

MARIUSZ S. KUBIAK, MAGDALENA POLAK, URSZULA SIEKIERKO

ZAWARTOŚĆ B[A]P W RYNKOWYCH PRZETWORACH MIĘSNYCH

Streszczenie

Badania zawartości WWA w wyrobach mięsnych poddanych obróbce: wędzenia, smażenia i grillowania informują o poziomie zanieczyszczenia tych wyrobów wymienionymi związkami. W celu ograniczenia zanieczyszczenia żywności wyznaczono najwyższe dopuszczalne poziomy zawartości benzo(a)pirenu – B(a)P w niektórych środkach spożywczych zawierających tłuszcze i oleje oraz w żywności wędzonej. Jakościowe i ilościowe oznaczanie WWA w przetworach spożywczych, w tym mięsnych, prowadzi się wyłącznie metodami chromatograficznymi ze względu na śladowe ich zawartości.

Celem pracy było określenie poziomu zanieczyszczenia benzo(a)pirenem (B[a]P) wybranych rynkowych przetworów mięsnych poddanych tradycyjnej metodzie wędzenia. Przygotowanie próbek do oznaczenia benzo(a)pirenu obejmowało ekstrakcję frakcji lipidowej, zastosowanie techniki SEC do wydzielenia węglowodorów z tłuszczu i techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (HPLC/FLD). Spośród przebadanych wędzonych przetworów mięsnych aż 98 % prób odznaczało się zawartością benzo(a)pirenu poniżej dopuszczalnej ($5,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) zawartości w tego rodzaju żywności, co wskazuje m.in. na prawidłowo realizowany proces wędzenia.

Słowa kluczowe: przetwory mięsne wędzone, benzo(a)piren

Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występują zarówno w środowisku naturalnym, jak i w artykułach spożywczych. Poziom zanieczyszczenia związkami WWA pochodzącymi ze źródeł naturalnych i stanowiący „naturalne tło” jest niewielki [30]. Głównym źródłem zanieczyszczenia są procesy przemysłowe, będące wynikiem działalności człowieka, jak emisja gazów i pyłów (szczególnie z przemysłu ciężkiego), pochodzących zwłaszcza z procesów spalania. Istotnymi źródłami uwalniania WWA do środowiska są: motoryzacja (spaliny samochodowe, ścieranie się opon) i dymy z kotłowni oraz pieców domowych. Jako naturalne źródła emisji wielo-

Dr inż. M. S. Kubiak, Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Wydz. Mechaniczny, Politechnika Koszalińska, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, dr inż. n. wet. M. Polak, Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Pl. Cieszyński 1, 10-957 Olsztyn, mgr inż. U. Siekierko, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego Oddział Technologii Mięsa i Tłuszczu, ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa

pierścieniowych węglowodorów aromatycznych do środowiska należy wymienić: pożary lasów i erupcje wulkanów [17, 20].

Grupa WWA obejmuje kilkaset związków. Mogą one zawierać od dwóch do kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu pierścieni benzenowych połączonych ze sobą, co decyduje o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i toksycznych [14, 20].

Występowanie WWA w żywności jest spowodowane głównie zanieczyszczeniem środowiska i niektórymi technologicznymi procesami utrwalania żywności, jak wędzenie, smażenie lub grillowanie [17, 20]. Badania zawartości WWA w produktach poddanych takim obróbkom informują o poziomie zanieczyszczenia tymi związkami w poszczególnych grupach wyrobów mięsnych [2, 7, 16].

Międzynarodowa Agencja do Badań nad Rakiem (IARC) gromadzi informacje o właściwościach biologicznych WWA [1, 2, 8, 18]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) na podstawie zebranych informacji utworzyła listę 16 WWA najczęściej oznaczanych w próbkach pobranych ze środowiska oraz w próbkach żywności [22]. Osiem z nich ma negatywne oddziaływanie na organizm człowieka [5, 6, 9, 13, 17, 18]. Najlepiej poznanym węglowodorem z grupy WWA jest benzo(a)piren – B[a]P, który ze względu na udowodnione właściwości rakotwórcze oraz powszechność występowania w środowisku uznany został za wskaźnik poziomu skażenia całej grupy WWA [2, 5, 13, 18, 19, 26, 31].

W celu ograniczenia zanieczyszczenia żywności wyznaczono najwyższe dopuszczalne poziomy zawartości benzo(a)pirenu w niektórych środkach spożywczych zawierających tłuszcze i oleje oraz w żywności wędzonej [31]. Zgodnie z rozporządzeniem Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. [23], które określa najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, zawartość B[a]P w produktach mięsnych wędzonych, tkance mięśniowej ryb wędzonych i w skorupiakach nie może przekraczać $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, a w olejach jadalnych nie powinna być wyższa niż $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, natomiast w produktach dla dzieci $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Regulacje UE limitują również zawartość benzo(a)pirenu – B[a]P i benz(a)antracenu – B[a]A w preparatach dymów wędzarniczych, których zawartość nie może przekraczać odpowiednio $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ B[a]P i $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ B[a]A [12, 13, 17, 18, 21, 25].

Z kolei w rozporządzeniu WE nr 333/2007 z 28 marca 2007 r., uzupełnionym dyrektywą Komisji nr 2005/10/WE z dnia 4 lutego 2005 roku [24], sformułowano wymagania i kryteria sprawności, jakie muszą spełniać metody analityczne stosowane do oznaczania związków WWA. Należą do nich m.in.: specyficzność metody, granica wykrywalności nie mniejsza niż $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, granica oznaczalności nie mniejsza niż $0,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, odzysk w zakresie 50 - 120 %.

Celem pracy było określenie zanieczyszczenia benzo(a)pirenem wybranych rynkowych przetworów mięsnych poddanych wędzeniu w warunkach przemysłowych.

Material i metody badań

Material do badań stanowiły rynkowe wędzone przetwory mięsne dostępne w sieciach handlowych (supermarkety), pochodzące od jednego producenta. Badane próbki podzielono na trzy grupy asortymentowe: wędzonki – szynka, boczek, polędwica; kiełbasy wędzone – kabanosy, senatorska, jałowcowa; produkty drobiowe – wędzona pierś z kurczęcia i wyroby homogenizowane (parówki). Do oznaczeń pobierano próbki z części wewnętrznej wyrobów, jak również z części zewnętrznej, którą stanowiła: okrywa mięsna, np.: szynki, osłonka naturalna batonów kiełbas wraz z wierzchnią częścią farszu, skóra z produktów drobiowych wraz z wierzchnią częścią mięśnia piersiowego.

Do oznaczania B[a]P stosowano następujące odczynniki i wzorce: acetonitryl (ACN), dichlorometan (DCM), chloroform i metanol – (HPLC) firmy Labscan (Dublin, Irlandia), benzo(b)chryzen – B[b]Ch firmy Ehrenstorfer GmbH (Niemcy) ($10 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ ACN), benzo(a)piren – B[a]P firmy Standard Reference Material 1647d-NIST ($4,91 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$). Pozostałe odczynniki były klasy „czysty do analiz”. Wodę oczyszczano systemem Milli-Q (Millipore, Bedford, USA).

Do ilościowej analizy B[a]P stosowano mieszaninę wzorców i standardu wewnętrznego w acetonitrylu o stężeniu: B[a]P ($49,1 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$) i B[b]Ch ($50 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$) oraz roztwór wzorca wewnętrznego B(b)Ch w acetonitrylu o stężeniu $50 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Do izolacji frakcji węglowodorowej z wyekstrahowanego tłuszczu stosowano: chromatograf preparatywny z automatycznym dozownikiem próbek ASI-100, gradientową pompę chromatograficzną wraz z odgazowywaczem P-580, detektor fotometryczny z matrycą diodową UVD-340S, uniwersalny łącznik chromatograficzny UCI-100 (Dionex-Softron, Germering, Niemcy), kolektor frakcji Foxy Jr. Fraction Collector (Isco, Lincoln, USA), kolumnę wykluczania sterycznego – Plgel na złożu PS/DVB, $5 \text{ } \mu\text{m}$, $50 \text{ } \text{Å}$, $600 \times 7,8 \text{ mm i.d.}$, wraz z przedkolumną (Polymer Laboratories, Amherst, USA). Przebieg analiz kontrolowany był przez program Chromleon v. 6.20 (Dionex-Softron, Germering, Niemcy).

Ilościowe oznaczenie B[a]P wykonywano przy użyciu chromatografu Agilent serii 1100, wyposażonego w próżniowy odgazowywacz próbek G-1322A, automatyczny dozownik próbek G-1313A, pompę czterokanałową G-1311A, termostat kolumny G-1316A, detektor fluorymetryczny z możliwością przemiatania widm G-1321A (Agilent Technologies, Palo Alto, USA), kolumnę z przedkolumną Hypersil Green PAH, $5 \text{ } \mu\text{m}$, $250 \times 3 \text{ mm i.d.}$ (Thermo Electron Corporation, Runcorn, USA). Przebieg analiz kontrolowany był przez program Chem Station LC 3D (Agilent Technologies, Palo Alto, USA).

Do szklanych probówek odważano 1 g uprzednio zhomogenizowanej próbki, dodawano wzorca wewnętrznego $100 \text{ } \mu\text{l}$ B[b]Ch ($50 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$), a następnie 1,5 ml metanolu. Próbki wytrząsano za pomocą urządzenia typu Vortex przez 1 min, następnie do-

dawano 3 ml chloroformu i 1,5 ml wody. Całość wytrząsano ponownie przez 3 min, a następnie wirowano przez 10 min przy 10 000 obr./min. Roztwór chloroformowy zawierający frakcję lipidową WWA sączono do próbki (10 ml) przez bibułę Whatman nr 4. Próbkę ponownie ekstrahowano 3 ml chloroformu, wytrząsano za pomocą urządzenia typu Vortex przez 3 min, następnie wirowano przez 10 min przy 10 000 obr./min. Frakcję chloroformową ponownie filtrowano przez sączek. Połączone frakcje chloroformowe odparowywano do sucha w strumieniu azotu w łaźni wodnej (40 °C). Pozostałość rozpuszczano w 4 ml dichlorometanu. Tak przygotowane ekstrakty próbek poddawano oczyszczaniu z wykorzystaniem chromatografii preparatywnej wykluczenia sterycznego (SEC) [3, 15, 27, 28, 29].

Etap oczyszczania z wykorzystaniem chromatografii preparatywnej wykluczenia sterycznego (SEC) wykonywano w warunkach izokratycznych z zastosowaniem fazy ruchomej – dichlorometanu (DCM) o prędkości przepływu 1 ml·min⁻¹. System detekcji stanowił detektor UV dokonujący pomiaru przy długości fali $\lambda = 254$ nm. Przygotowany ekstrakt próbki w dichlorometanie w ilości 400 μ l poddawano oczyszczaniu. Eluent zbierano w kolektorze frakcji, a następnie odparowywano do sucha w strumieniu azotu w łaźni wodnej (40 °C). Suchą pozostałość rozpuszczano w 200 μ l ACN [27, 28, 29]. Tak przygotowane próbki nanoszono na szczyt kolumny chromatograficznej aparatu HPLC/FLD.

Tabela 1

Program gradientowy fazy ruchomej (H₂O/ACN).
Mobile phase (H₂O/ACN) gradient.

| Czas / Time [min] | ACN [%] | Woda / Water [%] |
|-------------------|---------|------------------|
| 0 | 50 | 50 |
| 20 | 100 | 0 |
| 35 | 100 | 0 |
| 45 | 50 | 50 |

Oznaczanie B[a]P wykonywano stosując program gradientowy fazy ruchomej woda/acetonytryl. Próbkę nanoszono przy składzie fazy ruchomej 50 : 50 (tab. 1). Stężenie acetonytrylu w ciągu 20 min wzrastało do 100 %, które utrzymywano przez 15 min, a następnie powracano do warunków początkowych (50 : 50) [27, 28, 29]. Prędkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 0,8 ml·min⁻¹, temp. 25 °C. Objętość nanoszonej próbki wynosiła 20 μ l. Kolumnę termostatowano w temp. 25 °C. Na podstawie czasu retencji B[a]P i B[b]Ch ustalono optymalne warunki pracy detektora fluorescencyjnego:

B[a]P – λ_{ex} 256 nm, λ_{em} 446 nm;

B[b]Ch – λ_{ex} 295 nm, λ_{em} 410 nm.

Zawartości B[a]P – benzo(a)pirenu obliczano z równania:

$$\frac{A_{\text{B[a]P}}}{A_{\text{is}}} C_{\text{B[a]P}} = M \cdot k,$$

gdzie:

$C_{\text{B[a]P}}$ - zawartość benzo(a)pirenu w próbce [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$],

$A_{\text{B[a]P}}$ - powierzchnia piksu benzo(a)piranu [jednostki detektora],

A_{is} - powierzchnia piksu standardu wewnętrznego [jednostki detektora],

M - stężenie dodanego wzorca [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$],

k - współczynnik korekcyjny.

Wyniki i dyskusja

Wyniki z przeprowadzonych analiz przedstawiono jako średnie zawartości B[a]P w poszczególnych grupach mięsnych produktów wędzonych, zarówno w części środkowej, jak i zewnętrznej (tab. 2).

Udział badanych próbek przetworów mięsnych wędzonych pobranych z części środkowej i zewnętrznej w poszczególnych zakresach zawartości B[a]P różnił się od siebie w zależności od analizowanego asortymentu. Z 446 przebadanych próbek wyrobów mięsnych wędzonych w 144 próbkach oznaczony poziom zawartości B[a]P był poniżej limitu wykrywalności (tj. $0,30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) zarówno w próbkach pobranych z części środkowej, jak i zewnętrznej. Największy udział w tym zakresie stanowiły próbki pobrane z piersi kurczęcia i parówek drobiowych (w sumie 46 próbek). Kolejny poziom zawartości B[a]P powyżej $0,30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $1,00 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, który został ustalony przez autorów, stanowiły aż 142 próbki ze wszystkich przebadanych asortymentów. Również w tym zakresie największy udział próbek dotyczył grupy produktów drobiowych (łącznie 60 próbek). Wyroby drobiowe wędzone odznaczały się najniższą koncentracją B[a]P zarówno w środkowej, jak i zewnętrznej części produktów. Do pozostałych dwóch zakresów, które były jednak ustalone poniżej dopuszczalnego limitu $5,00 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, zaliczono łącznie po 76 i 70 próbek wszystkich wyrobów mięsnych wędzonych. Jedynie w grupie wędzonek (boczek wiejski) stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej maksymalnej zawartości B[a]P w części zewnętrznej ($7,42 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) i w części środkowej ($6,30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) próbek. Pozostałe próby przebadanych przetworów mięsnych, pod względem zawartości B[a]P w części środkowej i zewnętrznej, mieściły się w granicach maksymalnej dopuszczalnej zawartości ($5,00 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) tego związku, określonej w rozporządzeniu WE [23].

T a b e l a 2

Średnia zawartość B[a]P w produktach mięsnych wędzonych w warunkach przemysłowych [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$].Mean content of B[a]P in meat products smoked in industrial environment [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$].

| Poziom zawartości B[a]P Level of B[a]P content | Wędzonki / Smoked product processed from cured meat | | | | | | Kielbasy / Sausages | | | | | | Produkty drobiowe / Poultry products | | | | | |
|---|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---|---------------------------|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---|---------------------------|--|--|
| | szynka / ham | | boczek / bacon | | połędwica / loin | | kabanosy thin, dry smoked pork sausage called 'cabanos' | | senatorska sausage called „senatorska” | | jałowcowa juniper sausage | | piers kurczęcia chicken breast | | wyroby homogenizowane (parówki) homogenized products (breakfast sausages) | | | |
| | część zewn. part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | część zewn. external part | część środ. internal part | | |
| < 0,30 | 0,30 ± 0,01 | 0,29 ± 0,01 | 0,43 ± 0,10 | 0,33 ± 0,01 | 0,30 ± 0,01 | 0,29 ± 0,01 | 0,33 ± 0,01 | 0,29 ± 0,01 | 0,35 ± 0,01 | 0,30 ± 0,01 | 0,41 ± 0,02 | 0,30 ± 0,01 | 0,29 ± 0,00 | 0,27 ± 0,00 | 0,30 ± 0,01 | 0,28 ± 0,00 | | |
| 0,30÷0,99 | 0,81a ± 0,11 | 0,63A ± 0,16 | 0,93b ± 0,04 | 0,79B ± 0,07 | 0,87a ± 0,06 | 0,58A ± 0,13 | 0,89a ± 0,06 | 0,70A ± 0,20 | 0,74b ± 0,03 | 0,62B ± 0,17 | 0,90a ± 0,03 | 0,69C ± 0,17 | 0,71a ± 0,08 | 0,46A ± 0,06 | 0,49b ± 0,03 | 0,38A ± 0,03 | | |
| 1,00÷2,99 | 2,58a ± 0,48 | 2,03A ± 0,08 | 2,81b ± 0,09 | 2,11A ± 0,18 | 2,76b ± 0,14 | 1,62C ± 0,35 | 2,56a ± 0,26 | 1,37A ± 0,39 | 2,81b ± 0,09 | 2,12B ± 0,40 | 2,92c ± 0,04 | 2,27B ± 0,62 | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | | |
| 3,00÷4,99 | 4,17a ± 0,60 | 3,22A ± 0,14 | 4,92b ± 0,05 | 4,36B ± 0,43 | 3,98a ± 0,32 | 3,18C ± 0,10 | 3,72a ± 0,12 | 3,24A ± 0,08 | 3,51b ± 0,05 | 3,38A ± 0,06 | 4,78c ± 0,09 | 4,06B ± 0,61 | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | | |
| > 5,00 | n.w. n.d. | n.w. n.d. | 7,42 ± 0,29 | 6,30 ± 0,24 | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | n.w. n.d. | | |
| Średnia zawartość B[a]P w produktach mięsnych wędzonych [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] / Mean content of B[a]P in smoked meat products [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Objaśnienia: Explanatory notes:

a-A, b-B, c-C – wartości oznaczone różnymi literami przy części środkowej i zewnętrznej produktów (wiersz w danej grupie produktów) różnią się statystycznie istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$ / values marked with different letters at the internal and external part of products (line in the given product group) differ statistically significantly at $\alpha = 0,05$; n.w. – nie wykryto / n.d. – not detected.

We wszystkich zakresach zawartości B[a]P, próbki pobrane z części zewnętrznej wyrobów, ze wszystkich grup asortymentowych, wykazały większą koncentrację tego związku w porównaniu z próbkami analizowanymi z części środkowej, co jest wynikiem adsorpcji cząstek dymu na powierzchni wędzonych produktów, a w mniejszym stopniu ich wnikania w głąb wyrobów. Podkreślić należy, niezależnie od analizowanej grupy produktów oraz ich części, zewnętrznej czy też środkowej, że zawartość benzo(a)pirenu była znacząco mniejsza od dopuszczalnego limitu ustanowionego dla grupy produktów mięsnych wędzonych.

Problematyka zanieczyszczenia wyrobów mięsnych wędzonych związkami z grupy WWA była przedmiotem innych publikacji, m.in. Ciecierskiej i Obiedzińskiego [4]. W badaniach nad wpływem wędzenia na zawartość 15 WWA w produktach mięsnych, Ciecierska i Obiedziński [4] stwierdzili, że produkty poddane wędzeniu tradycyjnemu odznaczały się wyższym poziomem zanieczyszczenia WWA. Natomiast niższym poziomem zanieczyszczenia związkami WWA odznaczały się produkty, które zostały poddane wędzeniu w sposób przemysłowy. Jednoznacznie autorzy wykazali, że wyroby poddane zarówno wędzeniu tradycyjnemu, jak i przemysłowemu odznaczają się zawartością benzo(a)pirenu istotnie mniejszą od dopuszczalnego limitu: $5,00 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, ustalonego w rozporządzeniu Komisji UE nr 208/2005 [22] grupy produktów mięsnych wędzonych. W badaniach Ciecierskiej i Obiedzińskiego [4] średnia zawartość B[a]P w części wewnętrznej poszczególnych produktów: szynki, polędwic parzonych, kiełbas średnio rozdrobnionych była poniżej $0,30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Część zewnętrzna wyrobów (powierzchnia osłonki) również nie zawierała B[a]P powyżej dopuszczalnego limitu i wynosiła średnio $0,43 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Badacze nienieccy również potwierdzili, że w czasie wędzenia węglowodory mogą dyfundować do warstw wewnętrznych produktu, jednak większość z nich pozostaje w warstwach zewnętrznych, w szczególności skórce [11, 13]. Ciecierska i Obiedziński [4] wykazali znacznie mniejszą koncentrację WWA, w tym B[a]P niż autorzy niniejszego artykułu. Również w badaniach przeprowadzonych przez Jira [11] i Jankowskiego [10] koncentracja B[a]P w szynkach wędzonych została oznaczona na poziomie $0,61 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, co wskazuje, że limity dopuszczalnej zawartości B[a]P nie są przekraczane i świadczy to o bezpieczeństwie żywności wędzonej.

Główną przyczyną zróżnicowania wyników zawartości B[a]P w produktach wędzonych, przedstawionych w niniejszym artykule oraz w cytowanych doniesieniach naukowych, mogą wynikać z: różnic w zastosowanej technologii przeprowadzania procesu wędzenia, rodzaju i struktury zastosowanego drewna do wytworzenia dymu, jak również zadanych parametrów i rozprowadzenia mieszaniny dymu w samej komorze wędzarniczej. Konieczne więc jest monitorowanie żywności wędzonej pochodzenia zwierzęcego.

Wnioski

1. Zawartość benzo(a)pirenu w 98 % prób przebadanych produktów mięsnych wędzonych nie przekroczyła limitu $5,00 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, ustalonego w prawie żywnościowym Unii Europejskiej.
2. Udział badanych produktów mięsnych wędzonych w dwóch pierwszych zakresach zawartości B[a]P (poniżej $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $0,99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) był przeważający (ponad 80 % próbek) w stosunku do udziału próbek w pozostałych zakresach koncentracji B[a]P.
3. Najmniejszą zawartością B[a]P charakteryzowały się produkty drobiowe wędzone, niezależnie od sortymentu, co uwarunkowane jest m.in. małym stopniem otluszczenia tego surowca.
4. Istotne różnice zawartości B[a]P wykazano pomiędzy zewnętrzną i środkową częścią próbek wyrobów wędzonych w poszczególnych grupach asortymentowych.

Praca naukowa finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju na lata 2010-2013, jako projekt rozwojowy nr NR12 0125 10.

Literatura

- [1] ACGIH: Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati, OH, 1998.
- [2] Adonis M., Gil L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons level and mutagenicity of inhalable particulate matter in Santiago, Chile. *Inhalation Toxicology.*, 2000, **12** (12), 1173-1183.
- [3] Christie W.W., Christie W.W. (Ed.): Preparation of lipid extracts from tissues. *Advances in Lipid Methodology – Two.* (edited by, Oily Press, Dundee), 1993, 195-213.
- [4] Ciecierska M., Obiedziński M.: Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons' content in meat products. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria.*, 2007, **6** (4), 17-28.
- [5] Codex Committee on Food Additives and Contaminants (CCFAC), Discussion paper on polycyclic aromatic hydrocarbons contamination. 37th Session, The Hague, the Netherlands. 25-29 April 2005.
- [6] Environmental Protection Agency (EPA) of the United States of America, Compendium Method TO-13, EPA, Cincinnati, OH, USA, (<http://www.epa.gov/epahome/index>), 1981.
- [7] Garcia Falcon M.S., Gonzales Amigo S., Lage Yusty M.A., Lopez de Alda Villaizan M.J., Simal Lozano J.: Enrichment of benzo(a)pyrene in smoked food products and determination by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *J. Chromat. A.* 1996, **753**, 207-215.
- [8] IARC Monographs on the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans vol. 32. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemical, Environmental and Experimental Data. Lyon 1983.
- [9] IARC Monographs, vol. 83/2009, www.monographs.iarc.fr/2009.
- [10] Jankowski P.S.: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in chooses group foodstuff. PhD's dissertation. Gdynia Maritime University, 2004.
- [11] Jira W.: A GC/MS method for the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked meat products and liquid smokes. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **218**, 208-212.

- [12] Jira W., Dijnovic J.: PAK in kaltgeraucherten serbische Fleischerzeugnissen. Fleischwirtschaft. 2008, **5**, 114-120.
- [13] Jira, W., Ziegenhals, K., Speer, K.: PAK in geräucherten Fleischerzeugnissen. Untersuchungen nach den neuen EU-Anforderungen. Fleischwirtschaft. 2006, **86** (10), 103-106.
- [14] Klimaszewska K.: Właściwości, występowanie i przemiany wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku naturalnym. Żywność, Żywnienie a Zdrowie. 1999, **8**, 363-376.
- [15] Lage Yusty M. A., Cortizo Daviña J. L.: Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil. Food Contamination. 2005, **16**, 59-64.
- [16] Lijnsky W.: The formation and occurrence of polynuclear aromatic hydrocarbons associated with food. Mutation Research. 1991, **259**, 252-261.
- [17] Meador, J.P., Sommers F.C., Ylitalo G.M., Sloan C.A.: Altered growth and related physiological responses in juvenile chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) from dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Canadian J. Fish. Aquatic Sci., 2006, **63**, 2364-2376. <<http://www.nwfsc.noaa.gov/publications/displayallinfo.cfm?docmetadataid=6562>.
- [18] Mu Lee B., Ae Shim G.: Dietary exposure estimation of benzo[a]pyrene and cancer risk assessment. J. Toxicol. Envir. Health, Part A. 2007, **70**, (15 - 16), 1391-1394.
- [19] Nisbet I.C.T., La Goy P.K.: Toxic equivalency factors (TEFs) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicol. Pharmacol., 1992, **16**, 290-300.
- [20] Obiedziński M.: Wybrane zagadnienia zanieczyszczenia żywności wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA). Post. Hig. Med. Dośw., 1985, **39**, 660-676.
- [21] Regulation (EC) No. 2065/2003 of the European Parliament and of the Council of 10 November 2003 on smoke flavourings used or intended for use in or on foods. O. J. EU, **L 309**.
- [22] Rozp. Komisji (WE) Nr 208/2005 z dn. 4 lutego 2005 zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.
- [23] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, Dz. Urz. UE **L 364/5**.
- [24] Rozporządzenie Komisji (WE) NR 333/2007 z dnia 28 marca 2007 r. ustanawiające metody pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów ołowiu, kadmu, rtęci, cyny nieorganicznej, 3-MCPD i benzo[a]pirenu w środkach spożywczych. Dz. Urz. UE. **L 88/29**.
- [25] Šimko P.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. J. Chromat., B. 2002, **770**, 3-18.
- [26] US-EPA Federal Register, Rules and Regulations. **49**. 209. method 610-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Environmental Protection Agency. October 1984.
- [27] Węgrzyn E., Grzeškiewicz S., Popławska W., Głód B.K.: Modified analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons, using sec for sample preparation and RP-HPLC with fluorescence detection. Application to different food samples. Acta Chromat., 2005, **17**, 233-249.
- [28] Węgrzyn E., Grzeškiewicz S., Popławska W., Głód B.K.: Improved RP-HPLC assay and preparative SEC for the analysis of eight carcinogenic PAHs in edible oils. Tłuszcze Jadalne. 2006, **XLI**. 1/2. 53-64.
- [29] Węgrzyn E., Grzeškiewicz S., Popławska W., Głód B.K.: Validation and estimation of uncertainty for the determination of PAHs using RP-HPLC with fluorescence detection and SEC for sample preparation. Tłuszcze Jadalne. 2007, **XLII**. 1/2. 61-71.
- [30] Wilk R., Szymczyk J., Zieliński Z.: Ochrona Powietrza. 1992, **6** (152), 135-138.
- [31] Yurchenko S., Mölder U.: The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish by gas chromatography mass spectrometry with positive-ion chemical ionization. J. Food Comp. Analysis. 2005, **18**, 857-869.

CONTENT OF B(A)P IN PROCESSED MEAT PRODUCTS AVAILABLE ON THE MARKET**S u m m a r y**

The determination analyses of PAHs contents in smoked, fried, and grilled meat products provide information on the level of PAHs contamination in those products. In order to reduce the contamination of food products, there were determined the highest permissible levels of benzo(a)pyrene - B(A)P in foods containing certain fats and oils, as well as in smoked food products. The qualitative and quantitative determination analysis of PAHs in processed foods incl. meat is carried out using chromatographic methods exclusively since the PAHs occur in trace amounts. The objective of this study was to determine the level of contamination by benzo(a)pyrene (B[a]P) in some selected processed meat products smoked using a traditional smoking method and available on the market. The procedure of preparing samples for the determination of benzo(a)pyrene content comprised the following: extraction of lipid fraction, SEC (Size Exclusion Chromatography) technique to separate hydrocarbons from fat, and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection (HCLP/FLD). As many as 98% of all the analyzed samples of smoked processed meat products were characterized by a content of benzo(a)pyrene that was below its permissible level set for the food products of this type; among other things, this fact proves that the smoking process was appropriately performed.

Key words: smoked processed meat products, benzo(a)pyrene ☒