

ORIGINALNI ZNANSTVENI RAD

# Utjecaj zrenja na policikličke aromatske ugljikovodike (PAH) u dimljenom pršutu

Nives Marušić Radovčić<sup>1\*</sup>, Ivana Župić<sup>1</sup>, Sandra Petričević<sup>2</sup>, Helga Medić<sup>1</sup>

## Sažetak

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u dimljenom pršutu nakon 12 i 18 mjeseci zrenja. Istraživanje je provedeno na uzorcima dvaju mišića pršuta: *biceps femoris* (BF) i *semimembranosus* (SM). Prisutnost PAH spojeva u istraživanim mišićima određena je metodom visoko učinkovite tekućinske kromatografije s fluorescencijskom detekcijom (HPLC-FLD). Rezultati istraživanja pokazali su da se PAH spojevi više akumuliraju u mišiću SM zbog njegovog vanjskog položaja i veće izloženosti vanjskim faktorima, posebno dimljenju. Također, istraživanje je pokazalo da su se koncentracije većine PAH spojeva značajno smanjile nakon 18 mjeseci zrenja u oba mišića. Koncentracije benz(a)pirena (BaP) i PAH4 (BaP, BaA, BbF, Chr), koji mogu biti potencijalno štetni za ljudsko zdravlje, nisu premašile vrijednosti propisane od strane Europske komisije za mesne proizvode, što čini *Dalmatinski pršut* sigurnim za konzumaciju.

**Ključne riječi:** dimljeni pršut, PAH spojevi, HPLC-FLD, sigurnost hrane

## Uvod

Pršut je jedan od najcjenjenijih mesnih proizvoda u Hrvatskoj, a dimljeni Dalmatinski pršut nosi zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla (ZOZP). Posebnost Dalmatinskog pršuta leži u korištenju dimljenja tijekom proizvodnog procesa, što ga izdvaja od drugih vrsta pršuta u svijetu (Petrova i sur., 2015.). Dim ne samo da doprinosi karakterističnoj aromi, već ima i antimikrobni i antioksidativni učinak, djelujući kao konzervans. Međutim, dim također može biti izvor štetnih tvari, kao što su kancerogeni policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) (Fasano i sur., 2016.). PAH spojevi su uobičajeni kontaminanti u hrani, nastali nepotpunim izga-

ranjem organskih materijala poput drveta i fosilnih goriva (Hokkanen i sur., 2018.).

PAH spojevi su kemijski stabilni, topljivi u mastima, i klasificirani kao kancerogeni za ljude. Različiti metabolički putovi mogu dovesti do reaktivnih intermedijera koji induciraju mutagene ili kancerogene procese. Glavni izvori izloženosti ljudi PAH-ovima su hrana i procesi termičke obrade poput dimljenja, roštiljanja, sušenja i pečenja (Ciecierska i Obiedziński, 2007.; Yebra-Pimentel i sur., 2015.). Među najzastupljenijim PAH-ovima u hrani su benz(a)piren (BaP), benz(a)antracen (BaA), krizene (Chr), dibenz(a,h)antracen (DbA), piren (Py),

<sup>1</sup> izv. prof. dr. sc. Nives Marušić Radovčić; Ivana Župić, mag.nutr.; prof. dr. sc. Helga Medić; Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> dr.sc. Sandra Petričević, Veterinarski institut Split, Poljička cesta 33, 21000, Split, Hrvatska

\* Autor za korespondenciju: nmarusic@pbf.hr

antracen (Ant), fluoranten (Flt) i benzo(b)fluoranten (BbF) (Yebara-Pimentel i sur., 2015). EFSA je odredila četiri specifične tvari (PAH4: BaP, BaA, BbF i Chr) ili osam specifičnih tvari (PAH8: PAH4, benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[g,h,i]perilen (Bghi), dibenzo[a,h]antracen (DbA) i indeno[1,2,3-c,d]piren (IP)) kao najprikladnije indikatore toksičnosti PAH-ova. Završna faza proizvodnje pršuta, zrenje, obično traje oko godinu dana za vrste poput Dalmatinskog, Istarskog i Krašog pršuta, dok druge vrste, poput Iberijskog i Parmskog pršuta, sazrijevaju dvije ili više godina (Kovačević, 2017.; Pugliese i sur., 2015.). Produženo zrenje je tehnološki zahtjevno i skupo, ali rezultira specifičnim senzorskim svojstvima (Cilla i sur., 2006.). Tijekom ovog procesa dolazi do isušivanja mišića, distribucije soli i proteolitičkih i lipolitičkih promjena koje formiraju poželjne senzorske karakteristike (Toldrá, 2002.).

Istraživanja o prisutnosti PAH-ova u pršutu započela su krajem 1980-ih i početkom 1990-ih. Otkriće njihove prisutnosti izazvalo je zabrinutost zbog njihovog potencijalno kancerogenog djelovanja na ljude. Istraživanja su se fokusirala na detekciju PAH spojeva, utvrđivanje izvora kontaminacije i razvoj metoda za smanjenje razine tih spojeva u mesnim proizvodima. To je dovelo do poboljšanja proizvodnih procesa kako bi se smanjila koncentracija PAH-ova i povećala sigurnost hrane. Wretling i sur. (2010.) su otkrili visoke razine kancerogenog BaP-a u 9 od 38 uzoraka dimljenog mesa. Zachara i sur. (2017.) su pronašli više razine PAH-ova u proizvodima manjeg presjeka poput kobasica, u usporedbi s proizvodima većeg presjeka kao što su svinjski pršuti. Poljanec i sur. (2019.) su istraživali PAH-ove u četiri vrste hrvatskih pršuta, ali nisu našli značajne razlike među njima. Mastanjević i sur. (2019.a) su ustanovili značajne koncentracije PAH-ova u tradicionalno dimljenoj Slavonskoj šunki, dok su uzorci dimljeni s bazgom pokazali više koncentracije PAH-ova u usporedbi s onima dimljenima s bukvom i grabom. Mastanjević i sur. (2020.) su naglasili važnost standardiziranja postupaka dimljenja kako bi se smanjio udio PAH-ova u tradicionalno dimljenom Hercegovačkom pršutu. Essumang i sur. (2013.) i Racovita i sur. (2020.) su istraživali utjecaj vremena dimljenja na razine PAH-ova i utvrdili jaku vezu između vremena dimljenja i sadržaja PAH-ova.

Cilj ovog rada bio je odrediti koncentracije PAH-ova u dimljenom pršutu nakon faze zrenja u mišićima biceps femoris (BF) i semimembranosus

(SM) te istražiti utjecaj produljenog zrenja (18 mjeseci) na razine PAH-ova u dimljenom pršutu.

## Materijali i metode

### Uzorci

Istraživanje je provedeno na svinjskim butovima križne pasmine Durok × (Jorkšir × Landras). Svinje su uzgajane i tovljene pod istim uvjetima i s prosječnom masom pri klanju od 160 kg. Proizvodnja dimljenog pršuta provodila se u kontroliranim industrijskim uvjetima u pogonu za proizvodnju pršuta, prema specifikaciji za proizvodnju Dalmatinskog pršuta sa oznakom Zaštićenog zemljopisnog porijekla (ZOZP), prema postupku opisanome u Poljanec i sur. (2021.). Po deset svinjskih butova izuzeto je iz proizvodnog pogona nakon faze zrenja (nakon 12 mjeseci proizvodnje) i produljenog zrenja (18 mjeseci proizvodnje) iz kojih su za potrebe analize izdvojeni mišići *biceps femoris* (BF) (n=10) i *semimembranosus* (SM) (n=10) (ukupno po 20 uzoraka svakog mišića). Uzorci su vakuumirani, označeni i skladišteni na -18 °C do analiza. Svaki uzorak mišića (20 BF i 20 SM) analiziran je u triplicatu te sukladno tome, vrijednosti koncentracija PAH spojeva prikazane u ovom radu predstavljaju srednje vrijednosti paralelnih mjerenja.

### Standardi i reagensi

Sve kemikalije korištene za potrebe analize bile su HPLC čistoće. Ultračista voda dobivena je pomoću uređaja Milipore water purification system (Milipore Direct-Q 3 UV, Merck Milipore, Molsheim, Francuska). Korišten je referentni materijal dimljenog mesa T0655QC, FAPAS, Sand Hutton, Engleska) i standardi 15 PAH spojeva u acetonitrilu (ACN) (Sigma Aldrich, Laramie, Wyoming, SAD): Nap (naftalen), Acp (acenaften), Flu, fenantren (Phen), Ant, Flt (fluoranten), Py, BaA (benzen(a)ntracen), Chr, BbF, BkF (benz(k)fluoranten), BaP, DbA, Bghi-Per (benzo(g,h,i)perilen), IP (indeno(1,2,3 cd)piren).

### Analiza prisutnosti PAH spojeva HPLC-FLD metodom

Određivanje prisutnosti PAH spojeva u istraživanim mišićima pršuta provedeno je metodom visoko učinkovite tekućinske kromatografije s fluorescentnom detekcijom (HPLC-FLD) prema metodi Bogdanović i sur. (2019.) s manjim preinakama prema postupku opisanome u Poljanec i sur. (2019.). Identifikacija PAH-ova provedena je uspo-

redbom vremena zadržavanja (RT) pojedinačnih PAH-ova s vremenom zadržavanja standarda uz toleranciju  $\pm 2,5\%$  i usporedbom spektara fluorescencije s pozitivnim kontrolnim uzorkom i/ ili snimljenim spektrom. Kvantifikacija je provedena primjenom eksterne kalibracije s kalibracijskim krivuljama iscrtanim za svaki PAH pokrivajući sedam koncentracijskih razina u rasponu od 0,25-20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

### Statistička obrada podataka

Statistička analiza provedena je primjenom računalnog programa SPSS 17.0 (SPSS Inc., Stat-Soft Inc, Tulsa, Oklahoma, SAD). Studentov t-test proveden je u svrhu utvrđivanja razlika u koncentraciji PAH spojeva između dva mišića u pojedinoj fazi proizvodnje, kao i u svrhu utvrđivanja razlika u koncentraciji PAH spojeva između dva vremena zrenja u istom mišiću, uz definiranu statističku značajnost na razini  $p < 0,05$ . Multivarijantna analiza varijance (MANOVA) je korištena za izračunavanje p-vrijednosti za utjecaj mišića (M), vremena zrenja (T) te njihove interakcije M x T na koncentraciju PAH-ova. Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna pogreška.

## Rezultati i rasprava

Koncentracija PAH spojeva u mišićima BF i SM nakon različitog vremena zrenja (12 i 18 mjeseci), uz utjecaj položaja mišića (M), vremena zrenja (T) te njihove interakcije (M x T) prikazana je u tablici 1.

Iz tablice 1 možemo uočiti da su koncentracije PAH-ova u SM veće nego u BF za gotovo sve PAH-ove. Razlog za to leži u vanjskom položaju SM mišića, koji je izravno izložen zraku, atmosferi, soli i dimljenju, što povećava koncentraciju PAH spojeva. S obzirom na to da je BF unutarnji mišić, manje je izložen tim utjecajima, što rezultira nižim koncentracijama PAH-ova. Interakcija između vrste mišića i vremena zrenja (M x T) pokazala je statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) kod benzo(k)fluorantena, indeno(g,h,i)pirena, PAH4 i PAH8. Rezultati istraživanja ukazuju na prevalenciju lakih PAH-ova u odnosu na teške, što je u skladu s ranijim istraživanjima (Gomes i sur., 2013.; Alomirah i sur., 2011.; Lorenzo i sur., 2011.).

Koncentracija naftalena pokazala je statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) s obzirom na položaj mišića i vrijeme zrenja. Veće vrijednosti

nađene su u SM mišiću u odnosu na BF, neovisno o vremenu zrenja te su rezultat vanjskog položaja SM i veće izloženosti dimljenju. Produženo zrenje od 18 mjeseci smanjilo je koncentracije naftalena u oba mišića (BF sa 2,30 na 0,42  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; SM sa 4,50 na 1,28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). U istraživanju Poljanec i suradnika (2019.) prosječne koncentracije naftalena u Krčkom i Drniškom pršutu bile su 0,14-0,26  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , što je niže od rezultata ovog istraživanja. Naftalen je bio najzastupljeniji PAH u tradicionalno dimljenom Hercegovačkom pršutu s prosjekom od 1,14  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 2,13  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi, 2020.). U Slavonskoj šunki koncentracije naftalena bile su od 0,00 (11/30 uzoraka) do 19,39  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Mastanjević i sur., 2019.b).

Položaj mišića imao je statistički značajan utjecaj ( $p < 0,05$ ) na koncentracije acenaftena i fluorena, pri čemu je SM mišić imao više koncentracije acenaftena (0,33 i 0,27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nego BF mišić (0,09 i 0,04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), dok produljeno zrenje nije pokazalo statistički značajnu razliku. Slično, SM mišić je imao veće koncentracije fluorena (3,40 i 3,27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u usporedbi s BF mišićem (0,00-0,37  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), a duljina trajanja zrenja nije imalo značajan utjecaj. Koncentracije acenaftena u ovom istraživanju bile su niže od prosjeka hrvatskih pršuta iz istraživanja Poljanec i sur. (2019.) gdje su zabilježene niže prosječne razine fluorena u četiri hrvatska pršuta (0,14-0,32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u usporedbi s ovim istraživanjem, dok su prosječne razine fluorena u Hercegovačkim pršutima bile niže (0,20-0,69  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Nadaždi, 2020.), a u Slavonskoj šunki su zabilježene znatno više koncentracije fluorena (7,33-44,26  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Mastanjević i sur., 2019.b). Koncentracija fenantrena također je pokazala statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) s obzirom na mišić, s većim koncentracijama u SM mišiću (3,89 i 3,96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nego u BF (1,98 i 1,51  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). U četiri hrvatska pršuta prosječne koncentracije fenantrena (1,18-2,81  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) bile su nešto niže nego u ovom istraživanju, dok su koncentracije u Hercegovačkom pršutu bile između 0,02 i 0,73  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi, 2020), a u Slavonskoj šunki od 1,65  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 27,11  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Mastanjević i sur., 2019.b).

Koncentracije antracena, fluorantena i pirena pokazuju statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) ovisno o položaju mišića, pri čemu su koncentracije u BF mišiću niže nego u SM mišiću, dok vrijeme zrenja nije imalo značajan utjecaj. U ovom istraživanju, koncentracije antracena u četiri hrvatska pršuta bile su slične: u Drniškom pršutu su iznosile 1,25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Poljanec i sur., 2019.), dok su u Hercegovačkom pršutu bile od 0,95  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 1,93  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi,

**Tablica 1.** Koncentracija PAH spojeva u mišićima *biceps femoris* (BF) i *semimembranosus* (SM) nakon različitog vremena zrenja (12 i 18 mjeseci)

**Table 1.** Concentration of PAH compounds in *biceps femoris* (BF) and *semimembranosus* (SM) muscles after different ripening times (12 and 18 months)

PAH (µg/kg)		Vrijeme zrenja/ Time of ripening		Mišić (M)/ Muscle (M)	P-vrijednosti/ p-value	
		12 mjeseci/ 12 months	18 mjeseci/ 18 months		Vrijeme zrenja (T)/ Time of ripening (T)	M x T
Naftalen/ Naphthalene	BF	2,30 ± 0,39 <sup>b,1</sup>	0,42 ± 0,22 <sup>a,1</sup>	0,006*	<0,001*	0,206
	SM	4,50 ± 0,83 <sup>b,2</sup>	1,28 ± 0,44 <sup>a,2</sup>			
Acenaften/ Acenaphthene	BF	0,09 ± 0,02 <sup>1</sup>	0,04 ± 0,01 <sup>1</sup>	0,002	0,379	0,960
	SM	0,33 ± 0,08 <sup>2</sup>	0,27 ± 0,11 <sup>2</sup>			
Fluoren/Fluorene	BF	0,00 ± 0,00 <sup>a,1</sup>	0,37 ± 0,08 <sup>b,1</sup>	<0,001	0,850	0,686
	SM	3,40 ± 0,81 <sup>2</sup>	3,27 ± 0,92 <sup>2</sup>			
Fenantren/ Phenanthrene	BF	1,98 ± 0,16 <sup>1</sup>	1,51 ± 0,35 <sup>1</sup>	0,002	0,761	0,688
	SM	3,89 ± 1,19 <sup>2</sup>	3,96 ± 0,45 <sup>2</sup>			
Antracen/Anthracene	BF	0,08 ± 0,03 <sup>1</sup>	0,05 ± 0,03 <sup>1</sup>	<0,001	0,731	0,630
	SM	1,09 ± 0,28 <sup>2</sup>	1,27 ± 0,32 <sup>2</sup>			
Fluoranten/ Fluoranthene	BF	0,18 ± 0,05 <sup>1</sup>	0,40 ± 0,17 <sup>1</sup>	0,001	0,526	0,120
	SM	1,36 ± 0,37 <sup>2</sup>	0,85 ± 0,19 <sup>2</sup>			
Piren/Pyrene	BF	0,12 ± 0,03 <sup>1</sup>	0,07 ± 0,02 <sup>1</sup>	0,001	0,136	0,587
	SM	0,32 ± 0,09 <sup>2</sup>	0,22 ± 0,03 <sup>2</sup>			
Benz(a)antracen/ Benzo(a)anthracene	BF	0,05 ± 0,02 <sup>1</sup>	0,03 ± 0,02 <sup>1</sup>	0,021	0,034	0,058
	SM	0,46 ± 0,18 <sup>b,2</sup>	0,07 ± 0,03 <sup>a,2</sup>			
Krizen/Chrysene	BF	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,049	0,135	0,118
	SM	0,11 ± 0,05	0,02 ± 0,01			
Benzo(b)fluoranten/ Benzo(b)fluoranthene	BF	0,00 ± 0,00 <sup>1</sup>	0,02 ± 0,02 <sup>1</sup>	0,021	0,244	0,085
	SM	0,13 ± 0,05 <sup>2</sup>	0,04 ± 0,02 <sup>2</sup>			
Benzo(k)fluoranten/ Benzo(k)fluoranthene	BF	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,276	0,276	0,011
	SM	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00			
Benzo(a)piren/ Benzo(a)pyrene	BF	0,02 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,245	0,035	0,404
	SM	0,06 ± 0,03 <sup>b</sup>	0,01 ± 0,00 <sup>a</sup>			
Benzo(g,h)perilen/ Benzo(g,h)perylene	BF	0,16 ± 0,08	0,10 ± 0,04	0,970	0,102	0,558
	SM	0,19 ± 0,05	0,07 ± 0,04			
Dibenzo(g,h)antracen/ Dibenzo(g,h) anthracene	BF	0,09 ± 0,04	0,06 ± 0,03	0,575	0,163	0,437
	SM	0,14 ± 0,06	0,05 ± 0,03			
Indeno(g,h,i)piren/ Indeno(g,h,i)pyrene	BF	0,05 ± 0,03 <sup>1</sup>	0,05 ± 0,03 <sup>1</sup>	0,000	0,003	0,002*
	SM	0,49 ± 0,09 <sup>b,2</sup>	0,10 ± 0,07 <sup>a,2</sup>			

<sup>a-b</sup> Različita slova označavaju statistički značajnu razliku između faza proizvodnje ( $p < 0,05$ ; Tukey HSD test) (razlike između faza proizvodnje) 1-2 različite brojke označavaju statistički značajnu razliku između mišića u istoj fazi proizvodnje (Studentov t-test;  $p < 0,05$ ) (razlike između mišića u istoj fazi proizvodnje)

<sup>a-b</sup> Different letters indicate a statistically significant difference between production phases ( $p < 0,05$ ; Tukey HSD test) (differences between production phases) 1-2 different numbers indicate a statistically significant difference between muscles in the same production phase (Student's t-test;  $p < 0,05$ ) (differences between muscles in the same production phase)



2020.), a u slavonskoj šunki znatno više, od 33,38 do 228,03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Mastanjević i sur., 2019.b). Koncentracije fluorantena u BF mišiću (0,18 i 0,40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) bile su niže nego u SM mišiću (1,36 i 0,85  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), u hrvatskim pršutima su bile od 0,40 do 0,80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Poljanec i sur., 2019.), dok su u Hercegovačkom pršutu bile od 0,00 do 0,17  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi, 2020), a u slavonskoj šunki od 3,76 do 26,30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Mastanjević i sur., 2019.b). Koncentracije pirena bile su više u SM mišiću (0,32 i 0,22  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nego u BF mišiću (0,12 i 0,07  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), s nešto višim koncentracijama u istraživanju Poljanec i sur. (2019.) (0,30 do 0,61  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), dok piren nije kvantificiran u uzorcima Hercegovačkog pršuta (Nadaždi, 2020.), a u slavonskoj šunki je bio ispod granice kvantifikacije, s maksimalnom koncentracijom od 6,81  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Mastanjević i sur., 2019.b).

Koncentracije benz(a)antracena, krizena, benzo(b)fluorantena, benzo(k)fluorantena i benzo(a)pirena pokazuju statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) ovisno o tipu mišića i vremenu zrenja. SM mišić imao je više koncentracije benz(a)antracena (0,46 i 0,07  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nego BF mišić (0,05 i 0,03  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), uz smanjenje sa zrenjem. Benz(a)antracen nije kvantificiran u četiri hrvatska pršuta (Poljanec i sur., 2019.), dok su koncentracije u Hercegovačkom pršutu bile 0,82-3,04  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi, 2020.) i 0,00-54,03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  u slavonskoj šunki (Mastanjević i sur., 2019.b). Krizen nije pokazao značajne razlike; u hrvatskim pršutima koncentracije su bile 0,19-0,26  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Poljanec i sur., 2019.), dok su u ovom istraživanju bile niže (0,01-0,11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Benzo(b)fluoranten bio je viši u SM mišiću (0,13 i 0,04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nego u BF mišiću (0,00 i 0,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), bez značajnog utjecaja vremena zrenja. Prosječne koncentracije u hrvatskim pršutima bile su 0,16-0,31  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Poljanec i sur., 2019). Koncentracije benzo(k)fluorantena u ovom istraživanju nisu prelazile 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dok su u hrvatskim pršutima bile 0,09-0,35  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Poljanec i sur., 2019). Benzo(a)piren nije pokazao značajne razlike između tipova mišića, ali su se koncentracije smanjile sa zrenjem; u SM mišiću sa 0,06 na 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a u BF mišiću sa 0,02 na 0,00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . U hrvatskim pršutima, koncentracije benzo(a)pirena bile su 0,05-0,10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Poljanec i sur., 2019.), dok su u našem istraživanju prosječne vrijednosti bile 0,06  $\mu\text{g}/\text{kg}$  u SM mišiću.

Koncentracije benzo(g,h)perilena i dibenzo(g,h)antracena nisu pokazale statistički značajne razlike s obzirom na tip mišića ili vrijeme zrenja. U istraživanju Poljanec i sur. (2019.), srednje vrijed-

nosti benzo(g,h)perilena bile su 0,27-0,47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , više nego u našem istraživanju. Dibenzo(g,h)antracen nije utvrđen u Krčkom pršutu, dok su u Istarskom, Dalmatinskom i Drniškom pršutu zabilježene značajne razlike ( $p < 0,05$ ). U našem istraživanju, srednje vrijednosti dibenzo(g,h)antracena bile su 0,05-0,14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , slično Dalmatinskom pršutu. U Hercegovačkom pršutu, benzo(g,h)perilen varirao je od 0,09 do 0,89  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a dibenzo(g,h)antracen od 0,00 do 1,05  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi, 2020.). U Slavonskoj šunki, benzo(g,h)perilen i dibenzo(g,h)antracen nisu detektirani (Mastanjević i sur., 2019.b). Koncentracije indeno(g,h,i)pirena pokazale su statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) s obzirom na tip mišića i vrijeme zrenja, s višim koncentracijama u SM mišiću (0,49 i 0,10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nego u BF mišiću (0,05 i 0,05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Produljeno zrenje smanjilo je koncentraciju indeno(g,h,i)pirena u SM mišiću sa 0,49 na 0,10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dok je u BF mišiću ostala konstantna. U istraživanju Poljanec i sur. (2019.), indeno(g,h,i)piren nije kvantificiran u četiri hrvatska pršuta, dok su u Hercegovačkom pršutu koncentracije bile 0,00-1,00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Nadaždi, 2020.), a u Slavonskoj šunki indeno(g,h,i)piren nije detektiran (Mastanjević i sur., 2019.b).

U tablici 2 prikazane su koncentracije PAH4, PAH8 i PAH15 u mišićima BF i SM nakon različitih perioda zrenja (12 i 18 mjeseci). Koncentracije PAH4 (BaP, BaA, BbF, Chr) pokazuju statistički značajnu razliku ( $p < 0,05$ ) s obzirom na tip mišića i vrijeme zrenja. SM mišić ima veće koncentracije (0,75 i 0,14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u usporedbi s BF mišićem (0,08 i 0,06  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) bez obzira na trajanje zrenja. Nakon produženog zrenja od 18 mjeseci, zabilježeno je značajno smanjenje koncentracija u oba mišića. U BF mišiću koncentracije se smanjuju sa 0,08 na 0,06  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dok se u SM mišiću smanjuju sa 0,75 na 0,14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Koncentracije izmjerene u našem istraživanju su unutar dopuštenih granica koje je postavila Europska komisija (Uredba komisije EU, 2020) (12  $\mu\text{g}/\text{kg}$  za PAH4). Prosječna vrijednost PAH4 u ovom istraživanju bila je  $0,08 \pm 0,03 \mu\text{g}/\text{kg}$  za BF mišić i  $0,75 \pm 0,14 \mu\text{g}/\text{kg}$  za SM mišić. Prema istraživanju Poljanec i sur. (2019.), koncentracije PAH4 su se kretale između 0,41 i 0,67  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , s najvišom prosječnom razinom zabilježenom u Krčkom pršutu ( $0,67 \pm 0,13 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), zatim Istarskom ( $0,66 \pm 0,15 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), Dalmatinskom ( $0,44 \pm 0,08 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) i Drniškom ( $0,41 \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Ovi rezultati su iznenađujući s obzirom na to da proces proizvodnje Krčkog i Istarskog pršuta ne uključuje fazu dimljenja. Moguće je da prisutnost

PAH spojeva u nedimljenim pršutima potječe od začina korištenih tijekom soljenja, poput mljevenog crnog papra, lovora i ružmarina, što je slučaj kod Krčkih i Istarskih pršuta. U Hercegovačkom pršutu, samo jedan uzorak je imao koncentraciju PAH4 (21,68 µg/kg) iznad propisane granice od 12 µg/kg, dok su prosječne koncentracije (0,99-5,24 µg/kg) bile više nego u našem istraživanju (Nadaždi, 2020.).

Koncentracije PAH4 u Slavonskoj šunki varirale su od 0,00 do 99,26 µg/kg, pri čemu je sedam uzoraka premašilo propisane granice od 30 µg/kg za tradicionalno dimljeno meso (Mastanjević i sur., 2019.b). Bogdanović i sur. (2019.) izvijestili su o prosječnoj vrijednosti PAH4 od 0,78 µg/kg za sušenu šunku.

Koncentracije PAH8 (BaP, BaA, BbF, Chr, BkF, Bghi, Dba, IP) pokazale su statistički značajne razli-

**Tablica 2.** Udio PAH4, PAH8 i PAH15 u mišićima *biceps femoris* (BF) i *semimembranosus* (SM) nakon različitog vremena zrenja (12 i 18 mjeseci)

**Table 2.** Content of PAH4, PAH8 and PAH 15 in *biceps femoris* (BF) and *semimembranosus* (SM) muscles after different ripening times (12 and 18 months)

PAH (µg/kg)	Vrijeme zrenja/ Time of ripening			P-vrijednosti/ p-value		
		12 mjeseci/ 12 months	18 mjeseci/ 18 months	Mišić (M)/ Muscle (M)	Vrijeme zrenja (T)/ Time of ripening (T)	M x T
PAH4	BF	0,08 ± 0,03 <sup>b,1</sup>	0,06 ± 0,02 <sup>a,1</sup>	0,005*	0,015*	0,025*
	SM	0,75 ± 0,24 <sup>b,2</sup>	0,14 ± 0,04 <sup>a,2</sup>			
PAH8	BF	0,38 ± 0,11 <sup>b,1</sup>	0,28 ± 0,10 <sup>a,1</sup>	<0,001*	<0,001*	0,001*
	SM	1,59 ± 0,26 <sup>b,2</sup>	0,37 ± 0,11 <sup>a,2</sup>			
PAH15	BF	5,14 ± 0,59 <sup>b,1</sup>	3,13 ± 0,50 <sup>a,1</sup>	<0,001*	0,014*	0,274
	SM	16,49 ± 2,49 <sup>b,2</sup>	11,48 ± 0,72 <sup>a,2</sup>			

<sup>a-b</sup> Različita slova označavaju statistički značajnu razliku između faza proizvodnje ( $p < 0,05$ ; Tukey HSD test) (razlike između faza proizvodnje) 1-2 različite brojke označavaju statistički značajnu razliku između mišića u istoj fazi proizvodnje (Studentov t-test;  $p < 0,05$ ) (razlike između mišića u istoj fazi proizvodnje)

<sup>a-b</sup> Different letters indicate a statistically significant difference between production phases ( $p < 0,05$ ; Tukey HSD test) (differences between production phases) 1-2 different numbers indicate a statistically significant difference between muscles in the same production phase (Student's t-test;  $p < 0,05$ ) (differences between muscles in the same production phase)

ke ( $p < 0,05$ ) u odnosu na tip mišića i vrijeme zrenja. SM je imao više koncentracije (1,59 i 0,37 µg/kg) u usporedbi s BF (0,38 i 0,28 µg/kg), a produljeno zrenje smanjilo je koncentracije u oba mišića (SM sa 1,59 na 0,37 µg/kg; BF sa 0,38 na 0,28 µg/kg). Prema istraživanju Poljanec i sur. (2019.), srednje vrijednosti PAH8 su se kretale između 0,73–1,28 µg/kg, s najvišom srednjom razinom u Istarskom pršutu (1,28 ± 0,42 µg/kg), zatim Krčkom (1,10 ± 0,15 µg/kg), Drniškom (0,88 ± 0,15 µg/kg) i Dalmatinskom pršutu (0,73 ± 0,12 µg/kg).

PAH15 također pokazuje statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) u odnosu na tip mišića i vrijeme zrenja. SM mišić ima značajno više prosječne koncentracije (16,49 i 11,48 µg/kg) nego BF mišić (5,14 i 3,13 µg/kg). To je posljedica položaja mišića; SM kao vanjski mišić izložen je više atmosferskim uvjetima, soli, dehidraciji i dimljenju nego BF mišić, koji je zaštićen potkožnim slojem masti. Produlje-

no zrenje rezultiralo je smanjenjem koncentracija u oba mišića (SM sa 16,49 na 11,48; BF sa 5,14 na 3,13 µg/kg). Produljeno zrenje može smanjiti koncentraciju PAH-ova zbog produženog izlaganja zraku i oksidacije, što može uzrokovati razgradnju PAH-ova. Prema istraživanju Poljanec i sur. (2019.), koncentracije PAH15 u hrvatskim pršutama su bile niže nego u ovom istraživanju (7,0-8,80 µg/kg). Najviša srednja razina PAH15 zabilježena je u Istarskom pršutu (8,80 ± 0,93 µg/kg), zatim Drniškom (7,53 ± 0,05 µg/kg), Dalmatinskom (7,07 ± 1,85 µg/kg) i Krčkom (7,00 ± 1,43 µg/kg). U Hercegovačkom pršutu, koncentracije PAH16 (5,21–19,60 µg/kg) su bile veće od PAH15 u našem istraživanju (Nadaždi, 2020.). Koncentracije PAH16 u Slavonskoj šunki (61,30 - 462,83 µg/kg) bile su značajno više, što se može pripisati tradicionalnoj metodi dimljenja (intenzitet dima, trajanje i temperatura) (Mastanjević i sur., 2019.b).

Sveobuhvatna analiza PAH-ova u mišićima BF i SM pokazuje složenu dinamiku koncentracija PAH-ova pod utjecajem vrste mišića, vremena zrenja i okolišnih čimbenika. Rezultati ovog istraživanja sugeriraju da se većina PAH-ova u industrijski dimljenom Dalmatinskom pršutu smanjuje produženim zrenjem (18 mjeseci) te da su koncentracije veće u vanjskom mišiću SM. Brojna istraživanja potvrđuju vezu između koncentracije PAH-ova i temperature dimljenja te vrste drva koja se koristi za dimljenje. Na primjer, istraživanje Mastanjević i sur. (2019.b) pokazuje da su koncentracije PAH-ova veće u šunkama dimljenim s brijestom nego u onima dimljenim s bukvom i grabom. Hitzel i sur. (2013) su otkrili da korištenje topole i hikorije smanjuje sadržaj BaP, PAH4 i PAH16 za 35-55 %, ovisno o proizvodu. Puljić i sur. (2019.) su izvijestili da uzorci dimljeni tradicionalnim metodama (otvorena vatra, 20 dana dimljenja) imaju značajno više razine PAH-ova nego industrijski dimljeni uzorci.

Ključni čimbenik koji utječe na koncentraciju PAH-ova u mesnim proizvodima je temperatura dimljenja, vrsta drva i gustoća dima. Promjene temperature u dimnoj komori također značajno utječu na koncentraciju PAH-ova (Racovita i sur., 2020.). Trajanje dimljenja može utjecati na rok trajanja proizvoda, senzorna svojstva i razinu PAH-ova (Essumang i sur., 2013.; Pohlmann i sur., 2013.; Đinović i sur., 2008.).

Svojstva proizvoda, kao što su sadržaj masti, mramornost, sadržaj mioglobina, omjer površine i mase te prisutnost kože ili ovitka, također mogu utjecati na stvaranje PAH-ova (Mastanjević i sur., 2019.a; Babić i sur., 2018.; Essumang i sur., 2013.). Sadržaj masti u proizvodu ima značajan utjecaj na razinu PAH-ova tijekom termičke obrade. Produženo vrijeme dimljenja smanjuje sadržaj masti i vode, što rezultira povećanjem koncentracije PAH-ova u proizvodu (Essumang i sur., 2013.). Tradicionalne metode dimljenja rezultiraju većom kontaminacijom PAH-om u usporedbi s industrijskim metodama. Na kraju proizvodnje, unutrašnjost svih dimljenih uzoraka zadržava znatno niže ukupne koncentracije PAH-ova u usporedbi s površinskim slojem. Konzumacija ovakvih proizvoda može biti potencijalno štetna za ljudsko zdravlje, što je razlog zašto je u EU na snazi načelo ALARA (što je razumno moguće niže).

Rezultati istraživanja pokazuju da bi lokalni proizvođači trebali usvojiti poboljšane ili nove tehnike dimljenja i prilagoditi parametre dimlje-

nja kako bi se smanjila razina PAH-ova i smanjio rizik od kontaminacije dimljenih mesnih proizvoda. To bi rezultiralo sigurnijim dimljenim mesnim proizvodima (Puljić i sur., 2019.). Ovi kontaminanti izazivaju veliko zanimanje jer su neki od njih vrlo kancerogeni kod laboratorijskih životinja i povezani su s rakom dojke, pluća i debelog crijeva kod ljudi. Unos hranom predstavlja glavni izvor izloženosti PAH-ova kod ljudi (Yebara-Pimentel i sur., 2015.).

## Zaključak

Rezultati istraživanja pokazuju da su svi uzorci Dalmatinskog pršuta, bez obzira na tip mišića (BF ili SM), imali koncentracije PAH spojeva ispod propisanih vrijednosti prema regulaciji Europske komisije, što čini ovaj proizvod sigurnim za ljudsku konzumaciju. Veće koncentracije PAH spojeva zabilježene su u SM mišiću zbog njegovog vanjskog položaja, izloženijeg vanjskim uvjetima, dok BF mišić bolje zadržava PAH spojeve zahvaljujući potkožnom masnom tkivu. Produženim zrenjem došlo je do značajnog smanjenja koncentracija nekoliko PAH spojeva u oba mišića. Koncentracije kancerogenog benzo(a)pirena bile su ispod dopuštene granice, a smanjile su se produženim zrenjem. Interakcija položaja mišića i vremena zrenja pokazala je statističku značajnost za benzo(k)fluoranten, indeno(g,h,i)piren, PAH4 i PAH8, dok su srednje vrijednosti PAH15 bile tri puta veće u SM mišiću nego u BF mišiću nakon 12 mjeseci zrenja.

\*rad je izvadak iz diplomskog rada Župić Ivana (2024): Utjecaj duljine zrenja na koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u dimljenom pršutu. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 47. Mentor: izv. prof. dr. sc. Nives Marušić Radović



## Literatura

- [1] Alomirah, H., S. Al-Zenki, S. Al-Hooti, S. Zaghloul, W. Sawaya, N. Ahmed, Kurunthachalam K. Kannan (2011): Concentrations and dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from grilled and smoked foods. *Food Control*, 22 (2011), 2028–2035 <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.05.024>
- [2] Bogdanović, T., J. Pleadin, S. Petričević, E. Listeš, D. Sokolić, K. Marković, F. Ozogul, V. Šimat (2019): The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and meat products of Croatia and dietary exposure. *J Food Compos Anal*, 75 (2019), 49–60 <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.09.017>
- [3] Ciecierska M., M. Obiedzirski (2007): Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons' content in meat products. *Acta Sci Pol Techno Aliment*, 6(4) (2007), 17-28 [https://www.food.actapol.net/volume6/issue4/2\\_4\\_2007.pdf](https://www.food.actapol.net/volume6/issue4/2_4_2007.pdf)
- [4] Cilla I., L. Martínez, J.A. Beltrán, P. Roncalés (2006): Dry-cured ham quality and acceptability as affected by the preservation system used for retail sale. *Meat Sci*, 73(4) (2006), 581-589 <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.02.013>
- [5] Essumang D.K., D.K. Doodoo, J.K. Adjei (2013): Effect of smoke generation sources and smoke curing duration on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in different suites of fish. *Food Chem Toxicol*, 58 (2013), 86-94 <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.04.014>
- [6] Fasano E., I. Yebra-Pimentel, E. Martinez-Carballo, J. Simal-Gándara (2016): Profiling, distribution and levels of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional smoked plant and animal foods. *Food Control*, 59 (2016), 581-590 <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.06.036>
- [7] Gomes A., C. Santos, J. Almeida, M. Elias, L.C. Roseiro (2013): Effect of fat content, casing type and smoking procedures on PAHs contents of Portuguese traditional dry fermented sausages. *Food Chem Toxicol*, 58 (2013), 369-374 <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.05.015>
- [8] Hitzel A., M. Pöhlmann, F. Schwägele, K. Speer, W. Jira (2013): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices. *Food Chem*, 139(1-4) (2013), 955-962 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.011>
- [9] Hokkanen M., U. Luhtasela, P. Kostamo, T. Ritvanen, K. Peltonen, M.N. Jestoi (2018): Critical effects of smoking parameters on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in traditionally smoked fish and meat products in Finland. *J Chem*, 2018 (2018), 1–14 <https://doi.org/10.1155/2018/2160958>
- [10] Kovačević D. (2017): Kemija i tehnologija šunki i pršuta. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- [11] Lorenzo J.M., L. Purriños, R. Bermudez, N. Cobas, M. Figueiredo, M.C. García Fontán (2011): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: „Chorizo gallego“ and „Chorizo de cebolla“. *Meat Sci*, 89(1) (2011), 105–109 <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2011.03.017>
- [12] Mastanjević K., B. Kartalović, J. Lukinac, M. Jukić, D. Kovačević, J. Petrović, K. Habschied (2019a): Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Traditional Dry Cured Smoked Ham Slavenska Šunka. *Appl Sci*, 10(1) (2019), 92 <https://doi.org/10.3390/app10010092>
- [13] Mastanjević K., B. Kartalović, J. Petrović, N. Novakov, L. Puljić, D. Kovačević, M. Jukić, J. Lukinac, K. Mastanjević (2019b): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the traditional smoked sausage Slavenska kobasica. *J Food Compos Anal*, 83 (2019), 103282 <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103282>
- [14] Mastanjević K., L. Puljić, B. Kartalović, J. Grbavac, M. Jukić Grbavac, H. Nadaždi, K. Habschied (2020): Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Heregovački pršut-Traditionally Smoked Prosciutto. *Int J Environ Res Public Health*, 17(14) (2020), 5097 <https://doi.org/10.3390/ijerph17145097>
- [15] Nadaždi H. (2020): Sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u Hercegovačkom pršutu (diplomski rad), Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2020.
- [16] Petrova M.I., E. Lievens, S. Malik, N. Imholz, S. Lebeer (2015): Lactobacillus species as biomarkers and agents that can promote various aspects of vaginal health. *Front Physiol*, 6 (2015), 81 <https://doi.org/10.3389/fphys.2015.00081>
- [17] Poljanec I., N. Marušić Radovčić, D. Karolyi, S. Petričević, T. Bogdanović, E. Listeš, H. Medić (2019): Polycyclic aromatic hydrocarbons in four different types of Croatian dry-cured hams. *Meso*, 21(5) (2019), 458-468 <https://doi.org/10.31727/m.21.5.4>
- [18] Pugliese C.E., L. Anthony, J.F. Strang, K. Dudley, G.L. Wallace, L. Kenworthy (2015): Increasing adaptive behavior skill deficits from childhood to adolescence in autism spectrum disorder: role of executive function. *J Autism Dev Disord*, 45(6) (2015), 1579–1587 [doi: 10.1007/s10803-014-2309-1](https://doi.org/10.1007/s10803-014-2309-1)
- [19] Puljić L., K. Mastanjević, B. Kartalović, D. Kovačević, J. Vranešević, K. Mastanjević (2019): The Influence of Different Smoking Procedures on the Content of 16 PAHs in Traditional Dry Cured Smoked Meat “Hercegovačka Pečenica”. *Foods*, 8(12) (2019), 690 [doi: 10.3390/foods8120690](https://doi.org/10.3390/foods8120690)
- [20] Racovita R.C., C. Secuianu, M.D. Ciuca, F. Israel-Roming (2020): Effects of smoking temperature, smoking time, and type of wood sawdust on polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation levels in directly smoked pork sausages. *J Agric Food Chem*, 68(35) (2020), 9530-9536 <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03590>
- [21] Toldrá F. (2002): Dry-Cured Meat Products, Food and Nutrition Press, Trumbull, 2002.
- [22] Uredba komisije EU (2020): Uredba komisije (EU) 2020/1255 Službeni list Europske unije.
- [23] Wretling S., A. Eriksson, G.A. Eskhult, B. Larsson (2010): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. *J Food Compos Anal*, 23(3) (2010), 264-272 <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.10.003>
- [24] Yebra-Pimentel I., R. Fernandez-Gonzalez, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara (2015): A critical review about the health risk assessment of PAHs and their metabolites in foods. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 55(10) (2015), 1383–1405 [doi: 10.1080/10408398.2012.697497](https://doi.org/10.1080/10408398.2012.697497)
- [25] Zachara A., D. Galkowska, L. Juszcak (2017): Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Food Control*, 80 (2017), 45–51 <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.04.024>



## The influence of ripening on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in smoked dry-cured ham

### Abstract

The aim of the study was to determine the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked dry-cured ham after 12 and 18 months of ripening. The research was conducted on samples from two dry-cured muscles: *biceps femoris* (BF) and *semimembranosus* (SM). The presence of PAH compounds in the examined muscles was determined using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection (HPLC-FLD). The results showed that PAH compounds accumulate more in the SM muscle due to its external position and greater exposure to external factors, particularly smoking. Additionally, the study concluded that the concentrations of most PAH compounds significantly decreased after 18 months of ripening in both muscles. The concentrations of benzo(a)pyrene (BaP) and PAH4 (BaP, BaA, BbF, Chr), which can be potentially harmful to human health, did not exceed the values set by the European Commission for meat products, making *Dalmatinski pršut* safe for consumption.

**Keywords:** smoked dry-cured ham, PAH compounds, HPLC-FLD, food safety

## Einfluss der Reifung auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in geräuchertem Rohschinken

### Zusammenfassung

Ziel der Studie war es, die Konzentrationen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in geräuchertem Rohschinken nach 12 und 18 Monaten Reifung zu bestimmen. Die Untersuchung wurde an Proben von zwei trocken gepökelten Muskeln durchgeführt: *Biceps femoris* (BF) und *Semimembranosus* (SM). Das Vorhandensein von PAK-Verbindungen in den untersuchten Muskeln wurde mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Fluoreszenzdetektion (HPLC-FLD) bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich PAK-Verbindungen im SM-Muskel stärker anreichern, was auf seine äußere Lage und die stärkere Exposition gegenüber äußeren Faktoren, insbesondere Räucherung, zurückzuführen ist. Darüber hinaus kam die Studie zu dem Schluss, dass die Konzentrationen der meisten PAK-Verbindungen nach 18 Monaten Reifung in beiden Muskeln deutlich abnahmen. Die Konzentrationen von Benzo(a)pyren (BaP) und PAK4 (BaP, BaA, BbF, Chr), die für die menschliche Gesundheit potenziell schädlich sein können, überstiegen nicht die von der Europäischen Kommission für Fleischerzeugnisse festgelegten Werte, so dass *Dalmatinski pršut* für den Verzehr sicher ist.

**Schlüsselwörter:** geräucherter Rohschinken, PAK-Verbindungen, HPLC-FLD, Lebensmittelsicherheit

## La influencia de la maduración en los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en jamón curado y ahumado

### Resumen

El objetivo del estudio fue determinar las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en jamón curado y ahumado después de 12 y 18 meses de maduración. La investigación se llevó a cabo en muestras de dos músculos curados: *biceps femoris* (BF) y *semimembranosus* (SM). La presencia de compuestos HAP en los músculos examinados se determinó utilizando cromatografía líquida de alta eficacia con detección por fluorescencia (HPLC-FLD). Los resultados mostraron que los

compuestos HAP se acumulan más en el músculo SM debido a su posición externa y mayor exposición a factores externos, especialmente al ahumado. Además, el estudio concluyó que las concentraciones de la mayoría de los compuestos HAP disminuyeron significativamente después de 18 meses de maduración en ambos músculos. Las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP) y HAP4 (BaP, BaA, BbF, Chr), que pueden ser potencialmente perjudiciales para la salud humana, no excedieron los valores establecidos por la Comisión Europea para productos cárnicos, lo que hace que el *Dalmatinski pršut* sea seguro para el consumo.

**Palabras claves:** jamón curado y ahumado, compuestos HAP, HPLC-FLD, seguridad alimentaria

## Impatto della stagionatura sugli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nel prosciutto crudo affumicato

### Riassunto

Lo scopo della ricerca è stato quello di determinare le concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nel prosciutto crudo affumicato dopo 12 e 18 mesi di stagionatura. La ricerca è stata condotta su campioni di due muscoli del prosciutto: il *bicipite femorale* (BF) e il *muscolo semimembranoso* (SM). La presenza di composti IPA nei muscoli studiati è stata determinata mediante il metodo della cromatografia liquida ad alta prestazione con rilevamento della fluorescenza (HPLC-FLD). I risultati della ricerca hanno mostrato che i composti IPA si accumulano maggiormente nel muscolo SM a causa della sua posizione esterna e della maggiore esposizione a fattori esterni, in particolare all'affumicatura. Inoltre, la ricerca ha dimostrato che le concentrazioni della maggior parte dei composti IPA sono diminuite significativamente dopo 18 mesi di stagionatura in entrambi i muscoli. Le concentrazioni di benzo(a)pirene (BaP) e PAH4 (BaP, BaA, BbF, Chr), che possono essere potenzialmente nocive per la salute umana, non hanno superato i valori prescritti dalla Commissione Europea per i prodotti a base di carne, il che rende il Prosciutto crudo dalmata (*Dalmatinski pršut*) sicuro per il consumo.

**Parole chiave:** prosciutto crudo affumicato, composti IPA, HPLC-FLD, sicurezza alimentare