

Uticaj dimljenja na formiranje boje i sadržaj policikličnih aromatičnih jedinjenja u tradicionalnoj fermentisanoj kobasici

Snežana B. Škaljac^{1*}, Marija R. Jokanović¹, Vladimir M. Tomović¹, Tatjana A. Peulić², Predrag M. Ikonić², Branislav V. Šojić¹, Maja Đ. Ivić¹, Ljiljana S. Petrović¹, Jelena M. Babić³ i Nevena M. Hromiš¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Novi Sad, Srbija

³Naučni institut za veterinarstvo "Novi Sad", Novi Sad, Srbija

ISSN 2232-755X

UDK: 637.523.7:664.85.037.5

DOI: 10.7251/GHTE1915025S

Originalni naučni rad

Rad primljen: 03.07.2019.

Rad prihvaćen: 19.11.2019.

Rad dostupan od 31.12.2019.

na <https://glasnik.tf.unibl.org/>

Ključne riječi:

tradicionalni proizvod od mesa,

dimljenje,

PAH,

benzo[a]piren.

U ovom radu ispitan je uticaj tradicionalnog dimljenja i sušenja na instrumentalne parametre boje (CIE $L^*a^*b^*$ sistem: svetloća boje- L^* ; udeo crvene boje- a^* ; udeo žute boje- b^* ; nijansa boje-h; zasićenost boje- C^*) *Petrovačke kobasice*, fermentisane suve kobasice zaštićene geografskom oznakom porekla.

Na kraju procesa sušenja (60 dana) utvrđeno je na površini *Petrovačkih kobasica* statistički značajno manje ($P < 0.05$) vrednosti $L^*-25.59$, $a^*-10.31$, $b^*-8.20$ i $C^*-13.18$, dok vrednosti nijanse boje (h-38.76) nisu se statistički značajno razlikovale ($P > 0.05$) u odnosu na vrednosti utvrđene nulti dan proizvodnje ($L^*-43.63$; $a^*-23.07$; $b^*-21.42$; $C^*-31.48$ i h-42.85), formirana je crvena boja koja je tamnija, manje čistoće i sa znatno većim udelom sivih tonova.

Takođe u uzorcima *Petrovačkih kobasica* ispitan je i sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika sa prioritete liste Američke agencije za zaštitu životne sredine (US-EPA PAH). Svi ispitani uzorci *Petrovačkih kobasica* ispunjavali su uslove (BaP $\leq 2 \mu\text{g}/\text{kg}$; PAH4 $\leq 12 \mu\text{g}/\text{kg}$) propisane domaćim Pravilnikom (Sl. glasnik RS broj 29/2014) i Regulativom Komisije Evropske unije (EC 835/2011).

Dobijeni rezultati ispitivanja potvrđuju da tradicionalan način dimljenja definisan i ispitan u ovom radu (8 dana; 6 sati dnevno; prosečne vrednosti $t \sim 9^\circ\text{C}$ i $RV \sim 79\%$) daje za rezultat *Petrovačku kobasicu* karakteristične površinske boje i sa veoma niskim sadržajem policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

UVOD

Kvalitetne tradicionalne fermentisane kobasice u novije vreme zauzimaju veoma važno mesto na svetskom tržištu, što je sigurno povezano sa povećanim interesovanjem savremenih potrošača za proizvodima specifičnog i prepoznatljivog kvaliteta (European Commission [EC], 2007; Lorenzo et al., 2011; Ikonić et al., 2012; EC, 2019).

Jedan takav proizvod koji je veoma cenjen u Srbiji je i *Petrovačka kobasica*. *Petrovačka kobasica* je suva fermentisana kobasica koja se proizvodi bez dodatka aditiva i starter kultura na tradicionalan način u Bačkom Petrovcu (Srbija) i predstavlja kulturno nasleđe vojvođanskih Slovaka. Zahvaljujući naglašenim, specifičnim i prepoznatljivim senzorskim svojstvima, ovaj proizvod je u Srbiji zaštićen oznakom geografskog porekla. Među prepoznatljivim senzorskim svojstvima dominira pikantno ljut ukus i aroma zrelog svinjskog mesa, sa blagom notom dima, belog luka i kima, kao i prepoznatljiva tamnocrvena boja površine kobasica

(Petrović et al., 2007; Ikonić et al., 2013; Škaljac et al., 2014; Škrbić et al., 2014; Šojić et al., 2014).

Tamnocrvena boja površine *Petrovačke kobasice*, formira se zahvaljujući i specifičnom načinu tradicionalnog dimljenja. Naime, upotrebom nekarakterističnih vrsta drveta u praksi dimljenja, kao što su višnja i trešnja postiže se specifična boja i aroma ove suve fermentisane kobasice (Škaljac et al., 2018a). Pored toga što dimljenje povoljno utiče na više procesa u samim proizvodima, u dimu se formiraju i nepoželjna jedinjenja iz grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika koja imaju štetno dejstvo na zdravlje ljudi (Malarut & Vangnai, 2018).

Policiklična aromatična jedinjenja (polycyclic aromatic hydrocarbons-PAH) predstavljaju veliku grupu organskih jedinjenja sa dva ili više kondenzovana benzenova prstena. Smatra se da PAH jedinjenja u krvotoku čoveka daljim metaboličkim aktivnostima mogu preći u oblike koji dovode do mutacije DNK, kao i da uzrokuju pojavu kancerogenih procesa u organizmu čoveka (Ledesma et al., 2016). S obzirom na navedenu činjenicu određivanje policikličnih aromatičnih

*Korespondentni autor:

Snežana B. Škriljac, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija, email: snezanasavatic@gmail.com

ugljovodonika u dimljenim proizvodima od mesa je veoma važno, posebno kod tradicionalnih proizvoda, gde je proces dimljenja intenzivan, uslovi pri kojima se dim proizvodi se mogu minimalno kontrolisati, a proizveden dim ne podleže procesu prečišćavanja. Poslednjih godina naučne institucije zainteresovane su za proučavanje sadržaja PAH-ova, sa ciljem da ispitaju i dokažu bezbednost tradicionalnih dimljenih proizvoda od mesa, kao i da se definišu uslovi tradicionalnog dimljenja koji osiguravaju najmanji sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika u dimljenim proizvodima a da pri tome prepoznatljiva senzorska svojstva ostaju očuvana (Đinović et al., 2008; Lorenzo et al., 2010; Lorenzo et al., 2011; Gomes et al., 2013; Alves et al., 2017; EC, 2019).

Uzimajući u obzir napred navedene činjenice, odlučeno je da se u ovom radu ispita uticaj tradicionalnog dimljenja na sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika i boju površine *Petrovačke kobasice*, suve fermentisane kobasice zaštićene geografskom oznakom porekla.

MATERIJAL I METODE RADA

Materijal

Nadev za *Petrovačku kobasicu* izrađen je od svinjskog mesa prve i druge kategorije (oko 85 %) i čvrstog masnog tkiva (oko 15 %). Na masu usitnjenog mišićnog i masnog tkiva ($\varnothing \approx 10$ mm) dodati su sledeći sastojci: crvena ljuta mlevena začinska paprika (2.50 %), kuhinjska so (1.80 %), beli luk (0.20 %), kim (0.20 %) i šećer (0.15 %). Nakon dodavanja navedenih sastojaka usledilo je mešanje nadeva i odmah nakon mešanja, nadev kobasica je punjen u veštačke (kolagena) omotače. Kobasice su zatim ostavljene na ceđenju (oko 24 h; na temperaturi od 9 °C), posle čega je usledio proces dimljenja. Proces dimljenja obavljen je u tradicionalnim uslovima u pušnicama sa otvorenim ložištem. Kobasice poredane na štapove visile su u pušnici iznad ložišta na visini maksimalno do 3 metra i tokom celokupnog procesa dimljenja bile su izložene direktno uticaju dima. Dimljenje je trajalo 10 dana (6 sati dnevno, sa pauzama 4. i 8. dana), a za proces dimljenja korišćena je mešavina komada drveta (trešnja : višnja : bukva = 1:1:1). Tokom procesa dimljenja kontinuirano su registrovani pomoću Mini Data Logger parametri vazduha (prosečna vrednost temperature: $t \sim 9$ °C i prosečna vrednost relativne vlažnosti: $RV \sim 79$ %).

Potom su kobasice prenete u klimatizovanu prostoriju za sušenje u registrovan objekat, gde je implementiran takav model sušenja koji za 60 dana obezbedi lagano i ujednačeno izdvajanje vlage iz kobasica odnosno sadržaj vode u kobasicama manji od 35 %.

Tokom procesa sušenja zadata je temperatura od 8 °C (maksimalna vrednost temperature od 9.20 °C izmerena je 12. dana; dok minimalna vrednost od 7.40 °C utvrđena je 26. dana) i minimalna cirkulacija vazduha od 0.5 m/s. Relativna vlažnost vazduha postepeno je opadala od vrednosti 90 % do 75 % prema sledećem modelu: od 10. dana do 20. dana opadala od vrednosti 90 % do 85 %; od 10. dana do 20. dana opadala od vrednosti 85 % do 80 %; od 30. dana do 50. dana održavana je vrednost $RV \sim 80$ %; od 50. dana do 60. dana opadala od vrednosti 80 % do 75 %. Kobasice su nakon završetka procesa sušenja (60. dana), ostavljene na skladištenje neupakovane (poredane na štapove) i čuvane u kontrolisanim uslovima za skladištenje (10 °C; RV 75 %; prirodna cirkulacija vazduha; bez prisustva svetlosti) do 270. dana.

Uzorci *Petrovačkih kobasica* za utvrđivanje instrumentalnih parametara boje, sadržaja vlage, sadržaja ukupne masti i sadržaja policikličnih aromatičnih ugljovodonika uzeti su 0. dana proizvodnje, 60. dana (kraj sušenja) i 270. dana (kraj skladištenja).

Metode rada

Određivanje instrumentalnih parametara boje

Instrumentalni parametri boje izmereni su na površini svakog uzorka *Petrovačke kobasice* (preko omotača). Za određivanje parametara boje korišćen je kolorimetar Minolta Chroma Meter CR-400 sa otvorom 8 mm na mernoj glavi i standardnim nastavkom za merenje CR-A33b (Konica Minolta Inc., Osaka, Japan). Merenja su izvršena u D-65 osvetljenju sa standardnim uglom zaklona od 2 °. Instrument je pre svake serije merenja kalibrisan korišćenjem bele kalibracione ploče CR-A43, standardnom procedurom prema proizvođačkim instrukcijama. Karakteristike boje su iskazane u CIE $L^*a^*b^*$ (International Commission on Illumination, 1976; Škaljac et al., 2018a), koji je zasnovan na tri koordinate preko kojih se definiše boja uzoraka: L^* (svetloća boje), a^* ($+a^*$ -udeo crvene boje; $-a^*$ -udeo zelene boje) i b^* ($+b^*$ -udeo žute boje; $-b^*$ -udeo plave boje). Izmerene vrednosti CIE $L^*a^*b^*$ su neposredno očitane sa uređaja, a na osnovu tih vrednosti pomoću adekvatnih matematičkih relacija određene su vrednosti i sledećih parametara boje: h (hue angle - nijansa boje) i C^* (zasićenost boje) (Bozkurt & Bayram, 2006). Rezultati parametara boje su prikazani kao aritmetička sredina šest merenja dobijenih na tri slučajno izabrana uzorka *Petrovačkih kobasica*.

Određivanje sadržaja vlage i ukupne masti

Sadržaj vlage i sadržaj ukupnih masti određen je referentnim metodama SRPS ISO 1442 (1997) i SRPS ISO 1443 (1973) u homogenizovanom delu uzorka ($n=3$).

Određivanje PAH jedinjenja

Kvalitativan i kvantitativan sadržaj 13 policikličnih aromatičnih ugljovodonika (acenaftilen, fluoren, fenantren, antracen, piren, benz[a]antracen, krizen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenz[a,h]antracen i benzo[ghi]perilen) sa prioritete liste Američke agencije za zaštitu životne sredine (13 US-EPA PAH) određen je prema metodi opisanoj u radu Škaljac et al. (2014). Priprema uzoraka je rađena po QUECHERS (quick easy cheap effective rugged and safe) metodi koja predstavlja brzu, laku, jeftinu, efikasnu i sigurnu metodu. PAH jedinjenja su analizirana na gasnom hromatografu GC 6890N sa masenim spektrometrom MS 5975 (Agilent, Palo Alto, CA, USA). Razdvajanje PAH-ova je izvršeno upotrebom kapilarne kolone HP-5 MS i korišćenjem sledećeg temperaturnog programa: početna temperatura 70 °C, 2 min, gradijent 25 °C/min do 150 °C zatim gradijent 3 °C/min do 200 °C, i gradijent 8 °C/min do 280 °C.

Kvalitet i pouzdanost primenjene metode za PAH jedinjenja određene su utvrđivanjem granica detekcije (LOD) i efikasnosti, odnosno rikaveri („recovery“) za svaki pojedinačni PAH i prikazane u radu Škaljac et al. (2014). Na osnovu dobijenih rikaverija i LOD vrednosti utvrđeno je da izabrana metoda ispunjava kriterijume definisane Regulativom Evropske unije br. 836/2011 (EC, 2011b).

Statistička analiza

Rezultati u ovom radu su prikazani kao srednje vrednosti pojedinačnih rezultata tri slučajno uzorkovane kobasice \pm standardna devijacija (SD). Podaci su obrađeni primenom softverskog paketa Statistica 12.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). Značajnost razlika između aritmetičkih sredina određena je analizom varijanse sa jednom nezavisno promenljivom (One way ANOVA) i višestrukog testa intervala (Dankanov Post-hoc test) i izražena sa 95 % verovatnoće ($P < 0.05$).

REZULTATI I DISKUSIJA

Uzimajući u obzir da proces dimljenja, sušenja i skladištenja može da utiče na površinsku boju sušenih fermentisanih kobasica, prvi zadatak u ovom radu bio je određivanje instrumentalnih parametara površinske boje (L^* , a^* , b^* , h i C^*) Petrovačke kobasice dimljene na tradicionalan način.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 1 vidi se da je proces dimljenja i sušenja uticao na promenu površinske boje kobasica. 60. dana proizvodnje utvrđena je na površini Petrovačkih kobasica statistički značajno manja vrednost ($P < 0.05$) svetloće boje (L^*), kao i manji udeo crvene (a^*) i žute boje (b^*) u odnosu na 0. dan proizvodnje. Formiranje tamnije boje je posledica taloženja čestica dima na površinu kobasica,

Tabela 1. Prosečne vrednosti instrumentalnih parametara boje (CIE $L^*a^*b^*$) na površini Petrovačkih kobasica, sadržaja vlage i ukupnih masti u kobasicama (%) dimljenim na tradicionalan način

Table 1. Characteristics of colour on the surface of Petrovská klobása, content of moisture and total fat in sausages smoked in traditional conditions

Parametri kvaliteta Petrovačke kobasice Quality parameters of Petrovská klobása	0. dan proizvodnje 0 day of production	Kraj sušenja (60. dan) End of drying period (60 th day)	Kraj skladištenja (270. dan) End of storage period (270 th day)
Instrumentalni parametri boje (CIE $L^*a^*b^*$ sistem) Instrumental characteristics of colour (CIE $L^*a^*b^*$ system)			
L^* (svetloća/lightness)	43.63 ^a \pm 1.84	25.59 ^b \pm 2.58	23.88 ^b \pm 1.59
a^* (udeo crvene boje/redness)	23.07 ^a \pm 1.95	10.31 ^b \pm 3.78	7.08 ^b \pm 3.05
b^* (udeo žute boje/yellowness)	21.42 ^a \pm 2.08	8.20 ^b \pm 2.59	6.53 ^b \pm 2.01
h (nijansa boje/hue angle)	42.85 ^{ns} \pm 1.36	38.76 ^{ns} \pm 2.23	43.93 ^{ns} \pm 5.38
C^* (zasićenost boje/chroma)	31.48 ^a \pm 2.84	13.18 ^b \pm 4.55	9.66 ^b \pm 3.56
Pokazatelji nutritivnog kvaliteta (%) Characteristics of nutritional quality (%)			
Sadržaj vlage Content of moisture	55.63 ^a \pm 0.01	32.25 ^b \pm 0.10	16.19 ^c \pm 0.04
Sadržaj ukupnih masti Content of total fat	22.35 ^c \pm 0.05	35.03 ^b \pm 0.67	42.41 ^a \pm 0,03

^{a-c} - prosečne vrednosti u istoj koloni označene različitim slovima su statistički značajno različite ($P < 0.05$);

^{a-c} - different letters in the same row mean that values are significantly different ($P < 0.05$);

kao i smanjenja sadržaja vlage kobasica (0. dan – 55.63 % i 60. dan – 32.25 %) tokom procesa sušenja (Sikorski & Kołakow, 2010; Ledesma et al., 2011; Gomes et al., 2013; Škaljac et al., 2018a). Kao što možemo videti iz rezultata za h vrednosti, nijansa boje površine kobasica se nije promenila na kraju sušenja u odnosu na 0. dan proizvodnje ($P > 0.05$). Nijansa boje pripada crvenom delu spektra i na nju utiče sama formulacija nadeva, a proces dimljenja i sušenja nije uticao na promenu nijanse boje. Međutim vrednosti zasićenosti boje (C^*) su statistički značajno manje na kraju procesa sušenja (60. dan - 13.18) u odnosu na 0. dan proizvodnje (0. dan - 31.45), što pokazuje da proces dimljenja i sušenja utiče na formiranje crvene boje koja je manje čistoće i sa znatno većim udelom svih tonova u odnosu na boju površine kobasica 0. dana proizvodnje.

Nadalje, iz rezultata instrumentalnih parametara boje vidi se da tokom procesa skladištenja nije došlo do promene površinske boje kobasica, jer nije utvrđena statistički značajna razlika ($P > 0.05$) vrednosti parametara površinske boje (L^* , a^* , b^* , h i C^*) na kraju procesa skladištenja (270. dana) u odnosu na kraj sušenja (60. dana).

S obzirom da proces dimljenja, osim što utiče na formiranje površinske boje i arome *Petrovačke kobasice*, takođe utiče i na formiranje policikličnih aromatičnih ugljovodonika, drugi zadatak u okviru ovih istraživanja bio je da se ispita uticaj tradicionalnog dimljenja na sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika u *Petrovačkoj kobasici*. Rezultati određivanja sadržaja 13 US-EPA PAH jedinjenja kao značajnih pokazatelja zdravstvene bezbednosti dimljenih fermentisanih kobasica prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika ($\mu\text{g}/\text{kg}$) u Petrovačkoj kobasici dimljenoj u tradicionalnim uslovima
Table 2. Content of polycyclic aromatic hydrocarbons ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Petrovska klobása smoked in traditional conditions

Policiklični aromatični ugljovodonici ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Polycyclic aromatic hydrocarbons ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0. dan proizvodnje 0 day of production	Kraj sušenja (60. dan) End of drying period (60 th day)	Kraj skladištenja (270. dan) End of storage period (270 th day)
Acenaftilen/Acenaphthylen	Acy	1.66 ^a ± 0.08	9.80 ^b ± 0.10	21.8 ^c ± 1.85
Antracen/Anthracene	Ant	1.67 ^a ± 0.15	5.35 ^a ± 0.55	12.5 ^b ± 0.40
Fluoren/Fluorene	Fln	4.45 ^a ± 0.93	11.1 ^b ± 0.10	13.0 ^c ± 0.65
Fenantren/Phenanthrene	Phe	< 0.3	18.0 ^b ± 1.40	26.3 ^c ± 2.60
Piren/Pyrene	Pyr	< 0.4	2.27 ± 0.06	< 0.4
Krizen/Chrysene	CHR	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Benz[a]antracen/Benz[a]anthracene	BaA	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Benzo[b]fluoranten/Benzo[b]fluoranten	BbF	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Benzo[k]fluoranthen/Benzo[k]fluoranthene	BkF	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Benzo[a]piren/Benzo[a]pyrene	BaP	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Indeno[1,2,3-cd]piren/Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcP	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Dibenz[a,h]antracen/ Dibenz[a,h]anthracene	DhA	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Benzo[ghi]perilen/ Benzo[ghi]perylene	BgP	< 0.6	< 0.6	< 0.6
Σ EU PAH ¹		nd	nd	nd
Σ 13 US-EPA PAH		7.78 ^a ± 1.16	46.52 ^b ± 0.80	73.50 ^c ± 4.20
Σ 13 US-EPA PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$ suve materije)		17.53	68.66	87.70
Σ 13 US-EPA PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$ dry matter)				

^{a-c} - vrednosti sadržaja policikličnih aromatičnih ugljovodonika u istoj koloni označene različitim slovima su statistički značajno različite ($P < 0.05$);

^{a-c} - different letters in the same row mean that values are significantly different ($P < 0.05$);

¹BaA; CHR; BbF; BaP

Na osnovu prikazanih rezultata utvrđeno je da je tokom procesa dimljenja i sušenja došlo do povećanja sadržaja $\Sigma 13$ US-EPA PAH jedinjenja ($P < 0.05$) u poređenju sa nadevom kobasica (0. dan - 9.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 60. dan - 46.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Rezultati dobijeni u ovim istraživanjima su u saglasnosti sa podacima iz literature gde je takođe utvrđeno da proces dimljenja dovodi do porasta sadržaja policikličnih aromatičnih ugljovodonika u suvim fermentisanim kobasicama (Đinović et al., 2008; Lorenzo et al., 2010; Lorenzo et al., 2011; Gomes et al., 2013; Alves et al., 2017).

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 2 vidi se da su na kraju procesa sušenja (60. dana) detektovana sledeća PAH jedinjenja: Acy, Fl_n, Phe, Ant i Pyr. Ostala ispitana PAH jedinjenja nisu bila detektovana, odnosno njihov sadržaj je bio ispod granice detekcije izabrane metode. Phe je bio najzastupljeniji od svih PAH jedinjenja u *Petrovačkoj kobasici* i njegov sadržaj je iznosio 18.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dok je od PAH jedinjenja sa manjom molekulskom masom (sa dva ili tri benzenova prstena), jedino detektovan Pyr i njegova sadržaj je iznosio 2.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Regulativom Komisije Evropske Unije u mesu i proizvodima od mesa je propisan maksimalni sadržaj BaP, kao i ukupan sadržaj grupe jedinjenja PAH4 (BaA, CHR, BbF i BaP) i od septembra 2014. godine maksimalno dozvoljen sadržaj BaP iznosi 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a PAH4 iznosi 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (EC, 2011a). Propisi u Srbiji (Sl. glasnik RS, 2014) su u potpunosti u saglasnosti sa Regulativom EU.

Značajno je napomenuti da na kraju procesa sušenja BaP, kao i PAH4 jedinjenja nisu detektovana u uzorcima *Petrovačke kobasice*. Dimljenje na tradicionalan način (8x6 sati) koje je definisano i opisano u ovom radu (prosečne vrednosti $t \sim 9$ °C i $RV \sim 79$ %) daje za rezultat *Petrovačku kobasicu* bezbednu za potrošača sa aspekta sadržaja policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

S obzirom da količina PAH jedinjenja u dimljenim proizvodima od mesa nije konstantna tokom skladištenja, odlučeno je da se ispita sadržaj PAH jedinjenja u *Petrovačkoj kobasici* i na kraju procesa skladištenja (270. dana), kako bi se proverila bezbednost proizvoda tokom celokupnog perioda upotrebe. Statistički značajno veći sadržaj PAH jedinjenja u *Petrovačkim kobasicama* utvrđen je na kraju procesa skladištenja ($P < 0.05$), u odnosu na kraj procesa sušenja ovo je sigurno posledica daljeg smanjenja sadržaja vlage (60. dan - 32.25 %, 270. dan - 16.19 %), jer su skladišteni neupakovani uzorci *Petrovačkih kobasica*. Takođe, tokom skladištenja sadržaj PAH-ova može se povećati usled prodiranja čestica dima sa površine omotača kobasica u unutrašnjost proizvoda, ali može doći i do smanjenja sadržaja PAH jedinjenja jer dolazi do njihove interakcije sa proizvodima oksidacije masti (Ledesma et al., 2016; Škaljac et al., 2018b).

Na kraju procesa sušenja, kao i na kraju procesa skladištenja u uzorcima *Petrovačke kobasice* dimljenim u tradicionalnim uslovima utvrđeni sadržaj PAH jedinjenja sa tri i četiri benzenova prstena bio je manji u poređenju sa sadržajem tih jedinjenja utvrđenim u portugalskim kobasicama (Roseiro et al., 2011; Santos et al., 2011; Alves et al., 2017), dok su ove vrednosti bile veće u poređenju sa vrednostima utvrđenim u španskim dimljenim kobasicama (Lorenzo et al., 2010).

Rezultati sadržaja PAH jedinjenja u *Petrovačkoj kobasici* dimljenoj na tradicionalan način su od izuzetne važnosti jer je prema Regulativi Evropske Komisije (EC, 2019) dozvoljeno je u nekim zemalja članicama EU da tradicionalni proizvodi od mesa mogu imati veći sadržaj PAH jedinjenja ($\text{BaP} \leq 5$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; $\text{PAH4} \leq 30$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) kako ne bih došlo do gubitka karakterističnih organoleptičkih svojstava.

Svi ispitani uzorci *Petrovačkih kobasica* ispunjavali su uslove ($\text{BaP} \leq 2$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; $\text{PAH4} \leq 12$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) propisane domaćim Pravilnikom (2014) i Regulativom Komisije Evropske unije (2011a). Dobijeni rezultati ispitivanja u okviru ovih istraživanja potvrđuju da se može proizvesti tradicionalna *Petrovačka kobasica* karakteristične površinske boje sa niskim sadržajem policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

ZAKLJUČAK

Proces dimljenja i sušenja u tradicionalnim uslovima uticao je na formiranje tamno crvene boje površine kobasica. Tokom procesa skladištenja nije došlo do promene površinske boje, jer na kraju procesa skladištenja vrednosti instrumentalnih parametara boje ($L^* - 23.88$; $a^* - 7.08$ i $b^* - 6.53$; $h - 43.93$ i $C^* - 9.66$) se nisu statistički značajno razlikovali ($P > 0.05$) u poređenju sa vrednostima parametara utvrđenim na kraju procesa sušenja ($L^* - 25.59$; $a^* - 10.31$; $b^* - 8.20$ $h - 38.76$ i $C^* - 13.18$).

Tradicionalan način dimljenja definisan i ispitan u ovom radu (8 dana; 6 sati dnevno; prosečne vrednosti $t \sim 9$ °C i $RV \sim 79$ %) daje za rezultat *Petrovačku kobasicu* karakteristične površinske boje sa niskim sadržajem policikličnih aromatičnih ugljovodonika ($\Sigma 13$ US-EPA PAH: 60. dan - 46.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 270. dan - 73.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Značajno je napomenuti da na kraju procesa sušenja, kao i na kraju procesa skladištenja BaP, kao i PAH4 jedinjenja nisu detektovana u uzorcima *Petrovačke kobasice*.

Zahvalnica: Prikazana istraživanja su deo doktorske disertacije prvog autora. Ovaj rad je rezultat na projektu broj TR-31032 i ON172050, koji je finansiran sredstvima Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- Alves, S., Alfaia, C., Škrbić, B., Živančev, J., Fernandes, M., Bessa, R., & Fraqueza, M. (2017). Screening chemical hazards of dry fermented sausages from distinct origins: Biogenic amines, polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy elements. *Journal of Food Composition and Analysis*, 59, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.02.020>
- Bozkurt, H., & Bayram, M. (2006). Colour and textural attributes of sucuk during ripening. *Meat Science*, 73(2), 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.01.001>
- Đinović, J., Popović, A., & Jira, W. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different types of smoked meat products from Serbia. *Meat Science*, 80(2), 449-456. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.01.008>
- European Commission Regulation. (2011a). 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*, 215, 4-8.
- European Commission Regulation. (2011b). No. 836/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No. 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo[a]pyrene in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, 215, 9-16.
- European Commission Regulation. (2019). 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. *Official Journal of the European Union*, xx, xx-xx
- European Commission. (2007). *European Research on Traditional Food*. Luxembourg. Retrieved February 12, 2014 from <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/79cbea23-9d7d-408b-ba40-8ac89ae42e26>
- Gomes, A., Santos, C., Almeida, J., Elias, M., & Roseiro, L. C. (2013). Effect of fat content, casing type and smoking procedures on PAH contents of Portuguese traditional dry fermented sausages. *Food Chemistry Toxicology*, 58, 369-374. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.05.015>
- Ikonić, P., Petrović, Lj., Tasić, T., Jokanović, M., Savatić, S., Ikonić, B., & Džinić, N. (2012). The effect of processing method on drying kinetics of Petrovska klobasa, an artisan fermented sausage. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18(2), 163-169. <https://doi.org/10.2298/CICEQ110909058I>
- Ikonić, P., Tasić, T., Petrović, Lj., Škaljac, S., Jokanović, M., Mandić, A., & Ikonić, B. (2013). Proteolysis and biogenic amines formation during the ripening of Petrovska klobasa, traditional dry-fermented sausage from Northern Serbia. *Food Control*, 30(1), 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.06.021>
- International Commission on Illumination. (1976). *Colorimetry*. Official Recommendation of the International Commission on Illumination Publication CIE No. E-1.31. Paris, France: Bureau Central de la CIE.
- International Organization for Standardization. (1973). *Meat and meat products - Determination of total fat content (ISO 1443)*.
- International Organization for Standardization. (1997). *Meat and meat products, Determination of moisture content (ISO 1442)*.
- Ledesma, E., Laca, A., Rendueles, M., & Díaz, M. (2011). Texture, colour and optical characteristic of a meat product depending of smoking time and casings type. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.077>
- Ledesma, E., Rendueles, M., & Díaz, M. (2016). Contamination of meat products during smoking by polycyclic aromatic hydrocarbons: Processes and prevention. *Food Control*, 60, 64-87. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.07.016>
- Lorenzo, J. M., Purrinos, L., García-Falcón, M. C., & Franco, D. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: "Androlla" and "Botillo". *Meat Science*, 86(3), 660-664. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.05.032>
- Lorenzo, J. M., Purrinos, L., Bermudez, R., Cobas, N., Figueiredo, M., & García-Falcón, M. C. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: "Chorizo gallego" and "Chorizo de cebolla". *Meat Science*, 89(1), 105-109. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2011.03.017>

- Malarut, J., & Vangnai, K. (2018). Influence of wood types on quality and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of smoked sausages. *Food Control*, 85, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.09.020>
- Petrović, Lj., Džinić, N., Tomović, V., Ikonić, P., & Tasić, T. (2007). *Code of practice - Registered geographical indication Petrovska klobasa*. Intellectual Property Office. Republic of Serbia, Decision No. 9652/06 G-03/06.
- Roseiro, L.C., Gomes, A., & Santos, C. (2011). Influence of processing in the prevalence of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Portuguese traditional meat product. *Food and Chemical Toxicology*, 49(6), 1340-1345. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.03.017>
- Santos, C., Gomes, A., & Roseiro, L. C. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons incidence in Portuguese traditional smoked meat products. *Food and Chemical Toxicology*, 49(9), 2343-2347. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.06.036>
- Sikorski, Z. E., & Kotakow, E. (2010). Smoking. In F. Toldrá (Ed.), *Handbook of meat processing* (pp. 231-245). Blackwell Publishing.
- Škaljac, S., Petrović, Lj., Tasić, T., Ikonić, P., Jakanović, M., Tomović, V., Džinić, N., Šojić, B., Tjapkin, A., & Škrbić, B. (2014). 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.11.024>
- Škaljac, S., Jakanović, M., Ivić, M., Tomović, V., Tasić, T., Ikonić, P., Šojić, B., Džinić, N., & Petrović, Lj. (2018a). Influence of smoking in traditional and industrial conditions on colour and content of polycyclic aromatic hydrocarbons in dry fermented sausage Petrovska klobasa. *LWT* - *Food Science and Technology*, 87, 158-162. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.038>
- Škaljac, S., Petrović, Lj., Jakanović, M., Tasić, T., Ivić, M., Tomović, V., Ikonić, P., Šojić, B., Džinić, N., & Škrbić, B. (2018b). Influence of collagen and natural casings on the polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional dry fermented sausage (Petrovska klobasa) from Serbia. *International Journal of Food Properties*, 21(1), 667-673. <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1453837>
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., Mačvanin, N., Tjapkin, A., & Škaljac, S. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked dry fermented sausages with protected designation of origin Petrovska klobasa from Serbia. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33(2), 227-236. <https://doi.org/10.20450/mjcc.2014.358>
- Službeni glasnik Republike Srpske. (2014). br. 29/2014, 37/2014 - ispr. i 39/2014: Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani i hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja.
- Šojić, B., Petrović, Lj., Mandić, A., Sedej, I., Džinić, N., Tomović, V., Jakanović, M., Tasić, T., Škaljac, S., & Ikonić, P. (2014). Lipid oxidative changes in traditional dry fermented sausage Petrovska klobasa during storage. *Chemical Industry*, 68(1), 27-34. <https://doi.org/10.2298/HEMIND130118024S>

Impact of smoking on formation of colour and polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional fermented sausage

Snežana B. Škaljac¹, Marija R. Jakanović¹, Vladimir M. Tomović¹, Tatjana A. Peulić², Predrag M. Ikonić², Branislav V. Šojić¹, Maja Đ. Ivić¹, Ljiljana S. Petrović¹, Jelena M. Babić³ and Nevena M. Hromiš¹

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia

²University of Novi Sad, Institute of Food Technology in Novi Sad, Serbia

³Scientific Veterinary Institute "Novi Sad", Novi Sad, Serbia

Keywords:
traditional meat
product,
smoking process,
PAH,
benzo[a]piren.

The aim of this study was to determine the effects of traditional drying and smoking process on colour characteristics and content of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Petrovska klobasa*. This sausage is dry fermented sausage with protected designation of origin according to Serbian legislation.

Instrumental colour characteristics (CIE $L^*a^*b^*$ system: lightness- L^* ; redness- a^* ; yellowness- b^* ; hue angle- h and chroma- C^*) are determined on the surface of *Petrovska klobasa* at 0 day of production, at the end of the drying period (60th day of production) and at the end of storage period (270th day of production). Colour measurements were performed using the Minolta Chroma Meter CR-400. *Petrovska klobasa* had significantly lower ($P < 0.05$) values of colour characteristics $L^*-25.59$, $a^*-10.31$, $b^*-8.20$ and $C^*-13.18$, but differences were not significant ($P > 0.05$) for hue angles value ($h-38.76$) at the end of the drying period compared to those at zero day of production ($L^*-43.63$; $a^*-23.07$; $b^*-21.42$; $C^*-31.48$ and $h-42.85$). During the storage period there was no change in the surface colour, because instrumental colour parameters were not significantly different ($P > 0.05$) at the end of the storage period ($L^*-23.88$; $a^*-7.08$ and $b^*-6.53$; $h-43.93$ and $C^*-9.66$) compared to the values of the colour characteristics determined at the end of the drying period.

Also, in the samples of *Petrovska klobasa* the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, pyrene, benz[a]anthracene chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenz [a,h]anthracene and benzo[ghi]perylene) from Environmental Protection Agency list (13 US-EPA) were determined. PAH analyses were performed on gas chromatograph coupled with mass spectrometer. All examined samples of sausages met the criteria (BaP $\leq 2 \mu\text{g}/\text{kg}$; PAH4 $\leq 12 \mu\text{g}/\text{kg}$) prescribed by Serbian legislation (Official Gazette of the SCG, No 29/2014) and Regulations Commission of the European Union (EC 835/2011).

The results obtained in this work confirmed that the traditional smoking process, which was defined in this study (8 days; 6 hours per day; average values of $t \sim 9^\circ\text{C}$ and $RV \sim 79\%$), provided *Petrovska klobasa* with characteristic colour properties and very low content of polycyclic aromatic hydrocarbons.