

Dimljenje - postupci i učinci na mesne proizvode

Krivicica¹, M., J. Đugum², A. Kegaji¹, M. Vrdoljak¹

stručni pregledni rad

Sažetak

Uporaba dima u proizvodnji mesnih proizvoda datira već oko 80 tisuća godina, a danas se u tu svrhu koristi dim proizveden nepotpunim izgaranjem (pirolizom) drveta i drvnog otpada, trenjem drveta o brzorotirajući rotor (frikcioni generator) ili kondenzacijom pare (fluidizator). U procesu prerade hrane dim se danas smatra prehranbenim aditivom, dok je svrha njegove prvotne uporabe bila prije svega zaštita od kvarenja i oksidacije. Dim je u osnovi vrlo složena mješavina plinova (oko 10% volumena) te čvrstih čestica i vode (oko 90% volumena), a danas je poznato više od 600 sastojaka od kojih je 80% sadržano u čvrstoj, dok je preostalih 20% u plinovitoj frakciji dima. Sastav dima ovisi prije svega o vrsti drveta, količini vlage u drvetu, temperaturi i metodi sagorijevanja. Najvažniji sastojci dima koji imaju najveći utjecaj na proizvode od mesa su fenoli, organske kiseline i karbonilni spojevi, od kojih se većina nalazi u plinovitoj fazi dima. Karakteristična aroma i boja dimljenog mesa velikim dijelom potječe od fenolnih spojeva, siringola i gvajakola koji nastaju iz lignina. U postupku pirolize drveta na temperaturi od 160 do 250°C nastaju alifatske karboksilne kiseline i karbonilni spojevi, a na temperaturi karakteristične boje dimljenog mesa, na temperaturi između 250 i 300°C nastaju uglavnom organske kiseline i karbonilni spojevi, a na temperaturi između 300 i 550°C nastaju fenoli i fenolni spojevi koji su integralni dio okusa i arome po dimu. Optimalna temperatura sagorijevanja drveta je između 350 i 500°C, a niže i više temperature uzrokuju značajno povećanje koncentracije neželjenih tvari u dimu koje u dimljenom mesu ostavljaju rezidue opasne po ljudsko zdravlje (policiklički aromatski ugljikovodici, osobito benzo(a)piren i dibenzo(a,h)piren te još 14 spojeva iz ove skupine). Kemijski spojevi formaldehid, laktoni i više od 20 različitih fenola, među kojima i gvajokol (okus po dimu), 4-metil gvajokol i siringol (aroma po dimu), primarno su odgovorni za stvaranje arome i okusa svojstvene dimljenom mesu. Bakterioidno djelovanje dima rezultat je djelovanja više čimbenika zajedno: visoka temperatura, dehidracija proizvoda, antimikrobni učinak sastojaka dima. Bakterioidna svojstva osobito se pripisuju formaldehidu, kiselinama (osobito octenoj) i fenolima, a pretpostavlja se da fenoli, osobito 4-metoksifenol, 4-etil-2-metoksifenol i 4-propenil-2-metoksifenol imaju i najizraženiji antioksidativni učinak.

Cljučne riječi: mesni proizvodi, dimljenje, učinci dima

Uvod

Dimljenje mesa vjerojatno datira još u pretpovijest, kada su lovci pri povratku iz lova vješali meso u špiljama u blizini vatre oko koje su se okupljali te su primijetili da je meso koje je bilo više odmljeno trajalo duže i imalo bolju aromu i okus. Kasnije su postupci primjene dima u konzerviranju mesa i drugih vrsta hrane značajno unaprijeđeni i usavršeni, pri čemu je utvrđeno da postupak dimljenja ima učinak sušenja, povoljno djeluje na organoleptička svojstva (miris, okus, aromu, boju) te suzbija oksidativne procese i kvarenje mesnih proizvoda (Hui i sur., 2001). Oko 60% mesnih proizvoda proizvodi se danas uz primjenu nekog postupka dimljenja (Andrée i sur., 2010).

Pretpostavlja se da se u proizvodnji proizvoda od mesa dim s namjerom

upotrebljava oko 80 tisuća godina, a danas se za potrebe mesne industrije proizvodi nepotpunim izgaranjem (pirolizom) drveta i drvnog otpada kao što su piljevina i iverje drveta (Feiner, 2006), trenjem drveta o brzorotirajući rotor (frikcioni generator) ili kondenzacijom pare (fluidizator).

Postupak dimljenja mesa i ostalih vrsta hrane kakav danas poznajemo podrazumijeva klasično dimljenje dovođenjem dimnih para u kontakt s mesnim proizvodom ili uporabom tzv. tekućeg dima ili ekstrakata dima (u tekućem ili suhom stanju) koji se mogu primjenjivati kako izvana (površinski) tako i iznutra (proizvodi od ustrujenog mesa), premda je danas u uporabi uglavnom površinska primjena raznih oblika ekstrakata dima (Hui i sur., 2001). U procesu prerade hrane dim

se danas smatra dodatnim sastojkom, odnosno prehranbenim aditivom kao što su to sol, šećer, začini, itd., dok je svrha njegove prvotne uporabe bila prije svega zaštita od kvarenja i oksidacije, pri čemu je pozitivan učinak na senzorna svojstva proizvoda bio od sekundarnog značaja. S napretkom tehnologije u području prerade mesa i drugih prehranbenih proizvoda stvarene prije svega da osigura neupitnu zdravstvenu ispravnost hrane, zaštitna uloga dima gubi na značaju, čime njegov sekundarni učinak na senzorna svojstva dobiva primarni značaj.

Metode proizvodnje i postupci primjene dima u proizvodnji mesnih proizvoda

Proizvodnja dima u svrhu dimljenja mesa i drugih prehranbenih proizvo-

da ne podrazumijeva samo izgaranje drveta. Prije svega tip drveta i temperatura na kojoj se izgaranje odvija odlučujući su čimbenici koji utječu na kvalitetu proizvoda. Značajan učinak ima i način na koji drvo oslobađa komponente dima. Danas se u mesnoj industriji rutinski primjenjuju tri osnovna postupka proizvodnje dima (pirolizom, trenjem i kondenzacijom pare).

Jedna od najčešće primjenjivanih metoda proizvodnje dima u današnjoj mesnoj industriji je metoda sporig izgaranja drveta (tinjanje ili piroliza) koja podrazumijeva kontrolirano izgaranje određene količine piljevine ili drvnog otpada pri čemu je najvažnija regulacija dotoka zraka u prostor za izgaranje, kako bi se osiguralo sporo izgaranje, odnosno tinjanje piljevine, a time i produkcija dima (slika 1.). Drugi važan parametar je temperatura izgaranja piljevine i produkcije dima, koja ima vrlo značajan učinak na kvalitetu dima. Dim s visokim udjelom poželjnih sastojaka nastaje pri malim rasponima temperature izgaranja piljevine i drvnog otpada, počevši od 230°C do najviše 400°C (Heinz i Hautzinger, 2007). Stoga su generatori dima koji se koriste u današnjoj mesnoj industriji, opremljeni posebnim regulatorima koji osiguravaju određeni temperaturni režim izgaranja, ali i različitim sustavima pročišćavanja dima s ciljem proizvodnje dima optimalne kvalitete. Najjednostavnija metoda pročišćavanja dima je uporaba hladne vode u obliku spreja, koja se primjenjuje u početnom dijelu dimovoda gdje voda u obliku spreja ispire i pročišćava dim od nepoželjnih sastojaka čvrste dimne frakcije (Heinz i Hautzinger, 2007). Mali i srednji pogoni za proizvodnju mesnih proizvoda uglavnom su opremljeni jednostavnim prostorom za dimljenje u kojem se za proizvodnju dima upotrebljava vlažna ili suha piljevina i drveni otpad nastao obradom tzv. tvrdog drveta.

Proizvodnja dima pomoću tzv. frikcionih, brzorotirajućih generatora (slika 2.) je metoda bez uporabe plamena i danas se rijetko primjenjuje (Hui i sur., 2001), prije svega zbog neisplativosti, odnosno uporabe skupe sirovine (debla drveta). Dim nastaje pritiskanjem debila drveta o brzorotirajući čelični bubanj, čija je brzina dovoljna za stvaranje neophodne frikcijske topline koja uzrokuje izgaranje (pirolizu) drveta na temperaturi između 300°C i 400°C. Promjenom brzine okretanja bubnja mijenja se temperatura izgaranja drveta, čime se utječe na kvalitetu dima. Šupljina unutar rotirajućeg bubnja uzrokuje kretanje zraka koje pak ima rashladni učinak na dim koji se otuda putem cijevi odvodi u komoru za dimljenje mesa. Dim proizveden na ovaj način poželjne je kvalitete, lagan, gust i aromatičan s dosta poželjnih aromatičnih sastojaka i niskim udjelom kartana. Prednost ove metode je vrlo brza produkcija dima odmah nakon uključivanja generatora (nema prethodnog zagrijavanja) zbog čega je pogodna osobito kod diskontinuirane uporabe dima u proizvodnji mesnih proizvoda (Heinz i Hautzinger, 2007).

Uporaba pregrijane pare u proizvodnji dima sve je više u primjeni kod proizvođača dimljenih proizvoda (slika 3). Pregrijana para temperature oko 300°C ubacuje se putem injektora u kompaktni sloj piljevine što uzrokuje njeno toplinsko razaranje i stvaranje dima. Izvor topline koji dovodi do stvaranja vlažnog dima u osnovi nastaje „eksplozijom“ smjese pregrijanog zraka i pare koji se ubrizgava preko tankog sloja piljevine. Prednost ove metode je racionalno iskorištavanje piljevine i smanjena emisija dima visoke kalakove s malim udjelom čestica katran i pepela dim (čvrstoj fazi dima). Osim toga vlažni dim (smjesa dima i pare) proizveden na navedeni način brzo i intenzivno kondenzira na površini mesnog proizvoda dajući mu poželjnu boju i aromu po dimu (Heinz i Hautzinger, 2007), premda neki

autorii kao nedostatak ove metode navode upravo nedovoljno izraženu boju i aromu proizvoda po dimu u usporedbi s proizvodima dimljenim na prethodno opisane načine (Hui i sur., 2001). No, s obzirom na negativan učinak pojedinih sastojaka dima na zdravlje potrošača, koji se na ovaj način djelomično eliminiraju iz proizvoda (ne prodiru unutar proizvoda već zaostaju u kondenziranoj pari), ova metoda je svakako u prednosti u odnosu na prethodne.

Danas je u proizvodnji mesnih proizvoda sve više u uporabi tekući dim ili ekstrakt dima (u prahu) koji se proizvode pirolizom tvrdog drveta na način koji osigurava zadržavanje samo poželjnih sastojaka dima u proizvodu što se postiže filtriranjem sirovog tekućeg dima pri čemu se dobiva tekući dim različitog intenziteta boje i arome. Metode njegove primjene u proizvodnji mesnih proizvoda različite su, od namakanja, raspršivanja u obliku magle, injektiranja ili dodavanja kao dodatnog sastojka (Hui i sur., 2001). Prednosti primjene tekućeg dima očituju se u smanjenoj emisiji štetnih plinova u okoliš, standardizaciji dima kao proizvoda, redukciji štetnih sastojaka dima u mesnim proizvodima. No, s obzirom na relativno velik udio kiselina u tekućem dimu agresivnog i korozivnog učinka, potrebno je pažljivo rukovanje prije svega radi zaštite osoba koje njime rukuje te radi zaštite opreme s kojom tekući koncentrat dima dolazi u kontakt.

Sastojci dima

Sporim izgaranjem drveta na određenoj temperaturi (piroliza) od 50 do 70% sastojaka drveta (50% celuloze, 25% hemiceluloze i 25% lignina) se pretvara u dim, a preostali dio u drveni ugljen. U postupku pirolize drveta na temperaturi od 160 do 250°C nastaju alifatske karboksilne kiseline i karbonilni spojevi važni za stvaranje karakteristične boje dimljenog mesa, na temperaturi između 250 i 300°C nastaju uglavnom organske kiseline i karbonilni spojevi,

¹ dr.sc. Marina Krivicica, profesor visoke škole, mkrivicica@velekoln.hr, Andrija Kegaji, predavač, Marija Vrdoljak, predavač, Veleučilište „Marko Marulić“, Peta Kelešina IV 30, 22300 Križ

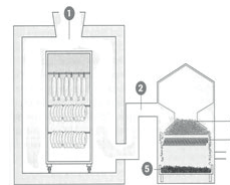
² dr.sc. Jelena Đugum, izvanredni profesor, Ministarstvo poljoprivrede, Ul. grada Vukovara 78, Zagreb

a na temperaturi između 300 i 550°C, nastaju fenoli i fenolni spojevi koji su integralni dio okusa i arome po dimu (Dawn, 1979). Tri najvažnija i najzastupljenija fenola (metoksifenola) koja određuju aromu dima u proizvodima od mesa su gvajakol, 4-metil gvajakol i siringol, mada je tu i niz sastojaka kao što su hlapljiva ulja, terpeni, masne kiseline, ugljikovodici i alkoholi koji spadaju u ekstrakte drveta i osobito doprinose stvaranju arome i boje karakteristične za određenu vrstu drveta. Metoksifenoli su svakako najzastupljeniji sastojci dima, od kojih 20-30% otpada na 2-metoksifenole, a 70-80% na 2,6-dimetoksifenole što je osobito svojstveno dimu tvrdog drveta, dok dim proizveden od biomase mekih vrsta drveta sadrži veći udio 2-metoksifenola (Kjällstrand i sur., 2000). U odnosu na 2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol pokazuje znatno jaču protektivnu, antioksidativnu aktivnost (Kjällstrand i Petersson, 2001a). Tekući dim proizveden iz tvrdog drveta često sadrži manju količinu 2,6-dimetoksifenola (Guillén i Ibargoitia, 1999) što se može objasniti njegovim gubitkom tijekom procesa pročišćavanja dima. Tijekom odležavanja i skladištenja drveta sadržaj navedenih sastojaka dima se mijenja što također utječe na stvaranje razlika u aromi i boji dimljenog mesa (Dawn, 1979). Povećanjem temperature izgaranja drveta i produkcije dima, raste udio drugih fenola kao što su metilfenoli, dimetilfenoli i etilfenoli (Alén i sur., 1996). S obzirom da se glavni sastojci drveta termički razlažu na značajno različitim temperaturama, kvaliteta dima varira i u odnosu na temperaturu na kojoj drvo izgara, zbog čega je između ostalog, potrebno znati i sadržaj vlage u drvetu (Hui i sur., 2001). Optimalna temperatura sagorijevanja drveta je između 350 i 500°C, a niže i više temperature uzrokuju značajno povećanje koncentracije neželjenih tvari u dimu koje u dimljenom mesu ostavljaju rezidue opasne po ljudsko zdravlje. To su uglavnom različiti polciklički aromatski ugljikovodici (PAU) u koje spada čak

660 različitih spojeva (Sanders i Wise, 1997), od kojih neki pokazuju karcinogeni i mutageni aktivnost (IARC, 2009). Najpoznatiji i najopasniji sastojak dima svakako je 3,4-benzopiren ili benzo(a)piren (BaP), koji je karcinogen i mutagen (Lijinsky i Shubik, 1964; Džinović i sur., 2008; Wretling i sur., 2010; André i sur., 2010). Stvaranjem dima na temperaturama između 350 i 500°C reducira se količina PAU na manje od 1 µg po kilogramu dimljenog mesa (Feiner, 2006), što se smatra neškodljivim. Stumpe-Viksna i sur. (2008) navode da koncentracija PAU u dimljenom mesu ovisi o vrsti drveta koje se koristi za proizvodnju dima. Propisi EU ograničavaju količinu benzo(a)pirena u mesnim proizvodima na najviše 5 µg/kg proizvoda (EC, 2006), no EU preporuča kontrolu još 15 PAU za koje se smatra da su karcinogeni, od kojih se u zadnje vrijeme osobito naglasak stavlja na dibenzo(a,l)piren (DIP), čija je karcinogena aktivnost prema toksikološkim istraživanjima posljednjih godina značajno veća nego kod BaP (Luch i sur., 2006). S obzirom na nesporno utvrđena genotoksična i karcinogena svojstva većeg broja PAU, Komisija Codex Alimentarius radi na smanjenju količine PAU u mesnim proizvodima ispod 5 µg/kg, odnosno na maksimalno 1 µg/kg (CAC, 2008). S obzirom da se PAU apsorbiraju površinski i ne prodiru u značajnije u dublje slojeve proizvoda (Jira i sur., 2006) njihova koncentracija u površinskom sloju je značajno veća. No, unatoč brojnim istraživanjima u ovom području, a imajući u vidu toksičnost ovih spojeva, neophodna su daljnja istraživanja o utjecaju različitih čimbenika (temperatura, količina kisika, duljina dimljenja, vrsta i sastav drveta, vrsta ovitka, udio masti u proizvodu itd.) na redukciju količine PAU u mesnim proizvodima.

Dim se sastoji od čvrste i plinovite frakcije, a oko 90% ukupnog volumena dima nalazi se u čvrstoj frakciji koja sadrži brojne nepoželjne sastojke svojstvene dimu i odgovorna je za stvaranje vidljivog oblaka dima (plinovita

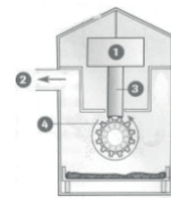
frakcije nije vidljiva). Preostalih 10% volumena odnosi se na plinovitu fazu koja sadrži poželjne sastojke, odnosno tvari koje daju mesu poželjnu aromu i boju (Hui i sur., 2001). Prema Feineru (2006) dim je vrlo složena mješavina plinova, čvrstih čestica i vode, a danas je poznato oko 600 sastojaka dima od kojih je 80% sadržano u čvrstoj, dok je preostalih 20% u plinovitoj frakciji. Plinovita frakcija je vrlo složene građe i nevidljiva. Sastav dima ovisi prije svega o vrsti drveta i količini vlage u drvetu, temperaturi i metodi sagorijevanja. Najvažniji sastojci dima koji imaju najveći utjecaj na proizvode od mesa su fenoli, organske kiseline i karbonilni spojevi. Većina tih spojeva se nalazi u plinovitoj fazi dima. Vidljivi dio čvrste frakcije dima koji sadrži vrlo sitne tekuće koloidne čestice, veličine oko 1 µm, distribuirane su unutar plinovite faze. Puno krupnije čestice kao što su pepeo i katran su također dio vidljive čvrste frakcije dima. Za stvaranje karakteristične boje i arome dimljenog mesa odgovorna su dva fenolna spoja koji nastaju iz lignina, a to su siringol i gvajakol (Kostyra i Baryko-Pikielna, 2006). Gvajakol nastaje iz lignina sadržanog u mekom drvetu (bor, smreka, lipa itd.) i nije poželjan u većoj količini s obzirom da utječe na tamnjenje površine mesa te pojavu nepoželjnog okusa i arome po dimu. Poželjna zlatno-smeđa boja i ugodna aroma dimljenog mesa nastaje u prisutnosti siringola koji nastaje iz lignina sadržanog u tvrdom (hrast, bukva itd.) drvetu (Stumpe-Viksna i sur., 2008). Otpad koji nastaje obradom drveta (iverje, piljevina i dr.) treba čuvati u prostoru zaštićenom od vlage i pristupa životinja (često ovaj materijal sadrži i životinjske fekalije, što je nedopustivo). Neposredno prije uporabe, navedeni materijal treba navlažiti vodom (20-30% vode na masu materijala), jer u protivnom vrlo brzo postaje prevruć (iznad 450°C) te brzo izgara uz stvaranje male količine dima. Radi izbjegavanja stvaranja tzv. vrućih točaka, komore za dimljenje ne smiju biti prepunjene tijekom postupka dimljenja. Nadalje, za postizanje kom-



Slika 1. Komora za dimljenje s generatorom na sporo izgaranje (piroliza) piljevine i drvnog otpada, (izvor: Heinz i Hautzinger, 2007)

Figure 1 Smokehouse with generator for sawdust smoldering

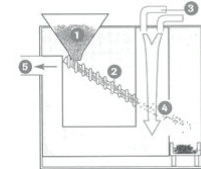
1. Odvod zraka / Air exhaust
2. Dimovod u komoru za dimljenje / Smoke duct to smoking chamber
3. Miješalica ili tresilica / Stirrer or Shaker
4. Automatski upaljač (električni ili plinski) / Ignition (electrical or gas)
5. Prostor za skupljanje izgorjene piljevine / Bottom for the burned sawdust



Slika 2. Brzorotirajući (frikcioni) generator dima, (izvor: Heinz i Hautzinger, 2007)

Figure 2 Friction smoke generator

1. Preša / Press
2. Dimovod u komoru za dimljenje mesa / Smoke duct to smoking chamber
3. Drvo (debllo) / Timber
4. Brzorotirajući čelični bubanj / Fast-rotating steel drum



Slika 3. Jedinica za proizvodnju dima kondenzacijom pare - fluidizator, (izvor: Heinz i Hautzinger, 2007)

Figure 3 Unit for generation of smoke by steam

1. Lijevak za punjenje piljevinom / Hopper or sawdust
2. Konvejer za piljevinu / Conveyor for sawdust
3. Pregrijana para / Overheated steam
4. Kompaktni sloj piljevine / Compact layer of sawdust
5. Dimovod u komoru za dimljenje mesa / Smoke duct to smoking chamber
6. Prostor za skupljanje pepela / Ashes

biniranog učinka dimljenja, sušenja i termičke obrade, zrak u komorama za dimljenje mora strujati slobodno. S obzirom na temperaturu dima primjenjuju se tri različite metode dimljenja: 1. Hladno dimljenje (15 – 25°C; RH 50 – 85%), 2. Umjerenno toplo dimljenje (25 – 50°C; RH 50 – 80%), 3. Toplo ili vruće dimljenje (50 – 90°C; RH 30 – 85%).

Odabir odgovarajuće metode dimljenja ovisi o tipu proizvoda od mesa, a za proizvodnju suhog ovčjeg mesa primjenjuje se uglavnom postupak hladnog dimljenja.

Primjena dima u tehnologiji proizvodnje mesnih proizvoda doprinosi sušenju, stvaranju poželjne arome i

okusa, poželjne boje i zaštiti proizvoda od kvarenja i oksidacije. Prvotno je svrha dimljenja mesa bila zaštita od kvarenja, ali danas se dim primjenjuje prvenstveno zbog postizanja poželjne arome, okusa i boje dimljenih proizvoda. Trenutačno su sve više u uporabi različiti preparati tzv. tekućeg dima, koji ne sadrže nepoželjne sastojke dima.

Učinak dima na boju proizvoda od mesa

Dimljenjem se površinski stvara karakteristična lijepa i poželjna zlatno-smeđa boja mesa i proizvoda od mesa. Najvažniji sastojci dima koji sudjeluju u stvaranju boje su karbonilni spojevi koji se tijekom dimljenja apsorbiraju u tanki vlažni površinski sloj proizvoda. Love i Bratzler (1966) su identificirali 21 različiti karbonilni spoj koji nastaju pirolizom hemiceluloze. Karbonili imaju najvažniju ulogu u stvaranju karakteristične boje dimljenog mesa, što je suprotno prvotnim mišljenjima da boja dimljenog mesa potječe od katrana i smola koji se tijekom dimljenja apsorbiraju na površinu mesa. Danas se smatra da proces stvaranja karakteristične boje dimljenog mesa započinje s karbonilima koji se apsorbiraju na površinu mesa gdje stupaju u reakciju s amino skupinama bjelancevina mesa, a daljnji smjer reakcija je sličan Maillardovim reakcijama posmeđivanja (Hui i sur., 2001). S porastom temperature i smanjenjem udjela vode u proizvodu, ove se reakcije ubrzavaju, što uz pojačano površinsko isušivanje dovodi do bržeg postizanja karakteristične boje (crvenkasta, zlatno-smeđa do smeđa). S povećanjem razine sušenja povećava se koncentracija reaktivnih komponenata na površini mesa što se kontrolira suhim i vlažnim termometrom komore za dimljenje, s obzirom da ovo povećanje ide samo do određene granice povećanja temperature i sušenja, kada ove komponente postanu ili vezane za druge spojeve ili jednostavno ishlape. Stoga je kontrola temperature i vlage u postupku dimljenja ključna (Hui i sur., 2001).

Također, u manjoj mjeri i fenoli doprinose stvaranju poželjne boje, ovisno o vrsti drveta (**Stumpe-Viksna i sur., 2008**). Bukva i javor daju zlatno-smeđu boju dima, koja ostaje i na mesu, dok hrast i joha daju žuto-smeđu, a mahagonij i kleka crvenkasto-smeđu boju dima. Drvo četina (bor, smreka), lipa i druga meka drva, nije pogodno za dimljenje mesa, jer sadrže veću količinu smole i daju gust dim i tamne proizvode od mesa. Bez obzira na vrstu drveta, važno je da drvo polako sagorijeva na nižim temperaturama. S obzirom da se sastav ekstraktivnih sastojaka drveta mijenja tijekom odležavanja i skladištenja, dim nastao sagorijevanjem sirovog drveta rezultirat će stvaranjem znatno drukčije boje dimljenog mesa od one nastale dimljenjem odležanog drveta iste vrste (Dawn, 1979). Nadalje, važan utjecaj na stvaranje poželjne boje ima i odgovarajuća razina vlage na površini mesa i proizvoda od mesa. Meso i proizvodi od mesa s manje površinske vlage apsorbiraju značajno manje dima, a time i pepela i katrana, od proizvoda s istim sadržajem vode koji ima veću površinsku vlagu. Stoga je važno da u komorama za dimljenje bude osigurana umjerenja razina vlage tijekom dimljenja (Feiner, 2006). Pojava neujednačene boje također se može pojaviti, najčešće ako prije postupka dimljenja u komori za dimljenje nije postignuta ujednačena vlaga i temperatura u svim dijelovima komore. U pravilu, intenzitet boje dimljenog mesa postiče se reguliranjem razine vlage u fazi sušenja (razine i učestalosti strujanja zraka) unutar komore za dimljenje, a ujednačenost boje odgovarajućom količinom i načinom punjenja komore (Feiner, 2006).

Učinak dima na aromu i okus proizvoda od mesa

Poznato je da je aroma i okus dimljenih proizvoda od mesa znatno drukčiji od onih koji su proizvedeni bez uporabe dima. Proizvodi od mesa u kojih je u proizvodnji primijenjena odgovarajuća tehnologija dimljenja u pravilu

pri senzornoj ocjeni postižu znatno bolji rezultat od istovrsnih ne dimljenih proizvoda (Hui i sur., 2001). Vrsta drveta, temperatura izgaranja i vlažnost (mesa, drveta, zraka u komori) i ovdje imaju presudan učinak. U pravilu, dim proizveden od tvrdog drveta (javor, hrast, bukva, mahagonij, orah itd.) je poželjniji, jer daje čistiju aromu dima bez nepoželjne arome po katranu. Kemijski spojevi kao što su formaldehid, laktoni i više od 20 različitih fenola, među kojima su i već spominjani gvajakol, 4-metil gvajakol i siringol, primarno su odgovorni za stvaranje arome svojstvene dimljenom mesu (**Al-Nong i Bao-Guo, 2005**). Gvajakol je fenol kojeg se primarno povezuje sa specifičnim okusom, a siringol sa specifičnom aromom dimljenog mesa. Uz tri navedena fenola najodgovornija za stvaranje specifične arome i okusa dimljenog mesa, tu je još i niz (nekoliko stotina) drugih fenola i ekstrakata dima koji dolaze u manjoj koncentraciji, ali također imaju značajan učinak na okus i aromu mesa. Prema Dawnu (1979) fenoli u površinskom sloju su skloni reagirati ne samo s amino- (utječe na boju) nego i sa sulfhidrilnim skupinama što rezultira produkcijskim spojeva koji utječu na aromu i okus proizvoda. Koncentracija fenola u površinskom sloju proizvoda je najveća, dok je najmanja u središtu proizvoda, a isti je slučaj i s intenzitetom arome po dimu, što povezuje aromu dima s prisutnom koncentracijom fenola (Hui i sur., 2001).

Antimikrobni učinak dima

Dobro je poznata činjenica da se dimljenjem mesu i proizvodima od mesa produžuje rok trajanja. Bakterioidno djelovanje dima rezultat je djelovanja više čimbenika zajedno (visoka temperatura, dehidracija proizvoda, antimikrobni učinak sastojaka dima). Brojna istraživanja pokazuju negativan učinak dima na mikroorganizme (Hui i sur., 2001), ali zbog složenosti sastava dima navedeni mehanizam djelovanja još nije u potpunosti razjašnjen. Sastojci dima kojima se

prije ostalih pripisuje navedeno svojstvo su formaldehid, kiseline (osobito octena kiselina) i fenoli. Fenoli imaju sposobnost denaturacije bjelancevina i stvaranja ruptura staničnih membrana što može dovesti do smrti stanice ili sprječavanja njenog razmnožavanja (Hui i sur., 2001). Međutim, Suñen i sur. (2001) su istraživali antimikrobni utjecaj različitih vrsta ekstrakata dima (suhih i tekućih) na psihrofiline patogene *Aeromonas hydrophila*, *Yersinia enterocolitica* i *Listeria monocytogenes* koji se prenose hranom, pri čemu nije utvrđena povezanost fenola iz dimnih ekstrakata s antimikrobnim učinkom. Istraživanje je potvrdilo nedvojbenu antimikrobni učinak dima, pri čemu su različite metode primjene dima (klasično dimljenje i različiti ekstrakti dima) imali različit antimikrobni učinak na istraživane patogene. Niedziela i sur. (1998) također nisu utvrdili poseban sinergijski utjecaj fenola (iz dimnog ekstrakta) na *L. monocytogenes*, koji su u kombinaciji sa solju ili formaldehidom uporabljeni u konzerviranju lososa.

Antioksidativni učinak dima

Istraživanja pokazuju da unatoč tome što neki sastojci dima imaju prooksidativni, a neki antioksidativni učinak, procesi oksidacije u dimljenom mesu teku znatno sporije nego u ne dimljenim proizvodima, pri čemu u dinamiku tih procesa znatno utječe i temperatura (**Guillén i Cabo, 2004**). Od brojnih sastojaka dima pretpostavlja se da fenoli imaju najizraženiji antioksidativni učinak (**Kjällstrand i Petersson, 2001**; **Kjällstrand i Petersson, 2001a**). Tri najvažnija fenola koja imaju antioksidativni učinak su 4-metoksifenol, 4-etil-2-metoksifenol i 4-propenil-2-metoksifenol (**Kjällstrand i Petersson, 2001a**; **Huang i sur., 2011**). Fenoli reagiraju sa slobodnim radikalima poništavajući njihovu oksidativnu sposobnost po čemu se i manifestira njihov antioksidativni učinak (**Huang i sur., 2011**). Antioksidativni učinak dima djeluje kao pro-

Smoking – procedures and effects on meat products

Summary

Smoke has been used in the production of meat products for some 8000 years now and today, for this purpose there is used the smoke produced by incomplete combustion (pyrolysis) of wood and wood waste, friction of the wood against a fast-rotating rotor (friction generator) or steam condensation (fluidisator). In the process of food processing smoke is nowadays considered to be a food additive, whereas the purpose of its initial usage was primarily protection from rotting and oxidation. Basically, smoke is a very complex mixture of gases (about 10% of total volume) and solid particles and water (about 90% of total volume) and today more than 600 components are known out of which 80% is contained in solid fraction, whereas the remaining 20% is contained in gaseous fraction of smoke. Composition of smoke primarily depends on the kind of wood, the content of moisture in the wood, temperature and combustion method. The most important components of smoke that have the largest influence to meat products are phenols, organic acids and carbonyl compounds, most of which are found in the gaseous fraction of smoke. The characteristic aroma and the color of smoked meat largely derive from phenolic compounds, syringol and guaiacol which appear from lignin. In the procedure of pyrolysis of wood at the temperature from 160 to 250°C, there appear aliphatic carboxylic acids and carbonyls which are important for the appearance of characteristic color of smoked meat, at the temperature between 250 and 300°C there appear mostly organic acids and carbonyl compounds, and at the temperature between 300 and 550°C there appear phenols and phenolic compounds which are an integral part of taste and smoke aroma. Optimal temperature of wood combustion is between 350 and 500°C, and higher and lower temperatures cause a significant increase in the concentration of unwanted compounds in smoke which leave residues in smoked meat which are dangerous for human health (polycyclic aromatic hydrocarbons, especially benzo(a)pyrene and dibenzo(a)pyrene, as well as 14 other compounds from this group). Chemical compounds formaldehydes, lactones and more than 20 different phenols, among which guaiacol too (smoke taste), 4-methyl guaiacol and syringol (smoke aroma), are primarily responsible for the appearance of aroma and taste characteristic for smoked meat. Bactericidal activity of smoke is the result of the activity of several factors together (high temperature, dehydration of the product, antimicrobial effect of smoke compounds). Bactericidal effects are especially attributed to formaldehyde acids (especially acetic acid) and phenols, and it is supposed that phenols, especially 4-methoxyphenol, 4-ethyl-2-methoxyphenol and 4-propenyl-2-methoxyphenol have the most expressed antioxidant effect.

Keywords: meat products, smoking, smoke effects

tuteža prooksidativnom učinku soli u slamenom mesu. Kako oksidativni procesi u proizvodima od mesa dovode do razvoja rancidnosti koja ima negativan učinak na kvalitetu proizvoda, pretpostavlja se da sastojci dima koji djeluju antioksidativno utječu na kvalitetu i trajnost proizvoda od mesa.

Osim navedenih učinaka, sastojci dima djeluju na površinu proizvoda izazivajući „štavljenje“ površinskog sloja, a spojevi nastali Maillardovim reakcijama doprinose stvaranju površinskog sjaja proizvoda. U praktičnom smislu, važnost ove pojave je povećanje otpornosti površinskog sloja na utjecaj temperature i vlage.

Literatura

- Al-Nong, Y. S., Bao-Guo** (2005). Flavour substances of Chinese traditional smoke-cured bacon. *Food Chemistry* 89, 227-233.
- Alén, R., E. Kuoppala, P. Oesch** (1996). Formation of the main degradation compounds groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36, 137-148.
- Andrée, S., W. Jira, K.-H. Schwind, H. Wagner, F. Schwägelé** (2010). Chemical safety of meat and meat products. *Meat Science* 86, 38-48.
- CAC** (2008). 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 process. http://ftp.fao.org/codex/alinorm08/a31_41e.pdf

Dawn, H. (1979). Interaction of wood smoke components and foods. *Food Technology* 33, 66-70.

Džinović, J., A. Popović, W. Jira (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different types of smoked meat products from Serbia. *Meat Science* 80, 449-456.

EC (2006). Commission Regulation 1881/2006/EC of 19 December 2006 setting maximum level for certain contaminants in foodstuffs L364, 524.

Feiner, G. (2006). Meat products handbook. Practical science and technology. CRC Press, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC.

Guillén, M. D., N. Cabo (2004). Study of the effects of smoke flavourings on the oxidative stability of the lipids of pork adipose tissue by means of Fourier transform infrared spectroscopy. *Meat Science* 66, 647-657.

Guillén, M. D., M. I. Ibargeitia (1999). Influence of the moisture content on the composition of the liquid smoke produced in the pyrolysis process of the *Fagus sylvatica* L. wood. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry* 47, 4126-4136.

Heinz, G., P. Hautzinger (2007). Meat Processing Technology for Small- to Medium- Scale Producers. FAO 2007. RAP Publication 2007/20.

Huang, M.H., L.W. Chang, W.C. Sung, W.J. Wong, B.S. Wang (2011). Protective effects of three smoke flavouring phenols on oxidative damage and nitric oxide production. *Food Chemistry* 126, 1655-1661.

Hui, Y.H., W.K. Nip, R.W. Rogers, O.A. Young (2001). Meat Science and Applications. Marcel Dekker, Inc. New York - Basel.

Jira, W., K. Ziegenhals, K. Speer (2006). Values don't justify high maximum levels: PAH in smoked meat products according to the new EU standards. *Fleischwirtschaft International* 4, 11-17.

Ljiljinski, W., P. Shubik (1964). Carcinogens in cooked and smoked foods. *Industrial Medicine and Surgery* 33, 470.

Love, S., L.J. Bratzler (1966). Tentative identification of carbonyl compounds in wood smoke by gas chromatography. *Journal of Food Science* 31, 218-222.

Luch, A., H. Gatt, K.L. Platt, F. Oesch, A. Seidel (1994). Synthesis and mutagenicity of the diastereomeric fjord-region 11,12-dihydrodiol 13,14-epoxides of dibenzo(a)pyrene. *Carcinogenesis* 15, 2507-2516.

Kjällstrand, J., O. Ramnäs, G. Petersson (2000). Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* 41, 735-741.

Kjällstrand, J., G. Petersson (2001). Phenolic antioxidants in wood smoke. The Science of the Total Environment 277, 69-75.

Kjällstrand, J., G. Petersson (2001a). Pheno-

Räuchern – Verfahren und Einflüsse auf Fleischerzeugnisse

Zusammenfassung

Der Gebrauch von Rauch in Fleischherstellung datiert schon seit etwa 80 Tausend Jahren. Heutzutage wird zu diesem Zwecke der Rauch, hergestellt durch die Pyrolyse von Holz und Holzabfällen, durch das Reiben von Holz gegen schnellrotierenden Rotor (Frikationsgenerator) oder durch die Kondensation von Dampf (Fluidisator), benutzt. Im Prozess der Nahrungverarbeitung wird der Rauch heute als Nahrungsdüfte verstanden, während der Zweck seiner ursprünglichen Verwendung vor allem als Schutz von Verderb und Oxidation war. Der Rauch ist im Grunde genommen eine zusammengesetzte Mischung von Gasen (etwa 10% des Volumens) und festen Partikeln und Wasser (etwa 90% des Volumens). Heute sind mehr als 600 Bestandteile bekannt, davon 80% in fester Form der Rauchfraktion und 20% in Gasform der Rauchfraktion. Die Rauchzusammensetzung hängt vor allem von Holzart, Feuchtigkeitmenge im Holz, Temperatur und Verbrennungsmethode ab. Die bedeutendsten Rauchbestandteile, die die meiste Wirkung auf Fleischerzeugnisse haben, sind Phenole, organische Säuren und Karbonzusammensetzungen, von welchen sich die meisten in der Gasphase des Rauches befinden. Das charakteristische Aroma und die Farbe des geräucherten Fleisches stammt größtenteils aus Phenolzusammensetzungen, Syringol und Guajakol, die aus Lignin entstehen. Im Verfahren der Holzpyrolyse auf 160° bis 250° C entstehen aliphatische Kohlenwasserstoffe und Karbone, wichtig für die charakteristische Farbe des geräucherten Fleisches, auf Temperatur zwischen 250° und 300° C entstehen hauptsächlich organische Säuren und Karbonzusammensetzungen, und auf Temperatur zwischen 300° und 550° C entstehen Phenole und Phenolzusammensetzungen, die der integrale Teil von Rauchgeschmack und Raucharoma sind. Optimale Temperatur für Holzverbrennung ist zwischen 350° und 500° C, während niedrigere und höhere Temperaturen eine bedeutende Konzentrationserhöhung von ungewünschten Substanzen im Rauch verursachen, die im geräucherten Fleisch Residuen, gefährlich für die menschliche Gesundheit, darstellen (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders Benz(a)pyren und Dibenz(a,h)pyren und weitere 14 Zusammensetzungen aus dieser Gruppe). Primär verantwortlich für Entstehung von Aroma und Geschmack charakteristisch für geräuchertes Fleisch sind chemische Zusammensetzungen Formaldehyd, Laktone, und mehr als 20 verschiedene Phenole, darunter auch Guajakol (Geschmack nach Rauch), 4-methyl Guajakol und Syringol (Aroma nach Rauch). Bakterizide Rauchwirkung ist das Resultat der Wirkung mehrerer Faktoren zusammen (hohe Temperatur, Dehydrierung der Erzeugnisse, antimikrobielle Wirkung der Rauchzusammensetzungen). Bakterizide Eigenschaften werden besonders den Formaldehyden, Säuren (besonders Essig) und Phenolen zugeschrieben. Es wird angenommen, dass Phenole, besonders 4-Metoxyphehol, 4-Etil-2-Metoxyphehol und 4-Propenyl-2-Metoxyphehol den ausdrücklichen Einfluss haben.

Schlüsselwörter: Fleischerzeugnisse, Räuchern, Rauchwirkungen

Affumicamento – processi e effetti sui prodotti di carne

Summary

Il fumo viene utilizzato nella produzione dei prodotti carni da circa 80 mila anni e oggi a tale scopo si usa il fumo prodotto dalla combustione incompleta (pirólisi) del legno, dallo sfregamento del legno contro un rotore in rotazione veloce (generatori di fumo) o dalla condensazione del vapore (fluidizzatore). Oggi nel processo di trasformazione degli alimenti il fumo è considerato un additivo alimentare, mentre lo scopo dell'uso originario era la protezione dall'ossidazione e contaminazione. La struttura primaria del fumo è formata da una miscela molto complessa di gas (circa il 10% del volume), particelle solide e acqua (circa il 90% del volume) e oggi sono conosciute più di 600 sostanze di cui l'80% contenute dalla fase solida del gas e l'altro 20% dalla fase gassosa. La composizione del fumo dipende dal tipo di legno, dalla quantità di umidità del legno, dalla temperatura e dal metodo di combustione. Fenoli, acidi organici e composti carbonilici sono le sostanze più significative che hanno effetto sui prodotti di carne e la maggior parte di questi si trova nella fase gassosa del fumo. I composti fenolici, il guaiaacolo e il siringolo ottenuti dalla lignina, conferiscono l'aroma e il colore caratteristico della carne affumicata. Nel processo di pirólisi del legno utilizzando temperature tra 160 e 250 °C si formano acidi carbonilici alifatici e carbonilici importanti per il colore particolare della carne affumicata, a temperatura tra 250 e 350 °C si producono in genere acidi organici e composti carbonilici, a temperatura tra 300 e 550 °C si formano fenoli e composti fenolici, la parte integrante del sapore e dell'aroma di fumo. L'optimum della temperatura della combustione è tra 350 e 500 °C e temperature inferiori provocano un aumento significativo della concentrazione delle sostanze indesiderate nel fumo che nei prodotti affumicati lasciano residui pericolosi per la salute umana (idrocarburi aromatici policiclici, specialmente benzopireni e benz(a)pirene, ed ancora 14 composti di questo gruppo). I composti chimici, formaldeide, lattone e più di 20 fenoli differenti, tra cui anche guaiaacolo (sapore di fumo), 4-metilguaiaacolo e siringolo (aroma di fumo) sono i più rilevanti ad apportare il sapore e l'aroma tipico. L'effetto batteriostatico del fumo è il risultato dell'azione di molti fattori (alta temperatura, disidratazione del prodotto, effetto antimicrobico delle sostanze del fumo). Azione battericida hanno soprattutto la formaldeide, gli acidi (specialmente l'acido acetico) ed i fenoli. Si suppone che i fenoli, in particolare 4-metossifenolo, 4-etil-2-metossifenolo e 4-allil-2-metossifenolo abbiano l'effetto antiossidante più significativo.

Parole chiave: prodotti di carne, affumicamento, effetti del fumo

lic antioxidants in alder smoke during industrial meat curing. Food Chemistry 74, 85-89.

Kostyra, E., N. Baryłko-Pikielna (2006). Volatiles composition and flavour profile identity of smoke flavourings. Food Quality and Preference 17, 85-95.

Niedziela, J.C., M. MacRae, L.D. Ogden, P. Nesvadba (1998). Control of Listeria monocytogenes in Salmon. Antimicrobial Effect of Salting, Smoking and Specific Smoke Compounds. LWT

- Food Science and Technology 31, 155-161.

Suñen, E., B. Fernandez-Gallan, C. Aristimuño (2001). Antibacterial activity of smoke wood condensates against Aeromonas hydrophila, Yersinia enterocolitica and Listeria monocytogenes at low temperature. Food Microbiology 18, 387-393.

Stumpe-Viknsna, I., V. Bartkevics, A. Kukare, A. Morozovs (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of

wood. Food Chemistry 110, 794-797.

Wretling, S., A. Eriksson, G.A. Ekshult, B. Larsson (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. Journal of Food Composition and Analysis 23, 264-272.

Dostavljeno: 21.5.2013.
Prihvaćeno: 21.6.2013.

Primjena dodataka na bazi škroba u mesnoj industriji

Babić, J., D. Šubarić, Đ. Ačkari, A. Jozinović, B. Miličević, B. Pajin, D. Aličić

stručni pregledni rad

Sažetak

Škrob i derivati škroba imaju značajnu primjenu u prehrambenoj industriji. Nativni škrob ima određena ograničenja u primjeni koja su vezana za retrogradaciju, nestabilnost u kiselim uvjetima, termičku degradaciju, promjenu viskoznosti i dr. Da bi se poboljšala ili postigla određena specifična funkcionalna svojstva škroba, provode se različiti postupci modifikacije (esterifikacija, umrežavanje, oksidacija, preželatinizacija i dr.). Dodaci na bazi škroba imaju široku primjenu u mesnoj industriji gdje se koriste sami ili s drugim dodacima (najčešće hidrokoloidima) u svrhu vezanja vode, kao emulgatori, kao zamjene za masti, pri razvoju novih proizvoda te za poboljšanje iskoristenja, stabilnosti i teksture mesnih proizvoda. U ovom radu prikazana su svojstva škroba, modifikacije škroba te primjena dodataka na bazi škroba u mesnoj industriji.

KLjučne riječi: mesni proizvodi, škrob, modificirani škrobovi

Uvod

Škrob je ugljikohidrat, polisaharid izgrađen od jedinica glukoze povezanih α -1,4 i α -1,6 glikozidnim vezama u dva polimerna lanca; amilozu i amilopektin. Proizvodnja i potrošnja škroba u svijetu u stalnom je porastu zahvaljujući pozitivnim učincima koji se ostvaruju dodatkom škroba ili njegovih derivata pri proizvodnji različitih proizvoda. U svijetu se godišnje proizvede oko 70 milijuna tona škroba od toga u Europi oko 10 milijuna tona (oko 50% kukuruza, 30% pšenice i 20% krumpira (škrob) (Agrosynergie, 2010). Najveći proizvođač škroba u svijetu je SAD s udjelom višim od 51%, a najznačajnija sirovina kukuruz koji čini 83 % od ukupne svjetske proizvodnje škroba. Osim kukuruza, značajne sirovine za proizvodnju škroba su krumpir, pšenica, tapioka i riža.

Dodaci na bazi škroba imaju široku primjenu u mesnoj industriji gdje se koriste sami ili s drugim dodacima u svrhu vezanja vode, kao emulgatori,

zamjenske masti, pri razvoju novih proizvoda te za poboljšanje iskoristenja, stabilnosti i teksture mesnih proizvoda.

U ovom radu prikazana su svojstva škroba, modifikacije škroba te primjena dodataka na bazi škroba u mesnoj industriji.

Škrob

Škrob se u prirodi javlja u obliku granula (zrnaca) koje se sastoje od dva polisaharida, amiloze i amilopektina koji čine 98 - 99% suhe tvari škroba. Oba polisaharida su izgrađena od jedinica α -D-glukoze. Amiloza je linearni polisaharid u kojem su molekule glukoze povezane α -1,4 vezama, dok je amilopektin razgranata molekula u kojoj su molekule glukoze osim α -1,4 povezane i α -1,6 vezama. Oblik i veličina granule te udio amiloze i amilopektina karakteristični su za botaničko podrijetlo škroba (većina škrobova sadrži 20 - 30% amiloze te 70 - 80% amilopektina) (Eliasson, 2006).

Škrob se zbog jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava te nutritivne vrijednosti razlikuje od svih ostalih ugljikohidrata. Škrob i njegovi derivati predstavljaju većinu ugljikohidrata u ljudskoj prehrani (Eliasson, 2006). Isto tako, količina različitih oblika škroba (nativni, modificirani i hidrolizati) koja se koristi pri proizvodnji hrane znatno nadmašuje ostale polisaharide (Babić, 2007). Nativni i modificirani škrobovi se koriste u prehrambenoj industriji kao sredstvo za povezivanje različitih sastojaka, stvaranje filma, stabiliziranje pjene, vezanje vode i arome, kao emulgatori, zamjenske masti, sredstva za povećanje viskoznosti, postizanje određene teksture, poboljšanje stabilnosti i teksture i dr. (Eliasson, 2006). Osim zbog funkcionalnih svojstava, škrobovi se sve više koriste i zbog niže cijene s obzirom na alternativne dodatke (Pietrasik, 1999).

Škrobna granula je kemijski i fizikalno heterogena; kemijski, jer sadr-

¹ dr. sc. Jurislav Babić, profesor; dr. sc. Drago Šubarić, prof.; dr. sc. Đurđica Ačkari, docent; Antun Jozinović, mag. ing.; dr. sc. Berislav Miličević, profesor, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Kuhačeva 20, 31000 Osijek
² dr. sc. Biljana Pajin, profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
³ Damir Aličić, Mjestovita srednja škola Čelić, Čelić, Bosna i Hercegovina