIJSKE KARAKTERISTIKE *HERCEGOVAČKE PEČENICE*

#### 5.2.1. Osnovni kemijski sastav

Prosječna vrijednost sadržaja proteina, masti, vode i kolagena u svježoj svinjskoj pečenici prikazana je u Tablici 5. Prosječni udio proteina bio je 19,00%, masti 21,61%, vode 59,26% i kolagena 1,68%. Vrijednosti su u skladu s ranijim literaturnim navodima (Kovačević, 2001). Nakon završetka procesa dimljenja, kod tradicionalno dimljenih uzoraka, udio proteina je iznosio 30,38%, masti 19,93%, vode 39,55% i kolagena 1,78. S druge strane, kod industrijskog dimljenja zabilježene su slijedeće vrijednosti: protein 28,86%, mast 16,26%, voda 46,60% i kolagen 1,06%. Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je za udio vode i kolagena. Nakon završetka proizvodnje, kod tradicionalnog dimljenja prosječne vrijednosti udjela proteina iznosile su 32,56%, masti 1,32%, kolagena 1,75% i vode 39,55%, dok su kod industrijskog bile 33,19% (protein), 16,29% (mast), 42,71% (voda) i 1,83% (kolagen). Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je jedino za sadržaj vode. Navedeno se većinom podudara s rezultatima istraživanja drugih autora pa tako, Krvavica i sur. (2021) u svom radu iznose prosječni osnovni kemijski sastav *Dalmatinske pečenice* (5,68% masti, 41,60% bjelančevina, 44,80% vode), Pateiro i sur. (2015) iznose za suhu pečenicu prosječno 41,46% vode, 10,68% masti i 73,04% bjelančevina, Muriel i sur. (2004) utvrdili su da pečenice nakon 60 dana preradbenog procesa sadrže od 32,97 do 35,66% vode i 6,77 do 10,22% intramuskularne masti. Prema Lušnic Polak i sur. (2018) osnovni kemijski sastav suhe svinjske pečenice je bio sljedeći: 39,37% vode, 10,45% masti, 40,02% bjelančevina.



### 5.2.2. pH i aktivitet vode ( $a_w$ )

Srednje vrijednosti pH i  $a_w$  u svježoj svinjskoj pečenici prikazane su u Tablici 5. pH sirovih pečenica iznosio je 5,57 što je u skladu s istraživanjima drugih autora (Bestvina i sur., 2008; Pateiro i sur., 2015; Lorenzo i Purriños, 2013). Krvavica i sur. (2016) objavili su nešto niže vrijednosti pH (5,39) u sirovinama za proizvodnju *Dalmatinske pečenice*. Promjene pH i  $a_w$  nakon dimljenja i zrenja prikazane su u Tablicama 10 i 11. Aktivitet vode kod industrijski dimljenih uzoraka, na kraju proizvodnog procesa, bio je nešto viši (0,90) od onih dimljenih tradicionalno (0,87). Dobivene vrijednosti aktiviteta vode su vrijednosti povezane s hranom koja sadrži srednji udio vlage (Leistner, 1991), a u čiju skupinu spadaju trajni suhomesnati proizvodi. Aktivitet vode najvažniji je za kontrolu kvarenja jer njegova snižena vrijednost onemogućava rast većine bakterija i plijesni. pH industrijskih uzoraka također je bio statistički značajno ( $p < 0,05$ ) veći (5,55) u odnosu na tradicionalne uzorke (5,51). Dobivene vrijednosti u skladu su s podacima drugih autora o  $a_w$  sličnih proizvoda koji se, ovisno o duljini sušenja i zrenja, kreću 0,84 – 0,91 kod tradicionalnih proizvoda (Pateiro i sur., 2015; Lorenzo i Purriños, 2013) i 0,85 – 0,95 kod industrijskih proizvoda (Seong i sur., 2015; Stadnik i sur., 2012). Literaturni podatci za pH sličnih proizvoda vrlo su varijabilni (Seong i sur., 2015; Stadnik i sur., 2012; 2014) i ovise (uz ostale čimbenike) o načinu soljenja, odnosno sastojcima salamure te duljini zrenja (Krvavica, 2016.). Krvavica i sur. (2016) u svome istraživanju navode nešto više vrijednosti pH. Prosječan pH zrele *Dalmatinske pečenice* iznosio je od 5,56 do 5,72. Navedeno nameće pretpostavku da kombinacija morske soli i produljenog zrenja (64 dana) utječe na veći završni pH u *Dalmatinskoj pečenici*. Ne treba zanemariti ni činjenicu da niži pH proizvoda ima pozitivan učinak na trajnost proizvoda.

### 5.2.3. Gubitak mase (kalo)

Brojni čimbenici, kao što su masa i površina proizvoda, pH mesa i kakvoća, udio soli, udio masti i masnog tkiva, mikroklimatski uvjeti, tijekom prerade utječu na gubitak vode iz suhomesnatih proizvoda, a time i na kalo prerade (Andronikov i sur., 2013). U našem istraživanju kalo u uzorcima dimljenim tradicionalnim tehnikama, na kraju postupka dimljenja, iznosio je 34,78%, a u industrijski dimljenim uzorcima 27,54% (Tablica 18), dok je na kraju zrenja iznosio 36,94% za tradicionalnu proizvodnju i

31,34% (Tablica 19) za industrijsku. U svome istraživanju skupina autora Krvavica i sur. (2016) navode nešto veći ukupni kalo prerade *Dalmatinske pečenice* u rasponu 26,91 - 49,53% (prosječno 39,99%), što je vjerojatno posljedica razlika u početnoj masi uzoraka te razlike u tehnološkim postupcima prerade. Podatke slične našima su u svom istraživanju objavili Seong i sur. (2015) za kalo sušenog svinjskog karea (35,05% kod 30 dana sušenja).

### 5.2.4. Boja

U Tablici 21 predstavljene su vrijednosti parametara boje po CIE L\* a\* b\* sustavu za svježe svinjske pečenice, a u Tablicama 26 i 27 za uzorke nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja i zrenja. L\* vrijednost, prema navedenoj metodi, predstavlja svjetlinu nekog uzorka (veće vrijednosti L\* uzorak svjetliji), a\* vrijednost je mjerilo crvene boje za svoje pozitivne vrijednosti, a za negativne vrijednosti a\* uzorak je mjerilo zelene boje. b\* vrijednost predstavlja mjerilo intenziteta žute boje za pozitivne vrijednosti, dok je za negativne vrijednosti mjerilo plave boje uzorka. Vrijednost L\* parametra u uzorcima pečenice nakon procesa dimljenja, kod tradicionalnog dimljenja, prosječno je iznosio 60,18, a kod industrijskog načina dimljenja 56,98. L\* vrijednost pokazala je statistički značajnu razliku s obzirom na način dimljenja ( $p < 0,05$ ). Statistički značajnu razliku pokazala je i a\* vrijednost koja je za tradicionalno dimljenje prosječno iznosila 10,42, a za industrijsko 12,21. Za b\* vrijednosti nije nađena statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ) između različito dimljenih uzoraka, a prosječne vrijednosti bile su 18,05 za tradicionalno i 17,88 za industrijsko dimljenje. Nakon završetka proizvodnje, prosječne L\* vrijednosti kod tradicionalno dimljenih pečenica iznosile su 60,15, a kod industrijskih 58,00. a\* vrijednosti iznosile su 10,07 i 10,41 za tradicionalne i industrijske uzorke, dok su b\* vrijednosti bile 18,86 za tradicionalno i 17,93 industrijsko dimljenje. Na kraju proizvodnog procesa nije uočena statistički značajna ( $p > 0,05$ ) razlika ni za jedan parametar. Miložić i sur. (2015.) također su proveli instrumentalno određivanje boje na pečenicama iz BiH i Crne Gore te dobili sljedeće vrijednosti: L\* 49,53 - 51,77; a\* 4,15 - 4,81; b\* 5,59 - 7,04 za pečenice iz BiH te L\* 46,91 - 47,65; a\* 2,43 - 2,82; b\* 4,23 - 5,03 za pečenice iz Crne Gore. Iz navedenih rezultata možemo zaključiti kako *Hercegovačke pečenice* imaju svjetliju boju (zbog veće L\* vrijednosti) s izraženijom crvenom bojom (više a\* vrijednosti).

### 5.2.5. Tekstura

Srednje vrijednosti parametara profila teksture u *Hercegovačkim pečenicama* nakon završetka dimljenja prikazane su u Tablici 36. Kod uzoraka pečenica, po završetku dimljenja, uočena je statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ), u odnosu na primijenjeni način dimljenja, za svojstva čvrstoća, gumenastost i otpor žvakanju. Čvrstoća je iznosila 7621,11 g za tradicionalno dimljenje i 18265,62 g za industrijsko, dok je otpor žvakanju iznosio 4531,86 g (tradicionalno) i 11574,18 g (industrijsko dimljenje). Nakon završetka proizvodnje, statistički značajna ( $p < 0,05$ ) razlika, u odnosu na primijenjeni način dimljenja, uočena je za svojstva čvrstoća i gumenastost. Naime, tradicionalno dimljenje rezultiralo je čvršćim (40735,88 g) i gumenastijim (31558,19) pečenicama u odnosu na industrijsko (čvrstoća 26405,42 g i gumenastost 20721,89) (Tablica 37).

## 5.3. FIZIKALON KEMIJSKE KARAKTERISTIKE HERCEGOVAČKE PANCETE

### 5.3.1. Osnovni kemijski sastav

Osnovni kemijski sastav svježeg svinjske potrbušine prikazan je u Tablici 6. Udio proteina u prosjeku je iznosio 17,75%, udio masti 21,45%, udio kolagena 2,17 % i udio vode 60,38%. Dobivene vrijednosti u skladu su s ranije objavljenim vrijednostima za svježeg svinjsko meso (Kovačević, 2001). Nakon završetka tradicionalnog dimljenja, prosječne vrijednosti udjela proteina iznosile su 20,90%, masti 36,19%, kolagena 2,10% i vode 39,41%. U uzorcima podvrgnutim industrijskom dimljenju prosječan udio proteina, po završetku procesa dimljenja, iznosio je 23,74%, masti 24,08%, vode 47,59% i kolagena 1,83%. Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je za udio vode i masti. Nakon završetka proizvodnje, kod tradicionalnog dimljenja, prosječne vrijednosti udjela proteina iznosile su 19,61%, masti 45,01%, kolagena 1,37% i vode 31,42%, dok su kod industrijskog bile 28,25% proteina, 27,30% masti, 35,56% vode i 2,36% kolagena. Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je za sve istraživane parametre osim za udio kolagena. Pleadin i sur. (2021) u svom istraživanju objavljuju slične rezultate vezane za osnovni kemijski sastav panceta podrijetlom iz Hrvatske i Crne Gore. S druge strane, Pleadin i sur. (2013.) u svome istraživanju o varijabilnosti fizikalno-

kemijskih svojstava autohtonih mesnih proizvoda između proizvodnih domaćinstava objavljuju veće vrijednosti za sadržaj vode (44,70%) i manje za udio masti (11,84%) i proteina (18,24%) u pancetama podrijetlom iz Hrvatske. Različit sastav gotovih proizvoda mogao bi biti rezultat neujednačene mase i kvalitete sirovine za preradu te različita tehnologija proizvodnje. Ujedno, varijabilnost kvalitete sirovine posljedica je podrijetla različitih genotipova svinja, različite starosti, tjelesne mase, spola, načina hranidbe grla i sl.

### 5.3.2. pH i aktivitet vode ( $a_w$ )

pH i  $a_w$  u svježim svinjskim potrbušinama prikazane su u Tablici 6, dok su promjene pH i  $a_w$  nakon dimljenja i zrenja prikazane u Tablicama 12 i 13. pH svježeg mesa iznosio je 5,59, nakon dimljenja kod tradicionalne proizvodnje iznosio je 5,59, a kod industrijske 5,58. pH nakon završenog postupka proizvodnje kod tradicionalnog dimljenja je iznosio 5,57, a kod industrijskog 5,60. Pleadin i sur. (2013) u svome istraživanju objavljuju nešto niži pH za tradicionalno proizvedene pancete (5,19 i 5,37). Aktivitet vode u svježem svinjskom mesu iznosio je 0,98, nakon dimljenja kod tradicionalne i industrijske proizvodnje iznosio je 0,92. Nakon završenog postupka proizvodnje kod tradicionalnog dimljenja iznosio je 0,90 i kod industrijskog 0,88. Statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ), kod tradicionalnog i industrijskog dimljenja za aktivitet vode nije utvrđena nakon dimljenja ni nakon zrenja.

### 5.3.3. Gubitak mase (kalo)

Kalo je u uzorcima dimljenim tradicionalnim tehnikama, na kraju postupka dimljenja, je iznosio 23,34, a u industrijski dimljenim uzorcima 24,41% (Tablica 18). Nije utvrđena statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ). Na kraju zrenja kalo je iznosilo 24,26 za tradicionalnu proizvodnju i 32,78 (Tablica 19) za industrijsku. Razlog ovakvim rezultatima mogao bi biti neujednačena masa sirovine za proizvodnju i značajne različitosti u sadržaju masti i vode početnih sirovina.

### 5.3.4. Boja

U Tablici 22 predstavljene su vrijednosti parametara boje po CIE L\* a\* b\* sustavu za svježe svinjske potrbušine, a u Tablicama 28 i 29 za uzorke nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja i zrenja. Prilikom određivanja boje nakon završetka procesa

dimljenja, uočena je statistički značajna ( $p < 0,05$ ) razlika ovisno o vrsti dimljenja (Tablica 28), pa je  $L^*$  vrijednost u tradicionalnom dimljenju u prosjeku iznosila 62,37, dok je kod industrijskog dimljenja iznosila 61,95. Prosječna vrijednost parametra  $a^*$  kod tradicionalnog dimljenja iznosila je 8,17, a kod industrijskog 8,83, dok je prosječna vrijednost parametra  $b^*$  bila 17,80 za tradicionalno i 17,09 za industrijsko dimljenje. Slično, zabilježene su veće vrijednosti crvenila ( $a^*$ ) uzoraka *Petrovske kobase*, dimljene u industrijskim uvjetima, u usporedbi s uzorcima dimljenim na tradicionalan način, što su objavili Škaljac i sur. (2018). Štoviše, João Fraqueza i sur. (2020) izvijestili su o višim vrijednostima za  $L^*$  i nižim vrijednostima za  $a^*$  za portugalsku kobasicu koja je dimljena dulje vrijeme. Nakon završetka proizvodnje, prosječne  $L^*$  vrijednosti kod tradicionalno dimljenih panceta iznosile su 61,84, a kod industrijskih 51,19.  $a^*$  vrijednost iznosile su 8,31 i 11,19 za tradicionalne i industrijske uzorke, dok su  $b^*$  vrijednosti bile 16,93 za tradicionalno i 17,20 za industrijsko dimljenje. Statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ), ovisno o vrsti dimljenja, utvrđena je za  $L^*$  i  $a^*$  parametre. Iz navedenih rezultata vidljivo je da su industrijski proizvedene pancete tamnije boje s izraženijom crvenom bojom. Tomasević i sur. (2019) su u svome istraživanju naveli znatno niže  $L^*$  (35,9) i  $b^*$  (5,6) vrijednosti u pancetama podrijetlom iz Srbije, dok su  $a^*$  (11,9) vrijednosti bile slične našima.

### 5.3.5. Tekstura

Vrijednosti dobivene analizom profila teksture nakon procesa dimljenja (Tablica 38) pokazuju da su najveće statistički značajne ( $p < 0,05$ ) razlike nastale u parametru čvrstoće. Prosječna vrijednost, kod industrijskog dimljenja, iznosila je 5192,80 g, dok je kod tradicionalnog dimljenja iznosila 7913,20 g. Ovakvi su rezultati očekivani jer su u industrijskom dimljenju uvjeti kontrolirani, a rezultat je proizvod ujednačenih svojstava, što je vjerojatno posljedica dužeg vremena dimljenja u tradicionalnom postupku (Fraqueza i sur., 2020). Kod industrijskog dimljenja srednja vrijednost elastičnosti bila je 0,68, dok je kod tradicionalnog ona iznosila 0,56. Srednja vrijednost kohezivnosti kod industrijskog dimljenja iznosila je 0,70, za razliku od tradicionalnog načina dimljenja, kod kojeg je ta vrijednost bila 0,58, što je pokazalo statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ). Srednje vrijednosti otpornosti na žvakanje bile su 2522,43 g za industrijsko i 2632 g za tradicionalno dimljenje. U Tablici 37 prikazane su srednje vrijednosti parametara profila teksture u panceti nakon

završetka proizvodnje. Statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) uočene su za parametre čvrstoća, gumenost i otpor žvakanju. Industrijski dimljene pancete imale su čvrstoću od 20466,48g, dok je ona za tradicionalne pancete iznosila 6695,10 g. Ovo bi se moglo objasniti razlikom u sadržaju masti početnih sirovina, a i činjenicom da sadržaj vlage i masti mogu imati utjecaj na teksturu, jer veći sadržaj vlage i masti može dovesti do manje tvrdoće i otpora žvakanju (Stajić i sur., 2017), što se ovdje i pokazalo.

### 5.4. FIZIKALNO KEMIJSKE KARAKTERISTIKE *HERCEGOVAČKIH KOBASICA* U PRIRODNOM I KOLAGENSKOM OVITKU

#### 5.4.1. Osnovni kemijski sastav

Prosječna vrijednost sadržaja proteina, masti, vode i kolagena svježeg nadjeva za proizvodnju *Hercegovačkih kobasica*, prikazana je u Tablici 7. Prosječni udio proteina bio je 15,97%, masti 20,97%, vode 57,47% i kolagena 1,19%. Maseni udio proteina, nakon tradicionalnog dimljenja, iznosio je 26,10%, a nakon industrijskog 20,33%. Razlog ovome mogao bi biti produljeno trajanje dimljenja kod tradicionalne proizvodnje, a samim time i manji maseni udio vode i veći maseni udio proteina. Na kraju proizvodnog procesa, udio proteina za tradicionalnu proizvodnju iznosio je 27,81% i industrijsku 27,91%. Vrijednosti su slične onima objavljenim za slične proizvode iz Srbije (*Petrovska kobasa*) i Hrvatske (*Slavonska kobasica*) (Inkonić i sur., 2010; Pleadin i sur., 2013) te niže od onih prijavljenih za *Slavonski kulen* (Pleadin i sur., 2013), ali opet u suglasju s rasponom masenog udjela proteina u *Slavonskom kulenu* koji su objavili Kovačević i sur. (2010) od 26,21 do 53,03%. Udio masti na kraju dimljenja kod tradicionalne proizvodnje iznosio je 38,22% i 23,09% kod industrijskog dimljenja. Udio masti na kraju proizvodnje iznosio je 39,34% za tradicionalne i 31,79% za industrijske uzorke. Vidljivo je logično povećanje masenog udjela masti tijekom proizvodnog procesa na račun smanjenja masenog udjela vode. U usporedbi s drugim tradicionalnim fermentiranim kobasicama, *Hercegovačke kobasice* imaju slične vrijednosti udjela masti kao *Petrovska kobasica* (Inkonić i sur., 2010) i *Slavonska kobasica* (Pleadin i sur., 2013), a veći u odnosu na *Slavonski kulen* (Kovačević i sur., 2010). Maseni udio kolagena svježeg mesa iznosio je 1,19, nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja, 2,16 i 1,79 te nakon zrenja 2,75 (tradicionalno dimljenje) i 3,66 (industrijsko dimljenje). Konstantan porast udjela

kolagena tijekom proizvodnog procesa, zabilježen u uzorcima kobasica iz svih skupina. Statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) utvrđena je za sve istraživane parametre u ovisnosti o primijenjenom načinu dimljenja.

### 5.4.2. pH i aktivitet vode ( $a_w$ )

pH vrijednost svježeg mesa upotrijebljenog u proizvodnji *Hercegovačkih kobasica* iznosila je 5,74 (Tablica 7). Vrijednosti pH kobasica u prirodnom crijevu, nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja, iznosile su 5,51 i 5,47 (Tablica 14), a u kolagenu 5,10 i 4,86 (Tablica 16). Snižavanje pH vrijednosti posljedica je pretvorbe ugljikohidrata, koji su prirodno prisutni u mesu, u mliječnu kiselinu, djelovanjem bakterija mliječne kiseline. Snižavanje pH vrijednosti neophodno je za inhibiciju nepoželjnih patogenih mikroorganizama, ubrzavanje stvaranja poželjne crvene boje i željenog okusa fermentiranih kobasica te za snižavanje sposobnosti vezanja vode što osigurava uspješan proces sušenja (Kovačević, 2014.). Na kraju proizvodnog procesa, pH kobasica u prirodnom crijevu kod tradicionalne proizvodnje iznosio je 5,21, a kod industrijske 5,11, dok je kod kobasica u kolagenskom crijevu iznosio 5,14 i 5,02. Slične vrijednosti pH objavili su Pleadin i sur. (2013) za *Slavonski kulen* (5,16 i 5,24) i *Slavonsku kobasicu* (5,27 i 5,03) dok je nešto veće vrijednosti pH u svome istraživanju za *Sremsku kobasicu* zabilježio Vesković-Moračanin (2011) i iznosile su od 5,34 do 5,48. Aktivitet vode u svježem nadjevu za kobasice iznosio je 0,95, a nakon dimljenja kod tradicionalne proizvodnje kobasica u prirodnom crijevu, iznosio je 0,83, te industrijske proizvodnje 0,92, a kod kobasica u kolagenskom ovitku iznosio je 0,88 (tradicionalno dimljenje) i 0,93 (industrijsko dimljenje). Nakon završenog postupka proizvodnje, kod tradicionalnog i industrijskog dimljenja i prirodnog crijeva,  $a_w$  je iznosio 0,82. U kobasicama u kolagenskom ovitku  $a_w$  je na kraju zrenja iznosio 0,84 (tradicionalno dimljenje) i 0,85 (Industrijsko dimljenje). Ovakav raspon  $a_w$  vrijednosti odgovara prosječnom aktivitetu vode Slavenskog kulena koji su objavili Kovačević i sur., (2010.) od 0,82 do 0,89.

### 5.4.3. Gubitak mase (kalo)

Usporedni prikaz srednjih vrijednosti gubitka mase (kala) u *Hercegovačkim kobasicama* u prirodnom crijevu i kolagenskom ovitku nakon procesa dimljenja te nakon zrenja prikazan je u Tablicama 18 i 19. Na kraju procesa dimljenja utvrđena je

statistički značajna razlika između kobasica dimljenih tradicionalnim tehnikama i onim dimljenim industrijski i kod kolagenskog i prirodnog ovitka. Očekivano, s obzirom na produljeno trajanje tradicionalnog dimljenja (20 dana) i posljedično veću dehidraciju proizvoda. Nakon zrenja kolo je u tradicionalno dimljenim kobasicama u kolagenskom ovitku iznosilo 43,47%, nasuprot industrijski dimljenim kobasicama u kolagenu gdje je iznosilo 34,11%. Tradicionalno dimljene kobasice u prirodnom crijevu imale su gubitak mase od 43,75%, dok su one dimljene industrijski imale gubitak od 35,03%. Vidljivo je da industrijski dimljene kobasice u kolagenskom i prirodnom crijevu imaju statistički značajno ( $p < 0,05$ ) manji gubitak mase.

### 5.4.4. Boja

Rezultati mjerenja boje (CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) svježeg nadjeva za proizvodnju *Hercegovačkih kobasica* prikazani su u Tablici 22. U Tablicama 30 i 21 prikazani su usporedni rezultati mjerenja boje kod kobasica u prirodnom crijevu nakon dimljenja i na kraju zrenja, dok su u Tablicama 32 i 33 prikazani rezultati za kobasice u kolagenskim ovitcima. Karakteristike boje ispitivanih kobasica su se mijenjale tijekom dimljenja i sušenja. Kobasice su imale niže vrijednosti karakteristika boje na kraju perioda sušenja u odnosu na sirovi nadjev kobasica (posebno  $L^*$  i  $b^*$  vrijednosti). Poznato je da neke komponente dima mogu utjecati na boju mesnih proizvoda (Ledesma i sur., 2016). Gomez i sur., (2013.) i Ledesma i sur., (2016.) u svojim su istraživanjima otkrili da se vrijednosti  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  suhih fermentiranih kobasica smanjuju tijekom dimljenja, sušenja i zrenja. Prema rezultatima dobivenim u ovom istraživanju, različiti uvjeti dimljenja i sušenja utjecali su na karakteristike boje na kraju perioda dimljenja i sušenja. Kobasice dimljene i sušene u tradicionalnim uvjetima imale su značajno niže ( $p < 0,05$ )  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti u odnosu na kobasice dimljene i sušene u industrijskim uvjetima. Navedena razlika pokazala se i kod kobasica u prirodnom i kolagenskom crijevu. Razlika u vrijednostima  $a^*$  mogla bi se objasniti s razlikom u procesu dimljenja. Proces dimljenja u tradicionalnim uvjetima trajao je dulje u odnosu na industrijski, uzrokujući tamniju crvenu boju tradicionalnih kobasica. Na temelju toga može se zaključiti da su kobasice dimljene i sušene u industrijskim uvjetima bile svjetlije i imale su intenzivniju crvenu boju u odnosu na kobasice prerađene u tradicionalnoj proizvodnji.  $L^*$  vrijednosti za obje grupe proizvoda bile su niže od onih objavljenih od Kovačević i sur., (2014.) za



kulenovu seku (43,55 - 46,97), te više od onih objavljenih od Škaljac i sur., (2018) u *Petrovskoj kobasi* (30,00 - 32,00), ali slične kao kod većine drugih tradicionalnih suhih fermentiranih kobasica (Casquete i sur., 2011; Elías i Carrascosa, 2010; Gimeno i sur., 2000; Kovačević i sur., 2010; Stajić i sur., 2012). Određene vrijednosti  $a^*$  i  $b^*$  bile su slične kao i kod drugi tradicionalnih suhih fermentiranih kobasica iz Srbije, Hrvatske i Portugala (Elías i Carrascosa, 2010; Ikonić i sur., 2010; Kovačević i sur., 2010; Vuković i sur., 2012).

### 5.4.5. Tekstura

Parametri profila teksture uzoraka Hercegovačkih kobasica u prirodnom ovitku nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja (usporedni prikaz) te na kraju proizvodnje prikazani su u Tablicama 40 i 41, dok su kobasica u kolagenskom ovitku vidljivi u Tablicama 42 i 43. Poznato je da se najveće promjene u teksturi trajnih kobasica događaju tijekom fermentacije (kada pH vrijednost pada, a miofibrilarni proteini prelaze u stanje gela). Osim fermentacije, sušenje je ključni čimbenik koji utječe na teksturu (Gonzalez-Fernández i sur., 2006). U pravilu, što je niža pH vrijednost, zbog proizvodnje veće količine mliječne kiseline, veća je tvrdoća, gumenastost i otpor žvakanju proizvoda (Pérez i sur., 1992; Gonzalez-Fernandez i sur., 1997). Tekstura fermentiranih kobasica ovisi i o masenom udjelu masti i soli pa veći maseni udio soli rezultira većom tvrdoćom kobasica, dok ju veći maseni udio masti smanjuje što utječe i na elastičnost kobasica (Fernandez-Lopez i sur., 2003; Gimeno i sur., 2001). Najveće statistički značajne ( $p < 0,05$ ) razlike, nakon završetka dimljenja kod kobasica u prirodnom crijevu, nastale su u parametru čvrstoće, što je vjerojatno posljedica dužeg vremena dimljenja u tradicionalnom postupku. Kod tradicionalnog dimljenja ona je iznosila 23109,74 g, a kod industrijskog 4214,68 g. Slični su rezultati i za kobasice u kolagenskom ovitku, koje su nakon završenog dimljenja pokazale statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) za sva istraživana svojstva osim za elastičnost (jednako kao i kobasice u prirodnom crijevu). Na kraju proizvodnog procesa čvrstoća je tradicionalno dimljenih kobasica u prirodnom crijevu iznosila 25689,66 g dok je kod industrijski dimljenih bila 30249,39 g, s utvrđenom statistički značajnom ( $p < 0,05$ ) razlikom za ovo svojstvo. Elastičnost je iznosila prosječno 0,66 (tradicionalno dimljenje) i 0,69 (industrijsko). Nije utvrđena statistički značajna razlika za svojstvo elastičnosti. Kohezivnost je bila prosječno 0,62 (tradicionalno dimljenje) i 0,65

(industrijsko) i također nije utvrđena statistički značajna razlika za ovo svojstvo. Otpor žvakanju bio je 10680,64 g (tradicionalno dimljenje) i 13811,05g (industrijsko). Za ovo svojstvo utvrđena je statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ). Poznato je da pH vrijednost može utjecati na tvrdoću i žvakanje – niži pH znači veću tvrdoću i žvakanje, što je ovdje i potvrđeno. Naime, industrijski proizvedene kobasice u prirodnom crijevu na kraju su procesa proizvodnje imale statistički značajno niži pH u odnosu na kobasice proizvedene tradicionalnim tehnikama, što je na kraju rezultiralo i većom tvrdoćom i otporom žvakanju za industrijski dimljene kobasice. Stajić i sur., (2017) u svome istraživanju, kod *Sremske kobasice*, objavili niže vrijednosti za parametre profila teksture, dok su Kovačević i sur. (2014) došli do sličnih rezultata kod teksture kulenovih seka. Na kraju proizvodnog procesa kod kolagenskih kobasica utvrđena je statistički značajna razlika, u odnosu na primijenjeni način dimljenja, za svojstva elastičnost i otpor žvakanju. Na kraju proizvodnog procesa čvrstoća kod kolagenskih kobasica nije pokazivala statistički značajnu razliku ( $p > 0,05$ ).

### 5.5. POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U SUHOM SVINJSKOM VRATU (*BUDOLI*)

Dobiveni rezultati pojedinačnih koncentracija 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika i sume koncentracija PAH4 i PAH16 suhog svinjskog vrata (*Budole*) dimljenog tradicionalno i industrijski (tri i 20. dana dimljenja) prikazani su u Tablici 44. U tablici je prikazana srednja vrijednost i statistički značajna razlika tvrdjena za stupanj sigurnosti ( $p < 0,05$ ), pri čemu je statistički značajna razlika utvrđena između sve četiri skupine dimljenog suhog svinjskog vrata (tradicionalno dimljenje - površina, tradicionalno dimljenje - sredina, industrijsko dimljenje - površina i industrijsko dimljenje - sredina). Od 16 istraživanih PAH-ova sirovina za proizvodnju suhog svinjskog vrata (*Budole*) (svinjska vratina) sadržavala je samo lagane PAH-ove (Nap, Anl, Ane, Flu i Ant). Ostali analizirani PAH-ovi bili su ispod granice kvantifikacije. Navedeni rezultati su u suglasju s prethodno objavljenim istraživanjima na sličnim proizvodima (Đinović i sur., 2008). U ovom istraživanju kod tradicionalno dimljene budole utvrđena je prisutnost 10 (Nap, Anl, Fln, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, BbF, BkF) od 16 istraživanih PAH-ova. S druge strane kod industrijskog je dimljenja utvrđena prisutnost svega dva (Nap, Anl) PAH-a. Rezultati ispitivanja, koji pokazuju dominaciju

lakah PAH-ova, u skladu su s ranijim studijama o kontaminaciji PAH-ovima u proizvodima od dimljenog mesa (Mastanjević i sur., 2020a; Đinović i sur., 2008; Malarut i sur., 2018). Kod tradicionalnog dimljenja najveća izmjerena koncentracija bila je  $846,71 \mu\text{gkg}^{-1}$  za Phen. Utvrđena je kod skupine uzoraka tradicionalno dimljenje - površina, te pokazuje razliku sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i ostalih istraživanih skupina uzoraka. Sadržaj BaP, u svim istraživanim uzorcima dimljenim tradicionalno i industrijski, bio je ispod granice kvantifikacije. Vrijednost BaP dobivene u ovom istraživanju niže su od prosječnih vrijednosti dobivenih u istraživanju grupe autora Mastanjević i sur. (2020a) u *Hercegovačkom pršutu*, a iznosile su  $0,18 \mu\text{gkg}^{-1}$ . Također, u svom istraživanju Poljanec i sur. (2019), Bogdanović i sur. (2019) i Mastanjević i sur. (2020b) utvrdili su više koncentracije BaP u različitim pršutima i šunkama podrijetlom iz Hrvatske. Prosječne koncentracije detektiranih PAH-ova po završetku procesa dimljenja kod tradicionalne proizvodnje iznosile su kako slijedi: Nap  $83,78 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $20,39 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); AnI  $550,85 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $18,64 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); Ane  $< \text{LOQ}$  (površina i sredina); FlN  $341,19 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $12,98 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); Ant  $208,99 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $7,73 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); Flt  $68,67 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $5,52 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); BaA  $15,72 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $13,55 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); Pyr  $47,57 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $2,84 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); Chry  $< \text{LOQ}$  za sve skupine; BbF  $1,15 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $0,57 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); BkF  $4,00 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $3,20 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); BaP, DahA, BghiP i InP bili su ispod granica kvantifikacije za sve skupine, dok su prosječne vrijednosti PAH-a kod industrijske proizvodnje iznosile: Nap  $32,56 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $27,07 \mu\text{gkg}^{-1}$  (sredina); AnI  $18,50 \mu\text{gkg}^{-1}$  (površina) i  $< \text{LOQ}$  (sredina). Svi ostali PAH-ovi, kod industrijskog dimljenja, bili su ispod granica kvantifikacije. U uzorcima proizvedenim tradicionalnim dimljenjem, utvrđeni sadržaj PAH4 iznosio je  $17,23 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu tradicionalno dimljenje - površina s utvrđenom statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i ostalih istraživanih skupina uzoraka. Sadržaj PAH4 izmjeren kod skupine tradicionalno dimljenje - sredina iznosio je  $14,12 \mu\text{gkg}^{-1}$  s utvrđenom statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između ove i ostalih istraživanih skupina. Utvrđene koncentracije četiri prioriteta PAH-a, u svim uzorcima proizvedenim tradicionalnim tehnikama dimljenja, premašuju maksimalne granice određene Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u

hrani („Službeni Glasnik BiH”, br. 68/14, 79/16, 84/18), u skladu s Uredbom EU br. 835/2011 (EU, 2011). S druge strane, prema uredbi Europske komisije (EC) br. 1327/2014, za mesne proizvode koji se proizvode i stavljaju u promet u Republici Hrvatskoj dopuštene su najviše koncentracije benzo[a]pirena od  $5 \mu\text{gkg}^{-1}$ , a zbroj koncentracija benzo[a]pirena, benz[a]antracena, benzo[b]fluorantena i krizena ne smije prelaziti koncentraciju od  $30 \mu\text{gkg}^{-1}$ . Ukoliko dobivene koncentracije poredimo s navedenim, one su prihvatljive, odnosno ne prelaze propisane limite. Ovakvi rezultati nam ukazuju na potrebu usklađivanja zakonskih propisa u BiH s onima na snazi u pojedinim zemljama EU, a koje se odnose na veće prihvatljive koncentracije za BaP i PAH4 u tradicionalnim dimljenim mesnim proizvodima, barem u prelaznom periodu. Skupina autora Mastanjević i sur. (2020a.) u svom istraživanju u tradicionalno dimljenom *Hercegovačkom pršutu* dobila je znatno niže vrijednosti PAH4 ( $2,34 \mu\text{gkg}^{-1}$ ). Suma PAH4 kod industrijske je proizvodnje bila ispod granice kvantifikacije. Utvrđeni sadržaj PAH16 za skupinu uzoraka tradicionalno dimljenje- površina iznosio je  $2168,99 \mu\text{gkg}^{-1}$ , a za skupinu uzoraka tradicionalno dimljenje sredina  $124,80 \mu\text{gkg}^{-1}$  sa statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između svih istraživanih skupina. Kod industrijskog je dimljenja ustanovljena znatno niža koncentracija PAH 16 od  $51,06 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu uzoraka industrijsko dimljenje - površina i  $27,07 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu industrijsko dimljenje - sredina. Ovako visoke vrijednosti PAH-a dobivene ovim istraživanjem odgovaraju vrijednostima prijavljenim za dimljenje u nekontroliranim tehnološkim uvjetima, tipičnim za kućanstva i zemlje u razvoju (Šimko i sur., 2002; Slámová i sur., 2017).

Prosječne vrijednosti koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u suhom svinjskom vratu nakon završetka proces proizvodnje (45. dan) prikazane su u Tablici 45. Kod tradicionalno dimljene *Buđole* utvrđena je prisutnost 10 (Nap, AnI, Fln, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, BbF, BkF) od 16 istraživanih PAH-ova, dok je kod industrijskog dimljenja utvrđena prisutnost dva (Nap, AnI), što je jednako rezultatima utvrđenim nakon dimljenja. Vidljivo je kako su se koncentracije svih prisutnih PAH-ova uvećale što se može pripisati dehidraciji, odnosno smanjenom udjelu vode u uzorcima nakon završetka zrenja. Kao i nakon dimljenja, BaP je bio ispod limita kvantifikacije. Suma PAH4 kod tradicionalne proizvodnje iznosila je  $24,13 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu uzorak tradicionalno dimljenje - površina i  $19,23 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu tradicionalno dimljenje - sredina s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između navedenih

skupina. Kao i kod uzoraka nakon dimljenja vrijednosti PAH 4 prelaze zakonom propisane limite („Službeni Glasnik BiH”, br. 68/14, 79/16, 84/18). Ukupni sadržaj PAH 16 kod tradicionalnog dimljenja iznosio je  $3631,86 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu uzorak tradicionalno dimljenje - površina i  $212,04 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu tradicionalno dimljenje - sredina s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između skupina. Razine PAH4 i PAH16 otkrivene u ovom istraživanju iznad su onih koje su u svojim istraživanjima prezentirali Ciecierska i sur. (2007), Đinović i sur. (2008) i Kartalović i sur. (2015) za slične tradicionalno dimljene mesne proizvode. Prema rezultatima, a sukladno literaturnim navodima jedan od glavnih čimbenika koji je pridonio visokoj razini PAH-ova u buđoli je tehnika dimljenja. Drugi važan čimbenik je trajanje dimljenja. Što se uzorci dulje dime, to se može očekivati veća koncentracija PAH-ova (Essumang i sur., 2013; Babić i sur., 2018). U ovom istraživanju uzorci koji su dimljeni na tradicionalan način (otvorena vatra, 20 dana dimljenja) imali su značajno više razine sadržaja PAH 16 od industrijski dimljenih uzoraka.

### 5.6. POLIČIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U HERCEGOVAČKOJ PEČENICI

Od šesnaest istraživanih PAH-ova sirovina (*Musculus Longissimus dorsi*) za proizvodnju *Hercegovačke pečenice* sadržavala je samo lagane PAH-ove (Nap, Anl, Ane, Flu i Ant). Ostalih jedanaest istraživanih PAH-ova bilo je ispod granice kvantifikacije. Ant je bio PAH s najvećom koncentracijom od  $21,6 \mu\text{gkg}^{-1}$  u sirovom mesu. Drugi kvantificirani PAH-ovi, u uzorcima sirovog svinjskog mesa, kretali su se kako slijedi: Nap  $10,87 \mu\text{gkg}^{-1}$ , Anl  $5,88 \mu\text{gkg}^{-1}$ , Ane  $20,0 \mu\text{gkg}^{-1}$ , i Flu  $5,46 \mu\text{gkg}^{-1}$ . U Slavonskoj kobasici, Mastanjević i sur. (2019) izvijestili su o sličnim vrijednostima za PAH u sirovinama. S druge strane, Đinović i sur. (2008) izvijestili su o nižim vrijednostima PAH-a u sirovom mesu koje su koristili za proizvodnja raznih suhomesnatih proizvoda iz Srbije. Prema Ciganeku i Neca (2006), PAH-ovi pronađeni u životinjskim tkivima rezultat su kontaminacije okoliša, stoga PAH-ovi u sirovom svinjskom mesu u ovom istraživanju mogu se pripisati kontaminaciji hrane za životinje korištene prilikom uzgoja svinja. Srednje vrijednosti PAH-a, određene u pečenicama na kraju razdoblja dimljenja (3. i 20. dan proizvodnje), prikazane su u Tablici 46. Prikazane su razine kontaminacije PAH-ovima za vanjske (površinske) i unutarnje dijelove. PAH-ovi određeni u pečenicama (vanjski i unutarnji dijelovi) na

kraju perioda dimljenja u uzorcima podvrgnutim tradicionalnoj proizvodnji (20 dana dimljenja, otvorena vatra) uključivali su Nap, Anl, Flu, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, BbF, BkF i BghiP. S druge strane, PAH-ovi determinirani u uzorcima podvrgnutim industrijskoj proizvodnji (trodnevno dimljenje) su NaP i Anl. Ostali analizirani PAH-ovi bili su ispod granice kvantifikacije za sve grupe uzoraka. Ovi rezultati u skladu su s prethodnim izvješćima o pojavnosti PAH-ova u dimljenom mesnim proizvodima (Djinovic i sur., 2008; Ciecierska i sur., 2007), te u raznim dimljenim kobasicama (Lorenzo i sur., 2010; Lorenzo i sur., 2011; Gomes i sur., 2013; Škaljac i sur., 2014; Škaljac i sur., 2018; Mastanjević i sur., 2019). Najzastupljeniji laki PAH u svim uzorcima je bio Phen, koji se kretao od 1029,18  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu uzoraka tradicionalno dimljenje - površina do <LOQ za obje skupine uzoraka industrijskog dimljenja (površina i sredina), te pokazuje razliku sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između serije tradicionalno dimljenje- površina i svih ostalih skupine uzoraka. Skupine uzoraka tradicionalno dimljenje - sredina, industrijsko dimljenje - površina i industrijsko dimljenje - sredina nisu pokazale razliku sa statističkom značajnošću za sadržaj Phen. Koncentracije Nap bile su između 26,73  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - sredina) i 35,47  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (industrijsko dimljenje - površina) i nisu utvrđene razlike sa statističkom značajnošću ( $p > 0,05$ ) između skupina. Sadržaj Anl bio je između 21,16  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - sredina) i 590,30  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina), sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Koncentracije Flt su u rasponu od ispod LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) do 406,97  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , (tradicionalno dimljenje - površina), pokazujući razliku sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Sadržaj Ant kretao se od ispod LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) do 242,95  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina), što pokazuje razliku sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih drugih skupina uzoraka. Koncentracije Flt kretale su se od ispod LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) do 82,67  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina) sa statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Rezultati za BaA bili su između < LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) i 30,93  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina) s razlikom od statističke značajnost ( $p < 0,05$ ) između svih

skupina osim između industrijsko dimljenje - površina i sredina. Sadržaj Pyr je kvantificiran od ispod LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) do maksimalne vrijednosti od 54,49  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u uzorcima tradicionalno dimljenje - površina, sa značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Koncentracije BbF bile u rasponu od ispod LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) do 1,54  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , (tradicionalno dimljenje - površina) s razlikom od statističke značajnosti ( $p < 0,05$ ) između tradicionalnih i industrijskih pečenica. Sadržaj BkF bio je između <LOQ za industrijsko dimljenje - površina i sredina i 4,89  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u tradicionalno dimljenje - sredina. Značajna statistička razlika ( $p < 0,05$ ) zabilježena je između svih skupina osim između industrijsko dimljenje - površina i sredina. BghiP koncentracije su bile u rasponu od ispod LOQ (industrijsko dimljenje - površina i sredina) do 3,00  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , (tradicionalno dimljenje - sredina) i značajna statistička razlika ( $p < 0,05$ ) otkrivena je između svih skupina osim između industrijsko dimljenje - površina i sredina. Zbroj PAH16 kretao se od 57,88  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za uzorke dimljene u industrijskim uvjetima do 2474,01  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za uzorke dimljene u tradicionalnim uvjetima. Mastanjević i sur. (2019.) izvijestili su niže vrijednosti PAH16 za uzorke na kraju faze dimljenja, dimljene u tradicionalnom uvjetima (509  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ), ali veći zbroj PAH16 (114  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) za uzorke podvrgnute industrijskoj proizvodnji. S druge strane, Đinović i sur. (2008), izvijestili su o nižoj koncentraciji PAH16 u različitim dimljeni proizvodi iz Srbije, mjereno na kraju procesa dimljenja. Sadržaj PAH4 je bio u rasponu kako slijedi: BaA < LOQ–30,9  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , Chry < LOQ, BbF < LOQ–1,54  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , BaP < LOQ, PAH4 < LOQ – 32,5  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . U svim skupinama uzoraka sadržaj BaP bio je manji od 2  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . Uzorci tradicionalno dimljenih pečenica (površina i sredina) imali su veće koncentracije od propisanog sadržaja PAH4 (12,7  $\mu\text{gkg}^{-1}$  i 32,5  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ). Sadržaj četiri prioriteta PAH-a u svim uzorcima proizvedenim tradicionalnim tehnikama dimljenja premašuju maksimalne granice određene Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani („Službeni Glasnik BiH”, br. 68/14, 79/16, 84/18), u skladu s Uredbom EU br. 835/2011 (EU, 2011). Tako visoke koncentracije PAH-a prije su rijetko bile prijavljene. Međutim, odgovaraju vrijednostima prijavljenim za dimljenje u nekontroliranim tehnološkim uvjetima, tipičnim za kućanstva i zemlje u razvoju (Šimko i sur., 2002.; Slámová i sur., 2017.). S druge strane, količina četiri prioriteta

PAH-a, u svim uzorcima proizvedenim industrijskim postupcima dimljenja, bila su <LOQ.

Sadržaj PAH16, u uzorcima *Hercegovačke pečenice* na kraju proizvodnog procesa, prikazan je u Tablici 47. Kao i na kraju procesa dimljenja, nakon završetka proizvodnje u uzorcima tradicionalno dimljene pečenice utvrđeno je 11 od 16 analiziranih PAH-ova (Nap, Anl, Flu, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, BbF, BkF i Bghip). Nasuprot tome, u industrijski dimljenim uzorcima, otkriveni su samo Nap i Anl. Najzastupljeniji PAH u tradicionalno dimljenim uzorcima bio Ant, gdje se njegova koncentracija kretala od 2925  $\mu\text{gkg}^{-1}$  na površini proizvoda do 60,3  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u unutrašnjosti s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupina. U industrijski dimljenim uzorcima, najzastupljeniji PAH bio je Anl i kretao se od 3,80  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u unutarnjem dijelu proizvoda do 19,3  $\mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i bez razlike sa statističkom značajnošću ( $p > 0,05$ ) između istraživanih skupina. Koncentracije Nap su bile između 3,77  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (industrijsko dimljenje - sredina) i 718  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina), pokazujući razliku sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Sadržaj Anl bio je između 3,80  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (industrijsko dimljenje - sredina) i 2515  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina). Razlika sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) otkrivena je između skupine tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Koncentracije Flu bile su u rasponu od <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) do 701  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , (tradicionalno dimljenje - površina) s razlikom od statistička značajnost ( $p < 0,05$ ) između skupine tradicionalno dimljenje-površina i svih ostalih skupina uzoraka. Phen je u rasponu od <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) do 807  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina) s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između tradicionalno dimljenje-površina i svih ostalih skupina uzoraka. Koncentracije Flt bile su u rasponu od <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) do 237  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina) s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih uzoraka grupe. Koncentracije BaA bile su između ispod LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) i 123  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - površina) s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Sadržaj Pyr bio je između <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) i 187  $\mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje -



površina) s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između tradicionalno dimljenje - površina i svih ostalih skupina uzoraka. Koncentracije BbF bile su u rasponu od <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) do  $2,36 \mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - sredina) što pokazuje razliku sa statističkom značajnošću između tradicionalnih i industrijskih skupina uzoraka. Sadržaj BkF bio je između <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) i  $6,43 \mu\text{gkg}^{-1}$  (tradicionalno dimljenje - sredina) s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između svih skupina osim između skupina industrijsko dimljenje sredina i površina. Koncentracije BghiP bile su u rasponu od <LOQ (industrijsko dimljenje sredina i površina) do  $2,79 \mu\text{gkg}^{-1}$ , (tradicionalno dimljenje - sredina) s razlikom sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ) između svih skupina uzoraka osim između industrijsko dimljenje sredina i površina. Vanjski (površinski) dijelovi *Hercegovačke pečenice* dimljeni industrijski i tradicionalno, pokazuju  $\Sigma 16$  PAH:  $25,6 \mu\text{gkg}^{-1}$  i  $8225 \mu\text{gkg}^{-1}$ . Unutarnji dijelovi svih uzoraka (industrijskih i tradicionalnih) imali su značajno niže razine ukupne kontaminacije PAH-ovima ( $197 \mu\text{gkg}^{-1}$  za tradicionalno dimljene uzorke i  $7,57 \mu\text{gkg}^{-1}$  za industrijsku metodu dimljenja). Ciecierska i sur. (2007) objavili su mnogo niže koncentracije PAH-a 15 u tradicionalno i industrijski dimljenim svinjskim pečenicama (vanjski dio  $10,7 \mu\text{gkg}^{-1}$  i unutarnji dio  $1,52 \mu\text{gkg}^{-1}$  za tradicionalnu proizvodnju i  $9,42 \mu\text{gkg}^{-1}$  i  $2,59 \mu\text{gkg}^{-1}$  za industrijska proizvodnja). Veće vrijednosti sadržaja PAH-a u *Hercegovačkoj pečenici* vjerojatno su rezultat intenzivnog i produljenog dimljenja. Općenito, koncentracije (u vanjskim i unutarnjim dijelovima) svih određenih lakih PAH-ova, na kraju procesa proizvodnje *Hercegovačke pečenice*, bile su veće od koncentracija utvrđenih na kraju dimljenja. Mastanjević i sur. (2019) izvijestili su o sličnim rezultatima za *Slavonsku kobasicu*. Oni pretpostavljaju da je to zbog dehidracije. Na kraju industrijske proizvodnje koncentracije svih utvrđenih PAH-ova bile su niže od koncentracija utvrđenih na kraju dimljenja.

Količina četiri prioriteta PAH-a u uzorcima proizvedenim tradicionalnim dimljenjem premašila je maksimalne granice određene Uredbom (EU) br. 835/2011 ( $12 \mu\text{g/kg}$ ) do 10 puta. U uzorcima proizvedenim industrijskim dimljenjem, sadržaj PAH4 bio je ispod granice kvantifikacije. BaP koncentracija u ispitivanim uzorcima bila je ispod granice kvantifikacije. Najveći ukupni sadržaj PAH16 ( $8225 \mu\text{g/kg}$ ) određen je u površinskim uzorcima proizvedenim u tradicionalnim pušnicama na kraju proizvodnje. Prema rezultatima, tehnika dimljenja jedan je od glavnih čimbenika koji je pridonio

visokoj razini PAH-ova u *Hercegovačkoj pečenici*. Trajanje dimljenja drugi je važan čimbenik. Što se uzorci dulje dime, to se može očekivati veća koncentracija PAH-ova (Essumang i sur., 2013; Babić i sur., 2018). U ovom istraživanju uzorci koji su dimljeni na tradicionalan način (otvorena vatra, 20 dana dimljenja) imali su značajno više razine sadržaja PAH 16 od industrijski dimljenih uzoraka. Također, vrsta drva koje se koristi za dimljenje, može značajno utjecati na sadržaj PAH-a u dimljenim mesnim proizvodima (Škaljac i sur., 2018).

### 5.7. POLIČIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U *HRECEGOVAČKOJ PANCETI*

Samo lagani PAH-ovi (Nap, Anl i Ane) pronađeni su u sirovim svinjskim potrbušinama i njihove koncentracije bile ispod granice kvantifikacije. Ovo istraživanje, u uzorcima tradicionalne *Hercegovačke pancete*, utvrdilo je prisutnost 11 od 16 analiziranih poličikličkih aromatskih ugljikovodika (Nap, Anl, Ane, Fln, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, BbF, BkF), koji se nalaze na EPA listi (US EPA, 2008) za tradicionalno dimljenje, a samo dva (Nap, Anl) za industrijsko dimljenje (Tablica 48). Analiza sadržaja PAH-ova uključivala je mjerenje njihove koncentracije na površini (mesnata strana), u sredini i u koži pancete. Od četiri prioritetna PAH-a (PAH4) u uzorcima pancete dimljene na tradicionalan način, otkrivena je prisutnost BaA (13,59  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u sredini, 9,72  $\mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i 16,53  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u koži) i BbF (1,25  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u sredini, 0,89  $\mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i 0,84  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u koži), dok su koncentracije Chryja i BaP bile ispod razine kvantifikacije (<LOQ). Relativno visoke vrijednosti BaA i BbF u sredini uzoraka mogu biti povezane s lipofilnom prirodom PAH-ova (Kamankesh i sur., 2015). Budući da oni vjerojatno migriraju s površine u srednji dio proizvoda, panceta ima veći udio masti u sredini. Ukupna vrijednost PAH4 kod tradicionalnog načina dimljenja iznosila je 14,84  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u sredini, 10,61  $\mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i 17,37  $\mu\text{gkg}^{-1}$  u koži. Kod industrijskog dimljenja PAH4 je bio ispod limita kvantifikacije za sve istraživane skupine. Slično, niže vrijednosti PAH4, kod proizvodnje suhih kobasica, primjenom industrijskog dimljenja izvijestili su Škrbić i suradnici (Škrbić i sur., 2014). Također, i druge su studije na sličnim uzorcima pokazale manje vrijednosti PAH4 za uzorke dimljene u kontroliranim uvjetima (Škaljac i sur., 2014; Ledesma i sur., 2014; Babić i sur., 2018). Za razliku od istraživanje koje su proveli Mastanjević i sur. (2020b) na tradicionalno dimljenoj šunki (*Slavonska šunka*), gdje

su vrijednosti PAH4 bile povišene u četiri uzorka ( $>30 \mu\text{gkg}^{-1}$ ), ovo istraživanje nije utvrdio neusklađenost uzoraka domaće dimljene slanine s europskom Uredbom EU br. 1327/2014. Međutim, s obzirom da su važeći zakonski limiti u BiH  $12 \mu\text{gkg}^{-1}$  za PAH4 ovi uzorci ne bi udovoljavali istom. Sadržaj PAH16 u analiziranim uzorcima prikazan je u Tablici 46. Najviša koncentracija PAH16 utvrđena je u srednjem dijelu tradicionalno dimljenih uzoraka. S druge strane, Puljić i sur. (2019) izvijestili su o nižim vrijednostima PAH 16 u unutarnjim dijelovima *Hercegovačke pečenice*. Razlog navedenog mogao bi biti način dimljenja te relativno visok udio masti u *Hercegovačkoj panceti*. Ovakvi rezultati su očekivani jer su PAH-ovi lipofilnog karaktera (Olatunji i sur., 2014; Reinik i sur., 2007). Druge studije o suhim dimljenim kobasicama pokazale su niži sadržaj PAH-a u sredini proizvoda (Mastanjević i sur., 2020c; Ledesma i sur., 2016; Škaljac i sur., 2018), što se može povezati s činjenicom da kobasice imaju ovitak (barijeru između dima i mesnog proizvoda). Sadržaj PAH16 u sredini pancete iznosio je  $1294,41 \mu\text{gkg}^{-1}$ ,  $676,04 \mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i  $1076,52 \mu\text{gkg}^{-1}$  u koži kod dimljenja na tradicionalan način. Kod industrijskog dimljenja sadržaj PAH16 bio je  $80,48 \mu\text{gkg}^{-1}$  u sredini,  $21,62 \mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i  $18,62 \mu\text{gkg}^{-1}$  u koži pancete.

Pojedinačne prosječne vrijednosti koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u *Hercegovačkoj panceti* nakon završetka proces proizvodnje (45. dan) prikazane su u Tablici 49. Kod tradicionalno dimljene pancete utvrđena je prisutnost 11 (Nap, Anl, Ane, Fln, Ant, Phen, Flt, BaA, Pyr, BbF, BkF) od 16 istraživanih PAH-ova, dok je kod industrijskog dimljenja utvrđena prisutnost dva (Nap, Anl), što je jednako rezultatima utvrđenim nakon dimljenja. BaP je bio ispod limita kvantifikacije, kao i nakon dimljenja. Suma PAH4 kod tradicionalne proizvodnje iznosila je  $20,88 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu uzorak tradicionalno dimljenje - površina,  $41,29 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu tradicionalno dimljenje - sredina i  $28,90 \mu\text{gkg}^{-1}$  tradicionalno dimljenje - koža, s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između skupine sredina i ostalih istraživanih skupina. Kao i kod uzoraka nakon dimljenja vrijednosti PAH 4 prelaze zakonom propisane limite („Službeni Glasnik BiH”, br. 68/14, 79/16, 84/18). Lei Chen i sur. (2021) u svom istraživanju o sadržaju PAH-a u zanatski i industrijski dimljenim i sušenim kineskim slaninama iznose slične vrijednosti za PAH4 ( $22,48 \mu\text{gkg}^{-1}$  i  $19,35 \mu\text{gkg}^{-1}$ ) u zanatski proizvedenim slaninama. Također, kao i u ovom istraživanju, koncentracije PAH4 slanina iz zanatske proizvodnje znatno su veće od onih

proizvedenih u industrijskim uvjetima. S druge strane, Kafouris i sur. (2020) u svome istraživanju, o sadržaju PAH-a u tradicionalno dimljenim mesnim proizvodima podrijetlom s Cipra, utvrđuje niže koncentracije PAH4 ( $9,4 \mu\text{gkg}^{-1}$ ) u tradicionalno dimljenoj slanini.

Ukupni sadržaj PAH 16 kod tradicionalnog dimljenja iznosio je  $954,41 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu uzorak tradicionalno dimljenje-površina,  $2226,32 \mu\text{gkg}^{-1}$  za skupinu tradicionalno dimljenje - sredina i  $1193,60 \mu\text{gkg}^{-1}$  tradicionalno dimljenje - koža, s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) između skupine sredina i ostalih istraživanih skupina. Također, otkrivena je prisutnost BaA ( $38,29 \mu\text{gkg}^{-1}$  u sredini,  $19,52 \mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i  $27,14 \mu\text{gkg}^{-1}$  u koži) i BbF ( $2,37 \mu\text{gkg}^{-1}$  u sredini,  $1,36 \mu\text{gkg}^{-1}$  na površini i  $1,74 \mu\text{gkg}^{-1}$  u koži), Uočljivo je kako su se pojedinačne koncentracije svih prisutnih PAH-ova, pa tako i potencijalno kancerogenih BaA i BbF, uvećale što se može pripisati dehidraciji, odnosno smanjenom udjelu vode u uzorcima nakon završetka zrenja. Ovo istraživanje pokazalo je da tradicionalno dimljenje *Hercegovačke pancete* može rezultirati stvaranjem potencijalno kancerogenih BaA i BbF (osobito u sredini proizvoda koji se u biti i konzumira).

### **5.8. POLIČIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U HERCEGOVAČKIM KOBASICAMA U PRIRODNOM I KOLAGENSKOM OVIKU**

Analiza nadjeva za proizvodnju *Hercegovačkih kobasica* pokazala je samo  $2,26 \mu\text{gkg}^{-1}$  za naftalen, a ostalih 15 istraživanih PAH-ova bili su ispod kvantificiranog praga. Ovo je u suglasju s prethodnim istraživanjima na sličnim uzorcima (Mastanjević i sur., 2019; Škaljac i sur., 2018). Pojedinačne koncentracije 16 PAH-ova, nakon završetka procesa dimljenja, u prirodnim i kolagenskim ovitcima korištenim u proizvodnji kobasica prikazane su u Tablici 52. Ane i InP nisu kvantificirani ni u jednoj skupini uzoraka. Najviša koncentracija kvantificirana je za Phen i to od  $1181,39 \mu\text{gkg}^{-1}$  kod tradicionalnog dimljenja u prirodnom ovitku, do <LOQ u uzorcima kolagenskog ovitka kod industrijskog dimljenja. Chry, BbF, BkF i DahA otkriveni su i kvantificirani samo u uzorcima u prirodnim crijevima podvrgnutim tradicionalnom dimljenju. Uzorci ovitaka, kolagenskih i prirodnih, podvrgnutih industrijskom dimljenju, pokazali su značajno ( $p < 0,05$ ) niže koncentracije PAH-ova u odnosu na ovitke podvrgnute tradicionalnom dimljenju. NaP je pronađen u višim

koncentracijama u uzorcima izloženim industrijskom dimljenju i čini se da prirodna crijeva učinkovitije vežu NaP od kolagenskih. Od ostalih 15 PAH-ova samo je AnI kvantificiran u oba ovitka kod industrijskog dimljenja. Phen je pronađen samo u prirodnom omotaču u uzorcima podvrgnutim industrijskom dimljenju. Kancerogeni BaP kvantificiran je u oba ovitka podvrgnuta tradicionalnom dimljenju; u prirodnom  $5,06 \mu\text{gkg}^{-1}$  i kolagenskim  $7,79 \mu\text{gkg}^{-1}$ . Kod kolagenskog ovitka to je gotovo četiri puta više od zakonski propisane koncentracije ( $2 \mu\text{gkg}^{-1}$ ), a gotovo je 2,5 puta veća od zakonom propisane koncentracije za prirodni ovitak. S druge strane, BaP nije kvantificiran u ovitcima kod industrijskog dimljenja. Koncentracija PAH4 kvantificirana je samo u tradicionalno dimljenim ovitcima i iznosila je  $44,86 \mu\text{gkg}^{-1}$  u prirodnom crijevu, a  $21,46 \mu\text{gkg}^{-1}$  u kolagenu. Zakonom propisana granica za PAH4 iznosi  $12 \mu\text{gkg}^{-1}$ , što čini da analizirani uzorci obiluju ovom skupinom PAH-a. Suma PAH16 iznosila je  $2028,20 \mu\text{gkg}^{-1}$  u tradicionalno dimljenom prirodnom crijevu, dok je tradicionalno dimljeni kolagenski ovitak pokazao gotovo deset puta niže vrijednosti ( $255,14 \mu\text{gkg}^{-1}$ ). Ovitci koji su industrijski dimljeni pokazuju značajno niže vrijednosti za PAH16 ( $p < 0,05$ ), što je rezultiralo sa  $167,47 \mu\text{gkg}^{-1}$  za prirodna crijeva i  $94,31 \mu\text{gkg}^{-1}$  za kolagenski ovitak.

Pojedinačne koncentracije PAH-a u sadržaju *Hercegovačkih kobasica*, nakon tradicionalnog i industrijskog dimljenja, prikazane su u Tablici 50. U industrijski dimljenim uzorcima, slično kao u ovitcima, samo su Nap i AnI kvantificirani. Koncentracija Nap iznosila je  $113,05 \mu\text{gkg}^{-1}$  u industrijski dimljenim kobasicama u prirodnom crijevu i  $44,40 \mu\text{gkg}^{-1}$  u kobasicama u kolagenskom ovitku. To je znatno više od razina u uzorcima dimljenim na tradicionalan način. Slično kao i za ovitke, najdominantniji PAH u tradicionalno dimljenim uzorcima bio je Phen s  $79,24 \mu\text{gkg}^{-1}$  u prirodnom crijevu i  $31,59 \mu\text{gkg}^{-1}$  u kobasicama s kolagenskim ovitkom. Ane, Chry, DahA i InP nisu kvantificirani u jednoj skupini istraživanih uzoraka. BaP je u tradicionalno dimljenim kobasicama u prirodnim crijevima iznosio  $7,79 \mu\text{gkg}^{-1}$  i  $4,98 \mu\text{gkg}^{-1}$  u kobasicama u kolagenu. U industrijski dimljenim uzorcima sadržaj BaP bio je ispod razine kvantifikacije. Navedeni sadržaj BaP u tradicionalno dimljenim kobasicama je zabrinjavajuće visok; samo nekoliko studija tradicionalno dimljenih estonskih i švedskih mesnih proizvoda pokazalo je više BaP koncentracije (Reinik i sur., 2007; Wretling i sur., 2010). Studije za španjolske, portugalske, talijanske i hrvatske dimljene suhe kobasice pokazale su niže vrijednosti za BaP (Santos i sur.,

2011; Roseiro i sur., 2011; Mastanjević i sur., 2020c; Lorenzo i sur. 2011; Lorenzo i sur. 2010; Ledesma i sur., 2015; Roseiro i sur., 2012; Purcaro i sur., 2009). Koncentracije BaP u tradicionalno dimljenim uzorcima zabrinjavajuće su visoke i gotovo su četiri puta više od zakonom propisane koncentracije. U tradicionalno dimljenim uzorcima u kolagenskom ovitku, koncentracija BaP bila je znatno niža nego kod tradicionalnog, ali i dalje gotovo 2,5 puta veća od zakonom propisane koncentracije. Slično BaP-u, sadržaj PAH4 kvantificiran je samo u tradicionalno dimljenim uzorcima. Zbroj PAH4 bio je 21,46  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za prirodna crijeva i znatno niže za kobasice u kolagenskom ovitku, 13,88  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . Zakonski propisane vrijednosti za PAH4 su 12  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ; tradicionalno dimljeni uzorci pokazali su gotovo dvostruko veće koncentracije. Uzorci kobasica u kolagenskom ovitku pokazali su značajno niže vrijednosti za PAH4, ali je i dalje iznad zakonski propisanih razina. Dakle, zabrinjavajuće visoke koncentracije PAH4 premašile su one u većini španjolskih, hrvatskih, srpskih i portugalskih tradicionalno dimljenih suhих kobasica (Garcia-Falcon i sur., 2005; Santos i sur., 2011; Fasano i sur., 2016; Mastanjević i sur., 2020c; Škaljac i sur., 2018; Lorenzo i sur., 2010; Lorenzo i sur., 2011). Više vrijednosti PAH4 u svom istraživanju objavili su Roserio i sur. za portugalsku dimljenu krvavicu *Moura* od „Trás-os-Montes” (271,83  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) (Roseiro i sur., 2012) i Wretling i sur. (2010) za dimljenu švedsku šunku (209  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ). Škaljac i sur. (2018) u svome istraživanju iznose slične, niže vrijednosti za PAH4 i PAH16 u uzorcima srpske kobasice dimljene u industrijskim uvjetima i u uzorcima punjenim u umjetne ovitke. Slično, manje koncentracije PAH-a uz korištenje umjetnog ovitka objavljene su za „frankfurter” tip španjolskih i portugalskih kobasica te u hrvatskim dimljenim suhim kobasicama (Garcia-Falcon i sur., 2005; Mastanjević i sur., 2019, Gomes i sur., 2013; Poehlmann i sur., 2013). Zbroj PAH16 bio je veći u kobasicama u prirodnim crijevima za oba postupka dimljenja (tradicionalni 245,19  $\mu\text{gkg}^{-1}$  i industrijski 145,48  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ). Međutim, u industrijski dimljenim uzorcima kobasica koncentracije BaP i PAH4 nisu kvantificirane i stoga se može konstatirati da su manje štetne za prehranu ljudi. Navedeno može biti povezano s visokom poroznošću prirodnog crijeva. Visoke koncentracije BaP, PAH4 i PAH16 također mogu biti posljedica dugotrajnog dimljenja tradicionalnim postupcima (20 dana). Slične rezultate, o povećanoj koncentraciji PAH-ova u dimljenim mesnim proizvodima

podvrnutim duljem dimljenju, iznijeli su Hitzel i sur. (Hitzel i sur., 2013), Pohlmann i sur. (Pohlmann i sur., 2012), i Fraqueza i sur. (Fraqueza i sur., 2020).

Dobiveni rezultati pojedinačnih koncentracija 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika i sume koncentracija PAH4 i PAH16 u kolagenskim i prirodnim ovitcima te u sadržaju *Hercegovačkih kobasica* na kraju proizvodnog procesa (45. dan) prikazani su u Tablicama 51 i 53. Očekivano, uslijed procesa dehidracije došlo je do povećanja koncentracija detektiranih PAH-ova pa tako koncentracije BaA, BbF, BkF nakon dimljenja, iznose kod prirodnog crijeva tradicionalno dimljenje 148,54  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , 58,14  $\mu\text{gkg}^{-1}$  i 56,87  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , a kod kolagenskog ovitka 36,65  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , 23,90  $\mu\text{gkg}^{-1}$  i 22,80  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . U prirodnim i kolagenskim ovitcima kod industrijskog dimljenja, koncentracije BaA, BbF, BkF ispod su limita kvantifikacije. Zbroj PAH4 za prirodne ovitke kod tradicionalnog dimljenja iznosio je visokih 280,23  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , a zbroj PAH16, 7247  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . Kod kolagenskih ovitaka dimljenih tradicionalnim tehnikama zabilježene su niže vrijednosti za PAH4 i 16; 21,46  $\mu\text{gkg}^{-1}$  i 254,19  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . Kod industrijskog dimljenja zbroj PAH4 za prirodna i kolagenska crijeva bio je ispod limita kvantifikacije. Zbroj PAH16 kod industrijske proizvodnje iznosio je 167,47  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za prirodno crijevo i 94,31  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za kolagen.

Koncentracija BaP u sadržaju kobasica nakon završetka proizvodnje kod tradicionalne proizvodnje i prirodnog crijeva iznosila je 9,95  $\mu\text{gkg}^{-1}$ , a u kolagenu 5,48  $\mu\text{gkg}^{-1}$  što je više od zakonom propisanog limitima od 2  $\mu\text{gkg}^{-1}$ . Zbroj PAH4 u sadržaju kobasica, kod tradicionalnog dimljenja u prirodnom crijevu, iznosio je zabrinjavajuće visokih 62,70  $\mu\text{gkg}^{-1}$  i premašuje zakonske propise u BiH (12  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) za pet puta te one važeće za tradicionalne proizvode u HR (30  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ) za dva puta. Zbroj PAH4, u sadržaju tradicionalno dimljenih kobasica s kolagenskim ovitkom, iznosio je 28,21  $\mu\text{gkg}^{-1}$  što je također iznad propisanih limita za BiH, ali ne i važeće za tradicionalne proizvode u RH. Kafouris i sur. (2020) u svom istraživanju kod tradicionalno dimljenih kobasica podrijetlom s Cipra, prijavljuju znatno niže vrijednosti za PAH 4 (5,9  $\mu\text{gkg}^{-1}$ ). Kod industrijskog dimljenja, zbroj PAH4 u sadržaju kobasica bio je ispod limita kvantifikacije za obje vrste ovitaka. Zbroj PAH16 u sadržaju kobasica kod industrijskog dimljenja iznosio je 229,44  $\mu\text{g kg}^{-1}$  za kobasice u prirodnim crijevima i 120,00  $\mu\text{gkg}^{-1}$  za kobasice u kolagenskom ovitku s utvrđenom statistički značajnom razlikom ( $p < 0,05$ ) za sve istraživanje skupine uzoraka.

## **6. ZAKLJUČCI**



Analizom pet različitih mesnih proizvoda s područja Hercegovine (Suhi svinjski vrat (*Buđola*), *Hercegovačka pečenica*, *Hercegovačka panceta*, *Hercegovačke kobasice* u kolagenskom ovitku i *Hercegovačke kobasice* u prirodnom crijevu), dimljenih različitim postupcima (industrijsko i tradicionalno dimljenje), može se zaključiti da:

1. Tradicionalne metode dimljenja rezultiraju većom kontaminacijom PAH4 i PAH16 od industrijskih.
2. Dokazana je prisutnost 8-14 (ovisno o vrsti proizvoda) od 16 analiziranih PAH-ova, prema EPA popisu prioritetnih zagađivača, kod tradicionalnog dimljenja i 1-3 od 16 PAH-ova kod industrijskog dimljenja.
3. Uzorci tradicionalno dimljenih pečenica i tradicionalno dimljenih kobasica u prirodnom crijevu sadrže najviše koncentracije PAH16 spojeva.
4. *Hercegovačke kobasice* u kolagenskom ovitku, dimljene tradicionalnim tehnikama, imale su statistički značajno ( $p < 0,05$ ) manje koncentracije PAH4 i PAH16 u odnosu na kobasice u prirodnom crijevu. Tradicionalni proizvođači morali bi uzeti u obzir korištenje ovitaka na bazi kolagena kod proizvodnje tradicionalnih *Hercegovačkih kobasica*.
5. Na kraju proizvodnje, unutarnji dijelovi svih dimljenih uzoraka proizvedenih primjenom obje metode, zadržali su statistički značajno ( $p < 0,05$ ) nižu koncentraciju ukupnih PAH-ova, kao i manje pojedinačnih PAH-ova od površinskog sloja, osim kod uzoraka *Hercegovačke pancete* gdje su unutarnji dijelovi, zbog lipofilnosti PAH-ova i visokog udjela masti kod ovog proizvoda, imali najveće koncentracije.
6. Na kraju proizvodnog procesa, kod svih pet analiziranih mesnih proizvoda, koncentracije PAH16 i PAH4 značajno su veće u odnosu na one nakon završetka dimljenja. Razlog ovomu mogli bi biti njihovo koncentriranje uslijed dehidracije.
7. Koncentracija četiri prioritetna PAH-a (BaA, Chry, BbF, BaP) u uzorcima (kod svih pet istraživanih mesnih proizvoda), koji su podvrgnuti tradicionalnom dimljenju, uvelike je premašila maksimalne granice utvrđene Uredbom (EU) br. 835/2011 ( $12 \mu\text{gkg}^{-1}$ ), a usklađenom s Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani („Službeni Glasnik BiH”, br. 68/14, 79/16, 84/18). Konzumacija ovakvih proizvoda može biti potencijalno štetna za ljudsko zdravlje i to je razlog zašto je u EU na snazi ALARA (što niže koliko je razumno moguće) načelo.
8. Također, utvrđene koncentracije PAH4, na kraju proizvodnog procesa, u svim tradicionalno dimljenim uzorcima (osim za *Buđolu* i *Hercegovačke kobasice* u kolagenskom ovitku) bile su više od  $30 \mu\text{gkg}^{-1}$ , koncentracije PAH4 dopuštene samo za tradicionalne mesne proizvode u RH (EU Uredba br. XX/2019).

9. S druge strane, koncentracije četiri prioriteta PAH-a u svim uzorcima podvrgnutim industrijskim postupcima dimljenja bile su ispod granice kvantifikacije <LOQ.
10. Za sve istraživane mesne proizvode, BaP je bio ispod granice kvantifikacije kod svih tradicionalno i industrijski dimljenih uzoraka, osim kod tradicionalno dimljenih *Hercegovačkih kobasica* gdje je njegova koncentracija ( $9,95 \mu\text{gkg}^{-1}$  - prirodno crijevo i  $5,48 \mu\text{gkg}^{-1}$  - kolagenski ovitak) bila viša od zakonom propisanih granica ( $2 \mu\text{gkg}^{-1}$ ).
11. Različiti postupci dimljenja utjecali su na sadržaj bjelančevina, masti i vlage (osim kod *Hercegovačkih kobasica* u kolagenskom ovitku gdje nije utvrđena statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ) niti za jedno od navedenih svojstava), parametre boje (L,  $a^*$  i  $b^*$ ) (osim kod *Hercegovačke pečenice* gdje nije utvrđena razlika za navedena svojstva) i parametre teksture posebice čvrstoću i otpor žvakanju (osim u uzorcima *Buđole* gdje nije utvrđena razlika za istraživana svojstva), što može biti povezano s duljim trajanjem dimljenja kod tradicionalno dimljenih uzoraka.
12. Različiti postupci dimljenja utjecali su i na ukupni proizvodni kalo kod svih istraživanih mesnih proizvoda. Tradicionalno dimljeni uzorci imali su statistički značajno ( $p < 0,05$ ) veći proizvodni kalo, u odnosu na industrijski dimljenje uzorke, osim kod uzoraka *Hercegovačke pancete*. Razlog ovome mogao bi biti u velikom odstupanju u početnom sadržaju masti i ukupnoj masi sirovina za proizvodnju *Hercegovačke pečenice*.



## **7. LITERATURA**

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M: *A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation*. Egypt. J. Pet. 25, 107–123, 2016.
- Achten, C., & Andersson, J. T.: *Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC)*. Polycyclic Aromatic Compounds, 35(2-4), 177-186, 2015.
- Andree, S., Jira, W., Schwind, K. H., Wagner, H., & Schwagele, F.: *Chemical safety of meat and meat products*. Meat Science, 86(1), 38–48, 2010.
- Andronikov, D., Gašperlin, L. , Polak, T. , Žlender, B. :*Texture and Quality Parameters of Slovenian Dry-Cured Ham Kraški pršut According to Mass and Salt Levels*. Food Technology and Biotechnology 51, 112-122, 2013.
- Anonimno: *Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani* ("Službeni Glasnik BiH", br. 68/14, 79/16, 84/18). [https://www.fsa.gov.ba/old/images/pravni-propisi/bs-Pravilnik\\_o\\_maksimalno\\_dozvoljenim\\_koli%C4%8Dinama\\_za\\_odre%C4%91ene\\_kontaminante\\_u\\_hrani\\_R01\\_79-16.pdf](https://www.fsa.gov.ba/old/images/pravni-propisi/bs-Pravilnik_o_maksimalno_dozvoljenim_koli%C4%8Dinama_za_odre%C4%91ene_kontaminante_u_hrani_R01_79-16.pdf) [21.05.2020.]
- Babić, J. M., Kartalović, B. D., Škaljac, S., Vidaković, S., Ljubojević, D., Petrović, J. M.: *Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons in common carp meat smoked in traditional conditions*. Food Additives and Contaminants: Part B, 11(3), 208-213, 2018.
- Bansal, V., Kim, K. H.: *Review of PAH contamination in food products and their health hazards*. Environment international, 84, 26-38, 2015.
- Bartkiene, E., Bartkevics, V., Mozuriene, E., Krungleviciute, V., Novoslavskij, A., Santini, A.: *The impact of lactic acid bacteria with antimicrobial properties on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and biogenic amines in cold smoked pork sausages*. Food Control, 71, 285-292, 2017.
- Bates, A., Lennox A., Prentice A. :*National Diet and Nutrition Survey Results from Years 1, 2, 3 and 4 (Combined) of the Rolling Programme (2008/2009–2011/ 2012)*. London: Public Health England, 2014.
- Bender, A.: *Meat and meat products in human nutrition in developing countries*. FAO, Rome, 1992.

- Bestvina, N., Hanžek, D., Đurkin, I., Maltar, Z., Margeta, V., Kralik, G., Kušec G.: *Razvrstavanje svinjskoga mesa prema kvaliteti*. Poljoprivreda 1482, 62-67, 2008.
- Biesalski, H.K.: *Meat as a component of a healthy diet - are there any risks or benefits if meat is avoided in the diet*. Meat science 70, 509-524, 2005.
- Błaszczyk, E., & Mielzyska-Svach, D.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons and PAH-related DNA adducts*. Journal of Applied Genetics, 58(3), 321-330, 2017.
- Bogdanović, T.; Pleadin, J.; Petričević, S.; Listeš, E.; Sokolić, D.; Marković, K.; Ozogul, F.; Šimat, V.: *The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and meat products of Croatia and dietary exposure*. J. Food Compos. Anal. 75, 49–60, 2019.
- CAC, Codex Alimentarius Commission: *Proposed Draft Code of Practice for the Reduction of Contamination of Food With Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) From Smoking and Direct Drying Processes*. [ftp://ftp.fao.org/codex/alinorm08/al31\\_41e.pdf](ftp://ftp.fao.org/codex/alinorm08/al31_41e.pdf), 2008.
- Casquete, R., Benito, M. J., Martín, A., Ruiz-Moyano, S., Cordoba, J. J., & Cordoba, M. G.: *Role of an autochthonous starter culture and the protease EPg222 on the sensory and safety properties of a traditional Iberian dry-fermented sausage “salchichon”*. Food Microbiology, 28, 1432-1440, 2011.
- Chen, L., Liu, R., Wu, M., Yu, H., Ge, Q., Zhang, W.: *Nitrosamines and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoke-Cured Bacon (Larou) of Artisanal and Industrial Origin*. Foods. 10, 2830, 2021.
- Ciecierska, M.; Obiedzinski, M.: *Influence of Smoking Process on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons' Content in Meat Products*. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment. 6, 17–28, 2007.
- Ciganek, M.; Neca, J.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in porcine and bovine organs and tissues*. Vet. Med., 51, 239–247, 2006.
- Comi G, Urso R, Iacumin L, Rantsiou K, Cattaneo P, Cantoni C, Cocolin L: *Characterisation of naturally fermented sausages produced in the North East of Italy*. Meat Science 69: 381-392, 2005.
- Demeyer, D., Toldrá, F.: Fermentation. WK Jensen, C Devine, M Dikeman, eds. *Encyclopedia of Meat Sciences*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, pp. 467–474, 2004.

- Dinović, J: *Hemodinamika policikličnih aromatičnih ugljovodonika u dimljenim proizvodima od mesa*. Doktorska disertacija. Hemijski fakultet. Univerzitet u Beogradu, 2008.
- EC: Commission Regulation (EU) No 1881/2006 of 19 December 2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuff. Off. J. Eur. Union L 364, 5–24., 2006.
- EC: Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Official Journal of the European Union L, 215, 4–8. 2011.
- EC: Commission Regulation (EU) No 1327/2014 of 12 December 2014 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally smoked meat and meat products and traditionally smoked fish and fishery products. Official Journal of the European Union L, 358, 13–14, 2014.
- EC: Commission Regulation (EU) No XX/2019 of 18 June 2019 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally smoked meat and meat products and traditionally smoked fish and fishery products and establishing a maximum level of PAHs in powders of food of plant origin used for the preparation of beverages. Off. J. Eur. Union L XX, XX–XX, 2019.
- EFSA: Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Efsa J. 724, 1–114, 2008.
- Elías, M., & Carrascosa, A.: Characterisation on the Paio do Alentejo, a traditional Portuguese Iberian sausages, in respect to its safety. Food Control, 21, 97-102, 2010.
- Essumang, D. K., Dodoo, D. K., & Adjei, J. K.: *Effect of smoke generation sources and smoke curing duration on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in different suites of fish*. Food and Chemical Toxicology, 58, 86-94, 2013.
- Essumang, D. K., Dodoo, D. K., & Adjei, J. K.: *Effective reduction of PAH contamination in smoke cured fish products using charcoal filters in a modified traditional kiln*. Food Control, 35(1), 85-93, 2014.

- Falcó, G., Domingo, J.L., Llobet, J.M., Teixidó, A., Casas, C., Müller, L.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: human exposure through the diet in Catalonia, Spain*. J. Food Prot. 66, 2325–2331, 2003.
- Farhadian, A., Jinap, S., Abas, F., Sakar, Z.I.: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat*. Food Control 21, 606–610, 2010.
- Farhadian, A., Jinap, S., Hanifah, H.N., Zaidul, I.S.: *Effects of meat preheating and wrapping on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled meat*. Food Chemistry 124, 141–146, 2011.
- Fasano, E.; Yebra-Pimentel, I.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gandara, J. Profiling, S.: *Distribution and levels of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional smoked plant and animal foods*. Food Control, 59, 581–590, 2016.
- Fernández-López, J., Pérez-Alvarez, J.A., Aranda-Catalá, V.: *Effect of mincing degree on color properties in pork meat*. Color Research & Application 25 (5):376-380, 2000.
- Fernández-López, J., Sayas-Barberá, M.E., Navarro, C., Sendra, E., Pérez-Alvarez, J.A.: *Physical, Chemical, and Sensory Properties of Bologna Sausage Made with Ostrich Meat*. Journal of Food Science 68 (4):1511-1515, 2003.
- Fisher, P., Hoffman, L.C., Mellett, F.D.: *Processing and nutritional characteristics of value added ostrich products*. Meat Science 55:251-254, 2000.
- Fraqueza, M.J.; Laranjo, M.; Alves, S.; Fernandes, M.H.; Agulheiro-Santos, A.C.; Fernandes, M.J.; Potes, M.E.; Elias, M.: *Dry-Cured meat products according to the smoking regime: Process optimization to control polycyclic aromatic hydrocarbons*. Foods, 9, 91, 2020.
- Fraqueza, M.J.; Laranjo, M.; Alves, S.; Fernandes, M.H.; Agulheiro-Santos, A.C.; Fernandes, M.J.; Potes, M.E.; Elias, M.: *Dry-Cured Meat Products According to the Smoking Regime: Process Optimization to Control Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Foods, 9, 91, 2020.
- Gao, J., Burchiel, S. W.: *Genotoxic mechanisms of PAH-induced immunotoxicity* (Vol. 10, No. 9783527676965). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014.



- Garcia-Falcon, M.S.; Simal-Gandara, J. :*Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from different woods and their transfer during traditional smoking into chorizo sausages with collagen and tripe casings*. Food Addit. Contam., 22, 1–8, 2005.
- Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasaran, I., & Bello, J.: *Characterization of chorizo de Pamplona: Instrumental measurements of colour and texture*. Food Chemistry, 69, 195-200, 2000.
- Gimeno, O., Astiasarán, .I, Bello, J.: *Calcium ascorbate as a potential partial substitute for NaCl in dry fermented sausages: Effect on colour, texture and hygienic quality at different concentrations*. Meat Science 57:23-29, 2001.
- Gomes, A., Santos, C., Almeida, J., Elias, M., & Roseiro, L. C.: *Effect of fat content, casing type and smoking procedures on PAHs contents of Portuguese traditional dry fermented sausages*. Food and Chemical Toxicology, 58, 369-374, 2013.
- Gonzalez-Fernández, C., Santos, E.M., Rovira, J., Jaime, I.: *The effect of sugar concentration and starter culture on instrumental and sensory textural properties of chorizo-Spanish dry-cured sausage*. Meat Science 74:467- 475, 2006.
- Gonzalez-Fernández, C., Santos, E.M., Jaime, I., Rovira, J.: *Utilización de cultivos iniciadores en la elaboración de chorizo y su influencia en las propiedades sensoriales*. Food Science and Technology International 3:31-42, 1997.
- Hamidi, E. N., Hajeb, P., Selamat, J., & Razis, A. F. A. : *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their bioaccessibility in meat: A tool for assessing human cancer risk*. Asian Pacific Journal of Cancer Prevention, 17(1), 15-23, 2016.
- Han, Y., Chen, Y., Feng, Y., Song, W., Cao, F., Zhang, Y., et al.: *Different formation mechanisms of PAH during wood and coal combustion under different temperatures*. Atmospheric Environment, 222, 117084, 2020.
- Higgs, J., Pratt, J.: *MEAT | Nutritional Value*. In: Editor-in-Chief: Benjamin, C. (Ed.), Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). Academic Press, Oxford, pp. 3798-3808, 2003.
- Higgs, J.D.: *The changing nature of red meat: 20 years of improving nutritional quality*. Trends in Food Science & Technology 11, 85-95, 2000.

- Hitzel, A.; Poehlmann, M.; Schwaegele, F.; Speer, K.; Jira, W. *PAH contents in smoked meat products—Influence of different types of wood and smoking spices on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances*. *Fleischwirtschaft*, 93, 92–97, 2013.
- Hokkanen, M.; Luhtasela, U.; Kostamo, P.; Ritvanen, T.; Peltonen, K.; Jestoi, M: *Critical Effects of Smoking Parameters on the Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Traditionally Smoked Fish and Meat Products in Finland*. *J. Chem.*, 1–14, 2018.
- Honikel, K. O. : *Reference methods for the assessment of physical characteristics of meat*. *Meat Science*, 49, 447–457, 1998.
- IARC: *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol.92 International Agency for Research on Cancer, Lyon, France. 2010.
- Ikonić, P. M., Petrović, Lj. S., Tasić, T., A., Džinić, N., R., Jokanović, M., Tomović, V.: *Physicochemical, biochemical and sensory properties for the characterisation of Petrovska klobasa (traditional fermented sausage)* . *APTEFF*, 41, 19-31, 2010.
- Judge, M., Aberle, E., Forrest, J., Hedrich, HY., Merkel, R.: *Principles of meat science*. Kendall/Hunt Publishing Co., Dubuque, 135-78, 1989.
- Kafouris, D., Koukkidou, A., Christou, E., Hadjigeorgiou, M., Yiannopoulos, S.: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in traditionally smoked meat products and charcoal grilled meat in Cyprus*. *Meat Science*, Volume 164, 108088, ISSN 0309-1740, 2020.
- Kamankesh, M.; Mohammadi, A.; Hosseini, H.; Modarres Tehrani, Z.: *Rapid Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Grilled Meat Using Microwave-Assisted Extraction and Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Coupled to Gas Chromatography–Mass Spectrometry*. *Meat Sci.*, 103, 61–67, 2015.
- Kartalovic, B.; Okanovic, D.; Babic, J.; Djordjevic, V.; Jankovic, S.; Cirkovic, M. : *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Ham*. *Procedia Food Sci.* 5, 144–147, 2015.
- Kim, H. J., Cho, J., & Jang, A.: *Effect of charcoal type on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats*. *Food Chemistry*, 343, 128453, 2021.

- Kovačević, D., Mastanjević, K., Šubarić, D., Jerković, I., Marijanović, Z.: *Physico-chemical, colour and textural properties of Croatian traditional dry sausage (Slavonian Kulen)*. Meso 12(5):270-275, 2010.
- Kovačević D: *Kemija i tehnologija mesa i ribe*. Sveučilište J.J. Strossmayera, Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2001.
- Kovačević, D.: *Kemija i tehnologija šunki i pršuta*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- Kovačević, D.: *Tehnologija kulena i drugih fermentiranih kobasica*. Osijek. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2014.
- Kpoclou, E. Y., Anihouvi, V. B., Azokpota, P., Soumanou, M. M., Douny, C., Brose, F.: *Effect of fuel and kiln type on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels in smoked shrimp, a Beninese food condiment*. Food Additives & Contaminants: Part A, 31(7), 1212–1218, 2014.
- Krvavica, M., Kegalj, A., Vrdoljak, M., Đugum, J. : *Dimljenje- postupci i učinci na mesne proizvode*, MESO, 15 (3), 201-208, 2013.
- Krvavica, M., Kotlar, R., Drinovac Topalović, M., Šarolić, M.: *Utjecaj razlika u tehnologiji na kemijska i senzorna svojstva dalmatinske pečenice*. MESO, No3. , May - June , Vol.XXIII, 2021.
- Kuzmicz, K., & Ciemniak, A.: *Assessing contamination of smoked sprats (Sprattus sprattus) with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and changes in its level during storage in various types of packaging*. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 53(1), 1-11, 2018.
- Lebert I, Leroy S, Giammarinaro A, Lebert A, Chacornac JP, Bover-Cid S, Vidal-Carou MC, Talon R: *Diversity of microorganisms in environments and dry fermented sausages of French traditional small units*. Meat Science 76:112-122, 2007.
- Ledesma, E., Rendueles, M., & Díaz, M.: *Benzo (a) pyrene penetration on a smoked meat product during smoking time*. Food Additives & Contaminants: Part A, 31(10), 1688-1698, 2014.

- Ledesma, E., Rendueles, M., & Díaz, M.: *Characterization of natural and synthetic casings and mechanism of BaP penetration in smoked meat products*. Food Control, 51, 195-205, 2015.
- Ledesma, E., Rendueles, M., & Díaz, M.: *Contamination of meat products during smoking by polycyclic aromatic hydrocarbons: Processes and prevention*. Food Control, 60, 64–87, 2016.
- Ledesma, E.; Rendueles, M.; Diaz, M.: *Spanish smoked meat products: Benzo (a) pyrene (BaP) contamination and moisture*. J. Food Compos. Anal., 37, 87–94, 2015.
- Lee, J. G., Kim, S. Y., Moon, J. S., Kim, S. H., Kang, D. H., & Yoon, H. J. : *Effects of grilling procedures on levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats*. Food Chemistry, 199, 632-638, 2016.
- Leistner, L.: *Allgemeines uber Rohwurst*. Fleischwirtschaft 66:290, 1986.
- Leistner, L.: *Fermented and intermediate moisture meat products*. Outlook on Agriculture, 20, 113–119, 1991.
- Lorenzo, J.M., Purriños, L. :*Changes on Physico-chemical, teytural, Proteolysis, Lipolysis and Volatile Compounds During the Manufacture od Dry-cured „Lacon“ from Celta Pig Breed*. Journal of Biological Science 2013, 1-15, 2013.
- Lorenzo, J.M.; Purrinos, L.; Bermudez, R.; Cobas, N.; Figueiredo, M.; Garcia Fontan, M.C: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: “Chorizo gallego” and “Chorizo de cebolla”*. Meat Sci., 89, 105–109, 2011.
- Lorenzo, J.M.; Purrinos, L.; Garcia Fontan, M.C.; Franco, D: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: “Androlla” and “Botillo”*. Meat Sci., 86, 660–664, 2010.
- Lušnic Polak,M.,T.Polak,U.Dolhar,L.Demšar: *Effect ofiodized salt on the physicochemical parameters and the sensory properties of dry-cured pork loin*. Meso 4, 300-306, 2018.
- Malarut, J. A., & Vangnai, K.: *Influence of wood types on quality and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of smoked sausages*. Food Control, 85, 98-106, 2018.
- Mastanjević K., Kartalović, B., Petrović, J., Novakov, N.,Puljić, L., Kovačević,D., Jukić, M., Lukinac, J., Mastanjević, K: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the traditional*

- smoked sausage Slavonska kobasica*. Journal of Food Composition and Analysis 83 (2019) 103282, 2019.
- Mastanjević, K., Kartalović, B., Puljić, L., Kovačević, D., Habschied, K: *Influence of Different Smoking Procedures on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation in Traditional Dry Sausage Hercegovačka kobasica*. Processes, Volume 8, Issue 8, 918, 2020.
- Mastanjević, K., Puljić, L., Kartalović, B., Grbavac, J., Jukić Grbavac, M., Nadaždi, H., Habschied K: *Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Heregovački pršut—Traditionally Smoked Prosciutto*. Int. J. Environ. Res. Public Health, Volume 17, Issue 14, 5097, 2020a.
- Mastanjević, K.; Kartalović, B.; Lukinac, J.; Jukić, M.; Kovačević, D.; Petrović, J.; Habschied, K.: *Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Traditional Dry Cured Smoked Ham Slavonska Šunka*. Appl. Sci., 10, 92, 2020b.
- Mastanjević, K.M.; Kartalović, B.D.; Vranešević, J.M.; Novakov, N.J.; Habschied, K.J: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in traditionally smoked Slavonska kobasica*. Food Addit. Contam. Part B, 13, 82–87, 2020c.
- Mejborn, H., Hansen, M., Biloft-Jensen, A., Christensen, T., Ygil, K. H., & Olesen, P. T.: *Suggestion for a subdivision of processed meat products on the Danish market based on their content of carcinogenic compounds*. Meat Science, 147, 91-99, 2019.
- Milly, P. J.: *Antimicrobial properties of liquid smoke fractions*. PhD Thesis. The University of Georgia, 2003.
- Milojčić, K., Vučić, G., Bjelanović, M., Martinović, A., Egelanddal, B.: *Efekti tehnoloških procesa na fizičko-hemijske osobine tradicionalno i industrijski proizvedenih svinjskih pečenica*. Izvodi radova IV međunarodni kongres "Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji", 2015.
- Minelli, G., Lo Fiegoa, D.P., Macchionic, B, P., Favaa, P.: *Effect Of Different Illumination Sources On Colour And Oxidative Stability Of Seasoned Coppa Di Parma Pgi*. Ital. J. Food Sci., vol. 32, 181 194, 2020.
- Molognoni, L., Daguer, H., Motta, G. E., Merlo, T. C., & Lindner, J. D. D.: *Interactions of preservatives in meat processing: Formation of carcinogenic compounds, analytical methods, and inhibitory agents*. Food Research International, 125, 108608, 2019.

- MP, Ministarstvo poljoprivrede: *Pravilnik o mesnim proizvodima*. Narodne novine 30/15, 2015. ([https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018\\_07\\_62\\_1292.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018_07_62_1292.html))
- Munir, M. A., Badri, K. H.: *The importance of derivatizing reagent in chromatography applications for biogenic amine detection in food and beverages*. Journal of Analytical Methods in Chemistry. , Article 5814389,14 pages, 2020.
- Muñoz, B. & Albores, A. : *DNA damage caused by polycyclic aromatic hydrocarbons: mechanisms and markers*. In Selected Topics in DNA Repair. InTech., 2011.
- Muratore, G., Licciardello, F.: *Effect of Vacuum and Modified atmosphere Packaging on the Shelf-life of Liquid-smoked Swordfish (Xiphias gladius) Slices*. Journal of Food Science 70(5), 359-365. 2005.
- Muriel, E., J. Ruiz, D. Martin, M., Petron, J., Antequera, T.: *Physico-chemical and Sensory Characteristics of Dry-cured Loin from Different Iberian Pig Lines*. Food Science and Technology International 10(2), 117–123, 2004.
- Neale, R.J.: *Meat iron availability: chemical and nutritional considerations*. In: Johnston, D.E., Knight, M.K., Ledward, D.A. (Eds.), The Chemistry of Meat-based Foods. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 183–192, 1992.
- Nithin, C. T., Joshy, C. G., Chatterjee, N. S., Panda, S. K., Yathavamoorthi, R., Ananthanarayanan, T. R.: *Liquid smoking-A safe and convenient alternative for traditional fish smoked products*. Food Control, 113, 107186, 2020.
- Novakov, N.J., Mihaljev, Ž.A., Kartalović, B.D., Blagojević, B.J., Petrović, J.M., Ćirković, M.A., Rogan, D.R.: *Heavy metals and PAHs in canned fish supplies on the Serbian market*. Food Addit. Contam. Part B Surveill. 10, 208–215, 2017.
- Olatunji, O. S., Fatoki, O. S., Opeolu, B. O., & Ximba, B. J.: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in processed meat products using gas chromatography–Flame ionization detector*. Food Chemistry, 156, 296-300, 2014.
- Parker, J. K., Lignou, S., Shankland, K., Kurwie, P., Griffiths, H. D., & Baines, D. A.: *Development of a zeolite filter for removing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from smoke and smoked ingredients while retaining the smoky flavor*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(10), 2449-2458, 2017.

- Pateiro, M., Franco, D., Caril, J.A., Lorenzo, J.M.: *Changes on physico-chemical properties, lipid oxidation and volatile compounds during the manufacture of celta dry-cured loin*. Journal of Food Science and technology 52 (8), 4808-4818, 2015.
- Pederson, C.S: *Microbiology of Food Fermentation*. 2nd ed. Westport, Connecticut: The AVI Publishing Company Inc, p. 212., 1979.
- Petrović, J., Kartalović, B., Ratajac, R., Spirić, D., Djurdjević, B., Polaček, V., Pucarević, M.: PAHs in different honeys from Serbia. Food Addit. Contam. Part B Surveill. 1-23, 2019.
- Perez, S.R., Muria, H., Mikami, M., Sekikawa, M.: *Action of isolated Micrococcus sp., Pediococcus sp. and Lactobacillus sp. in fermented dry sausage*. Research Bulletin of Obihiro University 17:367-375, 1992.
- Plaza-Bolanos, P., Frenich, A. G., Vidal, J. L. M.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends*. Journal of Chromatography A, 1217(41), 6303–6326, 2010.
- Pleadin, J., Koprivnjak, O., Krešić, G., Gross-Bošković, A., Buzjak Služek, V., Tomljanović, A., Kovačević D.: *Dnevni unos soli putem tradicionalnih mesnih proizvoda u Hrvatskoj*. MESO, No. 6, November – December, Vol. XVII, 534-540, 2015.
- Pleadin, J., Lešić, T., Vujačić, V., Miličević, D., Buneta, A., Šušnić, S., Lukanić, I., Krešić, G.: *Comparison of Chemical Composition and Fatty Acid Profile of Traditional Meat Products from Croatia and Montenegro*", Journal of Food Quality, vol. 2021, Article ID 5586436, 10 pages, 2021.
- Pleadin, J., Vahčić, N., Perši, N., Kovačević, D.: *Varijabilnost fizikalno-kemijskih i senzorskih svojstava autohtonih mesnih proizvoda između proizvodnih domaćinstava*. MESO, Vol. XV, ožujak – travanj, broj 2, 2013.
- Pohlmann, M., Hitzel, A., Schwagele, F., Speer, K., Jira, W.: *Contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages depending on smoking conditions using glow smoke*. Meat Science, 90 (1), 176-184, 2012.
- Pohlmann, M., Hitzel, A., Schwagele, F., Speer, K., Jira, W.: *Influence of different smoke generation methods on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and*

- phenolic substances in Frankfurter-type sausages*. Food Control, 34(2), 347-355, 2013.
- Poljanec, I.; Marušić Radovčić, N.; Karolyi, D.; Petričević, S.; Bogdanović, T.; Listeš, E.; Medić, H.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in four different types of Croatian dry-cured hams*. Meso Prvi Hrvat. časopis o Mesu , 21, 458–468, 2019.
- Puljić, L., Mastanjević K., Kartalović B., Kovačević, D., Vranešević, J., Mastanjević, K.: *The Influence of Different Smoking Procedures on the Content of 16 PAHs in Traditional Dry Cured Smoked Meat "Hercegovačka pečenica"*. Foods, Volume 8, Issue 12, 690, 2019.
- Purcaro, G.; Moret, S.; Conte, L.S.: *Optimisation of microwave assisted extraction (MAE) for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) determination in smoked meat*. Meat Sci., 81, 275–280, 2009.
- Püssa, T. : *Toxicological issues associated with production and processing of meat*. Meat Science, 95(4), 844-853, 2013.
- Racovita, R. C., Secuianu, C., Ciuca, M. D., & Israel-Roming, F.: *Effects of smoking temperature, smoking time, and type of wood sawdust on polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation levels in directly smoked pork sausages*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 68(35), 9530-9536, 2020.
- Reinik, M.; Tamme, T.; Roasto, M.; Juhkam, K.; Tenno, T.; Kiis, A.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Meat Products and Estimated PAH Intake by Children and the General Population in Estonia*. Food Addit. Contam., 24, 429–437, 2007.
- Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P., Nishigaki, I.: *Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer*. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 5(3), 182-189, 2015.
- Roseiro, L.C.; Gomes, A.; Patarata, L.; Santos, C. : *Comparative survey of PAHs incidence in Portuguese traditional meat and blood sausages*. Food Chem. Toxicol., 50, 1891–1896, 2012.
- Roseiro, L.C.; Gomes, A.; Santos, C.: *Influence of processing in the prevalence of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Portuguese traditional meat product*. Food Chem. Toxicol., 49, 1340–1345, 2011.



- Santos, C.; Gomes, A.; Roseiro, L.C: *Polycyclic aromatic hydrocarbons incidence in Portuguese traditional smoked meat products*. Food Chem. Toxicol., 49, 2343–2347, 2011.
- Semanova, J., Sklarsova, B., Simon, P., & Simko, P.: *Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked sausages by migration into polyethylene packaging*. Food Chemistry, 201, 1-6, 2016.
- Seong, P.N., Park, K.M., Kang, G.H., Cho, S.H., Park, B.Y., Van Ba. H.: *The Impact of Ripening Time on Technological Quality Traits, Chemical Change and Sensory Characteristics of Dry-cured Loin*. Asian-Australasian Journal of Animal Science 28(5), 677–685, 2015.
- Singh, L., Varshney, J. G., & Agarwal, T.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food*. Food Chemistry, 199, 768–781, 2016.
- Slámová, T.; Franková, A.; Hubáčková, A.; Banout, J.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Cambodian smoked fish*. Food Addit. Contam., 10, 248–255, 2017.
- Stadnik, J., Dolatowski, Z.J.: *Biogenic amines content during extended ageing of dry-cured pork loins inoculated with probiotics*. Meat Science 91, 374-377, 2012.
- Stajić, S., Perunovic, M., Stanišić, N., Zujović, M., & Živković, D.: *Sucuk (Turkish-style dry-fermented sausage) quality as an influence of recipe formulation and inoculation of starter cultures*. Journal of Food Processing and Preservation, 37, 870-880, 2012.
- Stajić, S., Stanišić, N., Tomović, V., Petričević, M., Stanojković, A., Radović Č., Gogić, M.: *Changes in color and texture during storage of Sremska sausage, a traditional Serbian dry-fermented sausage*. Fleischwirtschaft international 6, 2017.
- Stulić, L.: *Tehnologija proizvodnje i svojstva ninskog šokola*. Diplomski rad, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2020.
- Stumpe-Viksna, I., Bartkevičs, V., Kukāre, A., & Morozovs, A.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood*. Food Chemistry, 110(3), 794-797, 2008.
- Suleman, R., Wang, Z., Aadil, R. M., Hui, T., Hopkins, D. L., & Zhang, D.: *Effect of cooking on the nutritive quality, sensory properties and safety of lamb meat: Current challenges and future prospects*. Meat Science, 108172, 2020.

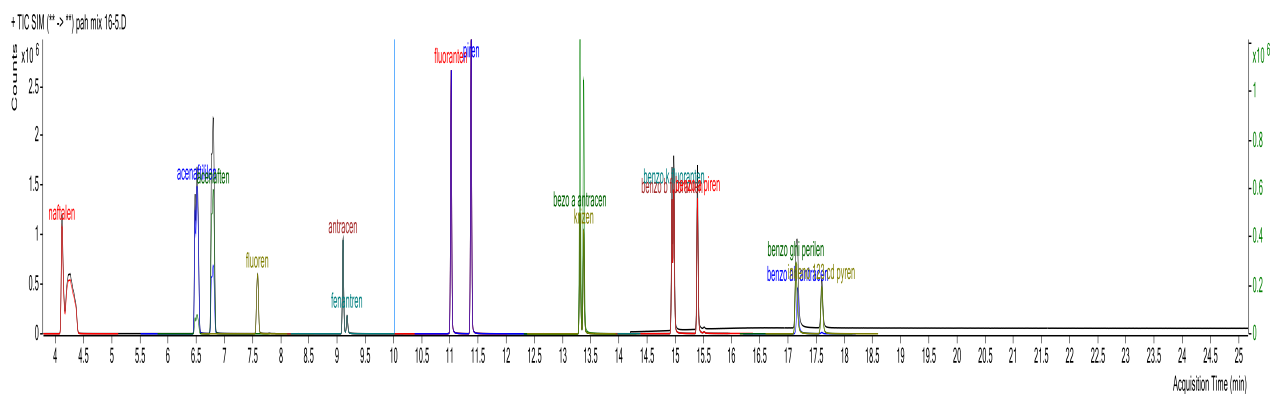
- Šimko, P: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives*. J. Chromatogr. B 770, 3–18, 2002.
- Šimko, P: *Factors affecting elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked meat foods and liquid smoke flavorings*. Mol. Nutr. Food Res. 49, 637–647, 2005.
- Škaljac, S., Petrović, L., Tasić, T., Ikonić, P., Jokanović, M., Tomović, V., Škrbić, B :*Influence of smoking in traditional and industrial conditions on polycyclic aromatic hydrocarbons content in dry fermented sausages (Petrovska klobasa) from Serbia*. Food Control, 40, 12–18., 2014.
- Škaljac, S.; Jokanovic, M.; Tomovic, V.; Ivic, M.; Tasic, T.; Ikonic, P.; Sojic, B.; Dzinic, N.; Petrovic, L: *Influence of smoking in traditional and industrial conditions on colour and content of polycyclic aromatic hydrocarbons in dry fermented sausage "Petrovska klobasa"*. LWT Food Sci. Technol., 87, 158–162, 2018a.
- Škaljac, S.; Petrovic, L.; Jokanovic, M.; Tasic, T.; Ivic, M.; Tomovic, V.; Ikonic, P.; Sojic, B.; Dzinic, N.; Skrbic, B: *Influence of collagen and natural casings on the polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional dry fermented sausage (Petrovska klobasa) from Serbia*. Int. J. Food Prop., 21, 667–673, 2018b.
- Škrbić, B.; Durisić-Mladenović, N.; Macvanin, N.; Tjapkin, A.; Škaljac, S.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Smoked Dry Fermented Sausages with Protected Designation Of Origin Petrovska Klobasa From Serbia*. Maced. J. Chem. Chem. Eng., 33, 227–236. 2014.
- Taiwo, A.M., Ihedioha, E.C., Nwosu, C.S., Oyelakin, A., Efubesi, P., Shitta, J., Osinubi, T.O: *Levels and health risk assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in protein foods from lagos and abeokuta, Southwestern Nigeria*. J. Food Anal. 79, 28–38, 2019.
- Toldrá, F: *Dry-Cured Meat Products*. Food & Nutrition Press, Trumbull, Connecticut 27-62, ISBN: 0-91 7678-54-0, 2002.
- Toldrá, F: *Handbook of Fermented Meat and Poultry*. Blackwell Publishing Professional, Iowa, ISBN 13: 978-0-8138-1477-3, 2007.
- Toldrá, F.: *Handbook of meat processing*. Blackwell Publishing, 2121 State Avenue, Ames, Iowa 50014-8300, USA, ISBN 978-0-8138-2182-5., 2010.

- Tomasevic, I., Tomovic, V., Milovanovic, B., Lorenzo, J., Đorđević, V., Karabasil, N., Djekic, I.: *Comparison of a computer vision system vs. traditional colorimeter for color evaluation of meat products with various physical properties*. Meat Science, Volume 148, 2019.
- Tóth, L., Potthast, K.: *Chemical aspects of the smoking of meat and meat products*. In Advances in Food Research, vol. 29, edited by C. O. Chichester, E. M. K. Mrak, and B. S. Schweigert. New York: Academic Press, 1984.
- Varlet, V., Knockaert, C., Prost, C., Sérot, T.: *Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54(9), 3391–3401, 2006.
- Vesković-Moračanin, S., Karan, D., Okanović, Đ., Jokanović, M., Džinić, N., Parunović, N., Trbović, D.: *Parametri kvaliteta i karakteristike boje i teksture sremske kobasice fermentisane na tradicionalan način*. Tehnologija mesa 52, 2, 245–251, 2011.
- Viegas, O., Novo, P., Pinto, E., Pinho, O., & Ferreira, I.: *Effect of charcoal types and grilling conditions on formation of heterocyclic aromatic amines (HAs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled muscle foods*. Food and Chemical Toxicology, 50(6), 2128-2134, 2012.
- Vuković, I., Vasilev, D., Saičić, S., Ivanković, S.: *Investigation of major changes during ripening of traditional fermented sausage Lemeški kulen*. Meat Technology, 53, 140-147, 2012.
- Wang, C., Xie, Y., Wang, H., Bai, Y., Dai, C., Li, C., et al.: *The influence of natural antioxidants on polycyclic aromatic hydrocarbon formation in charcoal-grilled chicken wings*. Food Control, 98, 34-41, 2019.
- Wretling, S.; Eriksson, A.; Eskhult, G.A.; Larsson, B.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish*. J. Food Compos. Anal., 23, 264–272, 2010.
- Wyness, L.: *The role of red meat in the diet: nutrition and health benefits*. Proceedings of the Nutrition Society 75 (3):227-32, 2016.
- Yiu, H., Wai - Kit, N., Rogers, R. : *Meat Science and Applications*. CRC Press, 2001.

- Yebra-Pimentel, I., Fernandez-Gonzalez, R., Martínez-Carballo, E., & Simal-Andara, J.: *A critical review about the health risk assessment of PAHs and their metabolites in foods*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(10), 1383-1405, 2015.
- Zachara, A., Gakowska, D., & Juszcak, L.: *Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons*. *FoodControl*, 80, 45-51., 2017.
- Zastrow, L., Schwind, K. H., Schwabe, F., & Speer, K.: *Influence of smoking and barbecuing on the contents of anthraquinone (ATQ) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in frankfurter-type sausages*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(50), 13998-14004, 2019.
- Zelinkova, Z., Wenzl, T.: *The occurrence of 16 EPA PAHs in food—a review*. *Polycyclic aromatic compounds*, 35(2-4), 248-284, 2015.
- Zempleni, J. Rucker, R.B., McCormick, D.B., Suttie J.W.: *Handbook of Vitamins, 4th ed.* CRC Press, New York, 2007.
- Zeng, W., Wen, W., Deng, Y., Tian, Y., Sun, H., & Sun, Q.: *Chinese ethnic meat products: Continuity and development*. *Meat Science*, 120, 37-46, 2016.
- Zeuthen, P: *Historical aspects of meat fermentations*. *Fermented Meats*, G. Campbell-Platt and P.E. Cook (eds.). Blackie Academic & Professional, London, 1995.
- Živković, J: *Higijena i tehnologija mesa, II. dio Kakvoća i prerada*. "Tipografija" Đakovo, Zagreb, 1986.



## **8. PRILOZI**



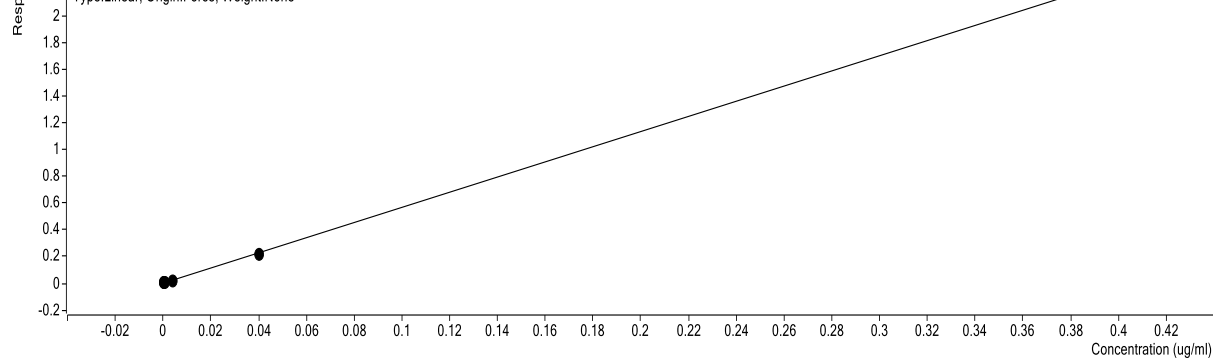
### Prilog 1 Kromatogram PAH16 iz uzorka standarda

benzo a piren - 5 Levels, 5 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

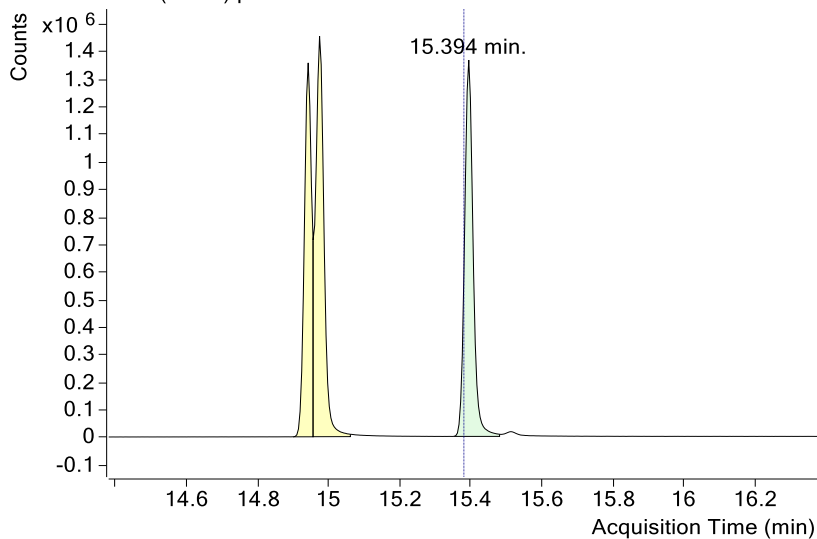
$$y = 5691143.494752 \cdot x$$

$$R^2 = 0.99998453$$

Type: Linear, Origin: Force, Weight: None



+ Selected Ion (252.0) pah mix 16-5.D



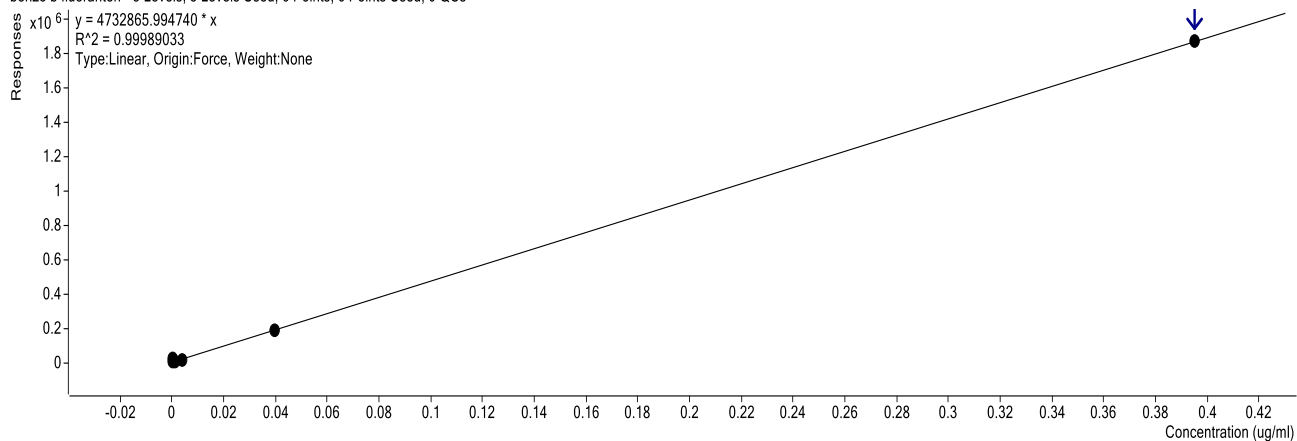
### Prilog 2 Kromatogram iona benzo[a]pirena (BaP) uzorka standarda

benzo b fluoranten - 5 Levels, 5 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

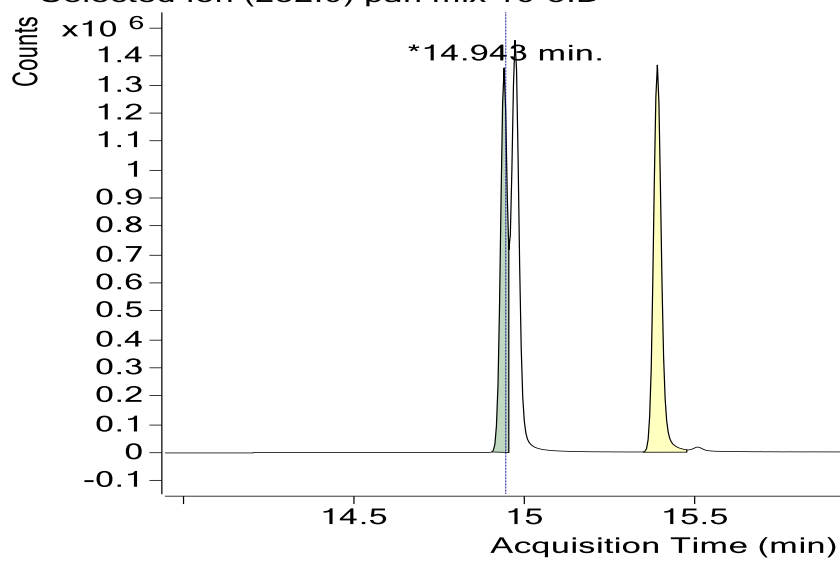
$$y = 4732865.994740 * x$$

$$R^2 = 0.99989033$$

Type:Linear, Origin:Force, Weight:None



+ Selected Ion (252.0) pah mix 16-5.D



Prilog 3 Kromatogram iona benzo[b]fluorantena (BbF) uzorka standarda

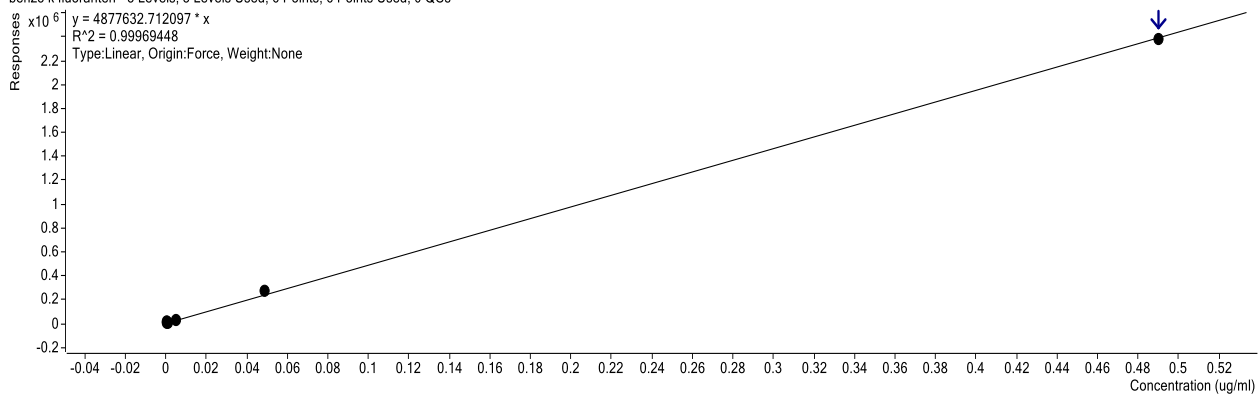


benzo k fluoranten - 5 Levels, 5 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

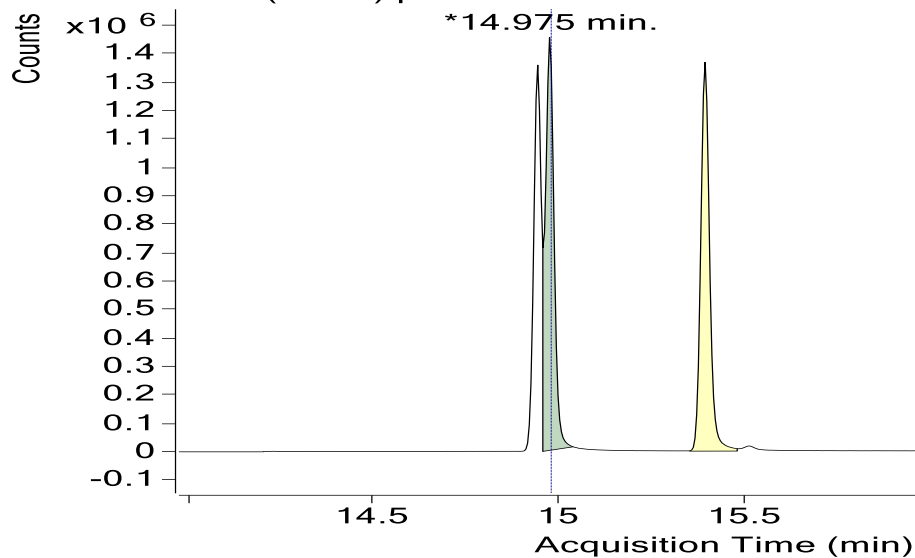
$$y = 4877632.712097 * x$$

$$R^2 = 0.99969448$$

Type:Linear, Origin:Force, Weight:None

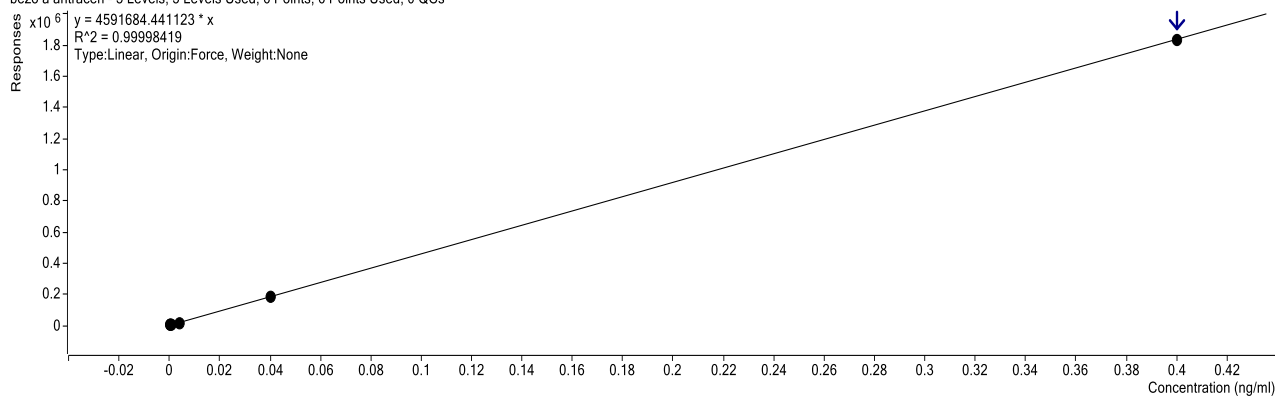


+ Selected Ion (252.0) pah mix 16-5.D

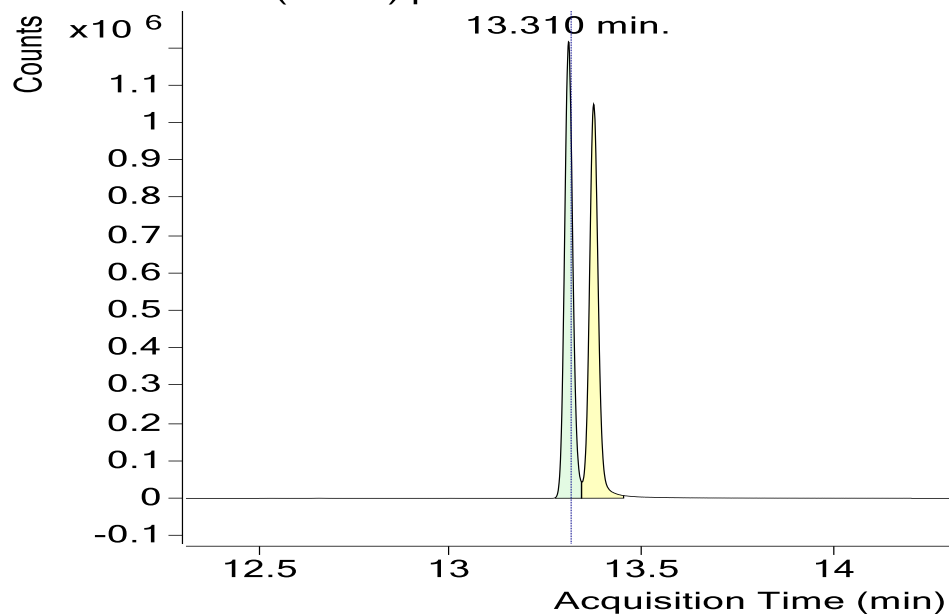


Prilog 4 Kromatogram iona benzo[k]fluorantena (BkF) uzorka standarda

bezo a antracen - 5 Levels, 5 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



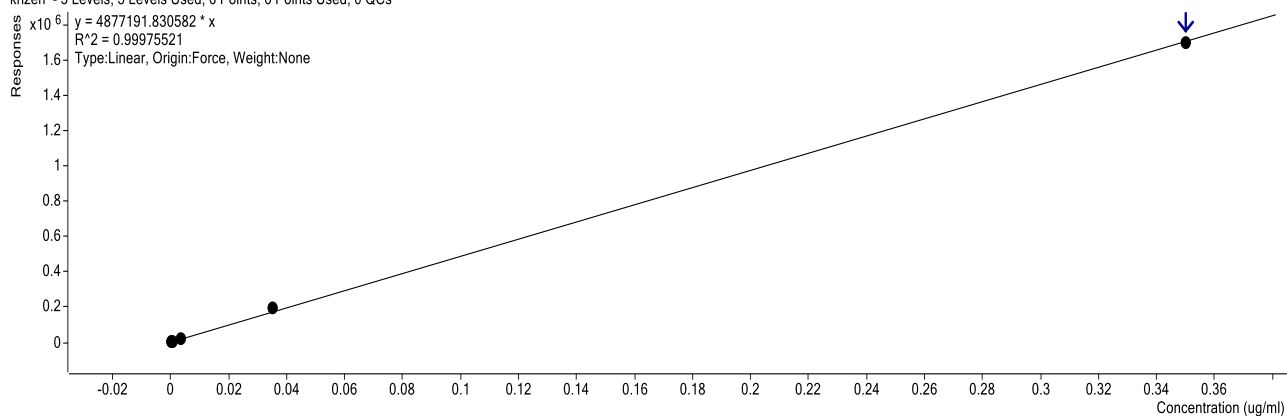
+ Selected Ion (228.0) pah mix 16-5.D

**Prilog 5** Kromatogram iona benzo[a]antracena (BaA) uzorka standarda

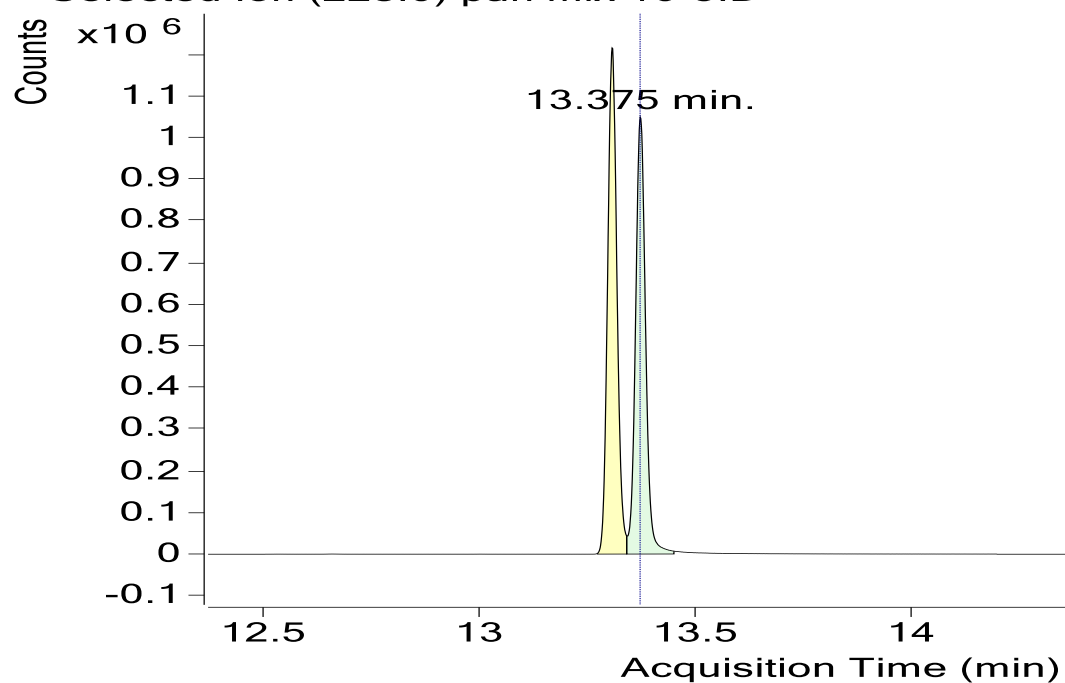
krizen - 5 Levels, 5 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

 $y = 4877191.830582 * x$  $R^2 = 0.99975521$ 

Type:Linear, Origin:Force, Weight:None



+ Selected Ion (228.0) pah mix 16-5.D



Prilog 6 Kromatogram iona krizena (Chry) uzorka standarda