

УНИВЕРЗИТЕТ "СВ.КИРИЛ И МЕТОДИЈ"
ЗЕМЈОДЕЛСКИ ФАКУЛТЕТ - СКОПЈЕ

М-р ЗЛАТКО М. ПЕЈКОВСКИ

**МОЖНОСТИ ЗА СУПСТИТУЦИЈА НА
НИТРИТИТЕ ВО БАРЕНИ КОЛБАСИ**

- ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА -

Скопје, 2000



КОМИСИЈА ЗА ОЦЕНА И ОДБРАНА НА ДИСЕРТАЦИЈАТА

МЕНТОР: ПРОФ. Д-Р СТОЈАН БЕЛИЧОВСКИ

ЧЛЕНОВИ НА КОМИСИЈАТА:

1. ПРОФ. Д-Р БОРИСЛАВ ЦИНЛЕСКИ
2. ПРОФ. Д-Р БОЖИДАР ЖЛЕНДЕР
3. ПРОФ. Д-Р МИХАИЛ ДАНЕВ
4. ПРОФ. Д-Р ТИХОМИР ЧИЖБАНОВСКИ

ДАТУМ НА ОДБРАНА:

ДАТУМ НА ПРОМОЦИЈА:

НАУКА НА КОЈА СЕ СТЕКНУВА ДОКТОРАТОТ: **ЗЕМЈОДЕЛСКИ НАУКИ**



Универзитет "Св.Кирил и Методиј"
Земјоделски факултет - Скопје
Автор: Златко М. Пејковски

УДК: 637.523:546.173

МОЖНОСТИ ЗА СУПСТИТУЦИЈА НА НИТРИТИТЕ ВО БАРЕНИ КОЛБАСИ

А П С Т Р А К Т

Испитувани се можностите за целосна замена на нитритите при производството на реновки. Користени се безнитритни системи за саламурење на месото. Во шест повторувања, произведени се четири групи реновки: контролна - со нитрити (N); без нитрити со ферментиран ориз - ANGKAK (A); без нитрити со пигмент во прав од термички обработено и саламурено месо - PCCMP (P) и без нитрити со PCCMP и ANGKAK во комбинација (K). При тоа е испитувано влијанието на овие пигменти врз сензорните и хемиските особини.

Утврдено е дека сите три безнитритни групи реновки се одликуваат со сензорно прифатлив вкупен впечаток, иако се нешто послабо оценети од нитритните заради отстапувањата во типичноста, интензивноста и хомогеноста на бојата. Инструменталната анализа на бојата и пресметаните ΔE , h , C , ΔL и ΔC вредности укажуваат дека реновките од групите P и K се најблиски до стандардните - група N. Бојата на пресек кај вакуум пакуваните реновки од групите P и K се стабилизира по четири дена чување во ладилник. Стабилноста на бојата на пресек при амбиентални услови е подобра кога се користи ферментиран ориз. Резултатите од хемиските анализи покажуваат дека реновките од групите P и A се одликуваат со сигнификантно ($P < 0,01$) повисока содржина на минерални материи. Резидуалните нитрити се застапени во минимални количества и кај безнитритните реновки. Ниските ТБК броеви ($< 0,30$) укажуваат дека оксидацијата на липидите е скоро во целост спречена кај сите групи реновки за време на испитуваниот период од 42 дена.

Генерално, кога јунешкото месо учествува со 20% во вкупното количество месо, а свинското со 80%, замената на нитритите при производството на реновки е технолошки можна, како со PCCMP така и со ANGKAK, под услов да се користат и другите компоненти на безнитритниот систем.

КЛУЧНИ ЗБОРОВИ: барени колбаси, нитрити, супституција



"St. Cyril and Methodius" University
Faculty of Agriculture - Skopje
Author: Zlatko M. Pejkovski

UDC: 637.523:546.173

POSSIBILITIES FOR NITRITE SUBSTITUTION IN
FRANKFURTER TYPE SAUSAGES

A B S T R A C T

Possibilities for nitrite total substitution in frankfurter type sausage production are investigated. Nitrite - free meat curing systems are used. Four groups of sausages are produced in six repeats: control - with nitrite (N); without nitrite, but with fermented rice - ANGKAK (A); without nitrite, but with powdered cooked cured - meat pigment-PCCMP (P) and without nitrite but with combined use of PCCMP and ANGKAK (K). The effects of these pigments on sensory, chemical and instrumentally measured sensory properties are investigated.

It is established that all three nitrite - free groups of sausages are of sensory acceptable overall impression, although they are slightly worse evaluated than nitrite sausages, due to deviations in colour tipicity, intensity and homogeneity. Instrumental colour analysis and calculated ΔE , h , C , ΔL and ΔC values, point out that sausages of groups P and K, most closely resembled that of standard group - N and the sectionplane colour in groups P and K is stabilized after four days storage of vacuum packaged sausages in refrigerator. The sectionplane colour stability, under ambient conditions, is better when used fermented rice. Chemical analyses show up that sausages of groups P and A have statistically significant ($P < 0,01$) higher ash content. Residual nitrite is detectable in certain minimum quantities even though in nitrite - free frankfurters. Low TBA numbers ($<0,30$) indicate that lipid oxidation is almost completely prevented in all groups of frankfurters during the 42 days investigated period.

Generally, when beef participate by 20% and pork by 80% in whole meat mass, nitrite substitution in frankfurter type sausages production is technologically possible both when PCCMP or ANGKAK are used, providing the other components of nitrite - free meat curing system to be used.

KEY WORDS: frankfurter type sausages, nitrite, substitution



СОДРЖИНА	Страна
I. ВОВЕД	1
II. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА	5
1. Појава и развој на идејата за користење на нитритите во преработките од месо	5
2. Технолошки предности при саламурењето	7
2.1. Развој на бојата	7
2.2. Развој на аромата	12
2.3. Конзервирачко дејство	13
2.4. Антиоксидативно дејство	15
3. Здравствени аспекти при користењето на нитритите	17
3.1. Акутна токсичност	17
3.2. Создавање на N-нитрозо соединенија и нивната канцерогеност	18
4. Превенирање на создавањето на N-нитрозо соединенијата	23
4.1. Редуцирање на додадените нитрити во производите од месо	23
4.2. Употреба на соединенија кои го инхибираат создавањето на N-нитрозамините	26
4.3. Целосна елиминација на нитритите - алтернативи	28
5. Појава и развој на идејата за пигмент во прав на термички обработено и саламурено месо (PCCMP), како алтернатива за нитритите	31
6. Ферментираниот ориз како алтернатива за нитритите	37
6.1. Употреба и начин на добивање	37
6.2. Технолошки аспекти	38
6.3. Микробиолошки аспекти	42
6.4. Фармаколошко-токсиколошки аспекти	43
6.5. Правни аспекти	46
7. Други компоненти на безнитритните системи	48
7.1. Антиоксиданси	48
7.2. Секвестранти (хелатори)	49
7.3. Антимикробни средства	50



III. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ	52
1. Материјал	52
2. Методи	56
2.1. Мерење на рН	56
2.2. Пресметување на калирањето	56
2.3. Хемиски анализи	56
2.3.1. Утврдување на хемискиот состав на реновките	57
2.3.2. Одредување на содржината на вкупен мускулен пигмент во месото	57
2.3.3. Утврдување на содржината на резидуални нитрити во реновките	59
2.3.4. Утврдување на степенот на оксидација на липидите - ТБК тест	60
2.4. Инструментално мерење на реолошките особини (текстура) на реновките	61
2.4.1. Сила на сечење	61
2.4.2. Цврстина на притисок	61
2.4.3. Повратност на деформацијата на притисок I и II и отпор на притисок I и II	62
2.5. Инструментална анализа на бојата на реновките	62
2.6. Сензорно оценување	65
2.7. Микробиолошки испитувања	67
2.8. Статистичка обработка на податоците	68
IV. РЕЗУЛТАТИ	70
1. Сензорни карактеристики	70
1.1. Надворешен изглед	73
1.2. Профил на бојата	74
1.3. Профил на текстурата	75
1.4. Профил на аромата	76
1.5. Вкупен впечаток	77
2. Загуба во маса (калирање) на реновките во текот на термичката обработка	78
3. рН на реновките	78
4. Хемиски состав на реновките	79



5. Инструментална анализа на бојата на реновките	80
5.1. Бојата на површината на реновките	80
5.1.1. L - вредност	80
5.1.2. a - вредност	82
5.1.3. b - вредност	83
5.1.4. ΔE - вредност	84
5.1.5. h - вредност	85
5.1.6. C - вредност	86
5.1.7. Отстапување во бојата на површината кај безнитритните во споредба со нитритните реновки, врз основа на разликите во светлоста (ΔL) и во индексите на наситеност - интензитет на бојата (ΔC)	87
5.2. Бојата на пресекот на реновките	90
5.2.1. L - вредност	91
5.2.2. a - вредност	94
5.2.3. b - вредност	95
5.2.4. ΔE - вредност	97
5.2.5. h - вредност	99
5.2.6. C - вредност	100
5.2.7. Отстапување во бојата на пресекот на безнитритните во споредба со нитритните реновки, врз основа на разликите во светлоста (ΔL) и во индексите на наситеност - интензитет на бојата (ΔC)	101
6. Содржина на резидуални нитрити	105
7. ТБК - број	106
8. Инструментално измерени реолошки особини (текстура) на реновките	108
8.1. Сила на сечење	108
8.2. Цврстина на притисок I и II	109
8.3. Отпор на притисок I и II	110
8.4. Еластичност на деформацијата I и II	111
9. Микробиолошки наод	112
10. Корелациска анализа	113
V. ДИСКУСИЈА	115
VI. ЗАКЛУЧОЦИ	128
VII. ЛИТЕРАТУРА	130



I. ВОВЕД

Во настојувањата да ја продолжи одржливоста на месото, човекот уште од дамнешни времиња ја користи солта. Солта, во некои области на земјината топка, природно имала поголеми количества на нитрати (шалитра), што поволно се одразувало на квалитетот на месото кое добивало розеникава боја и карактеристичен вкус. Подоцна, било докажано дека нитритите, а не нитратите, се одговорни за таквиот ефект. Така, почнале да се користат и нитритите, како адитиви при саламурењето. Нитритите во смеса со готварска сол - т.н. нитритна сол, легално се користат веќе седум децении.

Употребата на нитритите е технолошки оправдана поради бројни предности: помагаат во формирањето и стабилизирањето на пожелната розова боја на производите од месо; делуваат како антиоксиданс, превенирајќи ја појавата на вкусот на ужегнатост; преку своето антиоксидативно делување индиректно влијаат и врз подобрување на аромата на производите и инхибиторно делуваат врз растот и развојот на *Clostridium botulinum* - бактерија која го создава најопасниот отров од биолошко потекло на земјината топка - ботулинот.

Но, наспроти сите овие пожелни својства, нитритите имаат и сериозни недостатоци. Еден од нив е и нивната директна токсичност. Така, смртоносна доза за човекот претставува 1 g, а според препораките на Светската здравствена организација (WHO), дневно внесените количества на нитрити не би требало да бидат повисоки од 0,2 mg/kg телесна маса. Нашиот Правилник толерира 20 mg NaNO_2 /100 g производ. Проблемот со директната токсичност на нитритите е решен со забрана на користење на нитритите во чиста форма, односно дозвола за нивно користење во форма на хомогена нитритна сол во која концентрацијата на нитритите изнесува од 0,5 до 0,6%.

Друг, исто така, сериозен недостаток на нитритите, откриен дури во седумдесеттите години, е нивното делување како прекурсори во настанувањето на канцерогените нитрозоамини. Поновите епидемиолошки истражувања во САД укажуваат на врската меѓу консумирањето на хот-дог



(реновки) и ракот односно леукемијата во детството. Освен тоа, нитритите го зајакнуваат канцерогеното делување на N-нитрозо-N-метилбензиламинот во настанувањето на тумор на хранопроводот.

Тие наоди дале повод за изнаоѓање на можности за инхибирање на создавањето на N-нитрозо-соединенијата. Настојувањата, главно, биле сконцентрирани во три насоки: 1. со оглед дека брзината на создавањето на нитрозоамините зависи од квадратот на концентрацијата на резидуалните нитрити, логично решение е намалување на количествата на додадените нитрити; 2. примена на редуктивни средства (аскорбинска киселина, аскорбати, ериторбати, α -токоферол) и 3. целосно елиминирање на нитритите од рецептурите, односно изнаоѓање алтернативи.

При трагањето по алтернативи за нитритите, на почетокот настојувањата биле насочени кон изнаоѓање на едно единствено соединение кое целосно би ги заменило нитритите. Но, таквите настојувања не вродиле со плод. Така, од преку 700 испитани соединенија, ниту едно не можело да ги обезбеди сите ефекти на нитритите. Затоа истражувачите го сконцентрирале своето внимание кон т.н. "безнитритни месни системи", кај кои за да се постигне истиот квалитет како кај производите третиран со нитрити, освен алтернативен пигмент, неопходно било и учество на барем еден антиоксиданс, барем еден секвестрант и барем едно антимиembroно средство. Како пионер на таквите системи може да се смета Sweet (1975) кој развил безнитритни системи во кои боена компонента претставувал еритрозинот.

Подоцна, една канадска група истражувачи, по примерот на Sweet, вршејќи долгогодишни испитувања, ги доразвива и проширува безнитритните системи во кои како боена компонента користи алтернативен пигмент на саламурено и термички обработено месо (ССМР). Пигментот го синтетизирале од говедски црвени крвни зрнца (еритроцити), односно од хемин. Бидејќи пигментот бил осетлив на светлина и кислород, истиот го инкапсулирале во модифициран скроб. Така е добиен пигментот РССМР, за кој авторите декларираат рок на траење од 18 месеци ако се чува во ладилник. Сепак, овој пигмент сè уште нема најдено практична примена



во индустриското производство. За да го достигне комерцијалниот стадиум, потребни се дополнителни истражувања.

Друга, значајна потенцијална алтернатива на нитритите е ферментираниот ориз. Тој со векови се користи во земјите на далечниот исток како додаток на традиционалните јадења и пијалаци. Поседува извонредна моќ на боење и стабилност на бојата во амбиентални услови, а се карактеризира и со извесна антибактериска активност. Не покажува антиоксидативно делување, но има моќ да го регулира нивото на липидите во крвта, а со тоа превентивно да делува врз кардиоваскуларните болести. Се карактеризира и со антиинфламаторно и антитуморно дејство. Единствен недостаток е микотоксинот citrinin кој кај некои соеви на габата *Monascus*, која учествува во ферментацијата на оризот, се среќава во нешто поголеми количества.

Monascus - пигментите односно ферментираниот ориз, се користат во многу земји но не и во земјите на ЕУ и САД. За нивно одобрување во ЕУ и САД, потребни се понатамошни биотехнолошки, токсиколошки и технолошки проучувања во кои ќе се изврши и глобална процена на концентрациите на citrinin кај пробите од разни земји (Кина, Јапонија, Кореа, итн.).

Од горенаведените проблеми произлезе и мотивацијата за истражувањата во оваа докторска дисертација чија цел е изнаоѓање на соодветна замена на нитритите при производството на реновки, со надеж дека добиените резултати ќе дадат скроман придонес во светските настојувања за елиминирање на употребата на нитритите во производството на преработки од месо.

При тоа, вниманието во истражувањата е насочено кон поединечното влијание на пигментот РССМР односно ферментираниот ориз, како и нивното влијание кога се во комбинација, врз сензорните, хемиските и инструментално измерените сензорни особини на безнитритните реновки кај кои се употребени и другите компоненти на безнитритните системи.

Истражувањата би имале теоретско и практично значење и би биле во склад со современите трендови за производство на здравствено исправна



храна, а резултатите би можеле да ги користат сите погони кои се занимаваат со производство на преработки од месо.

Основна цел на истражувањата е да се направат обиди за супституција на нитритите со други адитиви. Вакви и слични истражувања во нашата земја не се вршени. Во светски размери, вршени се испитувања, но замена на нитритите досега не е најдена.



II. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА

1. ПОЈАВА И РАЗВОЈ НА ИДЕЈАТА ЗА КОРИСТЕЊЕ НА НИТРИТИ ПРИ ПРЕРАБОТУВАЊЕ НА МЕСОТО

Солењето на месото е еден од најстарите начини за негово конзервирање. Солта, во некои области на земјината топка, се сметала како крајно пожелна, поради тоа што произведувала црвеникава боја и карактеристичен вкус на месото (Џинлески, 1973). Веројатно дека солта, која тогаш се користела за обработка на месото, била "загадена" со шалитра, што имало позитивно влијание врз бојата и аромата на производите (Vuković и Zimonjić, 1990). Најстарите записи за истовремено користење на нитратите и готварската сол датираат од 1835 година (Arneth, 1998). Во нив се препорачува употребата на шалитрата при производството на сланина со цел да се подобри сочноста и аромата на производот. За подобро разбирање на процесите кои се случуваат при користењето на шалитрата-нитратите, придонесуваат микробиолошките истражувања на Polenske, кој во 1891 година воочил дека некои бактерии ги редуцираат нитратите во нитрити (Arneth, 1998). Во 1899 година Lehmann, како и Kisskat, констатирале дека бојата на саламуреното месо се добива како резултат на користењето на нитритите, а не на нитратите (Arneth, 1998). Британскиот физиолог Haldane, во 1901 година, конечно го демонстрирал создавањето на нитрозохемоглобинот со додавање нитрити на хемоглобинот (Townsend и Olson, 1987). Hoagland (цит. Sebranek, 1979), во 1908 година, го дава првиот шематски опис на саламурањето, вклучувајќи ја и редукцијата на нитритите до азотен моноксид, како и модификацијата на пигментите со термичката обработка.

Овие откритија ги наведоа заинтересираните за директна употреба на нитритите, како инградиенција при саламурање на месото, секако како многу подобро решение отколку да се чека на една непредвидена бактериска конверзија на нитратите во нитрити (Џинлески, 1973).



Во тоа време, кога не биле познати ниту начинот на дозирањето, ниту пак оптималната доза на нитрити и кога нитритите се користеле илегално, се забележале труења со нитрити по конзумирање на саламурени производи од месо, кои често пати биле со смртни последици. Заради тоа нитритите биле забранувани, а може да се претпостави дека во "отровните" производи нитритите се наоѓале во концентрации кои можеле да бидат неколку стотини па и илјада пати повисоки од денес вообичаените (Vuković и Zimonjić, 1990). Затоа, во раните дваесетти години од минатиот век, американскиот оддел за земјоделство направи обид да ги утврди меродавните нивоа на користење на нитритите (Kerr и соp.,цит. Sebranek, 1979) и да ги дозволи нитритите за саламурање во 1925 година.

Во Германија проблемот е решен со донесување на "Закон за употреба на солите на азотестата киселина во прехранбените продукти во промет" во 1934 година, со кој се забранува директното додавање на нитритите во месото, а се дозволува употребата на овој ингредиент само во вид на т.н. нитритна сол за саламурање, т.е. хомогена смеса на 99,4 до 99,5% готварска сол и 0,5 до 0,6% натриумнитрит. Претераното дозирање на нитритите можело да се препознае врз база на посилено изразениот солен вкус на производот. Овој принцип на употреба на нитритите се проширил и во други земји и денес е општо прифатен во целиот свет (Vuković и Zimonjić, 1990).



2. ТЕХНОЛОШКИ ПРЕДНОСТИ ПРИ САЛАМУРЕЊЕТО

Порано, под терминот "саламурење" се подразбирало третирање на месото и рибата со готварска сол. Но, од сегашен аспект, треба да се прави разлика меѓу СОЛЕЊЕ - третирање само со готварска сол и САЛАМУРЕЊЕ - третирање со нитрити или нитрати и готварска сол. (Wirth, 1987).

Саламурењето на месото и производите од месо ги овозможува следниве предности:

- Развој на бојата (типична розеникаво црвена боја, карактеристична за саламурените производи од месо);
- Развој на аромата (типична арома која е карактеристична за саламурените производи од месо);
- Конзервирачко дејство (инхибиција на микроорганизмите);
- Антиоксидативно дејство (заштита на масните од оксидација).

2.1. Развој на бојата

Она што најмногу ги привлекува потрошувачите и го дава првиот визуелен впечаток за квалитетот на месото и производите од месо е бојата. Дали бојата ќе биде атрактивна или не, тоа директно зависи од мускулниот пигмент - миоглобинот и од неговите соединенија, кај кои железото може да е во двовалентна форма (пожелни пигменти), односно во тровалентна форма (непожелни пигменти) (Џинлески, 1990). Индиректно, пак, на бојата на производите од месо влијаат: воздухот, додадените нитрити, редукционите средства (аскорбинска киселина), како и додатоките кои се користат во индустријата за месо (текстурирани соини протеини, млечни протеини итн.)

Миоглобинот претставува основен пигмент на мускулното ткиво и е носител на карактеристичната боја на месото (Pribiš и Rede, Rigler и Senegačnik, цит. Беличовски, 1984). Миоглобинот се продуцира и се наоѓа во мускулните клетки и учествува со 50 до 80% од пигментите на месото а



хемоглобинот како пигмент на крвта се продуцира во коскената срж а се наоѓа во капиларите, артериите и вените на месото, учествувајќи со 20 до 50% од пигментите (Fox, 1987). Според Čavlek, (цит. Беличовски, 1984), бојата на месото претставува меша од пигменти (оксимиоглобин, миоглобин и метмиоглобин) кои се застапени во одреден однос и стојат во динамичка рамнотежа. Содржината на миоглобин во мускулите зависи од: видот на животното, расата, полот, староста, начинот на одгледување, исхраната, видот на мускулот и неговата активност (Wirth, 1987; Potthast, 1987). Миоглобинот има пресудно влијание врз формирањето на бојата на саламурените производи. Многу е полесно да се постигне интензивна боја на саламуреното месо кај барени колбаси од типот на реновки со поголемо учество на месо, отколку кај истите со поголемо количество на масти, сврзно ткиво или вода. Генерално може да се каже дека недоволната содржина на пигмент значи и слаба боја на саламурените производи (Wirth, 1987). Интензивноста на бојата на барените колбаси дава индикации за количеството на употребеното месо. Но, колбасите изработени претежно или исклучиво од свинско месо, секогаш ќе бидат побледи на боја во споредба со колбасите изработени од говедско месо. Затоа за подобра интензивност и типичност на бојата на колбасите од месо со ниска содржина на миоглобин се предлага додавање на природен крвен пигмент. Во Германија неговото додавање е спорно, бидејќи поинтензивната боја би му сугерирала на потрошувачот поголема застапеност на месо од навистина додаденото (Wirth, 1987).

Познато е дека NO-миоглобинот (NOMb) е пигмент на саламуреното месо, кој ја дава неговата карактеристична боја и дека тој настанува со реагирање на нитритите со мускулниот пигмент миоглобин. Меѓутоа, самата реакција на настанување на NOMb е комплексна, што е и разбирливо ако се земе предвид реактивноста на најважните компоненти на мускулното ткиво и на нитритите кои учествуваат во процесот. Сложеноста на процесот ја зголемуваат и бројни надворешни фактори (Đorđević, 1980). Пигментот NOMb не е стабилен на воздух и можни се брзи дисколорации (Varnam и Sutherland, 1995). При загревање NOMb преминува во NO-миохромоген -



стабилен пигмент на термички обработеното и саламурено месо (Dakić и sor., 1980, Shahidi и Pegg, 1993). Настанувањето на NOMb е зависно од: количеството на додадените нитрити и содржината на миоглобин во мускулите, температурите при саламурањето при што зголемувањето на температурите до 80°C го забрзува а повисоките температури го забавуваат настанувањето на бојата на саламуреното месо, додавањето на редуктивните средства кои ја забрзуваат редукцијата на нитритите во NO а со тоа го забрзуваат и настанувањето на NOMb и од состојбата на употребената суровина при што процесите на саламурање се побавни кај претходно смрзнатото месо (Čavlek и Matić, цит. Stevanović, 1998). Wirth (1987) констатира дека кислородот треба да се смета за еден од најштетните фактори кој негативно дејствува на развојот и одржливоста на бојата кај реновките. Во таа смисла ја истакнува и предноста на вакуумот при преработката.

Во врска со самиот механизам на настанувањето на NOMb и неговата комплексност во литературата се среќаваат разни податоци (Saičić и Milanović-Stevanović, 1996). Така, Koizumi и Brown (цит. Saičić и Milanović-Stevanović, 1996), ја даваат теоријата за настанувањето на NOMb по пат на биохемиски реакции под строго анаеробни услови. Според наодите на авторите, редукцијата на метмиоглобинот (MMb) во миоглобин (Mb) се остварува со активноста на никотинамид адениндинуклеотид (NADH) и со постоењето на коензимот флавин-нуклеотид (FMN или FAD), ако кислородот е потполно исклучен. Создадениот миоглобин ги редуцира нитритите во азотмоноксид (NO) а самиот се оксидира во MMb. При процесот на редуцирање на нитритите во азотмоноксид, Clifford и sor. (цит. Saičić и Milanović-Stevanović, 1996) изнесуваат податок дека нитритите можат да реагираат како терминални акцептори на електрони во респираторниот синџир на мускулното ткиво, но со многу помал афинитет од физиолошкиот акцептор - кислородот. Како резултат на тоа доаѓа до формирање на комплекс на азотниот моноксид со фероцитохромот C, а благодарение на неговата повторна редукција, расте количеството на некомплексираниот фероцитохром C, со што се овозможува трансфер на NO-групата на друг



рецептор како што е метмиоглобинот. Đorđević (1980) наведува дека преовладува мислењето дека реакцијата на настанувањето на NOMb започнува со оксидација на железото во миоглобинот, кое од феро (2+) поминува во фери (3+) облик. Миоглобинот се оксидира во метмиоглобин и истовремено во автокаталитичката реакција настанува нитрат. Потоа метмиоглобинот со разни ензимски и неензимски или други реакции, при аеробни или анаеробни услови, преоѓа во NOMb. Но, Möhler (1974) наведува дека не е познато дали MetMb секогаш се јавува како посредник при настанувањето на NOMb. Авторот, исто така, укажува дека испитувањата на структурата дефинитивно покажале дека називите нитрозомиоглобин и нитрозохемоглобин се неточни. Исто така, и називот нитрозил миоглобин е неточен, а единствен правилен назив е азотмоноксид миоглобин (азотоксид миоглобин = NOMb). Истото се однесува и за хемоглобинот.

Кога станува збор за хемиската структура на пигментот на термички обработеното и саламурено месо, објаснувањата на авторите се различни. Така, една група на автори: Lee и Cassens (1976), Renerre и Rougie, Tarladgis, Wayland и Olson (цит. O'Boyle и сop. 1990) се со мнение дека пигментот на термички обработеното и саламурено месо е динитрозомиохромоген. Друга група на автори: Killday и сop. (1988), Bonnett и сop. (1980), Jankiewicz и сop. (1994) и Pegg и Shahidi (1996), укажуваат дека пигментот на термички обработеното и саламурено месо по својата хемиска структура е мононитрозомиохромоген. Најновите истражувања на Stevanović (1998), со помош на EPR спектроскопија покажуваат дека пигментот на термички обработеното и саламурено месо, по структура е мононитрозо феро протопорфирински комплекс со координациски број 5.

Од теоретска гледна точка, количествата на нитрити неопходни за месото да ја добие црвената боја не се големи (1 g миоглобин врзува 3,6 mg NO, односно 100 g месо врзува околу 1,8 mg NO, што изнесува околу 4 mg NaNO₂). Во практиката се користат поголеми количества нитрити, главно поради следниве причини: нееднакво количество на пигмент во различните мускули, постоење на можност за нерамномерна распределба на нитритите



во месото, непостојаност на нитритите, различно време на саламурање и секундарните реакции со другите компоненти на месото (Polić, 1994).

Од практична и технолошка гледна точка повеќето автори (Wirth, 1987; Đujić и сop. 1980; Rašeta и сop. 1975; Đorđević и сop. 1980), се согласни во констатациите дека 5 mg нитрити на 100 g производ се доволни за да се добие бараната боја на производот.

Нитритите се реактивна хемикалија и по завршувањето на процесот на обработката на производите од месо, помалку од 50% од додадените нитрити можат хемиски да се докажат (Cassens и сop.,цит. Cassens и сop.1979). До истите констатации доаѓа и Fiddler (1972). Polić и сop. (1995) констатирале дека термичката обработка ги редуцира иницијалните количества на натриумнитрит во реновките за 25 до 40%. Поновите истражувања на Cassens (1997) покажуваат дека по завршувањето на производниот процес, само околу 10-20% од иницијално додадените нитрити можат аналитички да се докажат. Авторот истакнува дека во поново време, во САД, содржината на резидуални нитрити во производите од месо изнесува околу една петтина од онаа која се среќавала пред дваесет и пет години, односно дека содржината на резидуални нитрити се намалила за 80%, што е последица на намалените количества на додадени нитрити, зголемената употреба на аскорбинската киселина, подобрената процесна контрола и променетиот состав на производите.

Значи, еден дел од иницијално додадените нитрити може да се регистрира како резидуален - остаточен. Тогаш се поставува прашањето: што се случува со другиот дел од иницијално додадените нитрити, односно каква е судбината на нитритите кога ќе се додадат во месото? Најдобар одговор на ова прашање дава истражувањето на Cassens и сop. (1979), според кое 5-15% од додадениот нитрит се троши за создавање на NOMb, 1-10% од нитритот се оксидира во нитрат, 5-20% останува како резидуален нитрит, 1-5% преминува во гас NO, 5-15% реагира со сулфхидрилните групи, 1-5% со липидите и 20-30% се врзува со протеините.



2.2. Развој на аромата

Заедничкиот впечаток на вкусот и мирисот претставува арома. Гледано од аспект на потрошувачите и технолозите, аромата е значајна особина на прехранбените производи и главен параметар за нивниот квалитет (Šikovec Slavica, цит. Џинлески, 1990).

Додавањето на нитритите ја модификува аромата карактеристична за свежото месо (Townsend и Olson, 1987). Ваквиот ефект први го документирале Brooks и сор. (цит. Townsend и Olson, 1987) во 1940 година, кои истакнале дека карактеристичната арома на шунката и на сланината е заради додавањето на нитритите.

Општо е познато дека нитритите силно придонесуваат за развојот на аромата типична за разни саламурени производи од месо (Cho и Bratzler, 1970; Wasserman и Talley, 1972; Brown и сор. 1974), иако во литературата се среќаваат противречни податоци според кои предност се дава на натриум хлоридот (Price и Greene, 1978; Froehlich и сор. 1983). Во наведените експерименти проучувано е влијанието на нитритите врз аромата, но кај термички третирани производи од месо. Прашањето, дали е неопходна термичката обработка за развој на типичната арома кај саламурените производи од месо или не, останало и натаму отворено. Одговор на тоа прашање даваат Noel и сор. (1990) кои заклучуваат дека нитритите играат значајна улога во развојот на специфичната арома кај саламурените производи од месо, без разлика на тоа дали се термички обработувани или не. Dumont и сор. (1990), проучувајќи го влијанието на нитритите врз вкусот на саламурените производи од месо, заклучиле дека нитритите реагираат со мастите кои се подложни на оксидација а со тоа го намалуваат количеството на оксидиран материјал во готовиот производ и стабилизирачки дејствуваат на интрамукуларните масти.

Но, и покрај тоа што авторите сосема логично ја поврзуваат аромата на саламуреното месо со нитритите, хемиските промени кои се одговорни за таа единствена арома, сè уште не се разјаснети (Gray и сор., Shahidi и сор., Ramarathnam и Rubin, цит. Stevanović, 1998). Shahidi и Pegg (1992) укажуваат



дека без сомнение нитритите влијаат врз аромата на саламуреното месо со моќта на своите антиоксидативни својства и со стабилизацијата на микросомалните липиди и хем пигментите.

Што се однесува до минималните количества на нитрити потребни за создавање на типичната арома кај саламурените производи од месо, според Wirth (1987, 1990, 1991) тоа се количествата меѓу 20 и 40 ppm. Touraille и Goutefongea, цит. Polić (1994), пак, сметаат дека само 7,5 ppm нитрити се доволни за формирање на типичниот вкус и мирис кај шунките од свинско месо, со тоа што интензитетот се зголемува до содржина на нитрити од 50 ppm. При содржина на нитрити од 150 ppm, во производот доаѓа до губење на специфичниот вкус и мирис.

2.3. Конзервирачко дејство

Уште во почетокот на овој век е утврдено дека нитритите, во релативно мали количества го запираат растот на одредени микроорганизми (Polić, 1994). Во литературата се среќаваат бројни истражувања кои ја третираат антимикуробната функција на нитритите, особено нивната улога во инхибирањето на проникнувањето на спорите на *Clostridium botulinum* со што се инхибира и создавањето на најопасниот токсин од биолошко потекло - ботулинот (Ivey и Robach, 1978; Christiansen и соp., 1978; Sofos и соp., 1979a; Sofos и соp., 1979b; Sofos и соp., 1979c; Christiansen, 1980; Benedict, 1980; Pierson и Smoot, 1982).

Pierson и Smooth (1982) наведуваат дека нитритите инхибиторно дејствуваат и кај бактериите од родовите: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Micrococcus* и *Pseudomonas*, додека *Salmonellae* и *Lactobacilli* се резистентни на нитрити. Нитритите во концентрација од 200 ppm дејствуваат инхибиторно врз *Staphylococcus aureus* само при иницијална pH вредност, помала или еднаква на 5,6.

Во фактори кои влијаат врз антиботулинската активност на нитритите, Pierson и Smooth (1982), ги вбројуваат: термичкиот третман, киселоста, солта, степенот на контаминација со бактеријални спори,



иницијалното количество на нитрити, помошните средства при саламурењето како аскорбинската киселина, натриум ериторбатот итн. Резидуалните нитрити, исто така, влијаат врз антиботулинската ефикасност а врз разградувањето на нитритите влијаат: формулацијата на производот, обработката, рН и понатамошните температури на складирање на производот.

Во врска со механизмите на антимикробното дејство на нитритите постои објаснување дека нитритите реагираат со сулфхидрилните групи и создаваат соединенија кои не можат да бидат метаболизирани од страна на микроорганизмите под анаеробни услови (Lindsay, 1987). Shahidi и Pegg (1992) претпоставуваат дека се работи за реакција на нитритите со ензимите кои содржат железо. Но, механизмите со кои нитритите го инхибираат порастот на спорите и на вегетативните форми на микроорганизмите, сè уште не се во потполност разјаснети (Pierson и Smoot, 1982; Lindsay, 1987; Shahidi и Pegg, 1992).

Кога е во прашање конзервирачкото дејство на нитритите, односно микробиолошката инхибиција, Wirth (1987, 1990, 1991) истакнува дека за разлика од нитратите кои и при високи концентрации не влијаат врз микроорганизмите, нитритите дури и во релативно ниски концентрации инхибиторно влијаат врз порастот на многу видови бактерии. Значајно е влијанието на нитритите врз бактериите кои можат да предизвикаат алиментарни интоксикации, како што се: *Clostridium botulium*, *Salmonelae* и *Staphylococci*. За инхибиција на тие бактерии, потребни се од 80 до 150 ppm нитрити. Модерните технологии, пак, дозволуваат намалување на додадените нитрити со истовремено потенцирање на другите фактори кои инхибиторно дејствуваат, како што се: термичката обработка, ладењето, содржината на сол, рН вредноста и слично ("концепт на препреки").



2.4. Антиоксидативно дејство

Во оксидацијата на липидите низа надворешни фактори дејствуваат каталитички: температурата, светлината, воздухот, односно кислородот, траговите од метали итн. Катализаторите на оксидацијата на липидите ги има и во суровото месо а тие се создаваат и во текот на термичката обработка на месото и се додаваат како ингридиенции на производите од месо (Ђорђевиќ и сор. 1979a).

Нитритите дејствуваат како силни антиоксиданси и ја инхибираат автооксидацијата на липидите на месото во саламурените производи од месо (Shahidi, 1992; De Stefano и сор. 1993). Но, наспроти антиоксидативното дејство на нитритите во месото, тие прооксидативно дејствуваат кога ќе се додадат на масното ткиво - сланината (Bloukas и Honikel, 1992).

Кога се во прашање механизмите на антиоксидативното дејство на нитритите се среќаваат разни објаснувања. Така, Igene и сор. (цит. Stevanović, 1998), наведуваат дека нитритите дејствуваат како антиоксиданси на сите три можни начини и тоа: 1) со формирање на комплекси со хем пигментите и на тој начин спречување на испуштањето на нехемското железо и неговата натамошна катализа на оксидацијата на липидите; 2) преку директно реагирање со нехемскиот двовалентен железен катјон од денатурираните хем пигменти и 3) преку стабилизација на незаситените липиди во мембраните, но во помала мера. Авторите утврдиле дека нехемското железо делува како главен прооксиданс во термички обработеното месо кој се ослободува од хем пигментите при термичката обработка. Затоа, авторите го посочуваат првиот начин како најзначаен механизам на антиоксидативното дејство на нитритите при процесот на термичката обработка на месото. Morrissey и Tichivangana (цит. Stevanović, 1998) предлагаат три напоредни механизми на антиоксидативното дејство на нитритите: 1) формирање на нитрозомиоглобин, кој поседува антиоксидативни карактеристики, 2) при термичката обработка нитрозомиоглобинот создава стабилен комплекс - нитрозомиохромоген, кој ја блокира каталитичката активност на нехемското железо и го спречува,



исто така, испуштањето на хемското железо како нехемско железо, кое е многу ефикасен катализатор и 3) нитритите создаваат стабилни комплексихелатни соединенија со нехемското железо, а веројатно и со бакарните и кобалтните катјони и така ја инхибираат нивната каталитичка активност. Freybler и сор. (цит. Stevanović, 1998) утврдиле дека нитритите ги стабилизираат полинезаситените масни киселини (PUFA), кои се наоѓаат во клеточните мембрани на мускулното ткиво како фосфолипиди. Авторите докажале дека стабилизацијата на тие масни киселини е последица на интеракцијата меѓу нитритите или диазотниот триоксид и двојните врски на незаситените масни киселини и создавањето на N-нитрозо соединенија. Фосфолипидите, екстрахирани од саламуреното свинско месо, можеле да извршат нитрозирање на секундарниот амин-морфолин, додека пробите од истото месо, но несаламурено, ја немале таа можност. Така, авторите ги потврдиле констатациите од дотогашните истражувања, дека и самиот нитрозомиоглобин поседува антиоксидативни способности.

Во литературата од англиското говорно подрачје се среќава и терминот "warmed-over flavor" (WOF) - вкус на всаленост. Терминот опфаќа мириси и вкусови кои можат да се опишат како "без свежина", "на застоено" или "всалено" (Vega и Brewer, 1994; Love, 1988). Таквите непријатни ароми се јавуваат за 48 часа, а често пати и порано при чување на месото на 4°C, кое претходно било термички обработено (Varnam и Sutherland, 1995). WOF започнува со оксидацијата на липидите на месото (Willemot и сор., 1985; Pearson и сор., 1977). Откако еднаш молекулата на мастите ќе се врзе со кислородот, таа обично се разложува на помали молекули, како што се пентанал, хексанал и 2,4-декадиенал, кои имаат туѓи мириси и вкусови кои ги препознаваме како "всалени" (Vega и Brewer, 1994).

Нитритите при концентрации од само 50 ppm, се моќни инхибитори на вкусот на всаленост, кој не претставува значаен проблем кај производитите кои во себе содржат нитрити (Varnam и Sutherland, 1995).



3. ЗДРАВСТВЕНИ АСПЕКТИ ПРИ КОРИСТЕЊЕТО НА НИТРИТИТЕ

3.1. Акутна токсичност

Од здравствена гледна точка, нитритите се токсични за човечкиот организам бидејќи го оксидираат хемоглобинот во метхемоглобин, што доведува до метхемоглобинемии а при поголеми количества на метхемоглобин настапува смрт. Светската здравствена организација препорачува количеството на дневно внесените нитрити во организмот да не биде поголемо од 0,2 mg NaNO_2 на килограм телесна маса (Avigdor, цитирано по Vahčić и сор. 1991). Смртоносна доза за човекот претставува 1 g (Gleason и сор. 1969; NAS, 1973).

Кои се симптомите на труењето со нитрити?

При перорално внесување на поголеми количества нитрити се јавува мачнина, гадење, повраќање, цијаноза, колапс и кома, додека помалите дози предизвикуваат паѓање на крвниот притисок, забрзан пулс, главоболка и пореметување на видот (Sax, 1983). Може да се јави и пореметување на дишењето (dyspnea), бесвесна состојба, намален крвен притисок (hypotensia) и кардиоваскуларен колапс (Reynolds, 1982). Пероралното внесување на нитрити може да предизвика и вртоглавица (vertigo), чукање на срцето, поцрвенување и потење на кожата која подоцна станува ладна и добива модра боја. Исто така, може да се јави пролив, несвестица, метхемоглобинемии и раздразнетост на очите, устата, грлото и стомакот, поцрвенување на лицето, нерамномерна работа на срцето, тресење (tremor) а можна е и смрт. Можна е и појава на изгореници на рожницата на очите, како и пожелтување и помодрување на кожата (Information Handling Services, 1988). Може да се јават и болки во стомакот, спазми, забрзана работа на срцето (tachycardia), забрзано дишење (tachypnea) и конвулзии. Нитритите ги разоруваат сулфхидрилните групи на ензимските протеини како и перорално внесениот каротен во киселата средина на желудникот, намалувајќи го на тој начин депото на А-витаминот во црниот дроб, што



има за последица инхибиција на растењето на организмот (Mokranjac, цит. Vahčić и сор. 1991).

Таквите видови на труења биле прилично чести во дваесеттите години на минатиот век, кога и нитритите почнале да се употребуваат а труењата се јавувале како последица на забуни или неправилна употреба на нитритите. Овој проблем е решен во 1934 година од кога нитритите се користат исклучиво во вид на хомогена смеса со готварска сол, таканаречена нитритна сол за саламурење, која содржи 0,5 до 0,6% натриум нитрит (Mirić и Vuković, 1990).

Проблемот со директната - акутна токсичност на нитритите бил решен, но се појавил друг, исто така, сериозен проблем - фактот дека нитритите и нитратите, заедно со секундарните и терцијарните амини од прехранбените продукти, служат како прекурсори за создавање на канцерогените N-нитрозоамини. Овие соединенија можат да настанат ендогено, во човечкиот организам и егзогено, во разни прехранбени продукти (Mirić и Vuković, 1990). Освен тоа, самите нитрити го зголемуваат канцерогеното дејство на N-нитрозо-N-метилбензиламинот при создавањето на тумори на хранопроводот (Schweinsberg и Bürkle, цит. Shahidi и Pegg, 1992).

3.2. Создавање на N-нитрозо соединенија и нивната канцерогеност

N-нитрозо соединенијата се производи на реакција во која, од една страна учествува нитритот, а од друга страна, некој секундарен амин. Нитритот не може директно да реагира со аминот, туку најпрво се конвертира во нитрозен анхидрид (N_2O_3). Нитрозирањето на амините понатаму се одвива релативно брзо доколку за тоа постои оптимална рН вредност, која за најголем број на амини се наоѓа меѓу 2 и 4. Нитрозирањето може да се одвива и под други услови кои постојат во прехранбените продукти (Hotchiss и Cassens, 1987).

N-нитрозо соединенијата вообичаено се делат на N-нитрозоамини и N-нитрозоамиди (Shuker, цит. Stevanović, 1998). N-нитрозоамините потекнуваат од секундарните амини кои содржат диалкил, алкиларил и



диарил супституенти. Нитрозоамидите, пак, се создаваат со нитрозација на N-алкилуреа, N-алкилкарбамат, прости N-алкиламиди, цијанамиди, гванидини, амидини, хидроксиламини, хидразони и хидразини (Sofos и Raħarjo, цит. Stevanović, 1998). N-нитрозоамините се главно стабилни соединенија, додека N-нитрозоамидите стануваат нестабилни при зголемување на pH вредноста преку 2, така што брзо се распаѓаат при pH=7 и се уништуваат при термичка обработка (Fan и Tannenbaum; Kakuda и Gray; Sofos и Raħarjo, цит. Stevanović, 1998). N-нитрозоамините можат да се класифицираат во два типа: едни кои испаруваат и кои на тој начин можат лесно да се одвојат од матриксот на храната, а другиот тип се оние кои напоредно со N-нитрозоамидите се комплекс кој како таков е нестабилен за да може да се отстрани селективно (Clifford, цит. Saičić и Milanović- Stevanović, 1996). N-нитрозоамидите и неиспарливите N-нитрозоамини во храната се послабо проучени од испарливите нитрозоамини (Sofos и Raħarjo, цит. Stevanović, 1998).

Во пржената свинска сланина, постојано се среќаваат забележителни нивоа на N-нитрозопиридиин (Sen и сор. 1973). Најчесто, N-нитрозопиридиинот е застапен во концентрации од 5 до 25 ppb (Fiddler и сор. 1974; Sen и сор., 1973). Fiddler и сор. (1974) претпоставуваат дека нитрозопиридиинот потекнува од масното ткиво, а не од месото во сланината, така што некои компоненти во масното ткиво мора да служат како прекурсори при создавањето на нитрозопиридиинот. Неколку години подоцна, Birdsall (1977) утврдил дека од 154 проби од термички обработена сланина, која потекнува од 10 комерцијални постројки, кај ниту една од нив не било констатирано поголемо количество од 10 µg/kg (10 ppb) нитрозопиридиин. Greenberg (1977), утврдил застапеност на нитрозопиридиин во некои проби од пржена домашна шунка. Wasserman и сор. (1972) утврдиле застапеност на нитрозоамини и во комерцијалните реновки. Според испитувањата на Mirna и сор. (1979) кај повеќето видови колбаси содржината на нитрозоамини се наоѓа на границата на докажување (0,5 ppb), освен кај суровите (трајните) колбаси кај кои утврдиле најмногу 2,0 ppb диметилнитрозамин и 6,1 ppb нитрозопиридиин. Авторите, исто така,



забележале дека со порастот на содржината на сврзното ткиво во производот расте и концентрацијата на нитрозопиролидинот, особено ако производот термички се обработува при повисоки температури. Во тој поглед, посебно е критична саламурената сланина. Kühne и Mirna (1981) утврдиле просечна застапеност на диметилнитрозамин во количество од 7,6 ppb кај шунките, 2 ppb кај суровите колбаси и 0,8 ppb кај барените колбаси.

Во поново време, медиумите изјавиле (Maugh, цит. Cassens, 1995) дека "децата кои консумираат повеќе од 12 реновки во месецот, девет пати го зголемуваат ризикот за развој на леукемија во детството". Потврда за тоа бил епидемиолошкиот труд под наслов "Преработките од месо и ризикот од леукемија во детството" (Peters и сор., цит. Cassens, 1995).

Врз создавањето на нитрозоамините може да влијае и употребата на еластични гумени мрежи кои се користат за закачување и обликување на шунките, при што мрежите се, изгледа, извор на нитрозоабилни амини, така што и N-нитрозодиетиламинот и N-нитрозодибутиламинот се откриени кај шунките произведени со употреба на еластични мрежи (Varnam и Sutherland, 1995). Затоа, Fiddler и сор. (1996), врз основа на своите истражувања, сугерираат отстранување на мрежите по производство на шунките. Авторите, исто така, препорачуваат и промена во формулацијата на гумата со што би се намалиле или елиминирале прекурсорите при создавањето на нитрозоамините.

Нитрозоамините можат да се создадат и во смесите од зачини и нитрити. Така, Savić и Џинлески (1990), наведуваат дека нитрозопиролидинот и нитрозо-пиперидинот се, пред сè, карактеристични само за смесите на зачини и нитрити кои се произведуваат во САД. Според испитувањата на Sen и сор. (цит. Anonymus 1980), при заедничко складирање на зачински смеси со нитритна сол, доаѓа до создавање на многу значителни количества на нитрозоамини - до 4 ppm (највисоките количества на нитрозоамини во производите од месо се во пржената сланина - 150 ppb или околу 30 пати помали). Тие количества на нитрозоамини (4 ppm), не само што се канцерогени туку се и директно токсични, при што ни аскорбинската киселина не е ефикасна да го спречи настанувањето на нитрозоамините во



тие смеси. Затоа, авторот (Anonymus, 1980), заклучува дека фабриката DROGA се надева дека индустријата за месо ќе ги свати овие испитувања и ќе разбере зошто DROGA не е во можност да му даде на пазарот готова нитритна сол со зачини.

Varnam и Sutherland (1995) истакнуваат дека ризикот од нитрозоамините се јавува од две страни: претходно создадени нитрозоамини во производот пред консумирањето (било при производството, било при готвењето) или нитрозоамини кои се создаваат од нитритите кои потекнуваат од производот (резидуални нитрити) по консумирањето на производот. Врз содржината на нитрозоамини во производот во моментот на консумацијата влијаат: иницијалната концентрација на нитрити, методот на термичката обработка, резидуалната концентрација на нитрити во времето на термичката обработка, времетраењето и температурата на термичката обработка, застапеноста на аскорбати или други антиоксиданси и содржината на масти. Врз концентрацијата на резидуални нитрити, пак, влијаат: иницијалната концентрација на нитрити, производниот процес (термичката обработка, времетраењето и температурата на складирањето), рН-вредноста на производот и застапеноста на аскорбати или други антиоксиданси (Varnam и Sutherland, 1995).

Канцерогеноста на N-нитрозо соединенијата е потврдена кај повеќе од 30 видови експериментални животни, а утврдени се и значајни разлики меѓу нитрозоамините и нитрозоамидите во однос на времето на појавување и типот на рак кај експерименталните животни. Нитрозоамините мора да бидат активирани во организмот со соодветни ензими, додека пак, нитрозамидите се директни канцерогени на кои не им треба метаболичка активација, туку предизвикуваат тумор во состојбата во која се аплицирани. Поновите податоци кажуваат дека и нитрозамините во ефикасни дози можат да дејствуваат директно, а примарните лезии настануваат на пуринските и пиримидинските бази во полинуклеотидните вериги на ДНК (Zimonjić и сор., цит. Vuković и Zimonjić, 1990). Кај нитрозоамините е утврден однос меѓу структурата на соединенијата и органите во кои примарно настанува туморот. На пример, кај стаорците симетричните



диалкилнитрозамини дејствуваат примарно на црниот дроб а асиметричните диалкили на хранопроводот. Не е познато како овие нитрозамини се однесуваат спрема истите органи кај човекот (Hotchkiss и Cassens, 1987). Непосредни докази дека N-нитрозо соединенијата дејствуваат канцерогено на човекот нема, а посредни (индиректни) докази укажуваат на врската меѓу N-нитрозо соединенијата и човечкиот рак (Rowland, цит. Stevanović, 1998). Doll и Peto (цит. Shahidi и sor., 1994) процениле дека 35% од вкупните канцерогени болести кај луѓето потекнуваат од храната.



4. ПРЕВЕНИРАЊЕ НА СОЗДАВАЊЕТО НА N-НИТРОЗО СОЕДИНЕНИЈАТА

Истражувачите сметаат на неколку начини на формулирање на поисправни производи од месо: редуцирање на количествата на додадените нитрити во месото, употреба на соединенија кои го инхибираат создавањето на N-нитрозамините и целосна елиминација на нитритите (Shahidi, 1991).

4.1. Редуцирање на додадените нитрити во производите од месо

Mirvish (цит. Sebranek, 1979), проучувајќи ја кинетиката на нитрозацијата, покажал дека брзината на формирањето на нитрозамините е директно пропорционална на квадратот од концентрацијата на нитритите. Заради тоа, резидуалната концентрација на нитрити претставува еден од најважните фактори на контролирање на нитрозамините.

Rašeta и сор. (1975) ги испитувале можностите за намалување на количествата на нитрити во барените колбаси, користејќи ги следниве количества на додадени нитрити: 30, 50, 100, 150 и 200 ppm. Заклучиле дека:

1) при производството на барени колбаси (реновки) со стандарден состав, карактеристичната боја може да се постигне и со значително помали количества (30 и 50 ppm) нитрити од оние кои се користат во праксата, под услов да се води сметка за квалитетот на овие соли и за правилниот термички третман на колбасите, 2) во случај од нитритите да се очекува одредено влијание на бактериите (пред сè на *C. botulinum*), дозата на употребените нитрити треба да биде поголема, 3) дозата на нитрити од 200 ppm им дава на колбасите непожелна боја, 4) количеството на резидуалните нитрити во реновките зависи, првенствено, од количеството на додадените нитрити. За време на складирањето се намалува количеството на слободни нитрити, а тоа намалување готово редовно е пропратено со опаѓање на рН вредноста на колбасите и 5) на намалување на количествата на нитрити во барените колбаси можат да влијаат и некои адитиви, пред сè средствата кои



имаат изразито редуктивна активност, како на пример аскорбинската киселина.

Dorđević и сор. (1979b, 1980), испитувајќи ги можностите за намалување на содржината на нитритите кај колбасите и конзервите од месо од аспект на суровинскиот состав, покрај другото, констатирале дека со користење на помали количества нитрити при застапеност на аскорбинска киселина, се добиваат вредности за црвенило блиски до оние кога се користени нитрити без додаток на аскорбинска киселина. Од аспект на интензитетот и стабилноста на бојата, вкусот и мирисот, според добиените резултати, може да се користат и 50 ppm нитрити при застапеност на 0,05% аскорбинска киселина. Испитувањата, исто така, покажале дека со зголемувањето на застапеноста на масно ткиво се зголемува и процентот на заостанатите количества на нитрити. Авторите утврдиле дека ако се додаде аскорбинска киселина, заостанатото количество на нитрити се намалува на половина кај пробите со 10 и 30% масно ткиво, а кај пробите со 40% масно ткиво 4,5 пати.

Milanović и сор. (1980), вршеле испитување на можностите за намалување на количествата на нитрити во барените колбаси од типот реновки со користење на пигменти од цвекло. Врз основа на хемиските, бактериолошките и сензорните испитувања заклучиле дека: 1) со употреба на 50 ppm натриумнитрит при производството на реновки може да се обезбеди формирање на карактеристичните својства на саламуреното месо, 2) интензитетот на светлорозеникавата боја, со употреба на 50 ppm натриумнитрит, сепак заостанува зад бараниот и 3) со употреба на 50 ppm натриумнитрит со додаток на пигменти од цвекло (беталаини) се постигнува поинтензивна светлорозеникава боја, а со самото тоа, и освојување на производството на реновки со намалени количества на додадени, односно резидуални нитрити.

Baldini и сор. (цит. Turubatović, 1980) постигнале извесна инактивација на кластридите и при застапеност на 50 ppm нитрити со бавна дехидрација на месото при ниски температури и со складирање на иситнетото месо или суровите колбаси неколку дена при температура од 0°C до 4°C. Со додаток



на мали количества оцетна киселина се редуцирал и бројот на ентеробактериите.

Sales и сор. (1980), испитувајќи ја прифатливоста на мисиркините реновки од страна на потрошувачите, произвеле реновки со 0, 40 и 100 ppm нитрити. Констатирале дека не постои сигнификантна разлика во аромата на реновките со 40 и тие со 100 ppm нитрити. Аромата и *a*-вредностите на бојата се зголемувале со зголемувањето на концентрацијата на нитритите.

Wirth (1987, 1990, 1991) констатирал дека: 1) минималното количество на нитрити потребни за развој на типична боја кај сите производи од месо изнесува од 30 до 50 ppm, зависно од производот, 2) за развој на типичната арома на саламурените производи од месо потребни се од 20 до 40 ppm нитрити, зависно од видот на производот, 3) за инхибиција на непожелните микроорганизми потребни се од 80 до 150 ppm нитрити и 4) минималната концентрација на нитрити за заштита на липидите од оксидација, до тоа време, не била позната.

Ito и сор. (1990) укажуваат на можноста за успешно производство на електролитички редуцирани деривати на хем - протеините кои би биле корисни во индустријата за месо за подобрување на бојата, а електролизата би можела да обезбеди производство на нитрозил деривати на хем - протеините со редуцирани нивоа на натриум нитрит.

Sakata и сор. (1992, 1993), заклучуваат дека со директно приготвување на NOHb од хемоглобин на животинска крв може да се добие обојувач кој може да се користи при преработката на месото и да се редуцира содржината на нитритите во преработките од месо.

Sun и Oskerman (1995), истражувајќи го влијанието на разните форми на лук (свеж лук, лук во прав и есенцијални масла на лук) врз кинеските колбаси со редуцирани количества на нитрити, покрај другото констатирале дека бојата кај колбасите со редуцирано количество на нитрити била скоро подеднакво добра како и кај колбасите кај кои не биле редуцирани нитритите.

Polić и сор. (1995), испитувајќи ги можностите за намалување на количествата на натриумнитрит при производството на барени колбаси,



констатирале дека, без оглед на применетата технологија, во услови на југословенската индустрија за месо, можат да се произведуваат квалитетни реновки со употреба на 80 mg/kg натриум нитрит и со неопходно минимално количество на резидуален нитрит од 40 mg/kg.

Belović (1995) и Stevanović и сор. (1996), утврдиле дека за развој на типичната боја на реновките доволни се 30 ppm а за развој на типичната арома, пак, 20 ppm нитрити. Авторите утврдиле помало количество на резидуални нитрити кај реновките со помалку додадени нитрити, иако процентуалното учество на резидуалните нитрити во однос на додадените било поголемо при пониската концентрација на употребени нитрити.

4.2. Употреба на соединенија кои го инхибираат создавањето на N-нитрозамините

Mirvish и сор. (1972), утврдиле дека формирањето на различни N-нитрозо - соединенија би можело да се блокира со аскорбати, зависно од соединението што се нитрозира и од експерименталните услови. Основата на дејството е таа што нитритите се "искористени", така што не се достапни за нитрозација, односно брзината на реагирањето на нитритите со редуктивното средство е поголема отколку со амините.

Fiddler и сор. (1973) покажале дека редуктивните средства кои вообичаено се користат (аскорбинска киселина, натриум аскорбат и натриум ериторбат) се ефикасни во редуцирањето на формирањето на N-нитрозодиметиламин кај експерименталните (моделни) реновки а инхибиторниот ефект на трите редуктивни средства бил практично еднаков. Истата година, Fiddler и сор. (1973a), утврдиле дека реновките во кои биле додадени 550 односно 5500 ppm аскорбат или ериторбат и 1500 ppm нитрити и кои биле термички обработувани два часа, немале нитрозамини, додека пак оние кај кои биле додадени само нитрити, без редуктивни средства, имале 10 ppb диметилнитрозамин.

Gray и Dugan (1975) заклучиле дека секое соединение, кое може да реагира со нитритите, може да се искористи барем за парцијална инхибиција на реакциите на N-нитрозација меѓу секундарните амини и натриум



нитритот. Редуктивните средства како што се цистеинот и глутатионот, кои ги има во месото, како и аскорбинската киселина, која се додава кај реновките, би можеле да се искористат за редуцирање на формирањето на N-нитрозамините. Проучувањата на токоферолот, пропил галатот и терцијарниот бутилхидрохинон (TBHQ) индицираат дека фенолните функционални групи кај овие соединенијата се, исто така, способни да ги блокираат реакциите на N-нитрозација.

Pensabene и сор. (1976) утврдиле дека натриум аскорбатот го редуцира формирањето на нитрозопиролидинот за 43% во водена фаза, но неговиот ефект е мал во липидната фаза. Комбинацијата на неколку аскорбил естри со натриум аскорбат го зголемува инхибиторниот ефект на 70% во водена фаза. Во липидната фаза авторите воочиле до 49% редукција на нитрозацијата.

Borenstein (1976) наведува дека солите на етилендиаминтетраоцетната киселина (EDTA) го катализираат редуктивниот ефект на аскорбатите.

Pensabene и сор. (1978) покажале дека смесите на α -токоферол, кои можат да се диспергираат во вода, ја инхибираат нитрозацијата на пиролидинот кај моделните системи од масло - вода - протеини. Авторите утврдиле дека дозата од 500 mg/l α -токоферол е најефикасна.

Fiddler и сор. (1978) утврдиле дека комбинациите на α -токоферол и натриум аскорбат или само α -токоферол поефикасно го инхибираат формирањето на нитрозопиролидинот отколку само аскорбатот.

Gray и сор. (1982) заклучиле дека системите од сол обложена со α -токоферол се многу ефикасни инхибитори на формирањето на N-нитрозамини кај пржената сланина. Овие соли, заклучуваат авторите, можат да се аплицираат при сувото, како и при влажното саламуруење на сланината а употребата на сол со голем површински простор, како носач на α -токоферол, го олеснува рамномерното распределување на α -токоферолот во саламурената сланина.

Izumi (1992) констатирал дека и дериватите на аскорбинската киселина - аскорбинска киселина-2-фосфат (AsA-2-P), како и аскорбинска киселина-2-сулфат (AsA-2-S), реагираат со нитритите, иако нивната



способност да ги редуцираат нитритите е мала во споредба со аскорбинската киселина.

Cassens (1997) констатирал дека во поново време нивото на резидуални нитрити во производите од месо е намалено за 80% во однос на седумдесеттите години. Според авторот, тоа несомнено се должи, покрај другото, и на зголемената употреба на аскорбати.

Беличовски и сор. (1998, 1999), констатирале дека видот на редуктивното средство влијае на резидуалните количества на нитрити во реновките, при што најниски количества на резидуални нитрити се добиени при користење на 0,05% аскорбинска киселина, повисоки при користење на 0,05% натриум аскорбат, уште повисоки при користење на 0,5% TARI COLPUR 46 и разбирливо, највисоки кога не се користи никакво редуктивно средство.

4.3. Целосна елиминација на нитритите - алтернативи

Во прво време идејата за изнаоѓање на алтернативи за нитритите била насочена кон пронаоѓање на едно единствено соединение, кое целосно би ги заменило нитритите и би овозможило добивање на производ со истите карактеристики како кога би се употребувале нитрити а не би претставувало опасност по здравјето (Sebranek, 1979). Така, Dymicky и сор. (1975) испитале повеќе од 300 соединенија за да најдат супститут за нитритите кој би ја продуцирал карактеристичната боја на саламуреното месо. Пиридинските соединенија биле најефикасни, при што најдобра розова боја формирале 3-ацил пиридините. Изохинолинот, пиразинот и имидазолот, исто така, формирале стабилни пигменти. Но, ниту едно од соединенијата не се покажало како добар супститут за нитритите, а многу од нив, самите по себе би претставувале потенцијална опасност по здравјето (Sebranek, 1979).

Според извештаите на американскиот институт за месо од 1978 год. (цит. Pierson и Smoot, 1982), од преку 700 испитани соединенија, ниту едно не можело да ги обезбеди сите ефекти на нитритите.



Sweet (1975) е првиот истражувач кој употребил комбинации од различни адитиви и развил системи за саламурење без нитрити, кои ги обезбедуваат различните функции на нитритите.

Von Elbe и сop. (1974a) употребувајќи пигменти од цвекло како алтернатива за нитритите при производството на колбаси заклучиле дека бојата на саламуреното месо може до висок степен да се симулира со одредени количества на беталаин пигменти, при што бојата на тие колбаси била постабилна при чување на светлост во однос на колбасите произведени со нитрити. Но, дегустаторите можеле да ги забележат суптилните разлики во вкусот и бојата помеѓу нитритните и безнитритните реновки. Нешто подоцна, Von Elbe и сop. (1974b), констатирале дека бојата на бетанините е стабилна при соодветна рН вредност и е релативно термички лабилна кај незаштитените системи. Термостабилноста на бетанините во моделните системи е зависна од рН и е најголема при рН од 4,0 до 5,0. Авторите заклучиле дека под одредени услови, беталаините би можеле да најдат примена како прехранбени обојувачи.

Georgakis и Vareitzis (1976), користејќи бетанини добиени со лиофилизација а потоа регенирани со вода и концентрирани со осмоза, добиле позитивни резултати при производството на конзерви од месо без нитрити. Бојата на конзервираното месо останала стабилна најмалку 6 месеци и не била под влијание на температурата. Од сензорна гледна точка, не постоела разлика меѓу конзервите со нитрити и оние без нитрити.

Stamenković и сop. (1980), испитувајќи ги можностите за замена на нитратите и нитритите со пигменти од цвекло при производството на реновки, констатирале дека можат да се произведат реновки и без употреба на нитрати и нитрити, со користење на пигменти од цвекло.

Kanner и Juven (1980) констатирале дека S-нитрозоцистеинот, и покрај тоа што може да делува врз развојот на бојата, инхибицијата на оксидацијата на липидите во месото и поседува извесна антикlostридијална активност, сепак не е соодветен супститут за нитритите, земајќи ги предвид можностите за создавање на нитрозамини преку реакциите на транснаитрозација.



Smith и Burge (1987) го проучувале протопорфиринот-IX како супститут за нитритите при создавањето на бојата на саламуреното месо, но ова соединение не ја репродуцирало бараната боја.

Sugita и sor. (1992), испитувајќи го составот на екстрактите од сувите отсечоци од ротквици, покрај другото, констатирале дека тие содржат значително количество на нитрати кое е ефикасно за подобрување на бојата на производите од месо, а можат да бидат користени и како зачин. Една година подоцна, Sugita и sor. (1993), констатирале дека екстрактите од ротквици, исто така, поседуваат антиоксидативна активност, која се зголемува при застапеност на натриум аскорбат. Освен тоа, тие имаат и антимикуробно дејство. На крајот, авторите констатирале дека количествата на екстракт од ротквици од 1% или 3% со натриум аскорбат се најсоодветни за користење при формулациите на колбаси без нитрити обезбедувајќи развој на карактеристичната боја и вкус на термички обработени и саламурени производи од месо.

Đarmati и sor. (1997) заклучиле дека нивните резултати без дилема покажуваат дека со екстрактите од жалфија (*Salvia officinalis* L.) можат да се заменат и досега незаменливите (а штетни) нитрити како адитиви во индустријата за месо.

Сепак, многу малку е веројатно да се најде едно единствено соединение кое ќе ги замени сите функции на нитритите. (O'Boyle, 1990; Shahidi и Pegg, 1992).



5. ПОЈАВА И РАЗВОЈ НА ИДЕЈАТА ЗА ПИГМЕНТ ВО ПРАВ НА ТЕРМИЧКИ ОБРАБОТЕНО И САЛАМУРЕНО МЕСО (РССМР), КАКО АЛТЕРНАТИВА ЗА НИТРИТИТЕ

Maruyama (цит. Sakata и сор. 1992) уште во 1973 година, во Јапонија, извршил нитрозација на хемоглобин со нитрити и аскорбати, термички го обработил пигментот и ја растворил хемската група со декомпозиција на глобинската компонента со протеаза. Две години подоцна, Пальмин и сор. (1975), во Русија, извршиле нитрозација на хемин со азотен моноксид, користејќи и натриум аскорбат, по претходно преведување на хеминот во негова динатриумова сол која е растворлива во вода. Авторите заклучиле дека добиениот нитрозопигмент може да најде широка примена во производството на колбаси како прехранбена боја, со што би се исклучиле нитритите од рецептурите за колбаси. Оваа идеја ја прифатила и проширила една канадска група истражувачи (O'Boyle и сор. 1990).

Во 1983 година, канадската група истражувачи започнала со систематско истражување на алтернатива за нитритите. Бидејќи било неверојатно да се најде едно единствено соединение, кое би ги надоместило сите функции на нитритите, имале намера да развијат повеќекомпонентен систем за саламурење кој би ги копираше сите клучни функции на нитритите. Во првата фаза сакале да развијат алтернатива за бојата на термички обработеното саламурено месо, во втората фаза антиоксиданс и во третата фаза антимикубно средство. Пигментот го направиле од говедски црвени крвни зрнца (еритроцити). Како нитрозациско средство употребиле NaNO_2 , а како редуктивно средство натриумдитионит. Синтетизираниот пигмент не му ја дал саканата боја на месото (Rubin и сор., цит. Stevanović, 1998). Бидејќи чистотата на така добиениот пигмент варираше меѓу 65 и 72% и со тој степен на чистота не можела да се добие чиста розова боја на месото, авторите заклучиле дека треба да се развијат натамошни проучувања со цел да се подобрат приносот и чистотата на пигментот (Shahidi и сор. 1984).

Во наредната година, Shahidi и сор. (1985) извршиле синтеза на "cooked cured-meat pigment (ССМР)" - пигмент на термички обработено и саламурено месо, од хемин подготвен од говедски еритроцити и гас NO во пуферни



раствори. Како редуktivни средства биле употребени аскорбинска киселина, изоаскорбинска киселина, натриум аскорбат и натриум дитионит. Чистотата на така добиениот пигмент била повисока од 97%. Натриум аскорбатот се покажал како најефикасно редуktivно средство, а пигментот ја репродуцирал карактеристичната боја на саламуреното месо. Само 1 ml еритроцити биле доволни да ја репродуцираат карактеристичната боја на 1 kg свинско месо. Но, светлината и кислородот значително го забрзувале разградувањето на пигментот, кое започнувало по 4-6 часа на светлина и воздух, односно по 30-36 часа во темнина на воздух. Авторите заклучиле дека се потребни натамошни проучувања за да се развие практична процедура соодветна за комерцијална примена на овој пигмент како кај иситнетото месо, така и кај целите парчиња месо.

Pegg и Shahidi (1987) развиле нов, едностепен процес за добивање на ССМР, директно од говедски еритроцити кои ги конвертирале во пигмент со помош на нитрозациско и редуktivно средство во топли алкални водени раствори. Shahidi и сор. (1987) констатирале дека ССМР покажува извесно антиоксидативно дејство, кое се зголемува со зголемување на неговата концентрација, а при концентрации од 18-24 ppm пигментот имал подобро антиоксидативно дејство во споредба со 200 ppm α -токоферол.

Shahidi и Pegg (1988) синтетизирале ССМР директно од говедски еритроцити, при што најдобар принос ($94,9 \pm 1\%$) и чистота ($99,2 \pm 1\%$) добиле при користење на 0,2 M NaOH и аскорбинска киселина и аскорбил палмитат, во комбинација, како редуktivни средства. Синтетизираниот пигмент го аплицирале на три вида свинско месо - со темна, светла и нормална боја. Констатирале дека кај сите три вида месо, како при додавањето на нитрити (156 ppm), така и при додавањето на ССМР (12 ppm), се зголемувале *a*-вредностите во однос на контролните проби кои биле без додаток за развој на боја. Додавањето на 1500 ppm натриумов триполифосфат (STPP) и 1500 ppm натриумов кисел пирофосфат (SAPP) кај пробите третирани со ССМР имало позитивно влијание врз натамошното зголемување на *a*-вредностите.



Shahidi и Pegg (1990) констатирале дека додавањето на 12, 18 и 24 ppm ССМР на иситнето свинско месо (од слабинскиот дел) по термичката обработка развива розова боја која визуелно не може да се разликува од месото третирано со нитрити. L , a , b вредностите кај пробите месо, третирани со 12 и 18 ppm ССМР, статистички не се разликувале од контролните проби третирани со 156 ppm нитрити. Пробите третирани со 24 ppm ССМР биле потемни и порозови од контролните. И покрај тоа што додавањето на STPP и SAPP не влијаело сигнификантно врз L , a , b вредностите, сепак, визуелно, STPP а уште позабележително SAPP влијаеле врз добивање на поатрактивен изглед на производот. Авторите, ССМР го сметаат за можна алтернатива, кога станува збор за развој на бојата при безнитритното саламурење на производите од иситнето месо.

O'Boyle и сор. (1990) заклучуваат дека со помош на системот за безнитритно саламурење на месото, опишан во нивниот труд, може да се произведат реновки кои, скоро во сите погледи, не можат да се разликуваат од нивните копии третирани со нитрити. Авторите, исто така, констатирале дека е неопходна обработка под вакуум за да се спречи оксидацијата на ССМР. Друго ограничување е што формулациите за реновки не смеат да содржат месо кое е премногу богато со миоглобин. Така, свинското и пилешкото месо се погодни кај безнитритните формулации за колбаси. На крајот, авторите заклучуваат дека на процесот на безнитритно саламурење на иситнетото месо, сè уште му се потребни некои мали усогласувања и дека се испитува примената на ваквиот процес и кај целите парчиња месо, како што е шунката.

Shahidi и Pegg (1991a) констатирале дека интензитетот на бојата на месото третирано со ССМР многу зависи од иницијалната содржина на миоглобин во месото. Општо земено, за да се постигне оптимална боја на месото со висока содржина на миоглобин биле потребни поголеми количества на ССМР. Авторите, исто така, констатирале и дека стабилноста на бојата кај месото третирано со нитрити, како и кај месото третирано со ССМР, не зависи од застапеноста на резидуалните нитрити.



Shahidi и Pegg (1991b) извршиле стабилизација на пигмент на ССМР со заситен раствор на азот моноксид кој содржел 2% аскорбинска киселина и со микроинкапсулација на пигментот во прехранбени јаглени хидрати. Од сите испитани материјали за инкапсулација како најдобри се покажале β -циклодекстринот (цикличен полимер на гликоза), N-ЛОК (модифициран скроб) и Maltrin M-250 (малтодекстрин). Додавањето на багремова гума или смеса од STPP, SAPP и аскорбил палмитат во концентрација од 5% во материјалот за инкапсулација ја подобрувало бојата на месото третирано со ССМР во прав (РССМР). Месото третирано со 30-40 ppm РССМР, по боја најмногу личело на месото третирано со нитрити. Пигментот РССМР останал стабилен и по 18 месечно складирање во ладилник. Авторите, на крајот, заклучиле дека, иако на двата начини може ефикасно да се стабилизира пигментот, попрактичен за преработувачите би бил инкапсулираниот пигмент.

Rubin и сор. (цит. Stevanović, 1998) истакнуваат дека пигментот обично претставува 0,5 до 5% од масата на микрокапсулите. Ако пак пигментот е наменет за вбризување во цели парчиња месо, тогаш честичките на пигментот пред инкапсулацијата мораат да бидат што помали и со подеднаква големина. Во праксата големината на честичките на пигментот од 8 μ е прифатлива, а подобро е да се околу 2 μ или уште помали. Најдобра техника за инкапсулација е сушење со распрскување ("spray drying"). Авторите, исто така, правеле месни емулзии исклучиво од свинско месо, во кои за развој на боја додавале 35 ppm РССМР. Кога 10% од свинското месо го замениле со говедско, на емулзиите им додаде 45 ppm РССМР. Месните коагулати биле во секој поглед задоволителни, па авторите констатирале дека би можело да се употреби дури и до 30% говедско месо.

O'Boyle и сор. (1992), на почетокот биле со мислење дека за обезбедување на долгорочна стабилност на РССМР, пигментот треба да е застапен со релативно ниски концентрации (0,67-1%) во однос на материјалот за инкапсулација. Но, со изнаоѓањето на погодни медиуми за инкапсулација, можеле да се употребуваат и концентрации од 2% без негативно влијание врз стабилноста на инкапсулираниот пигмент. Бидејќи



пигментот, за разлика од нитритите, има многу голема молекуларна маса (676,5) делумно е растворлив во вода или саламура, а и поради комплексната структура на месото, (содржината на сврзно-ткивните обвивки кои претставуваат бариера за транспортот на пигментот во месото), тешко е да се постигне хомогена распределба на пигментот во цели парчиња месо, како што е шунката. Тој проблем авторите го решиле со контрола на големината на честичките на пигментот, со промена на начинот на вшприцување на саламурата, со тамблирање на месото пред и по вшприцувањето и со термичка обработка на шунките во водена бања во херметички затворени вреќички.

Shahidi и Pegg (1992), давајќи преглед на дотогашните системи за саламурање на месото без нитрити, заклучиле дека се потребни натамошни проучувања, особено од аспект на можностите за редуцирање на нивоата на постоечките антимицробни супстанции и тестирање на нови и поефикасни.

Shahidi и Pegg (1993), го патентирале процесот за приготвување на пигмент во прав на термички обработено и саламурано месо (PCCMP). Во патентот се содржани резултатите од повеќегодишните истражувања.

Shahidi и sor. (1994) со гасна хроматографија успеале да докажат дека безнитритните системи за саламурање на месото и смесите од месо и риба, кои содржат пигмент ССМР, не содржат испарливи N-нитрозамини. Наспроти нив, кај пробите саламурани со натриум нитрит (156 ppm) и натриум аскорбат (550 ppm) констатирале создавање на N-нитрозодиметиламин во концентрации од 1,0 ppb или помали.

Wettasinghe и Shahidi (1997), испитувајќи ја антиоксидативната активност на ССМР-пигментот во моделни системи на бета-каротин/линолеат, констатирале дека при пониски концентрации (2,2 microM) ССМР има прооксидативно дејство а при повисоки концентрации (6,2 и 10 microM) делува антиоксидативно. Антиоксидативната активност на ССМР била помала од таа на ВНА (бутилиран хидроксианизол), но поголема од онаа на NOMb.

Stevanović (1998), во својата докторска дисертација, го истражувала влијанието на видот на мускулот и додавањето на пигмент ССМР врз



сензорните, хемиските и инструментално измерените сензорни особини, како и врз генотоксичноста на моделните коагулати на месните емулзии. Меѓу другото, констатирала дека коагулатите со нитритна сол биле сензорно највисоко оценети, без оглед на видот на употребениот мускул. Коагулатите изработени од *m.longissimus dorsi* со пониска содржина на ССМР, во поголемиот број на испитани особини, не се разликувале сигнификантно од саламурените коагулати. Кај коагулатите изработени од *m.quadriceps femoris*, констатирала дека би било потребно количеството на ССМР да се прилагоди на вкупниот мускулен пигмент во месото. Со зголемувањето на количествата на додадениот ССМР, *L*-вредностите на коагулатите се намалувале, додека, пак, *a* и *b*-вредностите како и содржината на нитрозо и вкупните пигменти се зголемувале. Коагулатите изработени со ССМР содржеле минимални количества резидуални нитрити и не покажувале генотоксична активност.

Досега, пигментот ССМР односно РССМР сè уште не го достигнал комерцијалниот стадиум.



6. ФЕРМЕНТИРАНИОТ ОРИЗ КАКО АЛТЕРНАТИВА ЗА НИТРИТИТЕ

6.1. Употреба и начин на добивање

Црвениот ферментиран ориз (синоними: ANGKAK, Hóng gǔ, Beni-koji, итн.) се користи во Кина и другите делови на Азија уште од дамнешни времиња како додаток на разни прехранбени артикли (tofu, вино од ориз, sake, miso, свинско месо, месо од патки, риби итн.). Денес неговата употреба се проширува и бројот на артикли со ферментиран ориз расте. Ферментираниот ориз често се додава и во традиционалните производи од месо, како што се кинеските колбаси (la chang) (Leistner, 1998). Употребата на ферментираниот ориз во Кина за прв пат е документирана во 800 г.н.е., за време на династијата Tang. Се користел за производство на вино од ориз, како презерватив за прехранбените артикли, за одржување на бојата и вкусот на месото и рибата а наоѓал примена и во медицината (ALLOK, 1998).

Ферментираниот ориз се добива кога културата од габата *Monascus purpureus* се засее на полиран (глазиран) ориз, кој бил потопен една ноќ во вода, а потоа исушен и стерилизиран. Оризот, по ферментацијата, добива темно црвена боја а пигментот го има во целото зрно. Притоа, се јавуваат црвениот монаскорубин и жолтиот монаскофлавин (Милетиќ, 1998). Шемата за производство на ферментиран ориз, која ја наведува Vösgen (1997a,b) опфаќа: додавање вода (45%) на полираниот ориз, стерилизација (121°C, 1 час), додавање на стерилна култура (IFO 4520), инкубација (25-35°C, 7 дена), ферментација, пастеризација (100°C, 10 min.), сушење (60°C), мелење, просејување, мерење и пакување во кеси, контрола, пакување во картонска амбалажа и дистрибуција.

Можно е и користење на други супстрати, освен оризот, како што се: пченичното брашно (Espinosa и Webb, 1998), пченката (Ganrong и сор. 1998), скробот од тропското растение касава (Yongsmith и сор. 1998), отпадната вода при преработка на сојата (Timotius, 1998), сокот од бодликави круши (Hamdi и сор. 1998), пермеати од млеко добиени со ултрафилтрација на млекото низ 5 kDa мембрани (Rasheva и сор. 1998). Ко-културите на *Monascus*



со квасците *Sacharomyces cerevisiae* овозможуваат зголемување на приносот на пигментот за 30 до 40 пати во споредба со монокултурите на *Monascus* (Shin и сор. 1998).

Во поново време, црвениот ферментиран ориз е атрактивен и во Европа за одредени прехранбени артикли, бидејќи е ефективна и "природна" состојка (Leistner, 1998). Колорантите можат да се сметаат за "природни" ако: а) се од земјоделско/биолошко потекло, б) се екстрахираат без хемиска реакција и с) имаат долга историја на користење (Francis, Lauro, цит. Vloukas и сор. 1999).

6.2. Технолошки аспекти

Fink-Gremmels и сор. (1991a, b) ја испитувале употребата на *Monascus* екстрактите како алтернатива за нитритите кај производите од месо. Во опитите во кои биле користени реновки целта била да се утврди до кој степен е можна редукацијата на нитритите, односно добивање на реновки без употреба на нитрити. Утврдиле дека екстрактите од *Monascus* продуцирале атрактивна боја и јасно ја подобрувале одржливоста на бојата на реновките под влијание на светлината. Кај безнитритните реновки, *Monascus* екстрактите формирале црвеникаво кафеава, атрактивна боја, но не ја формирале типичната црвена боја карактеристична за саламурените производи од месо. Авторите заклучиле дека мора да се извршат понатамошни истражувања заради осигурување на токсиколошката безбедност на *Monascus* екстрактите, пред да можат да се употребат во производите од месо. Авторите, исто така, истакнуваат дека продуктите од овој вид сè уште не се класифицирани според постоечките регулативи.

Fabre и сор. (1993, 1998), го проучувале производството на црвените пигменти на *Monascus ruber* и нивната апликација во разни видови колбаси и паштети. Стабилноста на екстрактот била тестирана, како во раствор, така и во производите од месо. Утврдиле дека пигментите, кои во раствор се осетливи на светлина, високи температури и ниски рН вредности, се подобри колоранти отколку традиционалните прехранбени адитиви, како што е



нитритната сол, при нивното инкорпорирање во производи од свинско месо. И по три месеци чување на производите при температура од 4°C, нивната боја била стабилна (стабилност меѓу 92 и 98%). Сензорните оценки покажале дека кај само четири од 12 тестови постоеле сигнификантни разлики во бојата меѓу производите со конвенционални адитиви и тие обоени со пигменти од *Monascus*. Генерален тренд за сите карактеристики бил претпочитање на производите кои содржеле природни пигменти поради подобриот вкус и текстура. Авторите заклучуваат дека, ако се одобри употребата, црвените пигменти од *Monascus* би можеле да послужат како соодветен супститут за традиционалните адитиви како што се: E 249 (нитритна сол), E 252 (калиум нитрат) и E 120 (кохинеал) кои се користат за обојување на прехранбените производи.

Öztaş и Vural (1994), дискутирајќи за црвениот пигмент кој се добива од габата од родот *Monascus*, со осврт на неговата традиционална употреба како обојувач, мирудија и презерватив во Азија, покрај другото, ја наведуваат и употребата на екстрактите од *Monascus* spp. како целосна или парцијална замена за нитритите во саламурените производи од месо.

Gasser (1995) дава комплетен литературен преглед за Ang-Khak (кинески црвен ориз), кој како природен обојувач и зачин, според наводите на авторот, ќе стане уште поинтересен за прехранбената индустрија во Европа.

Vösgeň (1997b) дискутира за употребата на црвениот ферментиран ориз - ANGKAK, како алтернатива за нитритите во прехранбените артикли со посебен осврт на неговата погодност за користење при производството на колбаси и други производи од месо. ANGKAK-от може да обезбеди црвено обојување и да делува како презерватив (инхибиторно дејство врз бактериите кои создаваат токсини), без проблеми со токсичност како кај нитритите. Cheng и Oskerman (1998) ги проучувале влијанијата на ANGKAK-от, нитритите и фосфатите, покрај другото и врз вкусот на всаленост и сензорните карактеристики на печеното говедско месо. Од добиените ТБК-вредности заклучиле дека ферментираниот ориз не ја инхибира оксидацијата на липидите, но комбинациите во кои биле употребени



ферментиран ориз, нитрити и фосфати секогаш се одликувале со подобра сензорна оцена при чување во ладилник. Авторите заклучуваат дека, под тие услови, ферментираниот ориз би можел да има маскирачки ефект врз вкусот на оксидација. Ферментираниот ориз не влијаел врз способноста за врзување на вода, Shear-вредноста, сочноста и нежноста на месото.

Shehata и сор.(1998), за да ја оптимизираат црвената боја како и да ја избегнат или барем да ја минимизираат употребата на нитритите во египетските свежи говедски колбаси, испитале различни природни обојувачи, меѓу кои и ферментираниот ориз во различни концентрации. Резултатите од сензорната оцена покажале дека колбасите во кои ферментираниот ориз учествувал со еден до два грама на килограм колбас, се одликувале со најдобар целокупен квалитет. Затоа, авторите заклучиле дека квалитетот на египетските свежи говедски колбаси, може да се подобри со природните обојувачи, посебно ако се користи 1 или 2 g ферментиран ориз на килограм колбаси. Бидејќи употребата на нитритите треба да се редуцира од токсиколошка гледна точка, авторите заклучуваат дека натамошните истражувања ќе дадат одговор на прашањето дали натриум нитритот може да се замени со ферментиран ориз.

Otto (1998) вршел компаративно истражување на конзервирачките карактеристики на ANGKAK и ANGKAK-екстрактот со нитритната сол за саламурење при производството на реновки. Заклучува дека би било можно на потрошувачите да им се понудат барени колбаси без нитрити, со што би можеле да се прошират и палетите на производи без нитрити.

Lee и Chen (1998) ја проучувале примената на *Monascus* пигментите како обојувачи на прехранбените артикли, при што го испитувале и влијанието на разните физичко-хемиски услови врз стабилноста на пигментите. Констатирале дека *Monascus* пигментите се погодни за прехранбените артикли и пијалоците чија рН вредност е повисока од 5,0 и кај кои во процесот на производство не се користат високи температури. Авторите заклучиле дека *Monascus* пигментите можат да се користат како обојувачи при производството на колбаси, а повисокиот афинитет на пигментите кон месото отколку кон масното ткиво е од особен интерес за



производителите. Инаку, Monascus пигментите, според наодите на авторите, се стабилни на флуоресцентна и UV-светлина а бавно се деградираат при изложување на директна сончева светлина во времетраење од четири часа во периодот од 11 до 15 часот на пладне (12% деградација на пигментот). Пигментите се осетливи на високи температури, при што брзината на деградација е пропорционална на температурата. Така, температурата од 105°C за време од 20 min. предизвикала 16% загуба на бојата на пигментите а температурата од 121°C за време од 20 min. предизвикала загуба од 30%. Натриум бисулфитот и аскорбинската киселина ги деградирале пигментите а лимонската киселина воопшто не влијаела врз деградацијата. Интересен податок е дека аскорбинската киселина (0,1%) при pH=7,0 и температура од 80°C, за 1 час, предизвикала 19% деградација на пигментите. Инаку, авторите наведуваат дека Monascus пигментите имаат GRAS статус (generally recognized as safe = генерално признаени како нештетни).

Leistner (1998) наведува дека црвениот ферментиран ориз и неговите екстракти можат да ја подобрат бојата и вкусот на прехранбените артикли, да послужат како конзерванси, имаат поволни нутритивни својства и се токсиколошки исправни ако се користат соодветни соеви на Monascus. Во поново време, наведува авторот, ферментираниот ориз се додава и во саламурените производи од месо од западен стил (колбаси од типот болоња, ферментирани колбаси и сл.). Во саламурените производи од месо, според авторот, ферментираниот ориз не може во целост да ги замени токсичните нитрити, но може да го редуцира додавањето на нитритите за 60%, т.е. до нивото неопходно за типичната боја и вкус на саламуреното месо. Но, за потрошувачите кои се особено свесни за своето здравје, ферментираниот ориз може да обезбеди атрактивни производи од месо дури и без користење на средства за саламурање (т.е. нитрити или нитрати).



6.3. Микробиолошки аспекти

Антибактериската активност на *Monascus purpureus* за прв пат е опишана во 1977 година од страна на Wong и Bau, (цит. Wong и Koehler, 1981). За дивите видови изолирани од црвениот ферментиран ориз, како и за индуцираните мутанти, било утврдено дека продуцираат антибиотици кои активно дејствуваат врз *Bacillus*, *Streptococcus* и *Pseudomonas* од бактериите кои биле тестирани. Овие три родови бактерии, наведуваат авторите, се среќаваат во прехранбените артикли кои се расипуваат.

Во истражувањата на Fink-Gremmels и сор. (цит. Fink-Gremmels и сор. 1991a,b) е утврдено дека *Monascus* екстрактите, во услови на култури, ги инхибираат бактериите кои ја расипуваат храната како и бактериите кои продуцираат токсини: *Listeria*, *Salmonella* и изолати од *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* и *Staphylococcus aureus*. Но, потребни се натамошни истражувања со цел да се утврди дали бактериостатското или бактерицидното дејство на овој вид е, исто така, препознатливо и во производите (Chen и Tseng, цит. Fink-Gremmels и сор. 1991a,b).

Според еден јапонски патент - JP (1995), конзервирачкото дејство на ферментираниот ориз-ANGKAK може да се зајакне со користење на итаконска (аконитинска) киселина, ако ферментираниот ориз се додаде во однос од 1:0,1 до 1:10. Итаконската киселина е производ на циклусот на лимонската киселина од *Aspergillus terreus*. Во комбинација со ANGKAK се покажува еден јасен инхибиторен ефект врз *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis* и *Leuconostoc mesenteroides*. Vösgen (1997a) наведува дека сè уште не е познато дејството на ферментираниот ориз врз *Clostridium botulinum*.

Otto (1988), при компаративно испитување на конзервирачкото дејство на ANGKAK и ANGKAK-екстрактот со нитритна сол за саламурење, доаѓа до констатација дека со ANGKAK односно ANGKAK-екстракти во комбинација со 18 g/kg готварска сол не може да се добие конзервирачко дејство како со нитритна сол. Но, при користење на ANGKAK, ANGKAK-екстракти и итаконска киселина се остварува инхибиторно дејство врз спорите на



Clostridium sporogenes Metchnikoff (DSM 767), како и врз *Clostridium perfringens* Veillon and Zuber (DSM 1379).

Leistner (1998) констатирал дека инхибиторниот ефект на *Monascus*-екстрактите зависи од видовите на бактерии, големината на инокулацијата и од времето на инкубацијата. Генерално, *Monascus*-екстрактите повеќе ги инхибирале грам-позитивните отколку грам-негативните бактерии. Кај вакуум пакуваните отсечоци од колбасите од типот болоња, чувани при 7°C, инхибицијата на *Lactobacilli*-те била поголема со 4000 ppm екстракт од *Monascus* отколку со 80 ppm нитрити. Инхибиторното дејство на 4000 ppm екстракт врз *Listeria monocitogenes* било слично како и со 80 ppm нитрити. Кај ферментираниите колбаси, вообичаеното додавање на нитрити од 120 ppm, повеќе ги инхибирало *Salmonella* spp отколку 4000 ppm *Monascus*-екстракт. Пожелните *Lactobacilli* кај ферментираниите колбаси не биле инхибирани ниту со екстрактот, ниту со нитритите. Авторот заклучува дека *Monascus*-екстрактите можат да дејствуваат бактериостатски врз непожелните бактерии, не само во моделните системи туку и во производите од месо. Но, тоа дејство е квантитативно и квалитативно различно од бактериостатското дејство на нитритите во производите од месо (Leistner и Dresel, цит. Leistner, 1998).

6.4. Фармаколошко-токсиколошки аспекти

Endo (цит. Heber и сор., ALLOK, 1998), во 1979 година, открил дека соевите на габата *Monascus* природно продуцираат супстанца која ја инхибира синтезата на холестерол. На супстанцата ѝ дал име *monacolin K*. Таа има способност да го инхибира ензимот 3-хидрокси-3-метилглутарил коензим А (HMG-Co A) редуктаза, кој учествува во метаболизмот на холестеролот. Heber и сор. (ALLOK, 1998) во својата студија констатирале дека црвениот ферментиран ориз сигнификантно ги редуцира концентрациите на холестерол без сигнификантно штетно дејствување. На крајот, авторите утврдиле дека е потребна студија за долгорочната безбедност и ефикасност на овој додаток кај пошироката популација.



Fink-Gremmels и Leistner (цит. Fink Gremmels и сop. 1991a,b), во своите експерименти со стаорци, докажале дека *Monascus*-екстрактите вршат стабилизирање на диететски индуцираната hyperlipoproteinaemia. Од друга страна токсиколошките експерименти покажале дека *Monascus*- екстрактите прилично добро се толерираат бидејќи не биле евидентирани никакви непожелни својства. На крајот, авторите констатирале дека треба да се истакне дека сè уште не се извршени комплетни истражувања за хроничната токсичност и за генотоксичноста на екстрактите.

Wenstardín-капсулите се најновиот регистриран лек против hyperlipidaemia во Кина. Лекот се произведува од црвениот ферментиран ориз со екстракција со етанол. Резултатите од истражувањата укажуваат дека лекот е безбеден, ефикасен и толерантен липиден модулатор (Li, 1998).

Yasukawa (1998), проучувајќи го антиинфламаторното и антитуморното дејство на *Monascus*-пигментите, констатирал дека *Monascus*-пигментите, азафилоните и соединенијата слични на нив го инхибираат едемот на ушите кај глумците индуциран од 12-0-тетрадеканол-форбол-13-ацетат (ТРА). Понатаму, *Monascus*-пигментите, monascorubin-от и chaetoviridin-от А значително го инхибирале промовирањето на туморот предизвикано од ТРА. Пероралната апликација на *Monascus*-пигментите го инхибирала туморно-промовирачкото дејство на ТРА. Затоа, авторот заклучува дека храната и прехранбените адитиви како што се *Monascus*-пигментите се од голема важност во хемопревенцијата на ракот. Но, по докажувањето дека антибиотската супстанца Monascidin А, која често ја синтетизираат соевите на *Monascus ruber* и *Monascus purpureus*, е идентична со добро познатиот микотоксин citrinin (Blanc и сop; Loret и Goma; Pastrana и сop., цит. Leistner, 1998), безбедноста на црвениот ферментиран ориз е под знак прашалник. Citrinin-от е познат микотоксин (Frank, цит. Fink-Gremmels и сop. 1998), кој покажува разни токсични ефекти вклучувајќи нефротоксичност, мутагеност и генотоксичност.

Blanc и сop. (1998), врз база на резултатите од своите истражувања, заклучиле дека проблемот со создавањето на citrinin може да се избегне преку контролирање на медиумот, особено со избор на соодветна



аминокиселина, главно хистидин. Создавањето на citrinin може, исто така, да се избегне и со избор на соеви кои не создаваат токсини. На крајот, медиумот или бујонот може да се детоксифицира со додавање на компоненти кои можат да продуцираат водороден пероксид кој го уништува citrinin-от.

При експериментите за испитување на акутна токсичност на *Monascus*-екстрактите кај глувци и хронична токсичност кај стаорци во период од 7 до 24 месеци не биле утврдени штетни ефекти (Fink-Gremmels и сор. 1998). Тестовите на мутагеност на *Monascus*-екстрактите покажале благо мутагено дејство само кај Ames-тестот. Авторите ова го објаснуваат со контаминација на екстрактот со citrinin, кој во времето на изведувањето на опитите (1991 година), сè уште не бил познат (Fink-Gremmels и сор. 1998). Во понатамошните истражувања, авторите утврдиле дека citrinin-от може да се детектира во сите комерцијални препарати од *Monascus*, во различни концентрации кои се движеле од 0,2 до 17,1 µg/g. Втората цел на овие автори била тестирање на мутагеноста на citrinin-от, при што заклучиле дека тој не индуцира мутагеност ниту со, ниту без метаболичка активација со смесата S9 во класичниот Ames-тест. Но, citrinin-от индуцирал мутагени одговори, по метаболичката активација, кај хепатоцитите изолирани од стаорец и продуцирал мутагеност кај линии на клетки добиени со генетски инженеринг. На крајот, авторите констатирале дека треба да ги комплетираат истражувањата со тестирање на *Monascus*-екстрактите кај клетки добиени по пат на генетски инженеринг, а генерално ги дале следниве заклучоци и препораки: 1) *Monascus*-екстрактите со векови се користат како прехранбени обојувачи; 2) сè уште не се изнесени штетни ефекти и 3) треба да се избегнува контаминацијата на производите од *Monascus* со citrinin, бидејќи citrinin-от покажува мутагени ефекти по метаболичката активација.



6.5. Правни аспекти

Во основа, не би требало да се постави прашањето за правната дозвола за употребата на ферментираниот ориз во прехранбените продукти. Бидејќи со векови се применува за зачинување и обојување на прехранбените продукти, апсурдно би било да постои сомневање во неговата примена (Vösgen, 1997a). Авторот, на крајот заклучува дека ферментираниот ориз претставува определен прехранбен продукт, односно карактеристичен додаток на прехранбените продукти. Претежната примена на овој производ само за обојувачки цели, начелно, не го отстранува неговиот прехранбен карактер (Vösgen, 1997a).

Според Правилникот за адитиви на ЕУ-89/107/ЕЕС, член 1, став 2, црвениот ферментиран ориз е карактеристична состојка на храната, тој не е адитив и не е потребна специјална дозвола за неговата употреба. Доколку се јават проблеми како резултат на користењето на ферментираниот ориз, поради одлуката на извршниот суд (VGH Baden-Württemberg), а кои можат да се очекуваат, тогаш потрошувачот може да се повика на член 1, став 2 од горенаведениот Правилник. При користењето на ферментираниот ориз како средство за обојување, мора да се почитува забраната за измама содржана во член 17, став 2, број 5 LMBG (Mandt, 1998).

Извршниот суд во Baden-Württemberg во 1995 година во својата одлука (акт бр. 9S449/93), наведе дека ANGKAK-от, како адитив, треба да подлегне на дозвола за користење во преработките од месо и дека неговата примена во Германија претставува судрување со член 11 LMBG. На ваквото мислење се придружи и извршниот суд во Düsseldorf во Март 1998 (акт бр.16 K 414/97). Членот 11 LMBG забранува примена на недозволени средства при обртот или третирањето на прехранбените продукти. Дека ANGKAK, како адитив, не е дозволен е неспорно, но спорно е дали воопшто тој може да се прифати како адитив (Entel, 1998). Авторот истакнува дека прашањето за примената на црвениот ферментиран ориз во преработките од месо, сè уште не е одговорено и дека понатаму ќе се преиспитуваат правните одредби по оваа материја, при што треба да се разјасни дали се работи за адитив или за



карактеристичен додаток (мирудија) за прехранбените продукти. Производството на микотоксинот citrinin, како спореден производ на Monascus, го изложува на опасност одобрувањето на пигментите на Monascus, како во ЕУ така и во САД. По долга дискусија на симпозиумот за Monascus-култури и нивната примена, одржан од 8-10 јули 1998 год. во Тулуз, Франција, донесени се следниве заклучоци:

- да се изврши глобална процена на концентрациите на citrinin кај проби кои доаѓат од различни земји (Кина, Јапонија, Кореа итн.). Пробите би ги обезбедил Manfred Mandt од германската фирма ALLOK, а процената би се вршела во Тулуз или во Утрехт.

- да се поднесат предлози до DG XII на тема: "Предуслови за одобрување на производството и примената на црвениот ферментиран ориз (ANGKAK) во Европа", при што на учество ќе бидат повикани само европски групи со добро искуство од областите на биотехнологијата, токсикологијата и примената на Monascus-културите.



7. ДРУГИ КОМПОНЕНТИ НА БЕЗНИТРИТНИТЕ СИСТЕМИ

Можноста да се изнајде едно единствено соединение, кое би ги реплицирало сите функции на нитритите, скоро е неверојатна. Затоа, сите научници кои се занимавале со употребата на алтернативниот пигмент на саламуреното месо, се единствени дека кај таканаречените "безнитритни месни системи", за постигнување на подеднаков квалитет на производите (како кај саламурените), освен алтернативниот пигмент, неопходна е употреба на барем еден антиоксидант, барем еден секвестрант и барем едно антимикуробно средство (Rubin; Rubin и сор.; Shahidi и Pegg; Shahidi и сор., цит. Stevanović, 1998).

7.1. Антиоксиданси

Rubin и сор. (1985) испитале 12 различни комерцијални антиоксиданси, од кои ТВНQ (терцијарен-бутилхидрохинон) се сметал за најдобар одобрен прехранбен антиоксиданс. Кај ВНТ (бутилиран хидрокситолуен) биле констатирани послаби резултати. Yun и сор. (1987) констатирале дека при концентрација од 30 ppm, ТВНQ се покажал како најефикасен антиоксиданс, после кој следел ВНА (бутилиран хидроксианизол).

Shahidi и сор. (1987) утврдиле дека ВНА, ТВНQ и етоксиквинот биле подеднакво ефикасни при концентрации од 30 ppm. Аскорбил ацеталот и аскорбил палмитатот, исто така, ефикасно ја забавувале оксидацијата на липидите. Shahidi и сор. (1988) констатирале дека ВНА и ТВНQ се најдобри антиоксиданси.

Испитани се стотици синтетски и природни антиоксиданси во однос на нивната антиоксидативна ефикасност. Од нив, само четири имаат широка примена: ВНА, ВНТ, PG (пропил галат) и ТВНQ, (Dorko, 1994).

Lee и Hendricks (1997) заклучиле дека карнозинот (β -аланилхистидин дипептид), кој е присутен во ткивата на цицачите, може да делува како природен антиоксиданс преку своите механизми на врзување на слободните радикали и/или хелатирање на преодните метали. Карнозинот ефикасно ја



инхибира пероксидацијата на липидите во липозомите и хомогенатите од мелено говедско месо и може корисно да се употреби во преработката на месото, како природен антиоксиданс, превенирајќи го создавањето на страните вкусови кај месото и производите од месо и продолжувајќи го нивниот рок на траење.

Miyake и Shibamoto (1997), испитувајќи ја антиоксидативната активност на природните соединенија кои се среќаваат во растенијата, заклучиле дека таа не е така силна како онаа на познатиот антиоксиданс ВНТ.

Кога станува збор за природните растителни антиоксиданси, Đarmati и сор. (1997), додавајќи 0,05% екстракти од жалфија (*Salvia officinalis* L.) во реновки, утврдиле дека реновките со екстракт од жалфија имале иста одржливост како и тие со нитрити. Бојата, вкусот и мирисот на двете групи реновки, исто така, биле слични, па авторите заклучиле дека без дилема, до сега незаменливите (а штетни) нитрити, како адитиви во индустријата за месо, можат да се заменат со екстракти од жалфија.

7.2. Секвестранти (хелатори)

Воопшто, хелати се нарекуваат оние комплексни соединенија кај кои молекулот на комплексирачкото средство (кое се нарекува лиганд или аденд) е врзан за централниот јон барем со две координативни врски. Притоа, металниот јон и молекулот на лигандот формираат стабилен петочлен или шесточлен прстен (Ringbom, 1963; Trpinac и сор., 1987).

Секвестрантите или хелатните соединенија се додаваат за зголемување на стабилноста на липидите (Rubin и сор., цит. Stevanović, 1998). Антиоксидативната улога на секвестрантите е последица на нивната способност да се врзат со металните јони (пред се со феро јоните, кои се главни прооксиданти во месните системи) во комплекси кои, во зависност од нивната стабилност, ги имобилизираат металните јони и така го забавуваат почетокот на оксидацијата (Shahidi и сор., цит. Stevanović, 1998).

Rubin и сор. (1985), проучувајќи го влијанието на разните секвестранти врз оксидацијата на липидите во термички обработеното и иситнето свинско



месо, утврдиле дека натриум пирофосфатот, катехолот, динатриум етилендиаминтетраоцетната киселина, диетилентриаминопентаоцетната киселина и во помала мера натриум триполифосфатот, битно ги намалувале ТБК вредностите, кои биле испитувани до 35 дена при температура на чување од 4°C.

Yun и sor. (1987) заклучиле дека комбинациите на хелатори и антиоксиданси го копираат дејството на натриум нитритот кај термички обработеното свинско месо како во однос на оксидационата стабилност, така и во однос на сензорната оценка на аромата. Најдобрите комбинации се состоеле од натриумов триполифосфат (3000 ppm) или етилендиаминтетраоцетна киселина (500 ppm) со натриумов аскорбат (550 ppm) и терцијарен бутилхидрохинон (30 ppm) или бутилиран хидроксианизол (30 ppm). Shahidi и sor. (1988) констатирале дека полифосфатите, етилендиаминтетраоцетната киселина и диетилентриаминопентаоцетната киселина се супериорни хелатори.

7.3. Антимикробни средства

Pierson и Smoot (1982) потенцијалните алтернативи за нитритите ги класифицираат во три групи: парабени (естри на парахидроксибензоевата киселина), биолошки закиселувачи (култури од млечнокиселински бактерии) и сорбати (соли на сорбинската киселина). Во тоа време, во фаза на испитување биле низинот, сулфурдиоксидот и натриумовиот хипофосфит. Натриумовиот хипофосфит во концентрација од 3000 ppm, односно 1000 ppm во комбинација со 40 ppm натриум нитрит, имал иста ефикасност во инхибирањето на *Clostridium botulinum* како и 120 ppm натриум нитрит. Подоцна, Wood и sor. (1986), докажале дека безнитритните системи, кои содржеле 3000 ppm натриумов хипофосфит, биле најблиски до нитритните (150 ppm нитрити) во однос на способноста да го превенираат порастот на спорите на *C. botulinum*, тип А и В и производството на токсини.



Натриумовиот хипофосфит е кристална сол со благ вкус, лесно е растворлив. Во САД е одобрен како прехранбен адитив и има GRAS статус (анонимен автор, цит. O'Boyle и сор. 1990).

Метил и етил естрите на фумарната киселина во концентрација од 1250 до 2500 ppm покажувале антиботулинска активност слична на нитритите. Пробите третирани со метил фумарат, сензорно не се разликувале од нивните копии третирани со нитрити (Shahidi и Pegg, 1993).

Ако се користат солите на млечната киселина (лактати), за ефикасно инхибирање на порастот на *C.botulinum*, се препорачуваат повисоки концентрации (околу 1,5 до 3,5%) (Anders и сор. 1987).

Со цел да се продолжи одржливоста на термички обработените производи од месо и ефикасно да се инхибира порастот на *C. botulinum*, но со користење на пониски концентрации на лактати (од 0,1% до помалку од 1,0% од масата на готовиот производ), Ande и Underhill (1987) ја патентирале површинската апликација на лактатите, која може да се изведе на повеќе начини: прскање со воден раствор на лактат, потопување на производите во раствор на лактат, препокривање на амбалажниот материјал со лактат или со налевање на воден раствор на лактат врз готовиот производ.

Зрачењето (при 5 или 10 kGy) ја продолжува одржливоста на производите од месо и нема негативно влијание врз стабилноста на нивната боја (Shahidi и сор., цит. Shahidi и Pegg, 1992).

Лактатите и радијационата стерилизација можеби се најбезбедните алтернативи на нитритите. Човечкото тело создава околу 130 g млечна киселина дневно па, според тоа, нејзината употреба во концентрации не повисоки од 2 - 3% може да се смета за безбедна (Shahidi и Pegg, 1993).



III. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ

1. МАТЕРИЈАЛ

Во испитувањата се користени барени колбаси – реновки, приготвени од свинско и говедско месо. Како алтернатива на нитритите, при производството на реновките користени се: пигмент во прав на термички обработено и третирано со нитрити месо (PCCMP) и ферментираниот ориз (ANGKAK).

Алтернативниот пигмент во прав на термички обработено и третирано со нитрити месо (PCCMP) е произведен во лабораториите на Универзитетот "Sent John" на Newfoundland во Канада. Тој се состои од пигмент на термички обработено и третирано со нитрити месо (CCMP), кој е синтетизиран надвор од матриксот на месото користејќи редуциран хемин и азотен оксид, а потоа тој пигмент е инкапсулиран во модифициран скроб кој во себе содржи 2% натриумов триполифосфат, 2% натриумов кисел пирофосфат и 1% аскорбил палмитат. Пигментот е застапен со 1,5% (т.е. во 100 g PCCMP има 98,5 g скроб и 1,5 g CCMP). Пред да се употреби, пигментот е чуван шест месеци во темни шишенца во фрижидер за смрзнување на температура од -18°C. Еден ден пред употреба пигментот е префрлен во ладилник на температура од 6°C.

На Биотехничкиот факултет во Љубљана, Р.Словенија, на Катедрата за технологија на месо, се изведени опити за испитување на можноста за замена на нитритите со: алтернативниот пигмент (PCCMP), ферментиран ориз (ANGKAK), како и со комбинација на PCCMP и ANGKAK при производството на реновки. Во шест повторувања произведени се четири групи реновки: контролна - со нитрити (N), без нитрити со ANGKAK (A), без нитрити со PCCMP (P) и без нитрити со PCCMP и ANGKAK во комбинација (K). Суровинскиот состав на реновките е прикажан во табела 1.

Месото (свински и говедски *m.triceps brachii*) е очистено од сврзно и масно ткиво, измерена е неговата рН вредност и одредена е содржината на вкупен мускулен пигмент (ВМП). рН вредностите и содржината на вкупен мускулен пигмент се дадени во табела 2. Месото е иситнето во волк,



користејќи плочи со дијаметар на отворите 8 mm и 3 mm, и потоа смрзнато на -18°C.

Табела 1. Суровински состав на поделните групи реновки

Компоненти	N		A		P		K	
	g	%	g	%	g	%	g	%
Свински m.triceps brachii	400	38.094	400	38.094	400	38.094	400	38.094
Јунешки m.triceps brachii	100	9.523	100	9.523	100	9.523	100	9.523
Грбна сланина	250	23.809	250	23.809	250	23.809	250	23.809
Мраз	245.8	23.406	244.7185	23.206	242.6035	23.105	243.661	23.005
SUPRO EX 33	21	2.00	21	2.00	21	2.00	21	2.00
Зачин	5.25	0.50	5.25	0.50	5.25	0.50	5.25	0.50
Нитритна сол	21	2.00						
NaCl p.a.			21	2.00	21	2.00	21	2.00
Натриумов аскорбат	0.575	0.055	0.575	0.055	0.575	0.055	0.575	0.055
STPP	1.6	0.1525	1.6	0.1525	1.6	0.1525	1.6	0.1525
SAPP	1.6	0.1525	1.6	0.1525	1.6	0.1525	1.6	0.1525
SNP	3.2	0.305	3.2	0.305	3.2	0.305	3.2	0.305
PCCMP					3.165	0.301**	1.5825	0.150*
ANGKAK			1.05	0.1			0.525	0.05
TBHQ			0.0315	0.003	0.0315	0.003	0.0315	0.003
ВКУПНО	1050.025	100	1050.025	100	1050.025	100	1050.025	100

SUPRO EX 33 – протеински изолат од соја

STPP - натриумов триполифосфат

SAPP - натриумов кисел пирофосфат

SNP - натриумов хипофосфит

PCCMP - пигмент во прав на термички обработено и третирано со нитрити месо

ANGKAK - ферментиран ориз

TBHQ - терцијарен бутилхидрохинон

* 0.150 % PCCMP одговара на учество на пигментот со 22.5 ppm бидејќи пигментот во вкупниот PCCMP учествува со 1.5 %.

** 0.301 % PCCMP одговара на учество на пигментот со 45 ppm бидејќи пигментот во вкупниот PCCMP учествува со 1.5 %.



Табела 2. рН и содржината на вкупен мускулен пигмент (ВМП) на месото користено во опитите (средни вредности)

Мускул	рН	ВМП(ppm)
Свински m.triceps brachii	5.88	361
Јунешки m.triceps brachii	5.68	739

Грбната свинска сланина е претходно иситнета во волк, низ плоча со дијаметар на отворите 10 mm, и смрзната на -18°C.

Употребениот мраз во луспи е индустриски подготвен и чуван, исто така, на -18°C. Непосредно пред употребата е дополнително издробен.

Ферментираниот ориз кој е користен во опитите е производ на Van Eeghen International B.V., Amsterdam, Холандија.

Протеинскиот изолат од соја - SUPRO EX 33 е производ на Protein Technologies International, САД.

Зачинот за реновки е производ на фирмата Alimenta, Нови Сад, СРЈ.

Нитритната сол е производ на фирмата KAVO, Австрија, а натриумовиот хлорид р.а е производ на Merck, Darmstadt, Германија.

Натриумовиот аскорбат е од австриско производство - Himberger gewürze, hanns lang, Himberg.

Натриумовиот хипофосфит р.а е од VWR/Canlab, Mississauga, Онтарио, Канада. Терцијарниот бутилхидрохинон р.а е производ на Sigma-Aldrich Canada Ltd., Oakville, Онтарио, Канада а натриумовиот триполифосфат и натриумовиот кисел пирофосфат, како прехранбени адитиви, се производ на Albright and Wilson Americas, Торонто, Онтарио, Канада.

За полнење се употребени вештачки црева што се јадат, со дијаметар 23 mm, производ на фирмата Naturin GmbH, Weinheim, Германија. Реновките се парувани рачно во должина од 10 cm.

Обработката на полнежот е извршена во вакуумски кутер Stephan UMC 5 electronic со зафатнина од пет литри. Мерачот на температура е вграден во кутерот. Пооделните компоненти се додавани во кутерот по редослед кој го препорачува во упатството производителот на кутерот (Stephan, Die Technologen und Maschinenbauer, Германија). Најпрво во кутерот е ставен мразот



во луспи, потоа прашкастите компоненти и тоа: мешавина на натриумов триполифосфат, натриумов кисел пирофосфат и натриумов аскорбат, ферментиран ориз или РССМР, потоа соја, зачин, натриумов хипофосфит и сол која е претходно хомогенизирана со соодветно количество терцијарен бутилхидрохинон. При употреба на нитритна сол, како што може да се види од табела 1, не е користен ТВНҚ. По додавањето на прашкастите компоненти во кутерот е ставено меленото месо, а на крајот сланината. Смесата на фосфати и натриумов аскорбат се додадени пред пигментот заради обезбедување на редуктивни услови, односно спречување на оксидација на пигментот пред тој да биде инкорпориран во полнежот. Пред да се вклучи кутерот, воздухот е исцрпен од херметичката капсула на кутерот со помош на вакуумска пумпа, производ на фирмата Hanning Elektro Werke, тип VDE 0530, при што е постигнат 80% вакуум. Потоа е вршено кутерување со постепено зголемување на бројот на вртежите (до максимум 2700 min^{-1}), до постигнување на температура на полнежот од 15°C . При тоа, просечното времетраење на кутерувањето изнесува 4 минути. За време на работата на кутерот вакуумската пумпа е исклучена.

Цревата се полнети со помош на клипна полнилка. Реновките со нитрити и тие со ферментиран ориз се оставени преку ноќ во фрижидер на температура од 6°C . Другите две групи (со РССМР и комбинација на РССМР со ферментиран ориз), веднаш по полнењето се носени на термичка обработка заедно со претходните две групи. Термичката обработка е вршена во индустриски услови применувајќи го следниов режим: 60 min. преосушење на 52°C , 20 min. димење на 58°C и 15 min. барење на 75°C , при што во центарот на производот е постигната температура од 72°C . По ладењето, реновките се вакуумирани во полиетиленски кесички и се чувани во ладилник на температура од 6°C .



2.МЕТОДИ

2.1. Мерење на рН

рН вредноста на месото е мерена со уводна стаклена комбинирана електрода, приклучена на рН-метар марка TESTOTERM 2300. рН вредноста на реновките е мерена со специјална комбинирана електрода со гел, тип FC 200В, производ на фирмата HANNA, адаптирана и приклучена на рН-метар марка ISKRA MA 5722. рН вредноста на месото е мерена со директно забодување на електродата во месото, а реновките се претходно хомогенизирани во миксер KRUPS ROTARY 500, па во хомогенатот е забодувана електродата. Во двата случаи електродата по секое мерење е миена со дестилирана вода и исушувана со хартија. Направени се по три мерења на секоја проба, а рН вредноста претставува просек од тие три мерења. Точноста на мерењата е $\pm 0,01$.

2.2. Пресметување на калирањето

Калото (загубите во маса) при термичката обработка на реновките е пресметувано со одземање на масата на готовиот производ (термички обработен) од неговата маса веднаш по полнењето (термички необработен). Добиената разлика е изразена во проценти во однос на масата на термички необработениот производ.

2.3. Хемиски анализи

За сите хемиски анализи се користени по две паралелни проби (два аликвота од секоја проба), а за вкушниот мускулен пигмент по три аликвота.



2.3.1. Утврдување на хемискиот состав на реновките

Хемискиот состав на реновките е испитуван на четириесет и два дена по производството, при што вакуумираните пакетчиња се отворани непосредно пред анализите. Водата е одредувана според стандардната метода со сушење на 105°C до константна маса; протеините по методата на Kjeldahl; масните со екстракција по Soxhlet; минералните материи со жарење во муфолна печка на 550°C, а безазотните екстрактивни материи (БЕМ) се добиени со одземање на збирот на сите компоненти изразени во проценти од 100. Содржината на натриум хлорид е одредувана по методата на Mohr, опишана од Генадиев и сор.(1968).

2.3.2. Одредување содржината на вкупен мускулен пигмент во месото

Содржината на вкупен мускулен пигмент (ВМП) кај **свинското месо** е одредена по методата Nit₄₀₉, според Trout (1991).

Принцип:

Квантитативното утврдување на содржината на мускулниот пигмент базира врз мерење на апсорпцијата на електромагнетното бранување (ЕМБ) на соодветната бранова должина (λ).

Реагенси:

- 0,04 М фосфатен (KH_2PO_4) пуфер, pH=6,5
- 0,065 М раствор на NaNO_2
- 10%раствор Triton x-100 (Merck, Darmstadt, Германија)

Изведба:

а) Екстракција на пигментот

Претходно смрзнатото мелено месо е оставено преку ноќ да се одмрзне во ладилник на температура од 6°C. Земени се 3 g месо кое е 20 секунди хомогенизирано во 30 ml ладен (0°C) 0,04 М фосфатен пуфер (pH=6,5) со помош на лабораториски хомогенизатор Ultra-Turrax T 25 при 15000 min⁻¹. За тоа време садот (Деметриевата стакленка) бил во сад со мраз.



б) Филтрација

Хомогенизираните проби се филтрирани низ филтер хартија Whatman No.1

в) Бистрење на екстрактот и конверзија на пигментот

Веднаш по завршувањето на филтрацијата, одшипетирани се 4 ml филтрат на кој му се додадени 1,4 ml 10% раствор Triton x-100 и 0,1 ml 0,065 M раствор на NaNO_2 . Сето тоа е промешано и оставено 60 min. во термостат на температура 22°C. За тоа време, под влијание на NaNO_2 миоглобинот и оксимиоглобинот преминуваат во метмиоглобин. Нејонскиот детергент Triton x-100 е додаден заради бистрење на пробата, бидејќи ја зголемува растворливоста на липидите и протеините во екстрактот.

г) Мерење на апсорбансата

По термостатирањето на пробата мерена е апсорбансата на бранови должини 730 и 409 nm, на спектрофотометар SHIMADZU UV 160A.

д) Пресметување на содржината на вкупен мускулен пигмент во mg/g месо

Концентрацијата на вкупниот мускулен пигмент е пресметана со помош на молскиот апсорпциски коефициент на 409nm (ϵ), факторот на разредување и факторот 2,68 за корекција на матноста кој го утврдил Trout (1991), по постапката која ја опишале Goldbloom и Brown (1966).

Релацијата за пресметување на ВМП е следнава:

$$\begin{aligned}\text{ВМП} &= (A_{409} - 2,68 \times A_{730}) \times (R \times M_{\text{мб}}/\epsilon \times 1000) = \\ &= (A_{409} - 2,68 \times A_{730}) \times (14,78 \times 17500/79,6 \times 1000) = \\ &= (A_{409} - 2,68 \times A_{730}) \times 3,249\end{aligned}$$

каде што

$$R = \text{фактор на разредување} = 14,78$$

$$M_{\text{мб}} = \text{молска маса на миоглобинот} = 17500 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\epsilon = \text{молски апсорпциски коефициент на 409 nm} = 79,6 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Содржината на ВМП кај **говедското месо** е одредена по методата Nit_{409} според Trout (1989), прилагодена по Špendja (1994). Принципот, реагенсите и изведбата се исти како кај претходно опишаната метода со таа разлика што кај оваа метода разредувањето е три пати поголемо.



Така, земената проба, 3 g месо, наместо во 30 ml се хомогенизира во 90 ml пуфер, а релацијата за пресметување на ВМП кај говедското месо е следнава:

$$\text{ВМП} = (A_{409} - 2,68 \times A_{730}) \times 0,220 \times R$$

каде што

$$R = \text{фактор на разредување} = 42,28$$

2.3.3 Утврдување на содржината на резидуални нитрити во реновките

Нитритите се одредувани по индустриска метода бр. 271-73 W со помош на апаратот Technicon Autoanalyzer (Nitrate + nitrite in water and wastewater). Границата на одредување на методата е 0,02 mg N/l, а осетливоста - раствор со 1,0 mg N/l дава апсорбанса 0,300.

Принцип на методата

Квантитативното одредување на содржината на резидуални нитрити се засновува на тоа што нитритниот јон во кисела средина реагира со сулфаниламидот и создава диазо соединение. Тоа соединение реагира со N-1 нафтилетилендиамин дихидрохлоридот и создава црвено-виолетово азо обојување. Апсорбансата на создадениот производ е мерена на бранова должина од 550 nm во Technicon Autoanalyzer.

Подготвување на пробите

Во Деметриева стакленка се измерени 5 g добро иситнета проба која е прелиена со 50 ml врела редестилирана вода. Потоа стакленките се ставени во врела водна бања во која вриеле 15 минути. Пробите се ладени најпрво на собна температура, а потоа во ладилник за да дојде до потполно издвојување на маста. По ладењето е извршено филтрирање низ филтер хартија Whatman No 1. Првите неколку милилитри од филтратот се фрлани, а другиот филтрат е собиран во пластични епрувети затворени со капак и потоа филтратот е смрзнуван на температура од -18°C. Непосредно пред одредувањето на содржината на резидуални нитрити, пробите се одмрзнувани на собна температура. По претходното добро промешување, пробите се истурани во



мали епруветки кои се редат на ротациониот автоматски земач кој, со помош на шуплива игла, ја црпе содржината од епруветките.

2.3.4. Утврдување степенот на оксидација на липидите- ТБК тест

Степенот на оксидација на липидите кај реновките е одредуван со помош на ТБК (тиобарбитурна киселина) тест по методата на Tarladgis и сор. (1960), модифицирана по Shahidi и сор. (1987).

Изведба:

Во балон за дестилација од 500 ml, измерена е проба од 10 g, која е претходно хомогенизирана во миксер Krups Rotary 500, додадени се 97,5 ml дестилирана вода, 2,5 ml 4N HCl, неколку стаклени топчиња и метална прачка обвиена со тефлон. Балонот е поставен на магнетна мешалка при што мешањето траело 2 min, при 1200 min⁻¹. Потоа, пробата е дестилирана со врела водна пара, а дестилатот е собран во тиквичка од 50 ml. Дестилацијата траела околу 10 min.

Во тиквичката од 25 ml одпиетирани се 5 ml од дестилатот и додадени се уште 5 ml 0,02 M воден раствор на тиобарбитурна киселина. Слепата проба е од 5 ml дестилирана вода и 5 ml 0,02 M раствор на ТБК. Тиквичките се затворани со шлифуван затворац и се загревани во водна бања што врие, во времетраење од 35 min. По ладењето со вода, мерена е апсорбансата на создаденото розеникаво обојување на бранова должина од 532 nm, користејќи спектрофотометар Hewlett Packard 8453.

За да се претворат апсорбансите единици во ТБК броеви, дефинирани како концентрација на малоналдеhid во mg/kg, добиените апсорбанси се множени со фактор 8,1 (Shahidi и сор. 1983).



2.4. Инструментално мерење на реолошките особини (текстура) на реновките

За оваа цел е употребен универзален апарат за механичко тестирање INSTRON, модел за на маса, тип 1111 (најголема дозволена сила за време на тестот е 1000 N).

Пробите за мерење се подготвувани со помош на прецизен цилиндричен секач ADE, така што пробите од реновките добиваат форма на цилиндер, со дијаметар од 1,5 cm и висина 1,5 cm. Температурата на пробите за мерење изнесуваше $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Измерени се следниве механички особини на реновките: цврстина (сила) на сечење, цврстина на притисок (I и II), повратност на деформацијата на притисок (I и II) (еластичност на деформацијата) и отпор на притисок (I и II). За секоја особина се направени по три мерења на една проба од кои е земена средна вредност.

2.4.1. Сила на сечење

За утврдување на оваа особина е користен контактен додаток во облик на тап секач со должина 2,5 cm, агол меѓу страните на секачот -60° и ширина на заоблениот секач - 1 mm. Секачот ја прережува пробата со брзина 5 cm/min ($8,3 \cdot 10^{-4}\text{m/s}$), а одот на секачот (длабочина на пенетрацијата) во пробата изнесува 1,44 cm. Секачот ја пресекува пробата под агол од 90° во однос на насоката на полнењето на реновките. Силата на сечење е изразена како отпор на пробата за сечење. Мерена е во N.

2.4.2. Цврстина на притисок

За утврдување на цврстината на притисок е користен контактен додаток во облик на клип со дијаметар 5,5 cm и висина 6,5 cm. Брзината на клипот изнесува 5 cm/min а одот 1,2 cm, така што клипот ја стиснал 1,5 cm високата проба до висина од 0,3 cm. Притисокот бил во насока на полнење, при што дошло до деформација на пробата и конечно до кршење. Цврстината



на притисок е изразена како отпор на пробата на притисокот на клипот. Мерена е во N.

2.4.3. Повратност на деформацијата на притисок I и II и отпор на притисок I и II

По секое притискање на пробата е мерено колку местото на притисокот се враќа кон неговата почетна висина пред притиснувањето. При мерењето на повратноста на деформацијата на притисок (еластичност на деформацијата) е употребен истиот клип како при мерењето на цврстината на притисок. Брзината на клипот изнесувала 2 cm/min ($3,3 \cdot 10^{-4}$ m/s). Одот на клипот бил дотеран така што при притискање пробата се стиснала за 0,5 cm, односно до висина од 1 cm (33% деформација). По секое притискање клипот се движел толку долго, се додека пробата максимално не се вратела кон почетната висина. При секое притискање, на дијаграмот е запишана силата потребна за притискање (отпор на притисок на пробата). При движењето, пак, клипот се движел, се додека стрелката на посебната мерна скала на апаратот не се вратела на нула - во тој миг клипот веќе не бил оптоварен. Во истиот час е отчитан повратниот пат на клипот во mm кој значи повратност на деформацијата на притисок на пробата (еластичност на деформацијата). Пробата притискање е направена по два пати за секоја проба и така се добиени две вредности за отпорот на притисок - отпор на притисок I и II (мерени во N) и повратност на деформацијата на притисок I и II (мерени во mm).

2.5. Инструментална анализа на бојата на реновките

За оваа цел е употребен хромометар MINOLTA CR-200 b, кој има приклучено пресметувач DATA DP 100. Со овој хромометар се мери бојата на пробата во основниот систем X, Y, Z, со координати Y, x, y или, пак, во изведените системи на бои меѓу кои е најзначаен системот L, a и b. Во ова истражување, бојата е мерена во системот L, a и b.



Вредностите L ја опишуваат светлоста на пробата:

+ L = посветла

- L = потемна

Вредностите a и b ја опишуваат нијансата на бојата:

+ a = повеќе црвена (помалку зелена)

- a = повеќе зелена (помалку црвена)

+ b = повеќе жолта (помалку сина)

- b = повеќе сина (помалку жолта)

Употребениот хромометар MINOLTA CR-200 б има пречник на отворот 8 mm и на таа површина ја мери бојата. Пред секое мерење, апаратот е баждарен на бел стандард ($Y=93,8$; $x=0,3134$; $y=0,3208$). На секоја проба се извршени по три мерења. Пресметувачот (DATA DP 100) ги дава средните, минималните и максималните вредности за L , a и b и стандардните девијации за секој комплет на мерења. Од тие податоци се пресметува ΔE , ΔL , h , C и ΔC .

ΔE = вредност на разлика во бојата, која ја дава вкупната разлика во бојата меѓу двете измерени проби. Се пресметува од равенката:

$$\Delta E = [(L - L_{\text{ref}})^2 + (a - a_{\text{ref}})^2 + (b - b_{\text{ref}})^2]^{1/2}$$

За референтни вредности L , a и b се земени пробите од реновките произведени со нитритна сол.

ΔL , пак, ја дава само разликата во светлоста меѓу пробите. Се пресметува од равенката:

$$\Delta L = L - L_{\text{ref}}$$

ΔE ја предочува само апсолутната разлика во боја меѓу двете проби, која, пак, не кажува ништо за тоа како се менува бојата. Таа разлика во бојата лесно се надополнува со пресметување на аголот на нијансата (прелевањето) на бојата - h (hue), кој претставува агол во рамнината a , b што се движи во обратна насока од стрелките на часовникот, каде се наоѓа

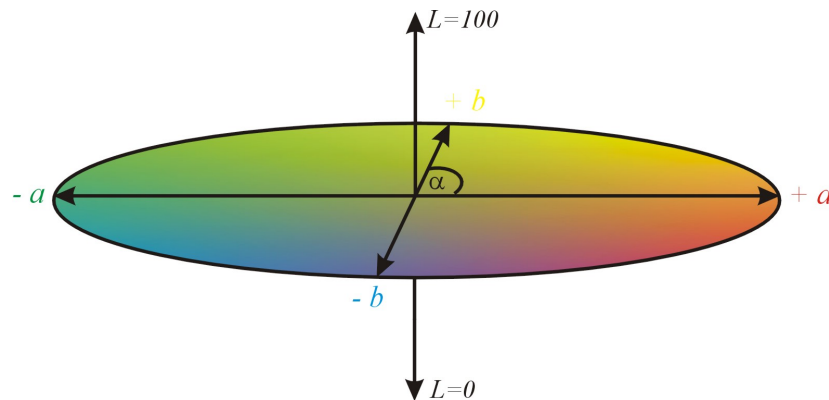


точката на бојата. Значи, овој параметар кажува во која насока се движи нијансата (прелевањето) на бојата. Така, на пример цртата $+b$ (слика 1) одговара на аголот на нијансата на бојата $h = 90^\circ$ (жолто); цртата $-a$ ($h = 180^\circ$ - зелено); $-b$ ($h = 270^\circ$ - сино) и цртата $+a$ ($h = 0^\circ$ - црвено). Аголот на нијансата на бојата (h) се пресметува од равенката:

$$h = \tan^{-1} (b/a)$$

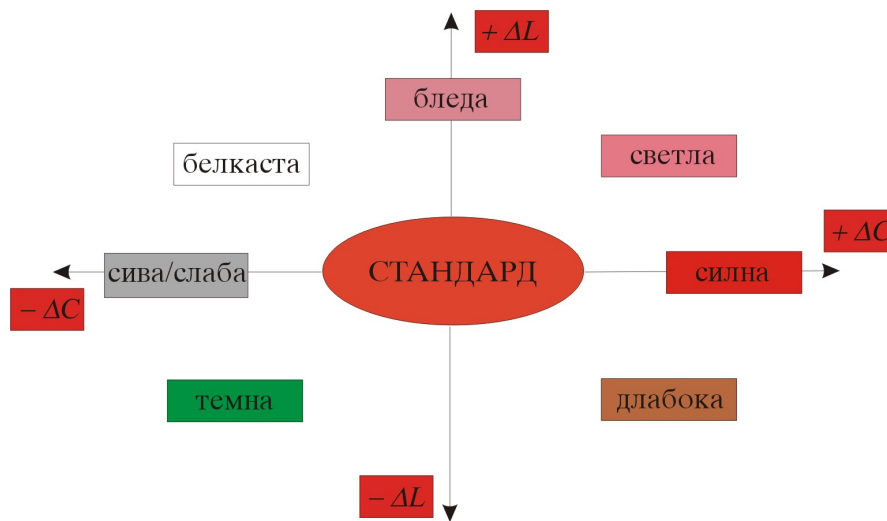
C = (chromacity) претставува индекс на заситеност на бојата, кој покажува каква е вкупната концентрација на сите бои. Во тродимензионалниот координатен систем L, a, b , претставува оддалеченост од појдовната точка - исходиштето во рамнината a, b . Се пресметува од равенката:

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \Delta C = C - C_{\text{ref}}$$



Слика 1. Тродимензионален приказ на системот на бои L, a, b (Brücker, цит. Stevanović, 1998)

Кога ќе се внесат во координатен систем пресметаните вредности ΔL и ΔC и тоа: ΔC на апсцисата а ΔL на ординатата, може да се опише отстапувањето на бојата на испитуваниот материјал од стандардниот, користејќи ја сликата 2.



Слика 2. Вреднување на разликите во вредностите на бојата (светлост и индекс на наситеност - интензитет на бојата) меѓу нитритните (стандардни) и безнитритните реновки (Exakte Farbkommunikation, цит. Gašperlin, 1998)

Постојат повеќе насоки на промена на бојата кај безнитритните реновки (слика 2). Нивната боја, во споредба со нитритните, може да е: темна, сива/слаба, белкаста, бледа, светла, интензивна, длабока.

2.6. Сензорно оценување

Сензорното оценување е извршено од комисија составена од четири искусни дегустатори, со тестот "бодување на својствата", од групата аналитички дескриптивни тестови со неструктурирана бодовна скала (по правило од 1 до 7 бодови) (SEG, 1981). Надворешниот изглед и профилот на бојата се оценети на ладни реновки а профилот на текстурата, профилот на аромата и вкупниот впечаток на топли реновки, по нивно загревање во вода со температура од 80°C во времетраење од 5 минути.



Комисијата ги вреднувала следниве сензорни својства, односно нивни компоненти:

Надворешен изглед

- типичност на бојата (1-7 бодови) → 1 = нетипична боја; 7 = многу типична боја
- интензивност на бојата (1-4-7 бодови) → 1 = премалку интензивна боја - бледа; 4 = оптимална; 7 = премногу интензивна
- хомогеност на бојата на површината (1-7 бодови) → 1 = нехомогена (лоша) боја; 7 = многу хомогена (изедначена) боја

Профил на бојата

- типичност на бојата на свеж пресек (1-4-7 бодови) → 1 = нијансата на бојата преоѓа во жолтеникаво-сива боја; 4 = примерна, розеникаво-црвена боја; 7 = нијансата на бојата преоѓа во темно - црвена боја
- типичност на бојата по 1 h на 5°C (1-4-7 бодови)
- типичност на бојата по 1 h на 20°C (1-4-7 бодови)
- хомогеност на бојата на пресек (1-7 бодови) → 1 = нехомогена боја со дисколорации; 7 = многу хомогена боја
- интензивност на бојата на пресек (1-4-7 бодови) → 1 = премалку интензивна; 4 = оптимална; 7 = премногу интензивна

Профил на текстура

- стабилност на емулзијата (1-7 бодови). Се оценува визуелно со притискање на пробата меѓу палецот и показалецот, при што се оценува количеството на испуштена течност (вода и маст) на напречен пресек на реновката, и тоа: 1 = нестабилна емулзија (излегува многу течност и при лесен притисок), 7 = стабилна емулзија (пробата не отпушта течност).
- текстура (дробливост-гуменост) (1-4-7 бодови). Се проценува со цвакање на парче реновка со должина околу 1 cm (1 = парчето е дробливо и веднаш се распаѓа; 4 = парчето е со примерна текстура - не е ниту дробливо ниту гуместо; 7 = парчето е гуместо).
- чувство при цвакање (1-7 бодови). (1 = грубо, со парченца сврзно ткиво, слабо обработена емулзија при што се јавува чувство на



- препокриеност на усната празнина со парченца од производот; 7 = многу фино, глатко чувство на добро обработена емулзија).
- сочноост (1-7 бодови). (1 = производот е многу сув; 7 = производот е многу сочен).

Профил на аромата

- типичност на мирисот (1-7 бодови) → 1 = многу слабо изразен, нетипичен мирис; 7- одлично изразен, типичен-карактеристичен мирис
- туѓи мириси (1-7 бодови) → 1 = нема туѓи мириси; 7 = многу силно изразени, сензорно неприфатливи туѓи мириси кои пречат.
- типичност (карактеристичност) на аромата (1-7 бодови) → 1 = неизразена, слаба, нетипична, празна арома; 7 = одлично изразена, типична и полна арома.
- туѓи вкусови (1-7 бодови) (вкус на кисело, горко или слатко) → 1 = нема туѓи вкусови; 7 = многу изразени, органолептички неприфатливи туѓи вкусови.
- соленост (1-4-7 бодови) → 1 = недоволно солено; 4 = оптимална соленост; 7 = премногу солено.

Целокупен впечаток

Оваа сензорна особина се проценува на крајот на анализата и претставува одраз на општата сензорна прифатливост на производот. За неа се доделуваат 1 – 7 бодови (1 = производот е со слаб квалитет и со неприфатливи сензорни особини, 7 = производот е со одличен квалитет).

2.7. Микробиолошки испитувања

Микробиолошките испитувања се извршени според Правилникот за условите во поглед на микробиолошката исправност на кои мораат да им одговараат прехранбените продукти во прометот, користејќи ги методите на Правилникот за методите на вршење на микробиолошките анализи и суперанализи на прехранбените продукти.



2.8. Статистичка обработка на податоците

За сите испитувани особини пресметани се: аритметичка средна вредност (\bar{x}); стандардна девијација (S) и коефициент на варијација (C).

Добиените податоци се варијационо – статистички обработени според методата на најмали квадрати, користејќи ја процедурата SPSS/PC (Norušis Marija?) при што е употребен компјутер IBM PC. Статистичкиот модел за сензорните, инструментално измерените сензорни параметри и содржината на резидуалните нитрити, ги вклучува во себе влијанијата на A, R, P, A x R (модел 1).

$$y_{ijkl} = \mu + A_i + R_j + P_k + A \times R_{ij} + e_{ijkl} \quad [\text{модел 1}]$$

каде што:

y_{ijkl} = забележана вредност на својството у

μ = средна вредност на моделот

A_i = влијание на $i^{\text{тото}}$ додавање - групите i:

i = 1 (додаток на нитрити)

i = 2 (додаток на ANGKAK)

i = 3 (додаток на PCCMP)

i = 4 (додаток на ANGKAK и PCCMP во комбинација)

R_j = влијание на $j^{\text{тото}}$ повторување

P_k = влијание на $k^{\text{тите}}$ пенел оценувачи или влијание на $k^{\text{тата}}$ паралела

$A \times R_{ij}$ = влијание на интеракцијата помеѓу $i^{\text{тото}}$ додавање и $j^{\text{тото}}$ повторување и

e_{ijkl} = случајна грешка (остаток)

При анализата на некои сензорни својства (карактеристики на бојата) и инструментално измерените параметри на бојата е употребен статистичкиот модел 2 кој во себе ги вклучува влијанијата на A, R, P и T:

$$y_{ijklm} = \mu + A_i + R_j + P_k + T_l + e_{ijklm} \quad [\text{модел 2}]$$



каде што:

T_1 = влијанието на 1^{от} третман, односно изминатото време по кое се испитува бојата:

1 = 1 (веднаш)

1 = 2 (по еден час на 5°C)

1 = 3 (по еден час на 20°C)

1 = 4 (по четири дена)

Другите параметри го имаат истото значење како горе наведените.

При анализата на хемискиот состав, рН вредноста и ТБК бројот е употребен статистичкиот модел 3 кој во себе ги вклучува влијанијата на А и Р:

$$y_{ij} = \mu + A_i + P_j + e_{ij} \quad [\text{модел 3}]$$

каде што:

P_j = влијание на $j^{\text{тогo}}$ повторување

e_{ij} = случајна грешка (остаток)

Другите параметри го имаат истото значење како горенаведените.

Корелационите коефициенти меѓу сензорните и инструменталните вредности за бојата и текстурата се пресметани со користење на процедурата CORR по SPSS.



IV. РЕЗУЛТАТИ

1. Сензорни карактеристики

Резултатите од анализата на сензорните особини на реновките се прикажани во табела 3, каде се дадени аритметичката средна вредност (\bar{x}), стандардната девијација (S) и коефициентот на варијација (C).

Табела 3. Компаративен приказ на основните статистички параметри на сензорните својства на групите реновки

СВОЈСТВО	Г р у п и											
	N			A			P			K		
	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C
НАДВОРЕШЕН ИЗГЛЕД												
Типичност на бојата (1-7)	6.1	0.2	3.3	5.1	0.2	3.9	5.6	0.3	5.4	5.8	0.5	8.6
Интензивност на бојата (1-4-7)	3.9	0.2	5.1	5.2	0.4	7.7	4.6	0.3	6.5	4.4	0.5	11.4
Хомогеност на бојата (1-7)	5.6	0.6	10.7	6.0	0.5	8.3	5.4	0.5	9.3	5.8	0.4	6.9
ПРОФИЛ НА БОЈАТА												
Типичност на бојата на пресек на T ₀ (1-4-7)	3.7	0.3	8.1	4.9	0.3	6.1	3.3	0.7	21.2	3.6	0.2	5.6
Типичност на бојата на пресек на T ₅ (1-4-7)	3.8	0.3	7.9	4.8	0.4	8.3	3.4	0.4	11.8	3.5	0.5	14.3
Типичност на бојата на пресек на T ₂₀ (1-4-7)	3.1	0.3	9.7	4.4	0.4	9.1	2.5	0.4	16.0	2.6	0.2	7.7
Хомогеност на бојата на пресек (1-7)	6.1	0.3	4.9	4.7	1.2	25.5	4.6	0.6	13.0	3.5	0.7	20.0
Интензивност на бојата на пресек (1-4-7)	3.8	0.5	13.2	4.9	0.3	6.1	4.0	0.8	20.0	4.0	0.0	0.0
ПРОФИЛ НА ТЕКСТУРАТА												
Стабилност на емулзијата (1-7)	5.9	0.4	6.8	6.0	0.4	6.7	6.0	0.5	8.3	6.1	0.4	6.6
Дробливост - гуменост (1-4-7)	4.9	0.5	10.2	4.9	0.4	8.2	4.9	0.4	8.2	4.8	0.4	8.3
Чувство при цваќање (1-7)	5.5	0.4	7.3	5.6	0.4	7.1	5.5	0.5	9.1	5.6	0.3	5.4
Сочност (1-7)	5.5	0.2	3.6	5.4	0.2	3.7	5.4	0.3	5.6	5.5	0.4	7.3
ПРОФИЛ НА АРОМАТА												
Типичност на мирисот (1-7)	6.0	0.2	3.3	6.0	0.2	3.3	5.9	0.2	3.4	6.0	0.2	3.3
Туѓи мириси (1-7)	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.1	10.0	1.1	0.0	0.0
Типичност на аромата (1-7)	6.0	0.1	1.7	5.9	0.2	3.4	5.8	0.2	3.4	6.0	0.3	5.0
Туѓи вкусови (1-7)	1.0	0.0	0.0	1.0	0.1	10.0	1.1	0.2	18.2	1.0	0.1	10.0
Соленост (1-4-7)	4.7	0.2	4.3	4.7	0.2	4.3	4.7	0.2	4.3	4.6	0.2	4.3
ВКУПЕН ВПЕЧАТОК	5.7	0.2	3.5	5.4	0.3	5.6	5.2	0.3	5.8	5.3	0.3	5.7

T₀ = свеж пресек;

T₅ = еден час во ладилник (T=5°C);

T₂₀ = еден час на собна температура (T=20°C)



Средните вредности од сензорните анализи на реновките со нивоата на сигнификантност на разликите меѓу групите се прикажани во табелата 4.

Табела 4. Статистичка сигнификантност на разликите во сензорните особини меѓу групите

СВОЈСТВО	Г р у п и				F вредност
	N	A	P	K	
НАДВОРЕШЕН ИЗГЛЕД					
Типичност на бојата (1-7)	6.1	5.1	5.6 ^A	5.8 ^{AP}	43.91***
Интензивност на бојата (1-4-7)	3.9	5.2 ^{NKP}	4.6 ^N	4.4 ^N	45.74***
Хомогеност на бојата (1-7)	5.6	6.0 ^{PN}	5.4	5.8 ^P	6.49***
ПРОФИЛ НА БОЈАТА					
Типичност на бојата на пресек на T ₀ (1-4-7)	3.7 ^P	4.9 ^{PKN}	3.3	3.6	59.94***
Типичност на бојата на пресек на T ₅ (1-4-7)	3.8 ^{PK}	4.8 ^{PKN}	3.4	3.5	71.49***
Типичност на бојата на пресек на T ₂₀ (1-4-7)	3.1 ^{PK}	4.4 ^{PKN}	2.5	2.6	153.50***
Хомогеност на бојата на пресек (1-7)	6.1 ^{KPA}	4.7 ^K	4.6 ^K	3.5	47.45***
Интензивност на бојата на пресек (1-4-7)	3.8	4.9 ^{NPK}	4.0	4.0	21.31***
ПРОФИЛ НА ТЕКСТУРАТА					
Стабилност на емулзијата (1-7)	5.9	6.0	6.0	6.1	0.65
Дробливост - гуменост (1-4-7)	4.9	4.9	4.9	4.8	0.07
Чувство при цваќање (1-7)	5.5	5.6	5.5	5.6	0.47
Сочност (1-7)	5.5	5.4	5.4	5.5	0.74
ПРОФИЛ НА АРОМАТА					
Типичност на мирисот (1-7)	6.0	6.0	5.9	6.0 ^P	1.74
Туѓи мириси (1-7)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.00
Типичност на аромата (1-7)	6.0 ^P	5.9	5.8	6.0 ^P	2.66*
Туѓи вкусови (1-7)	1.0	1.0	1.1	1.0	1.18
Соленост (1-4-7)	4.7	4.7	4.7	4.6	0.12
ВКУПЕН ВПЕЧАТОК (1-7)	5.7 ^{PKA}	5.4	5.2	5.3	11.48***

T₀ = свеж пресек;

* P < 0,05

T₅ = еден час во ладилник (T = 5°C);

*** P < 0,001

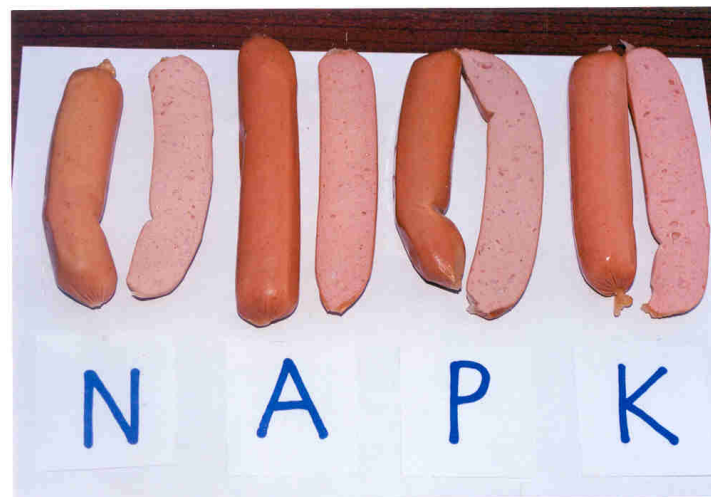
T₂₀ = еден час на собна температура (T = 20°C)



Готовите производи се прикажани на фотографиите 1 и 2.



Фотографија 1. Споредбен приказ на вакуум пакуваните реновки



Фотографија 2. Споредбен приказ на надворешниот изглед и изгледот на надолжен пресек на реновките



1.1. Надворешен изглед

Типичност на бојата на површината

Од табелите 3 и 4 и фотографиите 1 и 2 може да се констатира дека најтипична боја на површината (6,1 бод) имаат реновките произведени со нитритна сол (N), а најслабо изразена типичност (5,1 бод) покажуваат реновките произведени со ферментиран ориз (A). Реновките од групите P (со алтернативен пигмент во прав) (5,6 бода) и тие од групата K (комбинација на алтернативен пигмент и ферментиран ориз) (5,8 бода), по однос на типичноста, се доближуваат кон групата N (6,1 бод). Од безнитритните групи најтипична боја има групата K (5,8 бода).

Иако постојат одредени разлики меѓу групите, не е утврдена статистички значајна разлика меѓу групата N и другите три групи произведени без нитрити (табела 4). Меѓу групите реновки без нитрити се утврдени сигнификантни ($P < 0,001$) разлики меѓу групата P и A, како и меѓу групите K и A и K и P.

Интензивност на бојата

Најблиску до оптимумот (4,0 бода) е групата N (3,9 бода), а најсилно изразена интензивност (5,2 бода) има групата A (табела 3). Групата A сигнификантно ($P < 0,001$) се разликува од сите три други групи по однос на интензивноста на бојата на површината на реновките (табела 4). Групата P (4,6 бода) како и групата K (4,4 бода) покажуваат, исто така, нешто повисока интензивност на бојата во споредба со групата N. Разликите се сигнификантни ($P < 0,001$)

Хомогеност на бојата

Хомогеноста на бојата на површината на реновките е највисоко оценета кај групата A (6,0 бода), а најниско кај групата P (5,4 бода) (табела 3). Постојат сигнификантни ($P < 0,001$) разлики помеѓу групите A и P, A и N како и меѓу групата K и P (табела 4).



1.2. Профил на бојата

Типичност на бојата на пресек

Освен групата А чија нијанса на боја на пресек при сите три услови на мерење (T_0 , T_5 и T_{20}) е потемно црвена од оптималната (поголем број бодови од оптималните 4), другите три групи при сите три услови на мерење имаат послаба типичност (помал број бодови од 4) (табела 3). Најблиску до оптимумот (розеникаво-црвена нијанса) при T_0 и T_5 се реновките произведени со нитрити (N). Реновките од групата К (произведени со пигмент и ферментиран ориз во комбинација) на свеж пресек (3,6 бода) статистички не се разликуваат од групата N (3,7 бода). Групата А по однос на типичноста на бојата на пресек, при сите три услови на мерење, сигнификантно ($P < 0,001$) се разликува од другите три групи, како што и групата N сигнификантно ($P < 0,001$) се разликува од групите Р и К на T_5 и T_{20} и од групата Р на T_0 (табела 4). Кај сите четири групи, по еден час чување на реновките на собна температура, типичноста на бојата на пресек сигнификантно ($P < 0,001$) ослабува (табела 5).

Табела 5. Споредба на типичноста на бојата на пресек на реновките

Група	Типичност на пресек на T_0 \bar{x} (бодови)	Типичност на пресек на T_5 \bar{x} (бодови)	Типичност на пресек на T_{20} \bar{x} (бодови)	F- вредност
N	3.7 T_{20}	3.8 T_{20}	3.1	41.37***
A	4.9 T_{20}	4.8 T_{20}	4.4	15.21***
P	3.3 T_{20}	3.4 T_{20}	2.5	22.28***
K	3.6 T_{20}	3.5 T_{20}	2.6	66.62***

T_0 = веднаш по производството;

*** $P < 0,001$

T_5 = држани еден час на 5°C по направениот пресек

T_{20} = држани еден час на 20°C по направениот пресек



Ослабувањето е најмалку изразено кај групата А, која и по еден час чување на собна температура има најблиска типичност на бојата на пресек (4,4 бода) до оптималната (4,0 бода).

Хомогеност на бојата на пресек

Оваа особина е највисоко оценета кај групата N (6,1 бод) а најниско кај групата К (3,5 бода), (табела 3). Групата N статистички значајно ($P < 0,001$) се разликува од другите три групи (табела 4). Исто така, групите А и Р се одликуваат со сигнификантно ($P < 0,001$) подобра хомогеност на бојата на пресек во споредба со групата К.

Интензивност на бојата на пресек

Со идеална, односно оптимална интензивност на бојата на пресек се одликуваат групите Р и К (4 бода) (табела 3). Групата N (3,8 бода) е со помала интензивност од оптимумот. Спротивно на неа, групата А (4,9 бода) се карактеризира со поголема интензивност на бојата од оптималната. Притоа, групата А се разликува сигнификантно ($P < 0,001$) од другите групи (табела 4).

1.3. Профил на текстурата

Стабилност на емулзијата

Сите групи реновки се карактеризираат со прилично висока стабилност на емулзијата и имаат слични оценки (од 5,9 до 6,1), па затоа и разликите не се статистички значајни (табела 4). Тоа зборува дека додатоците за развој на боја не влијаат на стабилноста на емулзијата.

Дробливост-гуменост

Сите четири групи реновки имаат изедначени оценки (од 4,8 до 4,9) за оваа текстулна особина и, бидејќи не постојат статистички значајни разлики, може да се констатира дека додатоците за развој на боја не влијаат



врз оваа особина (табела 4). Но, сите групи реновки се нешто погумести бидејќи отстапуваат од оптимумот, кој изнесува 4 поени.

Чувство при цвакање

Оценките за оваа особина се релативно високи (од 5,5 до 5,6) и изедначени меѓу групите (табела 3), што зборува за глатко-нежно чувство на добро обработена емулзија. Непостоењето на статистички значајни разлики меѓу групите, зборува дека додатоците за развој на боја не влијаат врз текстурата на реновките.

Сочност

И оценките за оваа особина се многу изедначени (од 5,4 до 5,5) што укажува дека додатоците за развој на боја не влијаат врз сочноста на реновките (табела 3 и 4).

1.4. Профил на аромата

Типичност на мирисот

Оценките за оваа особина се високи (од 5,9 до 6,0) и изедначени (табела 3 и 4). Статистички значајни разлики нема, од што може да се констатира дека додатоците за развој на боја не влијаат врз типичноста на мирисот на реновките.

Туѓи мириси

Кај ниту една група реновки не се забележани туѓи мириси (табела 3).

Типичност на аромата

И покрај тоа што оценките се високи (од 5,8 до 6,0) и релативно изедначени (табела 3 и 4), сепак постојат сигнификантни ($P < 0,05$) разлики меѓу групите N и P како и меѓу групите K и P, при што групите N и K се за малку повисоко оценети (6,0 бода) од групата P (5,8 бода).



Туѓи вкусови

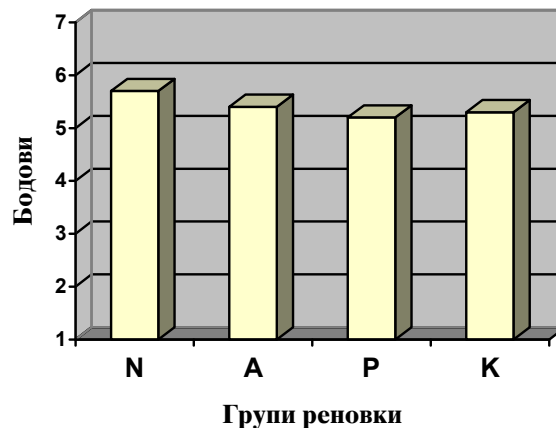
Недефинирани минимални (1,1 бод) туѓи вкусови се забележани само кај групата Р (табела 3). Сепак, не постојат статистички значајни разлики меѓу групите.

Соленост

Сите групи реновки се оценети како нешто повеќе солени (од 4,6 до 4,7 бода) од оптимумот (4,0 бода) (табела 3). Статистички значајни разлики во соленоста не постојат.

1.5. Вкупен впечаток

Најдобро се оценети реновките третирани со нитритна сол (5,7 бода), но и другите три групи реновки произведени без нитрити се прилично добро оценети: групата со ферментиран ориз - 5,4 бода, групата со комбинација на ферментиран ориз и РССМР - 5,3 бода и групата со РССМР - 5,2 бода (табела 3 и графикон 1).



Графикон 1. Вкупен впечаток на поделните групи реновки

Групата N сигнификантно ($P < 0,001$) се разликува во вкупниот впечаток од другите три групи. Меѓу групите реновки без нитрити не



постојат значајни разлики во вкупниот впечаток (табела 4). Значи, може да се констатира дека, иако додавањето на нитритите сигнификантно ($P < 0,001$) влијае врз вкупниот впечаток на реновките, реновките без нитрити се релативно добро оценети во однос на вкупниот впечаток.

2. ЗАГУБА ВО МАСА (КАЛИРАЊЕ) НА РЕНОВКИТЕ ВО ТЕКОТ НА ТЕРМИЧКАТА ОБРАБОТКА

Калирањето е најголемо кај групата А (8,29%), а најмало кај групата К (6,42%). Групата К има значајно ($P < 0,001$) пониско кало од другите три групи. Исто така, групата Р значајно ($P < 0,001$) се разликува од групата А (табела 6).

Табела 6. Калирање (во %) на реновките во текот на термичката обработка

N			A			P			K			F вредност
\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	
8.07 ^K	0.30	3.73	8.29 ^{KP}	0.47	5.67	7.41 ^K	0.16	2.22	6.42	1.04	16.13	10.04***

*** $P < 0,001$

3. pH НА РЕНОВКИТЕ

pH вредноста е најниска кај групата К (5,36) а највисока кај групата N (5,65). Групите N и А имаат значајно ($P < 0,001$) повисока pH вредност во однос на групите Р и К (табела 7).

Табела 7. pH вредности на реновките

N			A			P			K			F-вредност
\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	
5.65 ^{KP}	0.07	1.28	5.59 ^{KP}	0.06	1.00	5.45	0.03	0.59	5.36	0.09	1.71	0.0001***

*** $P < 0,001$



4. ХЕМИСКИ СОСТАВ НА РЕНОВКИТЕ

Резултатите од хемиските анализи на реновките се прикажани во табелата 8.

Табела 8. Компаративен приказ на просечниот хемиски состав на реновките и сигнификантноста меѓу групите

Состојки	Г р у п и												F вредност
	N			A			P			K			
	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	
Вода	56.30	0.35	0.62	56.50	0.50	0.88	56.38	0.59	1.04	56.65	0.71	1.26	0.6055
Протеини	15.89	0.49	3.11	15.82	0.69	4.40	15.80	0.29	1.87	15.78	0.41	2.59	0.9864
Масти	24.55	0.27	1.11	24.29	0.33	1.37	24.39	0.84	3.44	24.43	0.56	2.31	0.8497
Пепел	3.19	0.14	4.50	3.31 ^K	0.11	3.41	3.37 ^{KN}	0.05	1.46	3.07	0.14	4.75	0.0028**
БЕМ	0.07	0.04	57.47	0.08	0.01	14.92	0.06	0.03	46.52	0.07	0.01	16.33	0.3883
Сол	2.24	0.12	5.18	2.32	0.11	4.83	2.29	0.11	5.03	2.24	0.07	2.95	0.4963

** P < 0,01

Содржината на вода во реновките се движи од 56,30 до 56,65%. Содржината на протеините е прилично висока (од 15,78 до 15,89%). Вредностите за содржината на мастите се движат од 24,29 до 24,55%. Статистички значајни разлики меѓу групите реновки во содржината на вода, протеини и масти не се утврдени (табела 8).

Застапеноста на минералните материи (пепелот) се движи од 3,07 до 3,37%. Иако разликите меѓу групите не се многу големи, сепак се сигнификантни (P < 0,01). Имено, групата A и групата P содржат сигнификантно (P < 0,01) повеќе пепел во однос на групата K. Групата P, исто така, содржи значајно (P < 0,01) поголемо количество пепел од групата N (табела 8).

Безазотните екстрактивни материи (БЕМ) се застапени од 0,06 до 0,08%. Содржината на сол меѓу групите се движи од 2,24 до 2,32%. Статистички значајни разлики во содржината на овие две состојки меѓу групите не постојат.



5. ИНСТРУМЕНТАЛНА АНАЛИЗА НА БОЈАТА НА РЕНОВКИТЕ

5.1. Бојата на површината на реновките

Резултатите од инструментално измерените вредности за бојата на површината на реновките (L , a и b) се прикажани во табелите 9 и 10.

Табела 9. Компаративен приказ на инструментално измерената боја на површината на реновките

Време на мерење	Вредност	Г р у п и											
		N			A			P			K		
		\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C
Веднаш по производството	L	60.9	1.7	2.8	54.6	1.8	3.3	55.8	0.8	1.4	57.4	1.7	3.0
	a	13.9	0.5	3.6	18.1	1.3	7.2	15.4	0.7	4.5	16.7	0.8	4.8
	b	22.2	1.2	5.4	22.3	1.3	5.8	20.8	4.1	19.7	21.4	1.2	5.6
По 4 дена чување во ладилник	L	62.2	1.6	2.6	57.5	1.0	1.7	58.7	0.7	1.2	60.7	1.1	1.8
	a	12.7	0.4	3.1	16.2	0.6	3.7	13.3	0.9	6.8	15.3	0.6	3.9
	b	21.7	0.7	3.2	22.7	1.4	6.2	20.9	1.2	5.7	21.2	1.2	5.7

Сигнификантноста на влијанието на времето на чување врз вредностите на бојата на површината на реновките е прикажана во табелата 11. Од средните вредности на податоците од овие табели се пресметани ΔE , h и C вредностите прикажани во табела 12, како и ΔL и ΔC вредностите кои се прикажани во табела 13 и сликите 3 и 4.

5.1.1. L - вредност

Без разлика на времето на мерење, со највисока L -вредност што значи најсветли, се реновките со нитрити, нешто потемни се тие со комбинација на РССМР и ферментиран ориз, уште потемни се реновките со РССМР и најтемни се реновките со ферментиран ориз (графикон 2). Реновките со

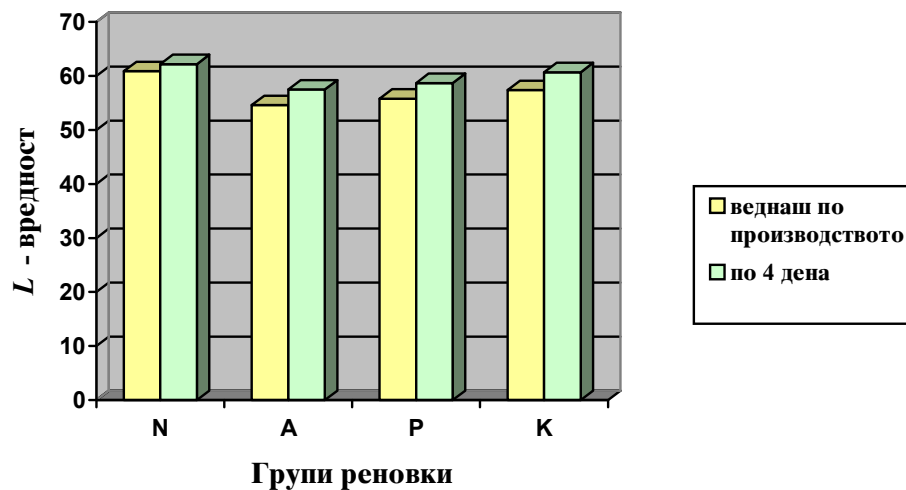


нитрити се сигнификантно ($P < 0,001$) посветли од другите групи, без разлика на времето на мерење. Групата К е сигнификантно ($P < 0,001$) посветла од групите А и Р и групата Р е, исто така, сигнификантно ($P < 0,001$) посветла од групата А, без разлика на времето на мерење (табела 10).

Табела 10. Статистичка значајност на разликите во бојата на површината меѓу групите реновки

Време на мерење	Вредност	Г р у п и				F - вредност
		N	A	P	K	
Вредаш по производството	<i>L</i>	60.9 ^{APK}	54.6	55.8 ^A	57.4 ^{AP}	72.11***
	<i>a</i>	13.9	18.1 ^{NPK}	15.4 ^N	16.7 ^{NP}	110.70***
	<i>b</i>	22.2 ^P	22.3 ^P	20.8	21.4	2.43
По 4 дена чување во ладилник	<i>L</i>	62.2 ^{APK}	57.5	58.7 ^A	60.7 ^{AP}	62.35***
	<i>a</i>	12.7	16.2 ^{NPK}	13.3 ^N	15.3 ^{NP}	120.03***
	<i>b</i>	21.7 ^P	22.7 ^{PKN}	20.9	21.2	9.40***

*** $P < 0,001$



Графикон 2. *L*-вредност кај групите реновки



Што се однесува до времето на чување (табела 11), може да се констатира дека тоа сигнификантно влијае врз добивањето на посветла боја на површината на реновките, и тоа кај групите А, Р и К на ниво $P < 0,001$, а кај N на ниво $P < 0,05$.

Табела 11. Статистичка значајност на разликите во бојата на површината на реновките во зависност од времето на мерењето

Група	Вредност	Време на мерење		Разлика
		Веднаш по производството	По 4 дена	
N	<i>L</i>	60.9	62.2	1.30*
	<i>a</i>	13.9	12.7	1.20***
	<i>b</i>	22.2	21.7	0.50
A	<i>L</i>	54.6	57.5	2.90***
	<i>a</i>	18.1	16.2	1.90***
	<i>b</i>	22.3	22.7	0.40
P	<i>L</i>	55.8	58.7	2.90***
	<i>a</i>	15.4	13.3	2.10***
	<i>b</i>	20.8	20.9	0.10
K	<i>L</i>	57.4	60.7	3.30***
	<i>a</i>	16.7	15.3	1.40***
	<i>b</i>	21.4	21.2	0.20

* $P < 0,05$

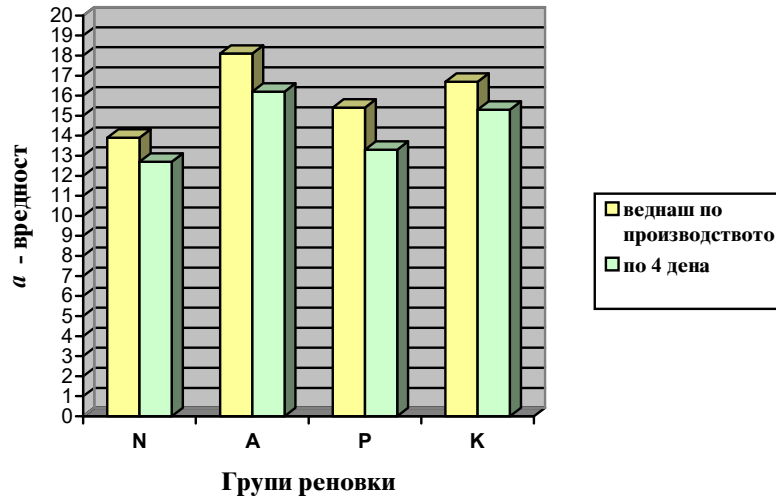
*** $P < 0,001$

5.1.2. *a*-вредност

a-вредноста е најниска кај реновките со нитрити, а највисока (најцрвени се реновките) со ферментиран ориз, без разлика на времето на мерење (графикон 3). Од безнитритните групи реновки, групата со РССМР (Р), во однос на *a*-вредноста (15,4 односно 13,3) е најблиска до нитритната група (13,9 односно 12,7). Групата реновки со ферментиран ориз е сигнификантно ($P < 0,001$) поцрвена од другите три групи без разлика на времето на мерење. Групата К е значајно ($P < 0,001$) поцрвена од групите N и



Р и групата Р е сигнификантно ($P < 0,001$) поцрвена од групата N без разлика на времето на мерење (табела 10).



Графикон 3. *a*-вредност кај групите реновки

Времето на чување (табела 11) сигнификантно ($P < 0,001$) влијае врз намалувањето на *a*-вредноста (уделот на црвената боја) на површината кај сите четири групи реновки.

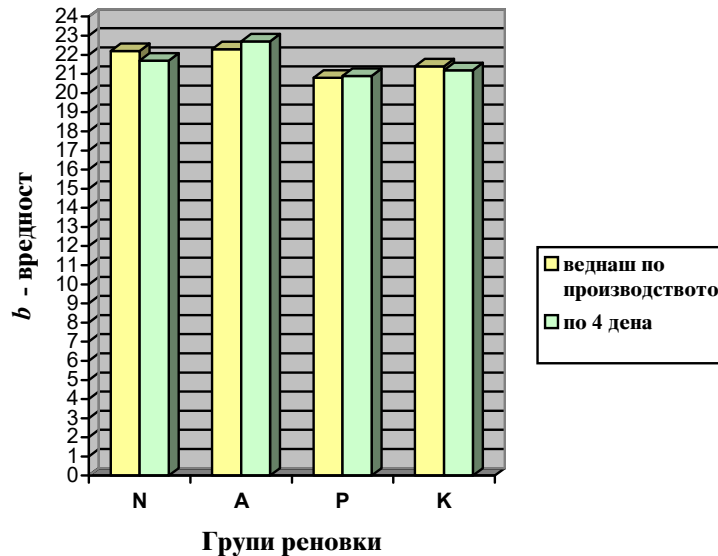
5.1.3 *b* - вредност

Веднаш по производството, *b*-вредностите се движат од 20,8 кај групата Р до 22,3 кај групата А (графикон 4). Статистички значајни разлики меѓу групите нема (табела 10).

По четири дена чување во ладилник највисока *b*-вредност покажува групата А (22,7), а најниска групата Р (20,9). Групата А статистички сигнификантно ($P < 0,001$) се разликува од другите групи по својата највисока *b*-вредност. Исто така, групата N има значајно ($P < 0,001$) повисока *b*-вредност од групата Р (табела 10).



Од аспект на времето на чување (табела 11) може да се констатира дека четиридневното чување на реновките во ладилник нема статистички сигнификантно влијание врз нивната b -вредност.



Графикон 4. b -вредност кај групите реновки

5.1.4. ΔE - вредност

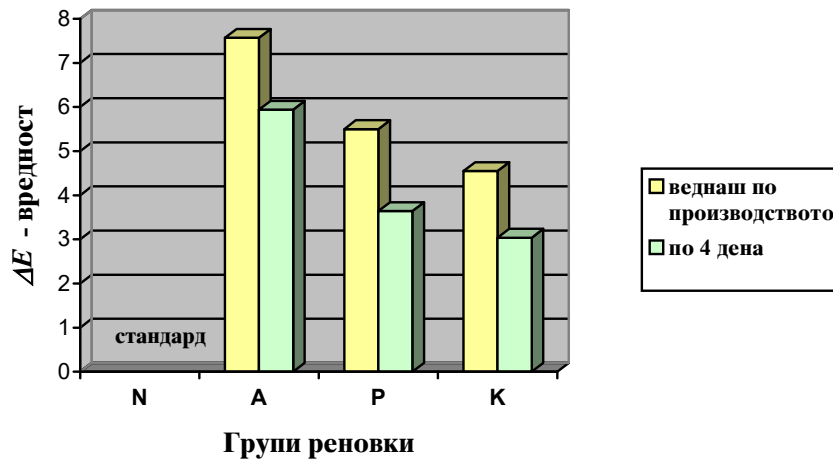
Без оглед на времето на мерење, апсолутната разлика во бојата (ΔE) е најголема меѓу групата N, која е земена за стандард, и групата A (со ферментиран ориз), а најмала е кај групата K (комбинација на ферментиран ориз и РССМР) (табела 12 и графикон 5).

Од табела 12 и графикон 5, исто така, може да се забележи дека со одминувањето на времето, односно по четири дена чување на реновките во ладилник, апсолутната разлика во бојата (ΔE) се намалува кај сите три безнитритни групи.



Табела 12. ΔE , h и C - вредности на површината на реновките

Време на мерење	Вредност	Г р у п и			
		N	A	P	K
Веднаш по производството	ΔE	реф. вредност	7.57	5.50	4.55
	h ($^\circ$)	57.95	50.93	53.48	52.03
	C	26.19	28.72	25.88	27.14
По 4 дена чување во ладилник	ΔE	реф. вредност	5.94	3.64	3.04
	h ($^\circ$)	59.66	54.49	57.53	54.18
	C	25.14	27.89	24.77	26.14



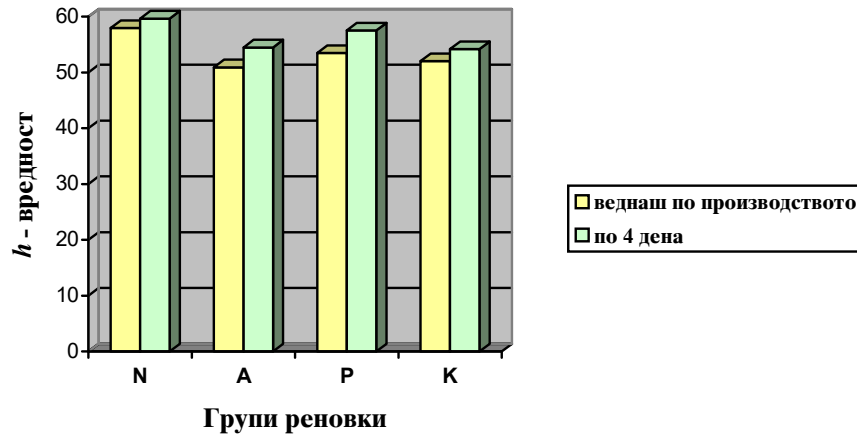
Графикон 5. ΔE - вредност кај групите реновки

5.1.5. h - вредност

Веднаш по производството, најмала h -вредност е пресметана кај реновките со ферментиран ориз ($50,93^\circ$), кои и најмногу се приближуваат кон црвената (+ a) боја, а најголема ($57,95^\circ$) кај нитритните реновки. Од безнитритните реновки h -вредноста на групата P ($53,48^\circ$) е најблиска до h -вредноста на нитритните ($57,95^\circ$).



Помалиот агол на нијансата на бојата на групата Р значи дека реновките со пигмент повеќе се приближуваат кон црвената нијанса во однос на нитритните реновки (табела 12 и графикон 6).



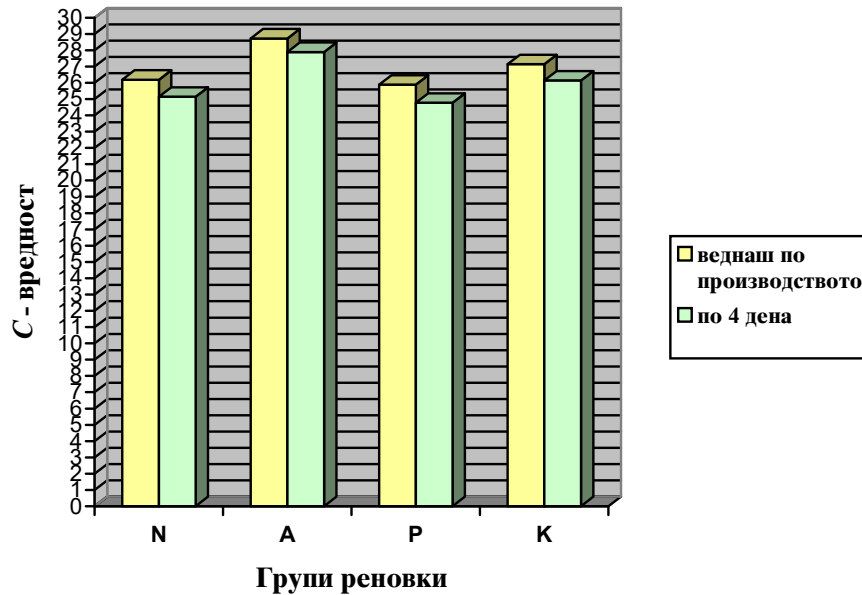
Графикон 6. *h*-вредност кај групите реновки

По четири дена чување во ладилник, најмала *h*-вредност е пресметана кај групата К, која најмногу се приближува кон црвената боја, а најголема, повторно, кај нитритните реновки. Од безнитритните реновки, групата Р, според *h*-вредноста, е многу блиска до нитритните (табела 12 и графикон 6).

Од аспект на времето на чување, се забележува дека по четири дена чување во ладилник *h*-вредноста кај сите четири групи реновки се зголемува, што значи дека бојата кај сите групи реновки се приближува кон жолтеникава (+*b*) нијанса (табела 12 и графикон 6).

5.1.6. *C* - вредност

Од табела 12 и графикон 7 може да се забележи дека, без разлика на времето на мерење, реновките од групата А имаат најголема густина односно интензитет (концентрација, наситеност, чистота) на бојата (највисоки *C*-вредности). Реновките од групата Р, иако се со најниски *C*-вредности, сепак се многу блиски до нитритните реновки (N).



Графикон 7. *C* - вредност кај групите реновки

Земајќи го предвид времето на чување на реновките (табела 12 и графикон 7), се забележува дека, по четири дена чување во ладилник, *C*-вредноста за малку се намалува кај сите четири групи реновки, што укажува на благо намалување на густината, односно интензитетот на бојата на површината на реновките по нивното складирање.

5.1.7. Отстапувања во бојата на површината кај безнитритните во споредба со нитритните реновки, врз основа на разликите во светлоста (ΔL) и во индексите на наситеност - интензитет на бојата (ΔC)

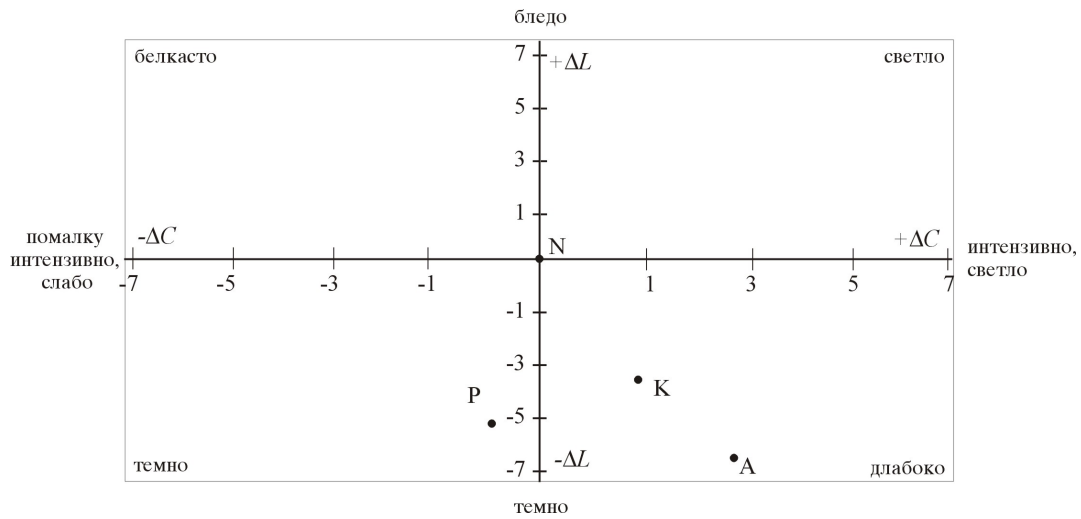
Од табела 13 и сликите 3 и 4 се гледа дека со додавањето на ферментиран ориз во количество од 0,1% (група А), бојата на површината станува поинтензивна (повисоки ΔC вредности), потемна (ниски ΔL вредности) и длабока. Кога се користи комбинација од ферментиран ориз (0,05%) и РССМР (22,5 ppm) тенденцијата е иста, но не е до тој степен



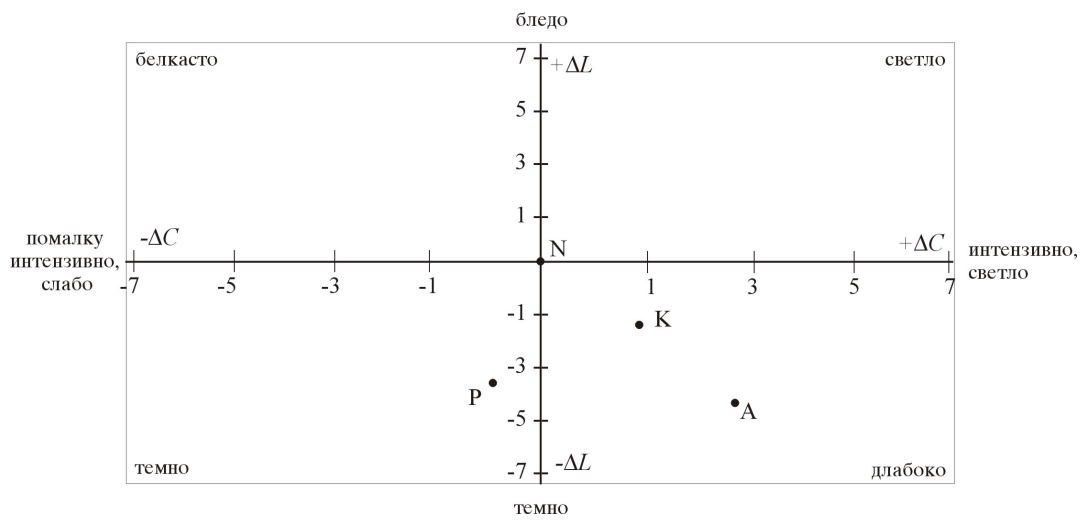
изразена како кога се користи само ферментиран ориз (0,1%). Па така, кај оваа група (К) реновки бојата е најблиска до стандардната (со нитрит), што е особено изразено по четири дена чување на реновките во ладилник (минимални ΔL и ΔC вредности). Кога се користи само РССМР, во концентрација од 45 ppm, бојата на реновките станува потемна и многу малку послаба по интензитет во споредба со стандардната (група N).

Табела 13. ΔL и ΔC - вредности на површината на реновките

Време на мерење	Вредност	Г р у п и			
		N	A	P	K
Ведан по производството	ΔL	стандард	-6.30	-5.10	-3.50
	ΔC	стандард	+2.53	-0.31	+0.95
По 4 дена чување во ладилник	ΔL	стандард	-4.70	-3.50	-1.50
	ΔC	стандард	+2.75	-0.37	+1.00



Слика 3. ΔL и ΔC - вредности на површината на реновките веднаш по производството



Слика 4. ΔL и ΔC - вредности на површината на реновките по четири дена чување во ладилник (вакуумирани)



5.2. Боја на пресекот на реновките

Резултатите од инструментално измерените вредности за бојата на пресекот на реновките (L , a и b) се прикажани во табелите 14 и 15. Сигнификантноста на влијанието на времето на чување врз вредностите на бојата на пресекот на реновките е прикажана во табелата 16. Од средните вредности на податоците од овие табели се пресметани ΔE , h и C вредностите прикажани во табелата 17 како и ΔL и ΔC вредностите кои се прикажани во табелата 18 и сликите 5, 6, 7 и 8.

Табела 14. Боја на пресекот на реновките измерена со хромометар Minolta CR 200b.

Време на мерење	Вредност	Г р у п и											
		N			A			P			K		
		\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C
Пресек на T_1	L	71.16	1.9	2.7	66.8	1.2	1.8	68.2	0.6	0.9	67.9	0.7	1.0
	a	9.7	0.5	5.2	12.5	0.7	5.6	8.8	0.6	6.8	9.6	0.7	7.3
	b	11.9	0.3	2.5	15.1	0.8	5.3	12.6	0.5	4.0	13.7	0.3	2.2
Пресек на T_2	L	70.7	2.0	2.8	67.7	2.0	3.0	68.3	0.5	0.7	68.8	0.5	0.7
	a	9.9	0.7	7.1	11.8	1.2	10.2	8.8	0.5	5.7	9.4	0.4	4.3
	b	12.8	1.2	9.4	15.1	1.5	9.9	12.5	0.3	2.4	13.7	0.3	2.2
Пресек на T_3	L	71.4	1.6	2.2	67.1	0.9	1.3	69.1	0.4	0.6	68.9	0.7	1.0
	a	8.5	0.5	5.9	11.6	0.6	5.2	6.8	0.5	7.4	6.9	0.4	5.8
	b	12.8	0.4	3.1	15.6	0.3	1.9	13.2	0.3	2.3	13.7	0.4	2.9
Пресек на T_4	L	71.4	2.0	2.8	68.0	1.0	1.5	69.0	0.5	0.7	68.9	0.4	0.6
	a	9.6	0.8	8.3	11.9	0.3	2.5	9.8	0.3	3.1	11.7	0.3	2.6
	b	12.3	0.3	2.4	15.4	0.3	1.9	11.8	0.2	1.7	13.2	0.2	1.5

T_1 - свеж пресек

T_2 - по еден час чување на пресекот во ладилник (5°C)

T_3 - по еден час чување на пресекот на собна температура (20°C)

T_4 - свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (5°C), вакуум пакувани



5.2.1. *L* - вредност

Од табелата 15 и графиконот 8 може да се види дека и на пресек, исто како и на површината, најсветли се реновките со нитрити а најтемни тие со ферментиран ориз, без разлика на времето на мерење. Реновките со нитрити се сигнификантно ($P < 0,001$) посветли од другите групи без разлика на времето на мерење. По еден час чување во ладилник групата К е сигнификантно ($P < 0,001$) посветла од групата А, а при другите мерења: на свеж пресек, по 1h на собна температура и на свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник, групите Р и К се сигнификантно ($P < 0,001$) посветли од групата А.

Табела 15. Статистичка значајност на разликите во бојата на пресек меѓу групите реновки

Време на мерење	Вредност	Г р у п и				F - вредност
		N	A	P	K	
T ₁	<i>L</i>	71.16 ^{AKP}	66.8	68.2 ^A	67.9 ^A	55.04***
	<i>a</i>	9.7 ^P	12.5 ^{PKN}	8.8	9.6 ^P	150.27***
	<i>b</i>	11.9	15.1 ^{NPK}	12.6 ^N	13.7 ^{NP}	159.50***
T ₂	<i>L</i>	70.7 ^{APK}	67.7	68.3	68.8 ^A	18.96***
	<i>a</i>	9.9 ^P	11.8 ^{PKN}	8.8	9.4 ^P	74.58***
	<i>b</i>	12.8	15.1 ^{NPK}	12.5	13.7 ^{PN}	34.50***
T ₃	<i>L</i>	71.4 ^{AKP}	67.1	69.1 ^A	68.9 ^A	89.60***
	<i>a</i>	8.5 ^{PK}	11.6 ^{PKN}	6.8	6.9	420.58***
	<i>b</i>	12.8	15.6 ^{NPK}	13.2 ^N	13.7 ^{NP}	202.36***
T ₄	<i>L</i>	71.4 ^{AKP}	68.0	69.0 ^A	68.9 ^A	30.15***
	<i>a</i>	9.6	11.9 ^{NP}	9.8	11.7 ^{NP}	116.70***
	<i>b</i>	12.3 ^P	15.4 ^{NPK}	11.8	13.2 ^{PN}	857.74***

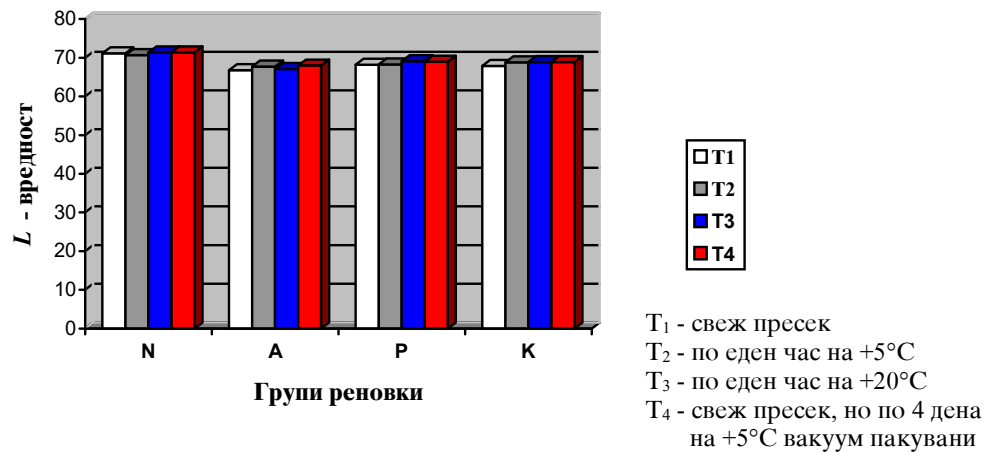
*** $P < 0,001$

T₁ - свеж пресек

T₂ - по еден час чување во ладилник (5°C)

T₃ - по еден час чување на собна температура (20°C)

T₄ - свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (5°C), вакуум пакувани



Графикон 8. *L* - вредност на пресекот на реновките

Од аспект на времето на чување (табела 16), се забележува дека кај сите групи, освен кај нитритната, кога ќе се направи пресек по четири дена чување во ладилник, бојата е сигнификантно ($P < 0,001$) посветла во однос на свежиот пресек (веднаш по производството) а кај групата P по 4 дена бојата е посветла и во однос на T₂. Кај групите A и K по еден час чување на реновките во ладилник бојата постанува сигнификантно ($P < 0,001$) посветла во однос на свежиот пресек. Кај групите P и K, по еден час чување на собна температура бојата е сигнификантно ($P < 0,001$) посветла од свежиот пресек, а кај групите P и K, чувањето на собна температура еден час резултира со сигнификантно ($P < 0,001$) посветла боја дури и во однос на чувањето во ладилник еден час.



Табела 16. Статистичка сигнификантност на разликите во бојата на пресекот на реновките мерена при различно време и температура на чување на реновките.

Група	Вредност (\bar{x})	Време на мерење				F – вредност
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	
N	L	71.2	70.7 ^{T₃}	71.4	71.4	1.44
	a	9.7 ^{T₃}	10.0 ^{T₃}	8.5	9.6 ^{T₃}	22.50***
	b	11.9	12.8 ^{T₁T₄}	12.8 ^{T₁T₄}	12.3	8.15***
A	L	66.8	67.7 ^{T₁}	67.1	68.0 ^{T₁}	3.32***
	a	12.5 ^{T₃T₂T₄}	11.8 ^{T₁}	11.6	11.9	5.99***
	b	15.1	15.1	15.6	15.4	0.69
P	L	68.2	68.3	69.1 ^{T₁T₂}	69.0 ^{T₁T₂}	20.91***
	a	8.8 ^{T₃}	8.8 ^{T₃}	6.8	9.8 ^{T₃T₂T₁}	114.30***
	b	12.6 ^{T₄}	12.5 ^{T₄}	13.2 ^{T₄T₂T₁}	11.8	49.41***
K	L	67.9	68.8 ^{T₁}	68.9 ^{T₁}	68.9 ^{T₁}	15.17***
	a	9.6 ^{T₃}	9.4 ^{T₃}	6.9	11.7 ^{T₃T₂T₁}	390.93***
	b	13.7 ^{T₄}	13.7 ^{T₄}	13.7 ^{T₄}	13.2	15.63***

*** P < 0,001

T₁ - свеж пресек

T₂ - по еден час чување на пресекот во ладилник (5°C)

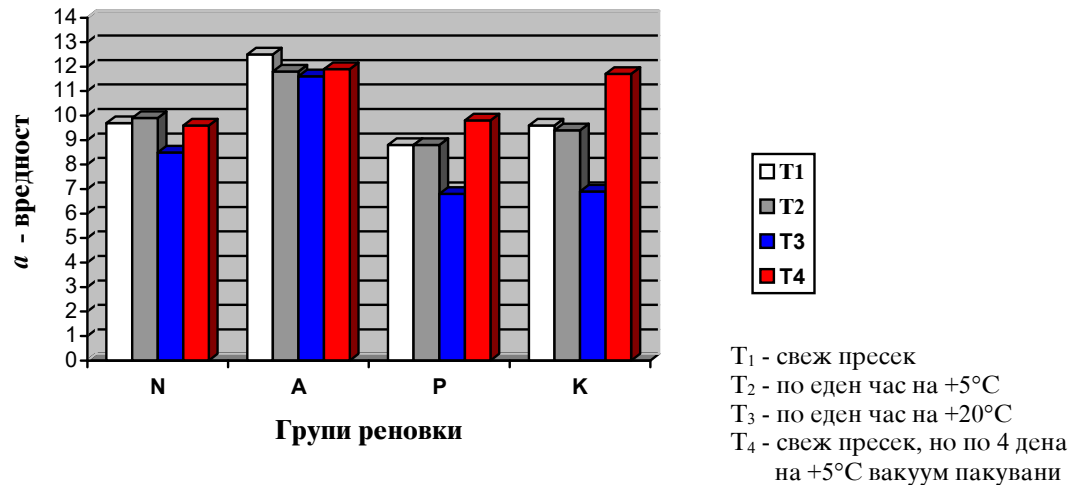
T₃ - по еден час чување на пресекот на собна температура (20°C)

T₄ - свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (5°C), вакуум пакувани



5.2.2. *a*-вредност

Од табела 15 и графикон 9 се гледа дека реновките од групата Р при сите услови на мерење, освен на свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (вакуум пакувани), покажуваат најниски *a*-вредности. Реновките од групата А, пак, при сите услови на мерење покажуваат значајно ($P < 0,001$) највисоки *a*-вредности.



Графикон 9. *a*-вредност кај групите реновки на пресек

Кога се набљудува од аспект на условите на чување (времетраење и температура) (табела 16), може да се забележи дека чувањето на пресечените реновки еден час на собна температура, сигнификантно ($P < 0,001$) ја ослабува *a*-вредноста кај групата N. Кај групата А, пак, при сите услови на чување и мерење, пресеците се со сигнификантно ($P < 0,001$) послаби *a*-вредности во однос на свежиот пресек. И кај групите Р и К чувањето на пресечените реновки еден час на собна температура значајно ($P < 0,001$) ја ослабува *a*-вредноста. Но, кај овие две групи се забележува еден интересен феномен. Имено, кај групите Р и К, кога ќе се направи пресек по нивното четиридневно чување во фрижидер, (вакуум пакувани) и кога тој пресек ќе се спореди со свежиот пресек (веднаш по производството) ќе се забележи дека *a*-вредностите по 4 дена во ладилник (9,8 кај групата Р и 11,7

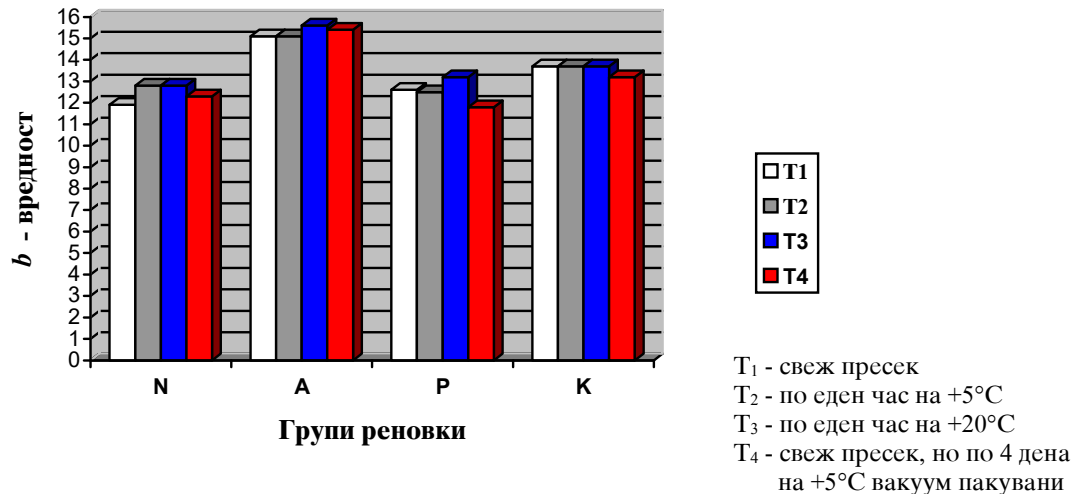


кај групата К) се значително подобри во однос на *a*-вредностите на свежиот рез (8,8 кај групата Р и 9,6 кај групата К) (табела 16 и графикон 9). *a*-вредностите на пресек на реновите од групите Р и К, по четири дена чување во ладилник, се сигнификантно ($P < 0,001$) повисоки во однос на *a*-вредностите при сите други услови на мерење. Ова наведува на констатација дека чувањето на безнитритните вакуум пакувани ренови од групите Р и К четири дена во ладилник, влијае врз стабилизирањето на бојата - покачување на *a*-вредностите, со што се зголемува учеството на црвената боја. Спротивно на оваа констатација, пак, кај групата А *a*-вредностите на свеж пресек се значајно ($P < 0,001$) повисоки од *a*-вредностите при останатите термини на мерење, па дури и во однос на пресекот по четиридневното чување на вакуумираните ренови во ладилник (табела 16). Значи, кај групата А, четиридневното чување на вакуумираните ренови во ладилник дејствува врз ослабување на *a*-вредностите. Но, сепак и по четири дена, кај оваа група *a*-вредностите се највисоки.

Ако, пак, се споредат *a*-вредностите на свежиот пресек (T_1) кај сите групи ренови со истите, но по еден час на собна температура (T_3), (табела 16 и графикон 9), евидентно е дека при овие услови, опаѓањето на *a*-вредноста е најмало кај групата А - само 7,2% во однос на T_1 , кај групата N изнесува 12,4%, кај Р е 22,7% и кај К е 28,1%.

5.2.3. *b*-вредност

Групата А, при сите термини на мерење има сигнификантно ($P < 0,001$) највисоки *b*-вредности (табела 15 и графикон 10).



Графикон 10. *b*-вредност кај групите реновки на пресек

На свеж пресек (Т₁) најниска *b*-вредност (11,9) има групата N. Групите P и K имаат значајно ($P < 0,001$) повисоки *b*-вредности од групата N а групата K има сигнификантно ($P < 0,001$) повисока *b*-вредност и од групата P. По еден час чување во ладилник (Т₂), најниска *b*-вредност (12,5) има групата P. Групата K се карактеризира со сигнификантно ($P < 0,001$) повисока *b*-вредност од групите N и P. По еден час чување на собна температура (Т₃), најниска *b*-вредност (12,8) има групата N. Групите P и K се одликуваат со значајно ($P < 0,001$) повисоки *b*-вредности од групата N, а групата K има сигнификантно ($P < 0,001$) повисока *b*-вредност и од групата P.

На свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (Т₄), најниска *b*-вредност (11,8) покажува групата P. Групите N и K имаат сигнификантно ($P < 0,001$) повисоки *b*-вредности од групата P, а групата K има значајно ($P < 0,001$) повисока *b*-вредност и од групата N (табела 15).

Од аспект на времето на мерење (табела 16), може да се констатира дека тоа нема сигнификантно влијание врз *b*-вредностите само кај групата A.

Кај групата N *b*-вредностите на Т₂ и Т₃ се сигнификантно ($P < 0,001$) повисоки од *b*-вредностите на Т₁ и Т₄.



Кај групата Р, *b*-вредноста на Т₃ (13,2) е сигнификантно ($P < 0,001$) повисока од другите термини на мерење, а на Т₁ и Т₂, *b*-вредностите се сигнификантно ($P < 0,001$) повисоки и од Т₄.

Кај групата К, четиридневното складирање на вакуумираните реновки во ладилник (Т₄), статистички сигнификантно ($P < 0,001$) влијае врз намалување на *b*-вредноста во однос на сите три други времиња на мерење (табела 16).

5.2.4. ΔE -вредност

Апсолутните разлики во бојата (ΔE), без оглед на времето на мерење, се највисоки меѓу групата N (стандард) и групата А-со ферментиран ориз (табела 17 и графикон 11). На свеж пресек, на пресек по еден час чување на собна температура како и на свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник, ΔE вредностите се најниски кај групата реновки Р, каде е употребен пигментот РССМР. На пресек, по еден час чување во ладилник, ΔE -вредноста е најниска (2,18) кај групата К, каде е користена комбинација на РССМР и ферментиран ориз.



Табела 17. ΔE , h и C вредности на пресекот на реновките

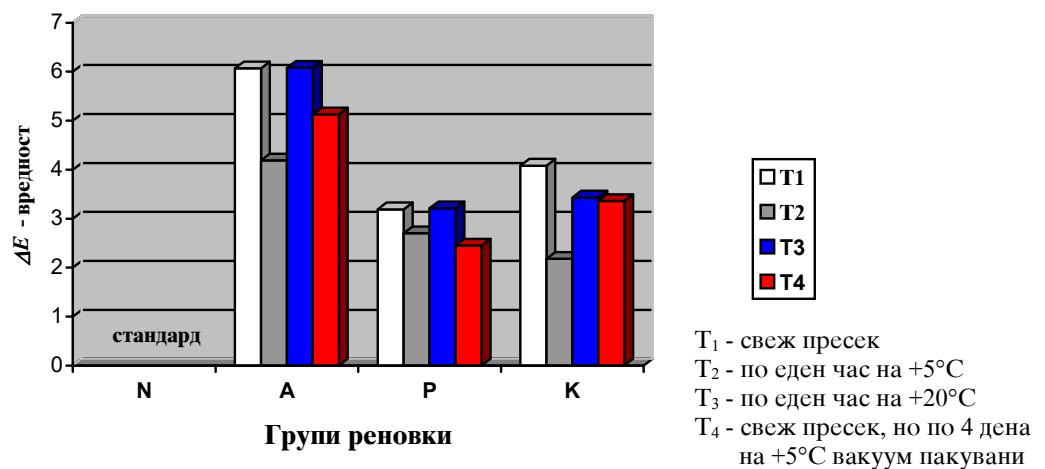
Време на мерење	Вредност	Г р у п и			
		N	A	P	K
Пресек на T ₁	ΔE	реф. вредност	6.07	3.19	4.08
	h (°)	51.05	50.38	55.07	54.98
	C	15.43	19.60	15.37	16.73
Пресек на T ₂	ΔE	реф. вредност	4.19	2.70	2.18
	h (°)	52.00	51.99	54.85	55.54
	C	16.24	19.16	15.29	16.61
Пресек на T ₃	ΔE	реф. вредност	6.08	3.21	3.43
	h (°)	56.41	52.47	62.74	63.26
	C	15.36	19.04	14.85	15.34
Пресек на T ₄	ΔE	реф. вредност	5.13	2.45	3.36
	h (°)	51.94	52.30	50.29	48.44
	C	15.62	19.46	15.34	17.64

T₁ - свеж пресек

T₂ - по еден час чување на пресекот во ладилник (5°C)

T₃ - по еден час чување на пресекот на собна температура (20°C)

T₄ - свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (5°C) вакуум пакувани



Графикон 11. ΔE - вредност на пресекот од реновките



Од табела 17 и графикон 11, може да се забележи дека на свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (T_4), како и на пресек по еден час чување во ладилник (T_2), ΔE - вредностите кај сите безнитритни групи се намалуваат, а кај групата К и по еден час чување на собна температура (T_3).

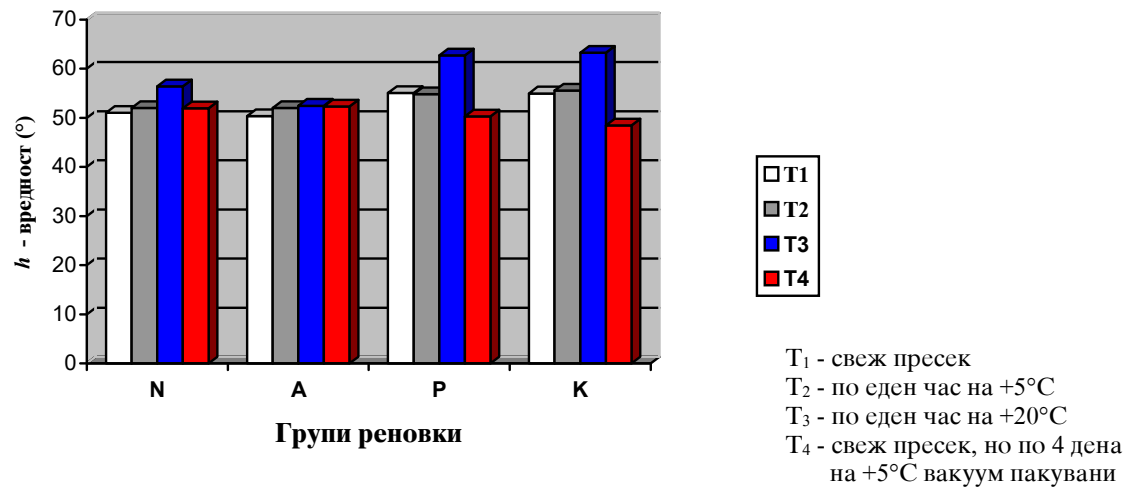
Може да се заклучи дека чувањето во ладилник влијае врз намалување на апсолутните разлики во бојата меѓу нитритните и безнитритните реновки.

5.2.5. h -вредност

При сите услови на мерење, освен на T_4 , најниски h -вредности покажуваат реновките со ферментиран ориз (група А), што значи дека во рамнината a, b тие најмногу се приближуваат кон црвената ($+a$) боја (табела 17 и графикон 12).

На свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник, вакуум пакувани, (T_4), најниска h -вредност ($48,44^\circ$) покажува групата К - најголема наклонетост кон црвената ($+a$) боја во рамнината a, b .

Како и да е, кога ќе се споредат h -вредностите на безнитритните реновки со h -вредностите на нитритните, може да се забележи дека при сите услови на мерење (T_1, T_2, T_3 и T_4), реновките од групата А на пресек се најблиски до нитритните (N) а на T_2 дури и идентични ($52,00$ - група N; $51,99$ - група А) (табела 17).



Графикон 12. *h*-вредност кај групите реновки на пресек

По еден час на собна температура (Т₃), се забележува дека *h*-вредностите кај сите групи се поголеми во однос на свеж пресек (Т₁) (табела 17 и графикон 12). Таа тенденција е најмалку изразена кај групата А, а најмногу е кај групата К, кај која се забележува најголема (63,26°) наклонетост кон жолтата (+*b*) боја во рамнината *a, b*.

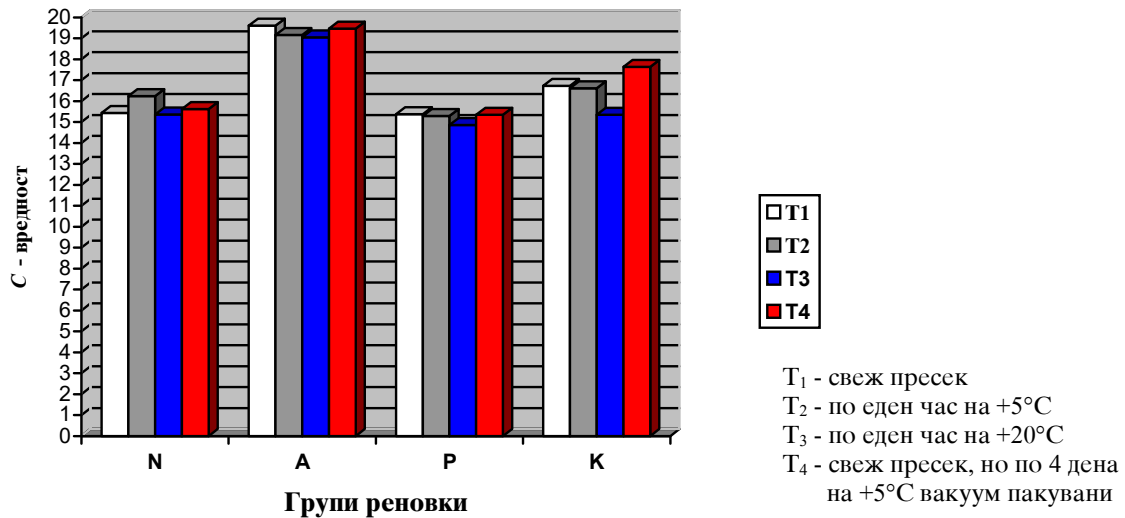
На Т₄, кај групите Р и К се забележуваат пониски *h*-вредности во однос на Т₁ кај истите групи. Значи, се забележува поголемо наклонување кон црвената (+*a*) боја во рамнината *a, b*. Ова е резултат на стабилизирањето на бојата на пресек, кај овие две групи реновки по нивното четиридневно складирање во ладилник, вакуум пакувани.

5.2.6. *C*-вредност

Независно од времето на мерење (Т₁, Т₂, Т₃ и Т₄), реновките од групата А покажуваат највисоки *C*-вредности, што значи се одликуваат со најголема густина, односно интензитет на бојата (табела 17 и графикон 13). Групата Р покажува најниски а воедно и најблиски *C*-вредности до групата N на Т₁, Т₂ и Т₄, додека пак на Т₃ најниска *C*-вредност (15,34) покажува групата К чија *C*-вредност е скоро идентична со *C*-вредноста (15,36) на групата N.



Реновките од групата Р, при сите термини на мерење покажуваат нешто пониски C - вредности во споредба со реновките од групата N.



Графикон 13. C -вредност кај групите реновки на пресек

5.2.7. Отстапување во бојата на пресекот на безнитритните во споредба со нитритните реновки, врз основа на разликите во светлоста (ΔL) и во индексите на наситеност-интензитет на бојата (ΔC)

Од табелата 18 и сликите 5, 6, 7 и 8 се забележува дека кај сите безнитритни реновки, при сите услови на мерење (T_1 , T_2 , T_3 и T_4), бојата на пресек е потемна (ниски ΔL -вредности) од стандардната група (N). Бојата на реновките од групата А (со ферментиран ориз), се одликува и со поизразена интензивност (високи ΔC - вредности) и длабочина на бојата при сите четири времиња на мерење.



Табела 18. ΔL и ΔC -вредности на пресекот на реновките

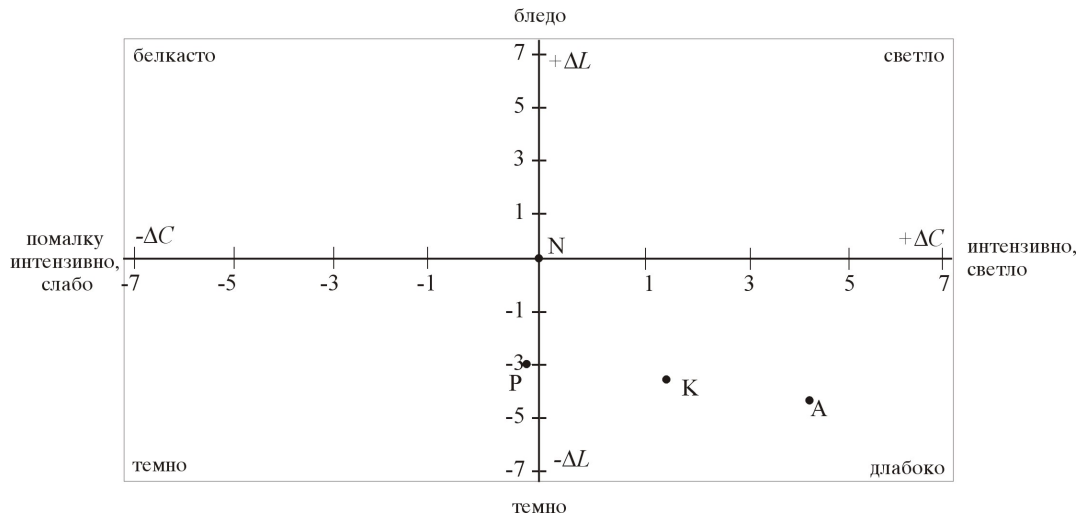
Време на мерење	Вредност	Г р у п и			
		N	A	P	K
T ₁	ΔL	стандард	-4.40	-3.00	-3.30
	ΔC	стандард	+4.17	-0.06	+1.30
T ₂	ΔL	стандард	-3.00	-2.40	-1.90
	ΔC	стандард	+2.90	-0.95	+0.37
T ₃	ΔL	стандард	-4.30	-2.30	-2.50
	ΔC	стандард	+3.68	-0.51	-0.02
T ₄	ΔL	стандард	-3.40	-2.40	-2.50
	ΔC	стандард	+3.84	-0.28	+2.02

T₁ - свеж пресек

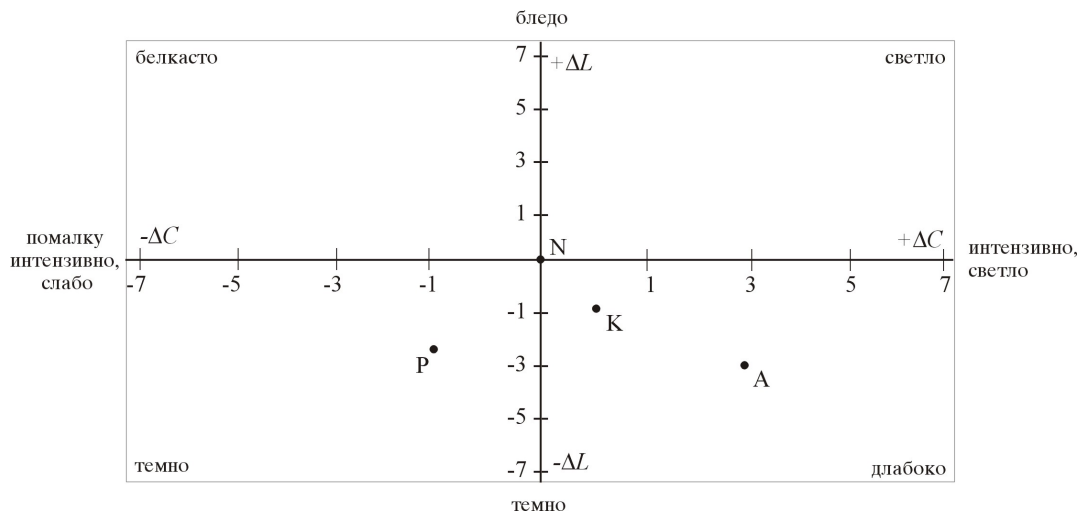
T₂ - по еден час чување на пресекот во ладилник (5°C)

T₃ - по еден час чување на пресекот на собна температура (20°C)

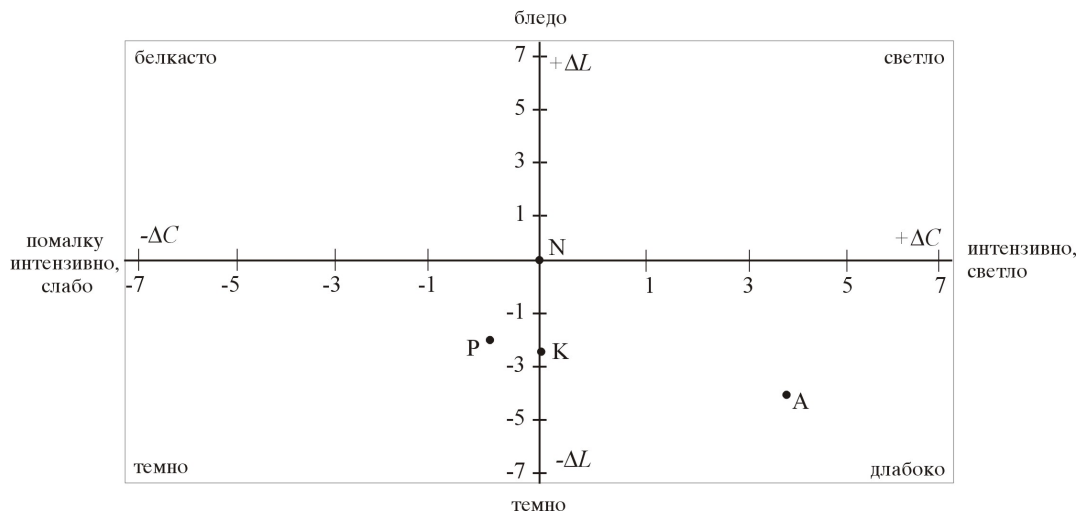
T₄ - свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (5°C), вакуум пакувани



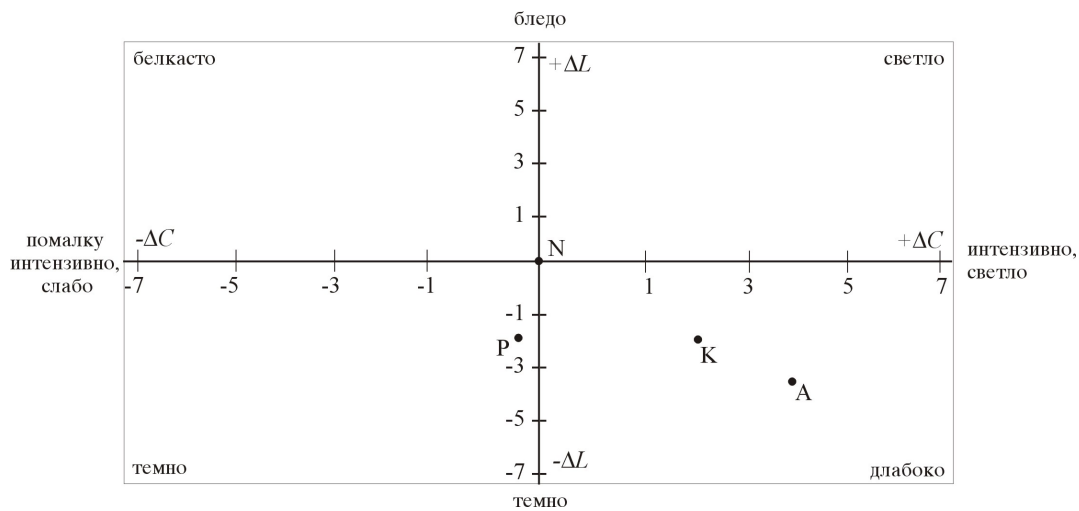
Слика 5. ΔL и ΔC -вредности на свежиот пресек на реновките



Слика 6. ΔL и ΔC -вредности на пресекот на реновките по еден час чување во ладилник (5°C)



Слика 7. ΔL и ΔC -вредности на пресекот на реновките по еден час чување на собна температура (20°C)



Слика 8. ΔL и ΔC -вредности на свежиот пресек, но по четири дена чување на вакуум пакуваните реновки во ладилник (5°C)

Бојата на групата Р на свеж пресек (слика 5) како и на свеж пресек, но по четири дена чување во ладилник (слика 8), иако е потемна од стандардната, сепак од безнитритните групи е најблиска до стандардната (N), за што потврда се и минималните ΔC вредности. Но, по еден час чување на пресечените реновки во ладилник (слика 6), односно на собна температура (слика 7), ситуацијата се менува. Така, при овие услови на мерење, групата К повеќе се доближува до стандардот (групата N), така што по еден час чување на пресечените реновки на собна температура (слика 7) боите на групите N и K се изедначени по интензитет. Значи, кога истовремено се употребуваат пигментот - РССМР и пигментот на ANGKAK тие комплементарно влијаат врз бојата, така што основниот недостаток на пигментот РССМР - осетливост на кислород и светлина - се надополнува со релативно подобрата стабилност кон овие услови на пигментот на ферментираниот ориз кој потекнува од габите *Monascus*.



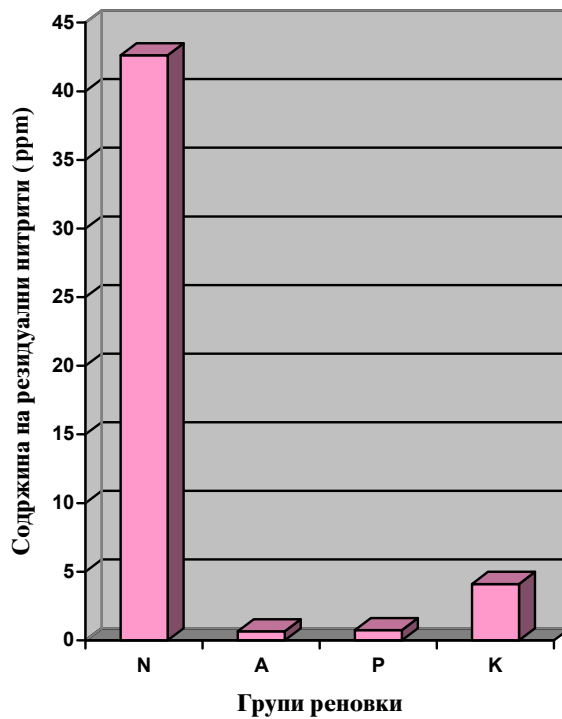
6. СОДРЖИНА НА РЕЗИДУАЛНИ НИТРИТИ ВО РЕНОВКИТЕ

Содржината на резидуални нитрити, заедно со некои од статистичките параметри и сигнификантноста на средните вредности се прикажани во табелата 19.

Табела 19. Содржина на нитрити во реновките (ppm)

Г р у п и												F- вредност
N			A			P			K			
\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	
42.615 ^{APK}	5.848	13.7	0.648	0.230	35.5	0.747	0.098	13.1	4.104 ^{AP}	1.376	33.5	451.19***

*** P < 0,001



Графикон 14. Содржина на резидуални нитрити во реновките



Од табелата 19 и графиконот 14 може да се забележи дека резидуалните нитрити се утврдени кај сите групи реновки. Највисока концентрација на резидуални нитрити е утврдена кај групата N (42,615 ppm), што е и разбирливо, бидејќи иницијалниот инпут на нитрити кај оваа група изнесува 120 ppm. Значи 35,5% од иницијалниот нитрит е регистриран како резидуален. Таа група содржи значајно ($P < 0,001$) повеќе нитрити во споредба со другите групи.

Од безнитритните реновки, чија содржина на нитрити е минимална, најмногу нитрити (4,104 ppm) се наоѓаат кај групата K, која по содржина на нитрити сигнификантно ($P < 0,001$) се разликува од групите A и P. Кај групата P содржината на нитрити е помала (0,747 ppm) и најмалку нитрити (0,648 ppm) се наоѓаат кај групата A, кај која е употребен ферментиран ориз.

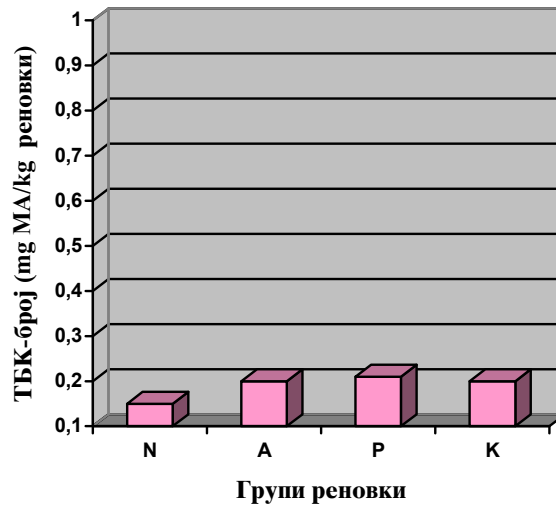
7. ТБК - БРОЈ

ТБК-бројот на реновките е испитуван на четириесет и два дена по производството. До тоа време вакуум пакуваните реновки се чувани во ладилник на температура 0-4°C. ТБК - броевите, кои претставуваат содржина на малоналдеhid изразена во mg/kg производ се прикажани во табела 20 и графикон 15.

Табела 20. Просечни ТБК-броеви (mg MA/kg производ) на реновките, 42 дена по производството

Г р у п и												F-вредност
N			A			P			K			
\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	
0.15	0.02	11.92	0.20 ^N	0.02	12.31	0.21 ^N	0.03	13.47	0.20 ^N	0.04	21.97	0.0037**

** $P < 0,01$



Графикон 15. ТБК - броеви кај реновките, чувани 42 дена при 0-4°C

Од табелата 20 и графиконот 15 може да се забележи дека ТБК - броевите, по шестнеделното складирање на вакуумираните реновки во ладилник, кај сите четири групи се ниски ($< 0,30$). Групата N има сигнификантно ($P < 0,01$) понизок просечен ТБК - број (0,15) во однос на останатите безнитритни групи (од 0,20 до 0,21). Без оглед на разликата во просечните ТБК - броеви меѓу нитритните и безнитритните реновки, кај сите групи реновки ниските ТБК-бројеви ($< 0,30$) укажуваат дека оксидацијата на липидите е скоро во целост спречена.



8. ИНСТРУМЕНТАЛНО ИЗМЕРЕНИ РЕОЛОШКИ ОСОБИНИ (ТЕКСТУРА) НА РЕНОВКИТЕ

Средните вредности од инструментално измерената текстура на реновките и статистичките параметри се прикажани во табелата 21.

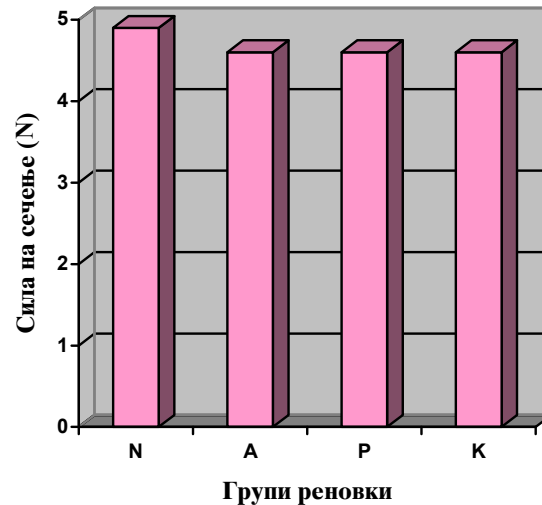
Табела 21. Компаративен приказ на реолошките особини на реновките

Особини	Г р у п и												F-вредност
	N			A			P			K			
	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	\bar{x}	S	C	
Сила на сечење (N)	4.9	1.1	22.4	4.6	1.2	26.1	4.6	0.9	19.6	4.6	0.7	15.2	0.06
Цврстина на притисок - I (N)	42.2	6.6	15.6	40.2	5.1	12.7	40.4	7.4	18.3	37.0	4.3	11.6	2.18
Цврстина на притисок - II (N)	49.9	8.4	16.8	47.6	5.9	12.4	46.4	7.3	15.7	50.5	8.0	15.8	1.22
Отпор на притисок - I (N)	9.6	1.8	18.8	9.1	1.2	13.2	10.0	1.5	15.0	9.9	1.4	14.1	1.38
Еластичност на деформацијата - I (mm)	3.7	0.4	10.8	3.6	0.2	5.6	3.8 ^{KA}	0.2	5.3	3.6	0.2	5.6	3.02*
Отпор на притисок - II (N)	8.7	1.2	13.8	8.2	0.9	11.0	9.3	1.3	14.0	9.1	1.3	14.3	2.63
Еластичност на деформацијата - II (mm)	3.5	0.3	8.6	3.4	0.2	5.9	3.6	0.3	8.3	3.4	0.3	8.8	2.10

*P < 0,05

8.1. Сила на сечење

Од табелата 21 и графиконот 16 може да се констатира дека силата на сечење е идентична кај сите три безнитритни групи и изнесува 4,6 N. Кај групата N силата на сечење изнесува 4,9 N. Не се утврдени статистички значајни разлики меѓу групите, што значи додатоките за развој на боја не влијаат врз силата на сечење на реновките.



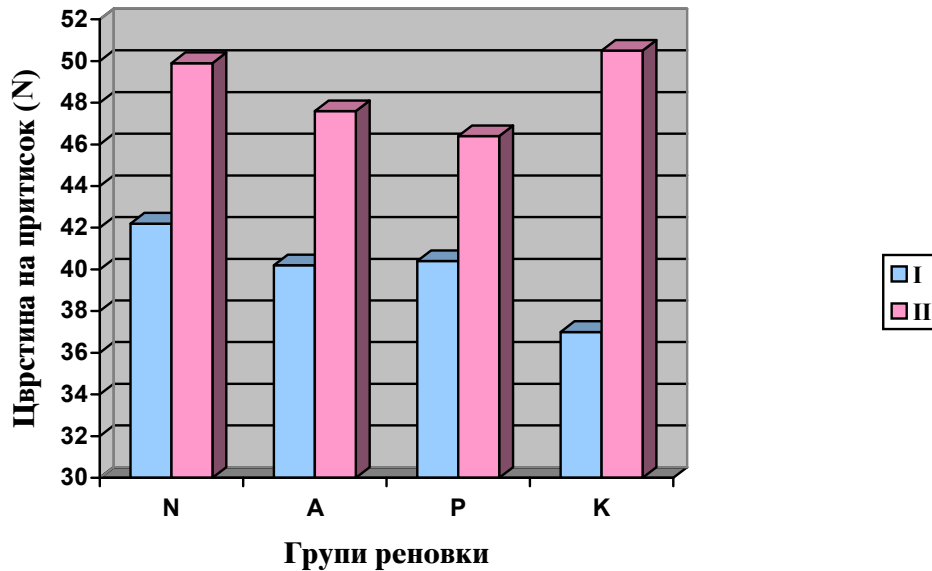
Графикон 16. Сила на сечење кај реновките

8.2. Цврстина на притисок I и II

Цврстината на притисок I е најниска кај групата K (37 N), а највисока кај N (42,2N). Разликите меѓу групите се мали и статистички незначајни (табела 21 и графикон 17).

Цврстината на притисок II се движи од 46,4 N кај групата P до 50,5 N кај групата K. Статистички значајни разлики меѓу групите не постојат (табела 21 и графикон 17).

Може да се констатира дека додатоките за развој на бојата не влијаат врз цврстината на притисок I и II кај реновките.



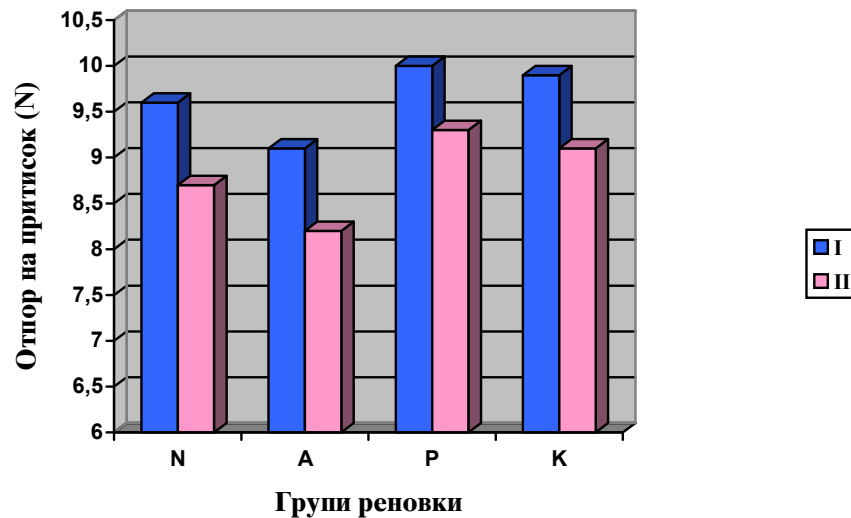
Графикон 17. Цврстина на притисок I и II кај реновките

8.3. Отпор на притисок I и II

Отпорот на притисок I е најнизок (9,1 N) кај групата A, а највисок (10,0 N) кај групата P. Статистички значајни разлики меѓу групите не се утврдени (табела 21 и графикон 18).

Отпорот на притисок II, повторно, е најнизок (8,2 N) кај групата A, а највисок (9,3 N) кај групата P. Не постојат статистички значајни разлики меѓу групите (табела 21 и графикон 18).

Значи, додатоките за развој на бојата не влијаат врз отпорот на притисок I и II.



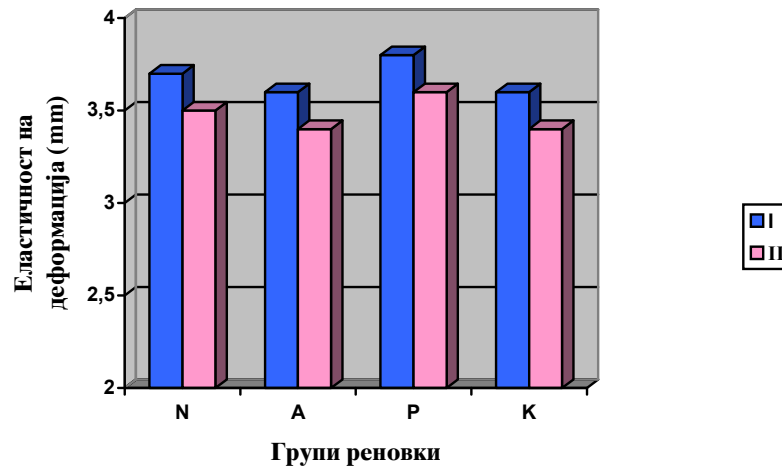
Графикон 18. Отпор на притисок I и II кај поделните групи реновки

8.4. Еластичност на деформацијата I и II

Најголема еластичност на деформацијата I (3,8 mm) покажува групата P, кај која е додаден пигментот PCCMP за развој на боја. Еластичноста на деформацијата I е најмала кај групите K и A (3,6 mm). Групата P има сигнификантно ($P < 0,05$) поголема еластичност од групите K и A (табела 21 и графикон 19).

Најголема еластичност на деформацијата II (3,6 mm), повторно покажува групата P, а најмала (3,4 mm) групите K и A. И покрај постоењето на разлики во еластичноста на деформацијата II, не постои статистичка значајност меѓу групите (табела 21 и графикон 19).

Значи, додатокот за развој на боја (PCCMP), сигнификантно ($P < 0,05$) влијае само врз еластичноста на деформацијата I.



Графикон 19. Еластичност на деформацијата I и II кај реновките

9. МИКРОБИОЛОШКИ НАОД

Бактерии контаминенти, под кои се подразбира застапеност на *Salmonella* во 25 g, сулфиторедуктивни клостридии во 0,1g, коагулаза позитивни стафилококи, *Proteus* и *Escherichia* во 0,01g готов производ, на четириесет и два дена по производството, не се детектирани кај ниту една група на реновки во ниту едно повторување.



10. КОРЕЛАЦИСКА АНАЛИЗА

Во табелите 22 и 23 се дадени корелациските коефициенти за особините кои меѓу себе најмногу имаат смисла.

Табела 22. Корелациски коефициенти (r) меѓу L -, a - и b -вредностите и типичноста на бојата на свеж пресек

Корелирани особини	r
L-вредност: Типичност на бојата на свеж пресек	-0.4072**
a-вредност: Типичност на бојата на свеж пресек	0.8283**
b-вредност: Типичност на бојата на свеж пресек	0.6533**

** $P < 0,01$

Од табелата 22 може да се забележи негативна корелациска поврзаност ($P < 0,01$) на L -вредноста и типичноста на бојата на свежиот пресек.

Од истата табела може да се воочи и високата статистички значајна позитивна корелација меѓу a -вредноста и типичноста на бојата на свеж пресек.

b -вредноста е, исто така, во позитивна корелациска поврзаност ($P < 0,01$) со типичноста на бојата на свеж пресек.



Табела 23. Корелациски коефициенти (r) меѓу инструментално измерените реолошки особини и сензорната оценка на текстурата на реновките

Корелирани особини	r
Сила на сечење: Дробливост - гуменост	0.0279
Цврстина на притисок I: Дробливост - гуменост	0.1103
Цврстина на притисок II: Дробливост - гуменост	-0.0865
Отпор на притисок I: Дробливост - гуменост	0.1066
Еластичност на деформацијата I: Дробливост - гуменост	-0.0681
Отпор на притисок II: Дробливост - гуменост	0.1008
Еластичност на деформацијата II: Дробливост - гуменост	-0.1051

Од табелата 23 може да се констатира дека корелациските коефициенти меѓу инструментално измерените реолошки особини и сензорно оценетата текстура на реновките, се ниски и не се статистички сигнификантни.



V. ДИСКУСИЈА

Најдобар и најсигурен начин да се избегне создавањето на канцерогените нитрозоамини во производите од месо е да се елиминираат учесниците во нивното создавање - нитритите. Тоа не е воопшто едноставно, бидејќи без употреба на нитрити се јавуваат низа проблеми од технолошка, сензорна и здравствена природа. Досега, во светот, никој не успеал да пронајде една супстанца која во потполност ќе ги замени сите функции на нитритите. Затоа и се развиле системи во кои секоја компонента обавува некоја специфична функција на нитритите. Во таа насока се и системите користени во овие истражувања. Една од компонентите на системот е пигментот на термички обработено и третирано со нитрити месо (ССМР) кој е многу осетлив на кислород и светлина, па затоа се врши негово инкапсулирање во модифициран скроб (РССМР). Друга компонента е пигментот што го продуцира габата *Monascus* од видовите *rubrum* и *purpurea*, со чија помош се произведува ферментиран ориз - ANGKAK. Тој е релативно стабилен на светлина и кислород и со векови се користи во земјите на далечниот исток. Оттука произлезе и интересот, компаративно да се испита влијанието на РССМР и ферментираниот ориз, одделно и во комбинација, врз густаторните, инструментално измерените сензорни особини и хемиските својства на реновките.

Произведените и вакуум пакувани реновки од четирите групи се прикажани на фотографијата 1, а надворешниот изглед и бојата на реновките на фотографијата 2.

Типичноста на бојата е една од основните сензорни карактеристики. Таа е најблиска до оптимумот кај групата реновки произведени со нитрити, а го надминува оптимумот кај реновките со ферментиран ориз (табела 4). Кај сите четири групи реновки, по еден час чување на собна температура, типичноста на бојата на пресек ослабува (табела 5). Тоа е најмалку изразено кај групата реновки произведени со ферментиран ориз кај кои, и по еден час чување на собна температура, типичноста на бојата на пресек е најблиска до оптимумот. И Fink Gremmels и сор. (1991a,b) заклучиле дека реновките произведени без нитрити, а со употреба на екстракт од *Monascus* габа, кога



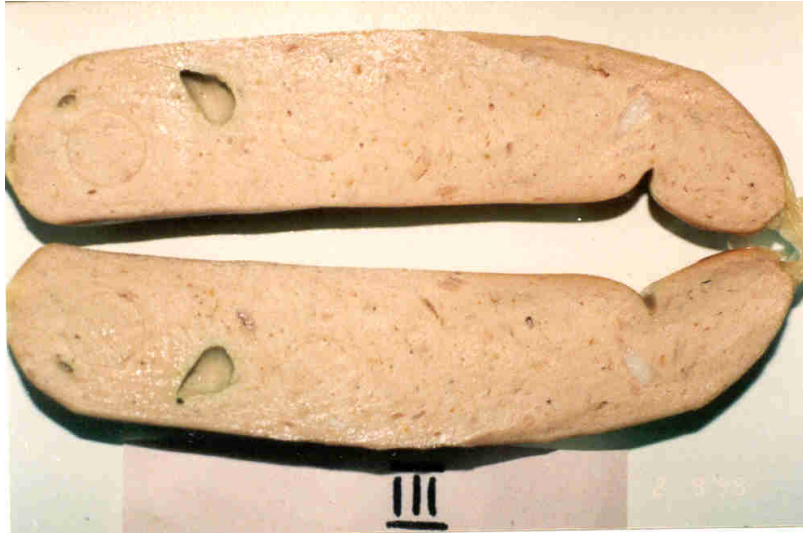
ќе се изложат на светлост, имаат подобра стабилност на бојата од оние произведени со нитрити. Така, кај реновките со нитрити, по 30 минути изложување на светлост, црвената боја се намалува за 18% а кај тие со Monascus екстракт (4000 ppm) намалувањето на црвената боја е за 5,4%. Авторите констатирале дека Monascus екстрактот им дава атрактивна црвеникаво кафеава боја на безнитритните реновки, но не им ја дава типичната боја, карактеристична за производите кои се третирани со нитрити.

Кај групите N, P и K, по еден час чување на собна температура, опаѓањето на типичноста на бојата на пресек (табела 5) е поизразено. До слични резултати доаѓа и Stevanović (1998) која констатирала дека чувањето на пробите (коагулати произведени со ССМР или нитрити), два часа на собна температура, драстично ја ослабува типичноста на бојата на пресек на коагулатите. И Shahidi и Pegg (1991a и b, 1993), проучувајќи ја стабилноста на бојата на коагулатите, констатирале дека црвената боја кај коагулатите изложени на интензивно флуоресцентно светло брзо се намалува во првите шест часа, без разлика на тоа дали кај коагулатите е користен ССМР или нитрит за развој на бојата. Може да се заклучи дека стабилноста на бојата на пресек при амбиентални услови е подобра кога се користи ферментиран ориз.

Хомогеноста на бојата на пресек е најдобра кај нитритните реновки, а најлоша кај реновките произведени со комбинирано користење на РССМР и ферментиран ориз (табела 4). И реновките со ферментиран ориз, како и тие со РССМР, се послабо оценети од нитритните. Овие резултати не се во согласност со резултатите на Stevanović (1998), која добива изедначени оценки (од 5,94 до 6,11) кај сите групи коагулати. Но, прецизна споредба не може да се направи бидејќи постојат разлики меѓу тие и овие опити. Имено, Stevanović (1998) работела со моделни коагулати и користела свежо подготвен пигмент кој не е инкапсулиран, а во овие опити е користен инкапсулиран пигмент, кој до моментот на употребата е чуван шест месеци во смрзнувач на температура од -18°C . Потоа, во овие опити е користена смеса од јунешко и свинско месо, а во тие на Stevanović само свинско од два



различни мускули. Термичката обработка, исто така, се разликува. За полошата хомогеност на бојата на пресек кај реновките со инкапсулиран пигмент сигурно имаат удел воздушните меури околу кои се забележува тенденција на позеленување на пигментот (фотографија 3).



Фотографија 3. Позеленување на пигментот РССМР околу постојниот воздушен меур кај реновка од групата Р.

Исто таков проблем на тенденција кон дисколорација (т.е. позеленување) околу воздушните меурчиња кај безнитритните реновки забележале и O'Boyle и сор. (1990). Секако дека овој проблем би можел да се надмине ако се користи вакуумска полнилка.

Кај безнитритните реновки од групите А и К, во чиј состав има ферментиран ориз, најверојатно причината за нивната полоша хомогеност на бојата на пресек е и појавата на нешто потемно црвено обојување на реновките под самата површина на обвивката во однос на средишниот дел, што на пресек се манифестира како слабо забележлив прстен. Оваа појава, по истекот на три до четири дена по производството, се губи. Значи, бојата неколку дена по производството се стабилизира. Lee и Chen (1998) констатирале дека Monascus-пигментите се сензитивни на висока



температура при што брзината на нивната деградација е пропорционална на температурата. Испитувајќи го влијанието на одредени прехранбени адитиви врз Monascus пигментите растворени во вода, авторите констатирале дека пигментите се деградираат и при додавање на одредени прехранбени адитиви, како што е аскорбинската киселина, при температура од 80°C. При употреба на Monascus-пигментот, важно е и рН вредноста на производот да е повисока од 5,0, што во овие опити е задоволено (кај групата А изнесува 5,59, а кај групата К 5,36) (табела 7). Натриум аскорбатот, како адитив, е употребен и во реновките од групите А и К, па затоа би било интересно да се проучи влијанието на аскорбинската киселина и нејзините соли врз стабилноста и хомогеноста на бојата на производите од месо во чие производство се користи ферментиран ориз.

Сите групи реновки се одликуваат со прилично висока стабилност на емулзијата и имаат доста изедначени оценки (табела 4). Значи, додатоките за развој на боја не влијаат врз стабилноста на емулзијата. Stevanović (1998) констатира дека додатокот за развој на боја влијае на стабилноста на емулзијата само кај коагулатите направени од *m.longissimus dorsi*. Коагулатите во кои бил додаден ССМР, синтетизиран од 60 mg хемин, се одликувале со сигнификантно ($P < 0,05$) послаба стабилност од другите коагулати изработени од *m.longissimus dorsi*. Кај коагулатите изработени од *m.quadriceps femoris* не била констатирана разлика во стабилноста на емулзијата (сите групи без разлика на начинот на развивањето на бојата добиле потполно идентични оценки). Сепак прецизни споредби не можат да се направат бидејќи во тие опити не е користен РССМР.

Во однос на текстурата (дробливост-гуменост), сите четири групи реновки имаат изедначени оценки (табела 4), од што може да се констатира дека додатоките за развој на бојата не влијаат врз таа особина. Но, сите групи реновки се нешто погумести бидејќи отстапуваат од оптимумот кој изнесува четири поена (табела 4). Сличен е коментарот и на O'Boyle и сор. (1990) кои сите реновки (нитритни и безнитритни) ги опишуваат како тврди и гумести. Авторите ја објаснуваат оваа појава, покрај другото, и со високата содржина на протеини (од 13,2 до 15,5%) во нивните реновки.



Содржината на протеини (од 15,78% до 15,89%) е прилично висока и во овие реновки (табела 8). Stevanović (1998) констатирала дека додатокот за развој на боја сигнификантно ($P < 0,001$) влијаел врз дробливоста - гуменоста кај *m.longissimus dorsi*, како и кај *m.quadriceps femoris* ($P < 0,05$).

Оценките за чувството при цвакање се релативно високи и изедначени меѓу групите (табела 4), што зборува за глатко-нежно чувство на добро обработена емулзија кај сите четири групи. Може да се констатира дека додатоките за развој на боја не влијаат врз текстурата. Stevanović (1998) утврдила сигнификантно ($P < 0,001$) влијание на додатокот за развој на боја врз чувството при цвакање кај коагулатите изработени од *m.longissimus dorsi*, но не и кај тие од *m.quadriceps femoris*. Коагулатите изработени од *m.l.d* имале многу ($P < 0,001$) послабо чувство при цвакање од тие изработени од *m.q.f*.

Сочноста е изедначена меѓу групите (табела 4), од што може да се констатира дека додатоките за развој на боја немаат влијание врз таа особина. Оваа констатација е во потполна согласност со констатацијата на Stevanović (1998).

Мирисот е високо оценет кај сите четири групи реновки, а оценките се изедначени меѓу групите (табела 4). Значи, додатоките за развој на боја немаат влијание врз типичноста на мирисот на реновките, што е во согласност и со наодите на Stevanović (1998).

И покрај високите оценки за типичноста на аромата кај сите четири групи (табела 4), сепак реновките со нитрити и тие со комбинирано користење на РССМР и ферментиран ориз се повисоко оценети од групата реновки произведени само со РССМР. И Stevanović (1998) утврдила дека коагулатите третирани со нитрити имале значајно ($P < 0,05$) подобра арома од другите коагулати. O'Boyle и сор. (1990), исто така, забележале сигнификантни разлики во аромата меѓу реновките со ССМР без нитрити и тие со нитрити, но само кај реновките кои биле изработени исклучиво од свинско месо. Кај реновките од пилешко месо како и кај реновките од свинско со 10% говедско месо не забележале сигнификантни разлики во аромата. Во овие опити, интересно е да се забележи дека не постојат статистички значајни разлики во аромата меѓу групите во кои е употребен



ферментиран ориз (А и К) и групата N. Leistner (1998) наведува дека ферментираниот ориз, меѓу другото, може да ја подобри и аромата на производите. И Cheng и Ockerman (1998) заклучиле дека иако ферментираниот ориз не ја инхибира оксидацијата на липидите кај печеното говедско месо, тој може да има маскирачко влијание врз оксидацијата.

Недефинирани минимални туѓи вкусови се забележани само кај групата реновки произведени со РССМР (табела 4). Тие може да се и причина за нешто пониската оценка за типичноста на аромата на оваа група, во однос на другите групи.

Оценките за соленоста се изедначени меѓу групите, но соленоста кај сите четири групи е нешто повисока од оптималната која изнесува четири бода (табела 4). Резултатите од хемиските анализи (табела 8) покажуваат дека содржината на сол во реновките се движи од 2,24 до 2,32 %. Според Vuković (1983) оптимална одржливост кај барените колбаси може да се очекува, покрај другото, при содржина на NaCl од 3,0%. Содржината на сол во реновките од опитите на O'Boyle и сор. (1990) изнесувала од 2,7-2,8%. И покрај тоа што содржината на сол во нашите опити е помала, дегустаторската комисија регистрирала поголема соленост од оптималната. Причината за тоа е, по сè изгледа, ниската рН вредност (од 5,36 до 5,65) (табела 7) на реновките од нашите опити. Имено, чувството на соленост е зависно, меѓу другото, и од рН вредноста на производот при што колку е тој покисел и чувството на соленост е поизразено. Освен тоа, и самиот натриумов кисел пирофосфат, покрај другите ефекти врз аромата, ја засилува и соленоста (Hargett и сор. 1980). Причина за поголемата соленост од оптималната може да е и поголемата концентрација на натриумовите јони кои, освен во солта, ги има и во натриумовиот триполифосфат, натриумовиот кисел пирофосфат, како и во натриумовиот хипофосфит. Како и да е, количеството на додадената сол може лесно да се регулира.

Во однос на вкупниот впечаток од сензорните испитувања, најдобро се оценети реновките со нитрити (табела 4). Но, тоа не значи дека другите три групи реновки, кои се произведени без нитрити, се сензорно неприфатливи. Спротивно, и тие се одликуваат со релативно добри оценки.



И Stevanović (1998) констатирала дека коагулатите третирани со нитрити, без оглед на видот на употребениот мускул, имале најдобар вкупен впечаток. Од другите групи коагулати, само тие изработени од *m.longissimus dorsi* и РССМР биле релативно добро оценети, а сите други биле сензорно неприфатливи поради бојата. Групите реновки без нитрити во нашите испитувања се за малку послабо оценети од нитритните заради отстапувањата во бојата на надворешен изглед и на пресек (табела 4). Така, групата А има послаба типичност на надворешен изглед и на пресек (T_0 , T_5 и T_{20}), поинтензивна боја како на надворешност така и на пресек и послаба хомогеност на бојата на пресек. Но, затоа, пак, се одликува со подобра хомогеност на бојата на надворешниот изглед во споредба со групата N што е од особена важност за изгледот на реновките. Групата Р има послаба типичност на надворешен изглед, поинтензивна боја и нешто послаба хомогеност на бојата, а на пресек (T_0 , T_5 и T_{20}), послаба типичност и хомогеност споредена со N. Кај групата Р и типичноста на аромата е нешто послабо оценета од N. На крајот, групата К има и поинтензивна боја, послаба типичност на бојата на надворешен изглед, а на пресек (T_0 , T_5 и T_{20}) послаба типичност и хомогеност на бојата од групата N.

Калото во текот на термичката обработка на реновките е значајно ($P < 0,001$) повисоко кај групите А и N во споредба со К и Р. Причина за таа разлика е тоа што К и Р се термички третирани веднаш по нивното производство, а А и N по 15 часа од производството. Тоа е направено од технички причини. Затоа не треба да се извлече заклучок дека додавањето на РССМР или негова комбинација со ANGGAK го намалува калото на термичката обработка.

Како и да е, добиените резултати за калото на термичка обработка (од 6,42 до 8,29%) се во согласност со резултатите (од 6,94 до 8,53%) што ги добиле Nedeljković и сор. (1980).

pH вредноста е најниска кај групата реновки со комбинирано користење на РССМР и ферментиран ориз, а највисока кај нитритните реновки (табела 7). Може да се забележи дека добиените pH вредности (од 5,36 до 5,65) се невообичаено ниски за овој вид колбаси. Според Klettner



(1993) рН вредностите на реновките обично се во границите од 6,2 до 6,4. Според Tändler (1987), пак, тие се движат меѓу 6,0 и 6,4. Во исти граници (од 6,19 до 6,44) се и резултатите на Tišljarec и sor. (1975). Stamenković и sor. (1978) измериле дури и повисоки рН вредности кај реновките (од 6,70 до 6,80). Но, последниве автори мерењата на рН на реновките ги вршеле во воден екстракт 1:10. При таков начин на мерење на рН се јавуваат грешки. Имено, Landvogt (1991) констатирал дека рН вредностите на месото и производите од месо добиени со директно мерење значително се разликуваат од вредностите добиени со мерење во воден екстракт. Водата предизвикува неприфатлива промена на рН од +0,25 до -0,3 кај водениот екстракт од 1:10. Грешката се зголемува зависно од количеството на додадената вода и од дистанцата од изоелектричната точка и истата може да се минимизира или целосно елиминира ако наместо вода се додава 1-1,5% раствор на NaCl pro analysi (p.a.) за месото или 5-6% раствор на NaCl p.a. за колбасите.

Како и да е, измерените рН вредности на реновките од овие опити се пониски од вообичаените. Причината за ова најверојатно се должи на употребата на натриумовиот кисел пиродифосфат, кој кај сите групи реновки е застапен со 0,15%. Освен тоа, и во самиот состав на РССМР киселиот пиродифосфат учествува со 2%, па може и затоа групите Р и К, кои во себе содржат РССМР, се нешто покисели од групите N и A. Hargett и sor. (1980) констатирале дека натриумовиот кисел пиродифосфат предизвикува сигнификантно ($P < 0,01$) опаѓање на рН вредностите кај реновките. Но, пониската рН вредност кај овие реновки може да биде и дополнителен фактор за бактериолошката стабилност, посебно во услови кога не се користат нитрити. Shahidi и Pegg (1990) констатирале дека пробите третираны со SAPP (натриумов кисел пиродифосфат) и STPP (натриумов триполифосфат) имале поатрактивен изглед, а посебно SAPP ја подобрувал бојата во поголема мера во споредба со STPP при исти концентрации. Но, механизмите со кои STPP и SAPP влијаат врз подобрувањето на бојата кај месото третирано со пигмент се сè уште неразјаснети.



Кога станува збор за хемискиот состав, содржината на вода, протеини, масти, БЕМ и сол е изедначена меѓу групите (табела 8). Вредностите за содржината на вода односно масти се во согласност со одредбите на Правилникот за квалитетот на производите од месо (ПКПМ, 1974), кој дозволува најмногу 60% вода, односно 30% маст во барените колбаси. Разлики меѓу групите во однос на хемискиот состав се регистрирани само во содржината на минералните материи. Групата реновки произведена со РССМР се карактеризира со највисока содржина на минерални материи (табела 8). Повисоката содржина на минерални материи кај групата со РССМР, како и кај групата со ферментиран ориз, се должи на самото додавање на РССМР односно ANGKAK, а особено на РССМР во кој доминира железото кое е врзано во мононитрозо-феро протопорфиринскиот комплекс.

При инструменталната оценка на бојата, на површината на реновките е утврдено дека нитритните реновки се најсветли односно имаат највисоки *L*-вредности, а безнитритните се потемни (пониски *L*-вредности) (табела 2 и графикон 10). Овие податоци се во согласност со резултатите од литературата (Stevanović 1998; O'Boyle и сор. 1990; Fabre и сор. 1998; Shahidi и Pegg 1990 и 1993).

a-вредноста е најниска кај нитритните реновки, а највисока (најцрвени се реновките) кај тие со ферментиран ориз. И останатите две групи безнитритни реновки имаат повисоки *a*-вредности од нитритните (табела 10 и графикон 3). И O'Boyle и сор. (1990), исто како и Shahidi и Pegg (1990), измериле повисоки *a*-вредности кај пробите со пигмент во однос на нивните копии третиран со нитрити. Кога се во прашање екстрактите од Monascus, Fink-Gremmels и сор. (1991a,b) констатирале дека кај безнитритните реновки црвената боја се зголемува зависно од дозата на екстрактот, но никогаш не го достигнува интензитетот кој се добива кога се користат нитрити. Наспроти ваквата констатација, кога се користи ферментиран ориз во концентracија 0,1%, *a*-вредноста кај безнитритните реновки е повисока во споредба со нитритните. Но, треба да се земе предвид и составот на рецептурата. Имено, Fink-Gremmels и сор. (1991a,b) користеле јунешко и



свинско месо во однос 50:50, а во оваа рецептура соодносот е 20:80 во корист на свинското месо. Fabre и сор.(1998), користејќи 0,1% *Monascus* екстракт, добиле повисока *a*-вредност во однос на контролниот производ кај стразбуршкиот колбас.

Најголема апсолутна разлика (ΔE) од нитритните реновки покажуваат реновките произведени со ферментиран ориз а најмала реновките произведени со комбинирана употреба на РССМР и ферментиран ориз (табела 12 и графикон 5). Stevanović (1998) утврдила дека со зголемувањето на содржината на ССМР се зголемуваат и ΔE вредностите.

Најмногу се наклонуваат кон црвената (+*a*) боја, односно најниска *h*-вредност имаат реновките со ферментиран ориз, а највисока *h*-вредност покажуваат нитритните реновки. И останатите две безнитритни групи се карактеризираат со пониски *h*-вредности од нитритните (табела 12 и графикон 6). И O'Boyle и сор. (1990), користејќи РССМР, утврдиле пониски *h*-вредности кај безнитритните реновки во споредба со нитритните. Stevanović (1998) констатира дека без разлика на видот на употребениот мускул, со зголемувањето на додатокот на ССМР се намалува *h*-вредноста, што значи дека пробите со повеќе пигмент повеќе се наклонуваат кон црвената боја во споредба со пробите со помалку пигмент. Кога е во прашање пигментот на *Monascus*, кој е застапен во ферментираниот ориз, констатациите се слични. Имено, Fabre (1998) утврдил пониски *h*-вредности кај стразбуршкиот колбас со повисока концентрација на пигмент од *Monascus ruber*.

Најинтензивна боја (највисоки *C*-вредности) имаат реновките со ферментиран ориз, а најниски *C*-вредности, кои воедно се и најблиски до нитритните реновки, имаат реновките произведени со РССМР. O'Boyle и сор. (1990) утврдиле дека безнитритните реновки имаат малку поинтензивна боја од нитритните при користење на 35 односно 45 ppm РССМР. Наспроти оваа констатација, резултатите од нашите испитувања покажуваат малку послаб интензитет на бојата на реновките со РССМР (група Р) од нитритните (група N). Причина за ова може да е и шестмесечното чување на пигментот во смрзнувач пред да се употреби во опитите.



L-вредностите на пресекот на реновките, повторно, се највисоки кај нитритните реновки кои се и најсветли, а кај безнитритните се пониски (табела 15 и графикон 8). И други автори (Stevanović, 1998; O'Boyle и сор. 1990; Fabre и сор. 1998; Shahidi и Pegg 1990 и 1993; Vloukas и сор. 1999) наоѓаат дека *L*-вредностите се пониски кога се користат пигменти.

При споредба на *a*-вредностите на свежиот пресек, кај сите групи реновки, со *a*-вредностите по еден час чување на реновките на собна температура се забележува дека опаѓањето на *a*-вредноста е најмало кај групата со ферментиран ориз (табела 16 и графикон 9). Fink-Gremmels и сор. (1991a,b), исто така, констатирале подобрена ретенција на *a*-вредностите кај безнитритните реновки со екстракти од *Monascus*. Така, при триесетминутно изложување на светлина, безнитритните реновки со *Monascus*-екстракт 2000 ppm изгубиле само 7,6% од *a*-вредноста, додека нитритните 18%. Очигледно е дека пигментите на *Monascus*, кои ги има во ферментираниот ориз, се одликуваат со добра стабилност при амбиентални услови, што не е случај со пигментот на термички обработено и со нитрити третирано месо (ССМР) кој е сензитивен на светлина и на кислород.

Во однос на интензивноста на бојата на пресек на реновките, констатациите се исти како и за нивната површина - најинтензивна боја (највисоки *C*-вредности) имаат реновките со ферментиран ориз, а реновките со РССМР, при сите услови на мерење, покажуваат нешто пониски *C*-вредности во споредба со нитритните реновки (табела 17 и графикон 13). Наспроти ваквата констатација, O'Boyle и сор. (1990) констатирале дека реновките без нитрити имале малку поинтензивна боја од нитритните кога се користел пигментот РССМР во концентрации од 35, односно 45 ppm. Сепак, не треба да се заборава дека пигментот РССМР кој е користен во нашите истражувања беше претходно чуван шест месеци во смрзнувач.

Резидуални нитрити се утврдени кај сите групи реновки, со тоа што кај безнитритните реновки тие се содржат во минимални количества, а кај нитритните нивното количество е највисоко (табела 19 и графикон 14). Имено, иницијалниот влез на нитрити кај нитритната група изнесувал 120 ppm а како резидуални (остаточни) нитрити се регистрирани 42,6 ppm. Од



овие податоци може да се пресмета дека 35,5% од иницијалниот нитрит е регистриран како резидуален. Според наодите на Polić и sor. (1995) термичката обработка ги редуцира иницијалните нитрити во реновките за 25 до 40%. Cassens (1997) наоѓа дека по завршениот произведен процес можат да се детектираат само околу 10-20% од иницијално додадените нитрити.

Сепак, количеството на резидуални нитрити е релативно бидејќи зависи од повеќе фактори како на пример: иницијалното количество на нитрити, времетраењето и температурата на термичката обработка, застапеноста или отсуството на редуктивни средства итн.

Кај безнитритните коагулати, Stevanović (1998) утврдила резидуални нитрити во количество од 0,172 ppm (кога не се користи никаков додаток за боја кај коагулатите изработени од свински m.l.d) па до 1,017 ppm (при користење на поголем додаток на ССМР кај свинскиот m.quadriceps femoris). Авторката констатирала дека и видот на мускулот влијае врз содржината на резидуални нитрити во моделните коагулати. По правило, коагулатите изработени од m.q.f содржеле повеќе резидуални нитрити од тие изработени од m.l.d. Содржината на резидуални нитрити, авторката ја објаснува со застапеноста на нитритите во основните суровини (мраз, фосфат, сол) како и со премалото испирање на растворот на ССМР со аскорбинска киселина при самата синтеза на ССМР.

ТБК-броевите кај сите четири групи реновки се ниски, од што може да се заклучи дека процесите на оксидацијата на липидите се скоро во целост спречени (табела 20 и графикон 15). До исти резултати доаѓаат и O'Boyle и sor. (1990), кои кај нитритните реновки утврдиле ТБК-броеви од 0,15 до 0,31, а кај безнитритните од 0,15 до 0,40 за време на испитувањето кое се вршело на 0, 2, 4 и 6 недели. Авторите заклучуваат дека натриум аскорбатот и натриумовиот триполифосфат, при застапеност на РССМР, обезбедуваат задоволителен антиоксидансен ефект кај безнитритните реновки. Shahidi и Pegg (1992) забележале силен синергистички антиоксидансен ефект при истовремено користење на аскорбати и полифосфати. Тие констатирале дека и самиот РССМР поседува блага, но



забележителна антиоксидативна моќ. Што се однесува до ферментираниот ориз, Cheng и Oskerman (1998) констатирале дека тој не може да ја инхибира оксидацијата на липидите но може да има маскирачки ефект врз оксидацијата.

При инструменталното мерење на реолошките особини на реновките е утврдено дека силата на сечење е изедначена меѓу групите и дека додатоците за развој на боја не влијаат врз текстурата (табела 21 и графикон 16). До истата констатација доаѓа и Stevanović (1998). Додатоците за развој на боја не влијаат ниту врз цврстината на притисок I и II кај реновките (табела 21 и графикон 17). Stevanović (1998), користејќи ССМР, кај моделните коагулати изработени од m.l.d. и m.q.f, утврдила дека кај коагулатите изработени од m.l.d, додатокот за развој на боја сигнификантно ($P < 0,001$) влијае врз цврстината на притисок. Кај коагулатите изработени од m.q.f, исто така, утврдила значајни ($P < 0,01$) разлики. Видот на мускулот влијаел сигнификантно ($P < 0,05$) врз цврстината на притисок кај коагулатите изработени со нитрити како и кај коагулатите без додатоци за развој на боја. Во случајот кога бил користен пигментот ССМР, видот на мускулот немал сигнификантно влијание врз цврстината на притисок.

Анализата на податоците добиени при субјективното и објективното (инструментално измерени параметри) оценување на сензорните особини на реновките покажува дека постои висока корелација ($P < 0,01$) меѓу субјективните и објективните оценки. Но тоа не значи дека сензорната оценка може да биде заменета со инструментална. При корелирањето на инструментално измерените реолошки особини и сензорната оценка на текстурата (табела 23) се утврдени ниски и статистички незначајни корелациски коефициенти. Главна причина за слабата поврзаност меѓу измерените реолошки особини и сензорниот профил на текстурата е тоа што сензорната анализа била вршена на топли, а инструменталната на реновки со собна температура, што според констатациите на Žlender (1975) не дава добра поврзаност.



VI. ЗАКЛУЧОЦИ

Врз основа на резултатите од истражувањата, можат да се донесат следниве заклучоци:

1. Кога при производството на реновки јунешкото месо учествува со 20%, а свинското со 80%, можна е замената на нитритите, како со пигмент на термички обработено и саламурено месо (PCCMP) така и со ферментиран ориз (ANGKAK), под услов да се користат и другите компоненти на безнитритниот систем.
2. Безнитритните групи реновки се одликуваат со сензорно прифатлив вкупен впечаток, иако се нешто послабо оценети од нитритните заради отстапувањата во типичноста, интензивноста и хомогеноста на бојата. Реновките со PCCMP и тие со комбинирана употреба на PCCMP и ANGKAK се најблиски до реновките во кои се додадени нитрити.
3. Стабилноста на бојата на пресек при амбиентални услови е подобра кога се користи ферментиран ориз. При истовремено користење на PCCMP и ANGKAK, тие комплементарно влијаат врз бојата, така што осетливоста на PCCMP на кислород и светлина се компензира со релативно подобрата стабилност на пигментот на ANGKAK.
4. Реновките со PCCMP како и тие со ферментиран ориз се одликуваат со значајно ($P < 0,01$) повисока содржина на минерални материи. Извесно минимално количество резидуални нитрити се содржи и во безнитритните реновки.



5. Оксидацијата на липидите е скоро во целост спречена кај сите групи реновки за време на испитуваниот период од 42 дена. На 42 дена по производството не се детектирани бактерии контаминенти кај ниту една група на реновки.

6. Пресметаните корелациски коефициенти меѓу одредени инструментално измерени и сензорни карактеристики на реновките се статистички значајни, но тоа не значи дека сензорната оценка може да биде заменета со инструментална. Кај текстурните карактеристики, корелациите меѓу сензориката и инструменталната анализа се ниски и статистички незначајни.



VII. ЛИТЕРАТУРА

1. Ande C.F., Underhill F.A. 1987. A cooked meat foodstuff coated with a lactate salt. European patent application, publication number: 0 250 074 A2.
2. Anders R.J., Milkowski A.L., Cervený J.G. 1987. A foodstuff containing a lactate salt. European patent application, publication number: 0 230 122 A2.
3. Anonymus 1980. Interakcija nitrita sa začinima. Začimba, tehnologija začinjavanja 1(1), str.11
4. Arneht W. 1998. Chemische Grundlagen der Umrötung. Fleischwirtschaft, 78 (8), 868-874.
5. Беличовски С. 1984. Компаративни испитувања на некои квалитетни особини и одржливоста на јагнешкото месо произведено во современи и вонредни услови. Докторска дисертација, Земјоделски факултет, Скопје.
6. Беличовски С., Џинлески Б., Пејковски З., Михајловиќ И. 1998. Годишен извештај за научноистражувачки проект под наслов: "Редукција и супституција на нитритите во преработките од месо", финансиран од Министерството за наука на Република Македонија, Скопје.
7. Беличовски С., Џинлески Б., Пејковски З., Михајловиќ И. 1999. Годишен извештај за научноистражувачки проект под наслов: "Редукција и супституција на нитритите во преработките од месо", финансиран од Министерството за наука на Република Македонија, Скопје.
8. Belovič Alenka 1995. Kakovost hrenovk z zmanjšanimi količinami nitrita. Diplomaska naloga, Biotehniška fakulteta, Ljubljana.
9. Benedict R.C. 1980. Biochemical basis for nitrite-inhibition of Clostridium botulinum in cured meat. Journal of food protection, 43, 877-891.
10. Birdsall J.J. 1977. N-nitrosopyrrolidine in bacon obtained from 10 commercial bacon production plants. Proceedings of the 2nd International Symposium on nitrite in meat products, 211, Zeist, The Netherlands, 211.
11. Blanc Ph. J., Hajjaj H., Goma G., Marie - Odile Loret 1998. Control of the production of citrinin by Monascus. Papers presented at the Symposium on



- Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
12. Bloukas I., Honikel K.O. 1992. The Influence of additives on the oxidation of pork back fat and its effect on water and fat binding in finely comminuted batters. *Meat Science*, 32, 31-43.
 13. Bloukas G.I., Arvanitoyannis I.S., Siopi A.A. 1999. Effect of natural colourants and nitrites on colour attributes of frankfurters. *Meat Science* 52, 257-265.
 14. Bonnett R., Chandra S., Charalambides A.A., Sales K.D., Scourides P.A. 1980. Nitrosation and nitrosylation of haemoproteins and related compounds, part 4, pentacoordinate nitrosylprotohaem as the pigment of cooked cured meat, Direct evidence from E.S.R. spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Perkin, I*, 1706-1710.
 15. Borenstein B. 1976. Potentiation of the ascorbate effect in cured meat pigment development. *Journal of food science*, 41, 5, 1054-1055.
 16. Brown C.L., Hedrick H.B., Bailey M.E. 1974. Characteristics of cured ham as influenced by levels of sodium nitrite and sodium ascorbate. *Journal of food science*, 39, 5, 977-979.
 17. Varnam A.H., Sutherland J.P. 1995. *Meat and meat products. Technology, Chemistry and Microbiology*, Chapman & Hall, London, 167-313.
 18. Vahčić Nada, Ritz Milana, Palić Angelina 1991. Nitrati i nitriti u proizvodima od mesa. *Hrana i ishrana*, 32 (1), 23-25.
 19. Vega J.D., Brewer M.S. 1994. Detectable odor thresholds of selected lipid oxidation compounds at various temperatures in a gelatin model system. *Journal of Food Lipids*, 1, 3, 229-245.
 20. Von Elbe J.H., Klement J.T., Amundson C.H., Cassens R.G., Lindsay R.C. 1974a. Evaluation of betalain pigments as sausage colorants. *Journal of food science*, 39, 1, 128-132.
 21. Von Elbe J.H., Maing Il-Yoüng, Amundson C.H. 1974b. Color stability of betanin. *Journal of food science*, 39, 2, 334-337.
 22. Vösgen W. 1997a. Verwendung von fermentiertem Reis in Fleischprodukten. *Fleischwirtschaft* 77 (1), 32-34.



23. Vösgen W. 1997b. Alternative zu Nitrit, Einsatz von fermentiertem Reis in Lebensmitteln. *Lebensmitteltechnik*, 29 (3), 42-43.
24. Vuković I. 1983. Aditivi kao faktori inhibicije mikroorganizama u proizvodima od mesa. *Tehnologija mesa*, 7-8, 223.
25. Vuković I., Zimonjić D. 1990. Važniji higijenski i tehnološki aspekti salamurenja mesa. *Tehnologija mesa*, 5, 190-195.
26. Wasserman A.E., Talley F. 1972. The effect of sodium nitrite on the flavor of frankfurters. *Journal of food science*, 37, 4, 536-538.
27. Wasserman A.E., Fiddler W., Doerr R.C., Osman S.F., Dooley C.J. 1972. Dimethylnitrosamine in frankfurters. *Food Cosmet. Toxicol.* 10, 681.
28. Wettasinghe M., Shahidi F. 1997. Antioxidant activity of preformed cooked cured-meat pigment in a beta-carotene/linoleate model system. *Food Chemistry*, 58 (3), 203-207.
29. Willemot C., Poste L.M., Salvador J., Wood D.F. 1985. Lipid oxidation in pork during warmed over flavor development. *Canadian institute of food science and technology journal*, 8, 4, 316-322.
30. Wirth F. 1987. Curing: colour formation and colour retention in frankfurter-type sausages. *Fleischwirtschaft international*, (2), 3-9.
31. Wirth F. 1990. Einschränkung und Verzicht bei Pökelfstoffen in Fleischerzeugnissen. *Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach*, No. 108, 186-190.
32. Wirth F. 1991. Restricting and dispensing with curing agents in meat products. *Fleischwirtschaft*, 71 (9), 1051-1054.
33. Wong H. -C., Koehler P.E. 1981. Production and isolation of an antibiotic from *Monascus purpureus* and its relationship to pigment production. *Journal of food science*, Vol. 46, No. 2, 589-592.
34. Wood D.S., Collins - Thompson D.L., Usborne W.R., Picard B. 1986. An evaluation of antibotulinal activity in nitrite-free curing systems containing dinitrosyl ferrohemochrome. *Journal of food protection*, Vol. 49, No. 9, 691-695.
35. Ganrong X., Guohua Y., Jing M., Yanping W. 1998. Solid state fermentation of *Monascus anka* with corn as the raw material. *Papers presented of the*



- Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
36. Gasser E.J. 1995. Herstellung von Ang-Khak aus verschiedenen Getreidearten und Prüfung der Produkte hinsichtlich ihrer funktionellen Eigenschaften und potentiellen Einsatzmöglichkeiten. Diplomarbeit, durchgeführt am Institut für Lebensmitteltechnologie der Universität für Bodenkultur, Wien.
 37. Gašperlin Lea. 1998. Barva presnih in termično obdelanih govejih mišic m. longissimus dorsi in m. psoas major normalne in TČS (Temne, Čvrste in Suhe) kakovosti. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, oddelek za živilstvo, 52.
 38. Генадиев А., Калчева Д., Ненчев Н., Тевекелев Д., Чавдарова Н. 1968. Анализ на ханителните продукти, второ преработено издание, Техника, София, стр. 141.
 39. Georgakis S.A., Vareitzis K. 1976. Verwendung von Betanin an Stelle von Natriumnitrit (NaNO_2) für die Herstellung von Fleischkonserven. Die Fleischwirtschaft, 56 (8), 1153-1154.
 40. Gleason M.N., Gosselin R.E., Hodge H.C., Smith R.P. 1969. Clinical toxicology of commercial products, third edition Williams and Wilkins, Baltimore.
 41. Goldbloom D.E., Brown W.D. 1966. Turbidity correction for absorption spectra of colored solutions. Biochimica et biophysica acta, 112, 584-586.
 42. Gray J.I., Dugan L.R. 1975. Inhibition of N-nitrosamine formation in model food systems. Journal of food science, 40, 5, 981-984.
 43. Gray J.I., Reddy S.K., Price J.F., Mandagere A., Wilkens F. 1982. Inhibition of N-nitrosamine in bacon. Food Technology, 36, 6, 39-45.
 44. Greenberg R.A. 1977. Nitrosopyrrolidine in United States cured meat products. Proceedings of the 2nd International Symposium on nitrite in meat products, 203, Zeist, The Netherlands.
 45. Dakić M., Jovanović G., Babić L. 1980. Nitriti u proizvodima od mesa. Hrana i ishrana, 21, 5-6, 113-115.
 46. De Stefano G., Tirabassi A., Sciancalepore V. 1993. Influenza del pH e dei nitriti sull' ossidazione dei grassi nella carne suina fresca e macinata. Industrie Alimentari, XXXII, maggio, 514-516.



47. Dymicky M., Fox J.B., Wasserman A.E. 1975. Color formation in cooked model and meat systems with organic and inorganic compounds. *Journal of food science*, 40, 2, 306-309.
48. Dorko Cathy 1994. Antioxidants used in foods. *Food Technology*, April, 33.
49. Dumont J-P.A., Mouloud M., Goutefongea R. 1990. Contribution of nitrite-unsaturated fat reactions to flavour: the Gordian Knot revisited. *Flavour science and technology*, publisher: Wiley, Chichester, 125-128.
50. Đarmati Z., Jankov R.M., Božo J., Nađalin Vesna, Svrzić Gordana, Bočarov-Staničić Aleksandra 1997. Primena rosmnola i srodnih jedinjenja iz žalfije (*Salvia officinalis* L.) kao prirodnih antioksidanasa i konzervanasa u industriji mesa. *Tehnologija mesa*, 1, 15-19.
51. Đorđević Veselinka, Mihajlović B., Tomašević M., Nikolić Ž. 1979a. Uticaj nitrita, nitrata, natrijumhlorida i fosfata na oksidativne promene lipida. XXIX Savetovanje jugoslovenske industrije mesa posvećeno primeni aditiva u industriji mesa, Ohrid.
52. Đorđević Veselinka, Bokulić Anica, Pintarić Vera, Pospišil A., Hak Đurđica 1979b. Ispitivanje mogućnosti smanjenja sadržaja nitrita kod kobasica i konzervi od usitnjenog mesa. XXIX Savetovanje jugoslovenske industrije mesa posvećeno primeni aditiva u industriji mesa, Ohrid.
53. Đorđević Veselinka 1980. Nitriti i nitrati kao aditivi u industriji mesa. *Tehnologija mesa*, 10, 274-277.
54. Đorđević Veselinka, Bokulić Anica, Pintarić Vera, Pospišil A., Hak Đurđica 1980. Ispitivanje mogućnosti smanjenja sadržaja nitrita kod kobasica i konzervi od usitnjenog mesa. *Tehnologija mesa*, 11, 316-319.
55. Đujić Ivana, Radović Nada, Paunović Ljiljana, Beara Marija, Jovanović Gorica 1980. Uticaj različitih količina nitrita na intenzitet i stabilnost boje konzervi od mesa u komadima. *Tehnologija mesa*, 10, 283-286.
56. Entel S.A. 1998. ANGKAK - Zulassungspflichtiger Zusatzstoff oder charakteristische Lebensmittelzutut ?, *Fleischwirtschaft* 78 (12), 1269-1270.
57. Espinosa Rosa-Maria Dominguez, Webb C. 1998. Production of Monascus pigments through bioconversion of whole wheat flour. Papers presented at the



- Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
58. Žlender B. 1975. Instrumentalno merjenje teksture živil. Živilski dnevi. Senzorika živil. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, 57-70.
 59. Information Handling Services. 1988. Material Safety Data Sheets Service. Microfiche Ed. Bimonthly updates, April/May, No. 9106-067, E-09.
 60. Ivey F.J., Robach M.C. 1978. Effect of sorbic acid and sodium nitrite on Clostridium botulinum outgrowth and toxin production in canned comminuted pork. Journal of food science, 43, 6, 1782-1785.
 61. Izumi K. 1992. Reaction of nitrite with ascorbic acid or ascorbic acid-2-derivatives. Journal of food science, 57, 5, 1066-1067.
 62. Ito T., Yoshida S., Kamisoyama H., Tanaka H. 1990. Electrolytic reduction of heme proteins: Attempt to prepare stable natural colorant for sausages. Journal of food science, Vol.55, No.6, 1689-1695.
 63. Jankiewicz L., Kwasny M., Wasylik K., Graczyk A. 1994. Structure studies on the nitrosyl derivative of heme. Journal of food science, Vol.59, No.1, 57-59.
 64. JP (Japanische Patent) 1995. Nr. H7-123965
 65. Yasukawa K. 1998. Anti-inflammatory and antitumor promoting activities of Monascus pigments and related compounds. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
 66. Yongsmith B., Chairisook C., Chimanage P., Krairak S. 1998. Production of yellow pigments by Monascus molds growing on cassava substrates. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
 67. Yun J., Shahidi F., Rubin L.J., Diosady L.L. 1987. Oxidative stability and flavor acceptability of nitrite-free meat-curing systems. Canadian institute of food science and technology journal, Vol.20, No.4, 246-251.
 68. Kanner J., Juven B.J. 1980. S-Nitrosocysteine as an antioxidant, color-developing and anticlostridial agent in comminuted turkey meat. Journal of food science, 45, 5, 1105-1108.



- 69 Killday K.B., Tempesta M.S., Bailey M.E., Metral C.J. 1988. Structural characterization of nitrosylhemochromogen of cooked cured meats: implications in the meat-curing reaction. *Journal of agriculture and food chemistry*, 36, 5, 909-914.
70. Klettner P. 1993. Frankfurter type sausages. Influence of heat treatment on firmness and colour. *Fleischwirtschaft international*, 4, 3.
71. Kühne D., Mirna A. 1981. Zur Bestimmung von Nitrosaminen in Fleischwaren. *Fleischwirtschaft*, 61, 1, 111-114.
72. Landvogt A. 1991. Errors in pH measurement of meat and meat products by dilution effects. 37-th International congress of meat science and technology, September 1-6, 1991. Kulmbach, Germany. *Proceedings*, Vol. 3. Kulmbach, Germany, I CoMST, 1991, 1159.
73. Lee S.H., Cassens R.G. 1976. Nitrite binding sites on myoglobin. *Journal of food science*, Vol. 41, No. 4, 969-970.
74. Lee B.J., Hendricks D.G. 1997. Antioxidant effects of l-carnosine on liposomes and beef homogenates. *Journal of food science*, Vol. 62, No. 5, 931-934.
75. Lee Y. - K., Chen D. - C. 1998. Application of Monascus pigments as food colorants. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
76. Leistner L. 1998. Use of Red-Mould Rice and Monascus- extracts for meat products. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
77. Lindsay C.R. 1987. Food Additives. *Food Chemistry*, third edition, edited by Fennema R.O., Chapter 12, Marcel Dekker, Inc., New York.
78. Li G. 1998. The manufacturing of Wenstardin capsule-a new registered and marketable drug based on red rice as raw material. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
79. Love J.D. 1988. Sensory analysis of warmed-over flavor in meat. *Food Technology*, 42, 6, 140-143.



80. Mandt M. 1998. Legal opinion on the use of red fermented rice (Angkak) in food. Papers presented at the Symposium on *Monascus* culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
81. Miyake T., Shibamoto T. 1997. Antioxidative activities of natural compounds found in plants. *Journal of agriculture and food chemistry*, 45, 1819-1822.
82. Milanović Stefanija, Milanović M., Burnuš J., Stamenković T. 1980. Ispitivanje mogućnosti smanjenja količine nitrita u barenim kobasicama tipa hrenovki korišćenjem pigmenata cvekle (*Beta vulgaris* sp.). *Tehnologija mesa*, 11, 313-315.
83. Милетић С. 1998. Изоловање и идентификација *Monascus* spp. из конзумног пиринча. Дипломски рад, Хемијски факултет, Београд.
84. Mirvish S.S., Wallcave L., Eagen M., Shubik P. 1972. Ascorbate nitrite reaction: Possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso compounds. *Science*, 111, 65.
85. Mirić M., Vuković I. 1990. Neki problemi korišćenja aditiva u proizvodnji hrane. *Hrana i ishrana*, 31 (2-3), 149-153.
86. Mirna A., Spiegelhalder B., Eisenbrand G. 1979. Über den Einfluß verschiedener Herstellungsverfahren und Zusätze auf den N-Nitrosamingehalt in gepökelten Fleischerzeugnissen. *Fleischwirtschaft*, 59, 4, 553-556.
87. Möhler K. 1974. Formation of curing pigments by chemical, biochemical or enzymatic reactions., p. 13-19, Proceedings of the international symposium on nitrite in meat products, Zeist, the Netherlands, September 10-14, 1973, editors: Krol B. and Tinbergen B.J., Centre for agricultural publishing and documentation, Wageningen.
88. NAS. 1973. Toxicants occurring naturally in foods. National Academy of Sciences, National Academy Press, Washington D.C.
89. Nedeljković Lj., Kičec N., Stanković S. 1980. Usporedna ispitivanja uticaja različitih vrsta belančevinskih preparata na kvalitet barenih kobasica (u tipu hrenovki) od mesa kokoši. *Tehnologija mesa*, 2, 62.
90. Nitrate+nitrite in water and wastewater. 198?. Technicon Autoanalyzer II Methodology. Industrial method No. 271-73 W. Wien, Technicon, 7.



91. Noel P., Briand E. & Dumont J.P. 1990. Role of nitrite in flavour development in uncooked cured meat products: Sensory assessment. *Meat Science*, 28, 1-8.
92. Norušis J. Marija ?. SPSS/PC + FOR THE IBM PC/XT/AT. SPSS Inc. Michigan Avenue, Chicago, Illinois.
93. O'Boyle A.R., Rubin L.J., Diosady L.L., Aladin-Kassam N, Comer F., Brightwell W. 1990. A Nitrite-free curing systems and its application to the production of wieners. *Food Technology*, 44, 5, 88-104.
94. O'Boyle R.A., Kassam-A.N., Rubin L.J., Diosady L.L. 1992. Encapsulated cured-meat pigment and its application in nitrite-free ham. *Journal of food science*, 57, 4, 807-812.
95. Öztan A., Vural H. 1994. The use of Monascus pigments in the production of fermented foods. *Gida*, 19, (2), 131-136, Gida Mühendisligi Bölümü, Mühendislik Fakultesi, Hacettepe Universitesi, Ankara, Turkey.
96. Otto Sylke 1998. Einsatz von Angkak und Angkak-Extrakt-Vergleich der konservierenden Eigenschaften mit Nitritpökelsalz unter besonderer Berücksichtigung mesophiler Clostridien. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Ernährungswissenschaft-Professur für Lebensmittelwissenschaften, Gießen.
97. Пальмин В., Федорова Г., Призенко В., Логинова О. 1975. Получение нитрозогемохромогена и применение его для улучшения цвета колбас. *Мясная индустрия*, 2, 40-41, СССР.
98. Pearson A.M., Love J.D., Shorland F.B. 1977. Warmed-over flavor in meat, poultry and fish. *Advances in food research*, 23, 1-74.
99. Pegg R.B., Shahidi F. 1987. Single-step preparation of cooked cured-meat pigment and its application to meat. Abstract. *Canadian institute of food science and technology journal*, Vol.20, No.5, 323.
100. Pegg R.B., Shahidi F. 1996. A novel titration methodology for elucidation of the structure of preformed cooked cured-meat pigment by visible spectroscopy. *Food chemistry*, 56, 105-110.
101. Pensabene J.W., Fiddler W., Feinberg J., Wasserman A.E. 1976. Evaluation of ascorbyl monoesters for the inhibition of nitrosopyrrolidine formation in a model system. *Journal of food science*, 41, 1, 199-200.



102. Pensabene J.W., Fiddler W., Mergeus W., Wasserman A. 1978. Effect of α -tocopherol formulations on the inhibition of nitrosopyrrolidine formation in model systems. *Journal of food science*, 43, 3, 801-802.
103. Pierson M.D., Smoot L.A. 1982. Nitrite, nitrite alternatives, and the control of *Clostridium botulinum* in cured meats. *Critical reviews in food science and nutrition*, 17, 2, 141-187.
104. Polić Milica 1994. Tehnološki i zdravstveni aspekti korišćenja nitrita u industriji mesa. *Tehnologija mesa*, 1-2, 25-27.
105. Polić Milica, Milanović-Stevanović Mirjana, Đorđević M., Horvacki Marica 1995. Ispitivanje mogućnosti smanjenja količine natrijumnitrita u proizvodnji barenih kobasica. *Tehnologija mesa*, 2-3, 122-125.
106. Potthast K. 1987. Fleischfarbe, farbstabilität und umrötung. *Fleischwirtschaft*, 67, 1, 50-55.
107. Price L.G., Greene B.E. 1978. Factors affecting panelists' receptions of cured meat flavor. *Journal of food science*, 43, 2, 319-322.
108. Rasheva T., Savov V., Hallet J.-N., Kujumdzieva A. 1998. Fermentation process for industrial production of *Monascus purpureus* pigments from milk permeate. Papers presented at the Symposium on *Monascus* culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
109. Rašeta J., Kepčija Đ., Babić Ljiljana, Popović J., Simović D. 1975. Ispitivanje mogućnosti smanjenja količine nitrita u barenim kobasicama. *Tehnologija mesa*, 7-8, 194-198.
110. Reynolds James E.F. 1982. Ed. Martindale, *The Extra Pharmacopoeia* 28 th Ed. The Pharmaceutical Press, London, 1055-j, 392.
111. Ringbom A. 1963. Complexation in analytical chemistry, A guide for the critical selection of analytical methods based on complexation reactions, chapter I, p.5, *Chemical analysis Vol.XVI*, Interscience publishers, a division of John and sons, New York/London.
112. Rubin L.J., Diosady L.L., Shahidi F., Wood D.F. 1985. Meat curing compositions and method of use. United States Patent No.4 559 234.
113. Savić I., Džinleski B. 1990. Koncept rizika od upotrebe osnovnih aditiva u savremenoj preradi mesa. *Hrana i ishrana*, 31 (2-3), 165-169.



114. Saičić Snežana, Milanović-Stevanović Mirjana. 1996. Neki aspekti hemijskih promena nitrita u procesu salamurenja i dimljenja mesa i proizvoda od mesa. Tehnologija mesa, 3-4, 95-99.
115. Sakata R., Lee G., Nagata Y. 1992. Nitrosation of hemoglobin from animal blood as a colorant of meat products. Animal science and technology (Jpn), 63 (12), 1247-1252.
116. Sakata R., Yoshida N., Morita H., Nagata Y. 1993. Augmentation of cooked cured meat color by nitrosohemoglobin prepared from cattle blood. Animal science and technology (Jpn), 64 (8), 855-861.
117. Sales A. Cheryl, Bowers A. Jane, Kropf Donald. 1980. Consumer acceptability of turkey frankfurters with 0,40 and 100 ppm nitrite. Journal of food science, Vol. (45), 4, 1060-1061.
118. Sax N. Irving 1983. Ed. Dangerous properties of industrial materials report, Bi-monthly updates, Van Nostrand Reinhold Company, Inc. New York, November/ December, Vol. 3, 6, 72-75.
119. Sebranek J.G. 1979. Advances in the technology of nitrite use and consideration of alternatives. Food technology, Vol. 33, No. 7, 58-62.
120. Sen N.P., Donaldson B., Iyengar J. R., Panalaks T. 1973. Nitrosopyrrolidine and dimethylnitrosamine in bacon. Nature, 241, 473.
121. Sensory Evaluation Guide (SEG) for testing food and beverage products. 1981. Sensory evaluation division of the institute of Food Technologists. Food Technology, 35, 11, 50.
122. Smith J.S., Burge D.L. 1987. Protoporphyrin - IX as a substitute for nitrite in cured-meat colour production. Journal of food science, 52, 1728.
123. Sofos J.N., Busta F.F., Bhothipaksa K., Allen C.E. 1979a. Sodium nitrite and sorbic acid effects on Clostridium botulium toxin formation in chicken frankfurter - type emulsions. Journal of food science, 44, 3, 668-672.
124. Sofos J.N., Busta F.F., Allen C.E. 1979b. Effects of sodium nitrite on Clostridium botulinum toxin production in frankfurter emulsions formulated with meat and soy proteins. Journal of food science, 44, 5, 1268-1271.
125. Sofos J.N., Busta F.F., Allen C.E. 1979c. Botulism control by nitrite and sorbate in cured meats. A review. Journal of food protection, 42, 739-770.



126. Stamenković T., Đorđević Ljiljana, Ristić Desanka, Diviki B. 1978. Promene kvaliteta i higijenske ispravnosti neupakovanih i upakovanih hrenovki bez omotača tokom skladištenja, Tehnologija mesa, 5,149.
127. Stamenković T., Silaški R., Milanović Stefanija. 1980. Ispitivanje mogućnosti korišćenja cvekla (*Beta vulgaris* sp.) u proizvodnji barenih kobasica tipa hrenovki bez upotrebe nitrata i nitrita. Tehnologija mesa, 11, 309-312.
128. Stevanović M., Žlender B., Belovič A. 1996. Kakovost hrenovk z zmanjšanimi količinami nitrita. Tehnologija-hrana-zdravje: Knjiga del., 1. slovenski kongres o hrani in prehrani z mednarodno udeležbo, Bled. Ljubljana, Društvo živilskih in prehranskih delavcev Slovenije, 1997, str. 482-486.
129. Stevanović Marjeta. 1998. Alternativni pigment razsoljenega mesa v modelnih koagulatih mesnih emulzij. Doktorska disertacija, Biotehniška fakulteta, Ljubljana.
130. Sugita K., Nishiyama K., Ohashi T., Miura M. 1992. Composition of dried radish chip extracts. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, Vol. 39, No. 5, 429-431.
131. Sugita K., Yamauchi K., Ohashi T., Suiko M., Miura M. 1993. Utilization of dried radish chip extracts in processing of sausages: An ingredient for a nitrite-free curing system. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, Vol. 40, No. 5, 339-347.
132. Sun Y.M., Ockerman H.W. 1995. The utilization of fresh garlic, garlic powder and garlic essential oil in reduced nitrite Chinese style sausage. Proceedings of the 41st annual international congress of meat science and technology, San Antonio, Vol. 2, 452-453.
133. Shahidi F., Rubin L.J., Diosady L.L. 1983. Alternative meat curing systems. 2. Control of oxidative rancidity. 26th Annual Meeting of the Canadian Institute of Food Science and Technology. Abstract No. 82.
134. Shahidi F., Rubin L.J., Diosady L.L., Chew V. 1984. Preparation of dinitrosyl ferrohemochrome from hemin and sodium nitrite. Canadian Institute of Food Science and Technology, Vol. 17, No. 1, 33-37.
135. Shahidi F., Rubin L.J., Diosady L.L., Wood D.F. 1985. Preparation of cooked cured-meat pigment, dinitrosyl ferrohemochrome from hemin and nitric oxide. Journal of food science, Vol. 50, 272-273.



136. Shahidi F., Rubin L.J., Wood D.F. 1987. Control of lipid oxidation in cooked ground pork with antioxidants and dinitrosyl ferrohemochrome. *Journal of food science*, 52, 3, 564-567.
137. Shahidi F., Pegg R.B. 1988. Synthesis of cooked cured-meat pigment, dinitrosyl ferrohemochrome, and its colour characteristics. 34th international congress of meat science and technology, Congress proceedings, part B, 29 August - 2 September 1988, Brisbane, Australia.
138. Shahidi F., Rubin L.J., Wood D.F. 1988. Stabilization of meat lipids with nitrite-free curing mixtures. *Meat science*, 22, 73-80.
139. Shahidi F. 1989. Current status of nitrite-free meat curing systems. Proceedings of the 35th international congress of meat science and technology, 20-25 August, Copenhagen, Denmark, III, 897-902.
140. Shahidi F., Pegg R.B. 1990. Colour characteristics of cooked cured-meat pigment and its application to meat. *Food Chemistry*, 38, 61-68.
141. Shahidi F. 1991. Developing alternative meat-curing systems. *Trends in food science and technology*, September, pp. 219-222.
142. Shahidi F., Pegg R.B. 1991a. Novel synthesis of cooked cured-meat pigment. *Journal of food science*, 56, 5, 1205-1208.
143. Shahidi F., Pegg R.B. 1991b. Encapsulation of the pre-formed cooked cured-meat pigment. *Journal of food science*, 56, 6, 1500-1504.
144. Shahidi F. 1992. Prevention of lipid oxidation in muscle foods by nitrite and nitrite-free compositions. *Lipid oxidation in food*, Proceedings of a symposium, New York, August 1991, 161-82, publisher: American Chemical Society, Washington DC.
145. Shahidi F., Pegg R.B. 1992. Nitrite-free meat curing systems: Update and review. *Food Chemistry* 43, 185-191.
146. Shahidi F., Pegg R.B. 1993. Process for preparing a powdered cooked cured-meat pigment. United States Patent, number 5 230 915.
147. Shahidi F., Pegg R.B., Sen P.N. 1994. Absence of volatile N-nitrosamines in cooked nitrite-free cured muscle foods. *Meat Science*, 37, 327-336.



148. Shehata A.H., Buckenhüskes J.H., El-Zoghbi S.M. 1998. Colour optimization of egyptian fresh beef sausages by natural colourants. *Fleischwirtschaft International* (3), 40-44.
149. Shin S.C., Ju J.-Y., Suh J.-H. 1998. Analysis of enzymes which stimulate *Monascus* pigment production and optimization of fermentation procedures. Papers presented at the Symposium on *Monascus* culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
150. Tändler K. 1987. Frankfurter type sausages. Shelf-life and packing of the fresh product. *Fleischwirtschaft International*, 2, 25.
151. Tarladgis B.G., Watts B.M., Younathan M.T., Dugan Jr., L.R. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 37, 44.
152. Timotius H.K. 1998. Production of *Monascus* pigments using soy-soaking water as substrate. Papers presented at the Symposium on *Monascus* culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
153. Tišljarec D., Sokolić Z., Čavlek B., Matić S. 1975. Utjecaj obrade nadjeva pod vakuumom na svojstva barenih kobasica. *Tehnologija mesa*, 10, 274.
154. Townsend W.E., Olson D.G. 1987. Cured meats and cured meats products processing. The science of meat and meat products, third edition, edited by Price J.F. and Schweigert B.S., Chapter 12, Food & Nutrition press, Inc., Westport, Connecticut, USA.
155. Trout G.R. 1989. Variation in myoglobin denaturation and colour of cooked beef, pork, and turkey meat as influenced by pH, sodium chloride, sodium tripolyphosphate, and cooking temperature. *Journal of food science*, 54, 3, 536-544.
156. Trout G.R. 1991. A rapid method for measuring pigment concentration in porcine and other low pigmented muscles, 37 th international congress of meat science and technology, September 1-6, 1991. Kulmbach, Germany. Proceedings, Vol.3, Kulmbach, Germany, I Co MST, 1991, 1198 - 1201.
157. Trpinac P., Pavlović V., Medaković B. 1987. Hemijski praktikum za studente medicine i stomatologije. trinaesto izdanje, Naučna knjiga, Beograd.



158. Turubatović L., 1980. Referati podneti na 25. kongresu evropskih istraživača mesa u Budimpešti 1979; Baldini P., Farina G., Palmia F., Parolari G. i Raszynsky: Korišćenje smanjenih količina nitrita u proizvodnji tipične italijanske salame. Tehnologija mesa, 7-8, 233.
159. Fabre C.E., Santerre A.L., Loret M.O., Baberian R., Pareilleux A., Goma G., Blanc P.J. 1993. Production and food applications of the red pigments of *Monascus ruber*. Journal of food science, Vol.58, No. 5, 1099 - 1102, 1110.
160. Fabre C.E., Goma G., Blanc P.J. 1998. Production and food applications of the red pigments of *Monascus ruber*. Papers presented at the Symposium on *Monascus* culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
161. Fiddler W., Piotrowski E.G., Pensabene J.W., Doerr R.C., Wasserman A.E. 1972. Effect of sodium nitrite concentration on N-nitrosodimethylamine formation in frankfurters. Journal of food science, 37, 5, 668-670.
162. Fiddler W., Pensabene J.W., Kushnir I., Piotrowski E.G. 1973. Effects of frankfurter cure ingredients on N-nitrosodimethylamine formation in model system. Journal of food science, 38, 4, 714 - 715.
163. Fiddler W., Pensabene J.W., Piotrowski E.G., Doerr R.C., Wasserman A.E. 1973a. Use of sodium ascorbate or erythorbate to inhibit formation of N-nitrosodimethylamine in frankfurters. Journal of food science, 38, 6, 1084.
164. Fiddler W., Pensabene J.W., Fagan J.C., Thorne E.J., Piotrowski E.G., Wasserman A.E. 1974. The role of lean end adipose tissue on the formation of nitrosopyrrolidine in fried bacon. Journal of food science, 39, 5, 1070 - 1071.
165. Fiddler W., Pensabene J.W., Piotrowski E.G., Phillips J.G., Keating J., Mergens W.J., Newmark H.L. 1978. Inhibition of formation of volatile nitrosamines in fried bacon by the use of cure-solubilized α -tocopherol. Journal of agriculture and food chemistry, 26, 653.
166. Fiddler W., Pensabene J.W., Gates R.A., Foster J.M. 1996. Investigations on nitrosamine reduction in boneless hams processed in elastic rubber nettings. Journal of Muscle foods, 7, 389-401.
167. Fink-Gremmels J., Dresel J., Leistner L. 1991a. Use of *Monascus* extracts as an alternative to nitrite in meat products. Fleischwirtschaft 71 (10), 1184-1186.



168. Fink-Gremmels J., Dresel J., Leistner L. 1991b. Einsatz von Monascus - Extrakten als Nitrit - Alternative bei Fleischerzeugnissen. *Fleischwirtschaft* 71 (3),329-331.
- 169 Fink-Gremmels J., Vilar M.S., Jahn A., Maas R.F.M., de Groene E.M.1998. Pharmacological and toxicological aspects of Monascus and the role of citrinin. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
170. Fox J.B.1987. The pigments of meat. The science of meat and meat products, third edition, edited by Price J.F. and Schweigert B.S., Chapter 5, Food & Nutrition press, inc., Westport, Connecticut, USA.
171. Froehlich D.A., Gullett E.A., Osborne W.R.1983. Effect of nitrite and salt on the color, flavor and overall acceptability of ham. *Journal of food science*, 48, 1, 152 - 154.
172. Hamdi M., Blanc Ph., Goma G.1998. Production of red pigments by Monascus purpureus growth on prickly pear juice. Papers presented at the Symposium on Monascus culture and applications, Centre pour l'UNESCO, Toulouse, France.
173. Hargett S.M., Blumer T.N., Hamann D.D., Keeton J.T., Monroe R.J.1980. Effects of sodium acid pyrophosphate on sensory, chemical and physical properties of frankfurters. *Journal of food science*, 45, 4, 905 - 911.
174. Hotchiss J.H., Cassens R.G.1987. Nitrate, nitrite and nitroso compounds in foods. *Food Technology*, 41, 4, 127-134.
175. Cassens R.G., Greaser M.L., Ito T., Lee M. 1979. Reactions of nitrite in meat. *Food Technology*, Vol.33, No. 7, 46-57.
176. Cassens G.Robert 1995. Use of sodium nitrite in cured meats today. *Food Technology*, 72, July.
177. Cassens R.G. 1997. Residual nitrite in cured meat. *Food Technology*, 51, 2, 53-55.
178. Cheng J.H., Ockerman H.W.1998. Effects of anka rice, nitrite, and phosphate on warmed-over flavor and palatability characteristics in roast beef. *Meat Science*, Vol.49, No.1, 65 -78.
179. Cho I.C., Bratzler L.J. 1970. Effect of sodium nitrite on flavor of cured pork. *Journal of food science*, 35, 5, 668-670.



180. Christiansen L. N., Tomkin, R.B., Shaparis A.B. 1978. Fate of Clostridium botulinum in perishable canned cured meat at abuse temperature. Journal of food protection, 41, 354 - 355.
181. Christiansen L. N. 1980. Factors influencing botulinal inhibition by nitrite. Food Technology, 34, 5, 237 - 239.
182. Џинлески Б. 1973. Нитрозоамини и иднината на нитратите и нитритите во индустријата на месо. Македонски ветеринарен преглед, II (2), 7-16.
183. Џинлески Б. 1990. Месо и преработки од месо, второ дополнето издание, стр.230 - 236, Наша книга, Скопје.
184. Špendja R.1994. Določanje nativnega in denaturiranega mioglobina v termično obdelani govedini. Diplomaska naloga. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, 38.
185. ...ALLOK, 1998. Monascus red, <http://www.allok.com>. Heber D., Yip I., Ashley M.J, Elashoff M.R., Go W.V.L. Double blind study with placebo, done at University of California, Los Angeles school of medicine, Cholesterol - lowering effects of a proprietary chinese red -yeast-rice dietary supplement.
186. ...Правилник за квалитетот на производите од месо (со измени и дополнувања). Сл. лист на СФРЈ бр. 29/74, 13/78 и 41/80.
187. ...Правилник за методите на вршење микробиолошки анализи и суперанализи на животните намирници. (Сл. лист на СФРЈ бр. 25/80).
188. ...Правилник за условите во поглед на микробиолошката исправност на кои мораат да им одговараат животните намирници во прометот. (Сл. лист на СФРЈ бр.45/83).
189. ...SPSS - tečaj SPSS, interno gradivo. 1992. Institut Jožef Stefan, Odsek za uporabno matematiko, 66, Ljubljana.
190. ...STEPHAN. 199?. Die Technologen und Maschinenbauer. Navodilo za uporabo. Ljubljana, Labena, 35.