

ANNA SADOWSKA-ROCIEK, MAGDALENA SURMA, KONRAD STANASZEK

ANALIZA ZAWARTOŚCI WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W SERACH WĘDZONYCH

Streszczenie

Wprowadzenie. Tradycyjne sery, w tym wyroby wędzone, są jednymi z najbardziej rozpoznawanych produktów wśród konsumentów, ze względu na swój smak oraz powiązanie z historią danego regionu. Jednocześnie proces wędzenia może być źródłem zanieczyszczenia serów, z uwagi na obecność niektórych toksycznych związków w dymie wędzarniczym. Celem pracy była analiza zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w serach tradycyjnych wędzonych i niewędzonych oraz wędzonych przemysłowych (łącznie 23 próbki). Zawartość WWA (18 związków) oznaczono z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody QuECHERS z końcową detekcją metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

Wyniki i wnioski. Sumaryczna zawartość WWA była zróżnicowana i wahała od 119,0 do 257,6 µg/kg w serach tradycyjnych niewędzonych, 137,8-625,1 µg/kg w serach tradycyjnych wędzonych i 131,8-277,7 µg/kg w serach wędzonych przemysłowych. W żadnej z analizowanych próbek serów nie wykryto indeno[1,2,3-cd]pirenu, dibenzo[a,h]antracenu, benzo[g,h,i]perylenu, natomiast naftalen, 2-metylnaftalen, 1-metylnaftalen, acenaftylen, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten zidentyfikowano we wszystkich badanych próbkach. Benzo[a]piren został zidentyfikowany w 9 próbkach serów (6/11 próbek serów tradycyjnych wędzonych, 1 próbka sera niewędzonego oraz 2 z 7 próbek serów wędzonych z produkcji przemysłowej), w zakresie 1,5-6,5 µg/kg. Występowanie tzw. markerów WWA stwierdzono zarówno w serach wędzonych jak i niewędzonych, co sugeruje, że zanieczyszczenie badanymi węglowodorami może powstawać już na etapie produkcji surowca przed procesem wędzenia. Nie stwierdzono jednak istotnych statystycznie różnic pomiędzy trzema badanymi grupami serów, zarówno w całkowitej zawartości WWA, jak i sumie 4WWA.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, sery wędzone, sery tradycyjne, QuECHERS, związki rakotwórcze

Wprowadzenie

Sery stanowią jedną z najbardziej zróżnicowanych grup przetworów mlecznych, ze względu na różnorodność surowca wykorzystanego do ich wyrobu oraz stosowane procesy technologiczne podczas ich produkcji. Wśród szerokiego asortymentu serów na szczególną uwagę zasługują produkty wytwarzane metodami tradycyjnymi, które są cenione przez konsumentów, z uwagi na niepowtarzalny smak, jakość i powiązanie z historią danego regionu. Produkty te kojarzone są również z obecnością naturalnych składników, z reguły przypisywane im są także liczne właściwości prozdrowotne [6]. Są one najczęściej kupowane przez konsumentów w sprzedaży bezpośredniej, na targowiskach lub też na przydrożnych stoiskach, blisko punktów ich wytwarzania. Sery wędzone, ze względu na swoją popularność, są także produkowane w ilościach przemysłowych, przez koncerny spożywcze obecne na terenie całego kraju.

Polskie sery tradycyjne są najczęściej wytwarzane z niepasteryzowanego mleka krowiego, ale także owczego i koziego. Ich produkcja jest prowadzona zgodnie z wieloletnimi recepturami specyficznymi dla danego regionu, z wykorzystaniem tradycyjnych metod wytwarzania. Niektóre z serów są poddawane procesowi wędzenia, którego pierwotnym celem było konserwowanie żywności i przedłużenie trwałości wyrobu, natomiast obecnie służy głównie nadawaniu pożądanych cech smakowo-zapachowych [2].

Efekt konserwujący wędzenia jest generalnie przypisywany właściwościom przeciwdrobnoustrojowym i przeciwbakteryjnym związków fenolowych zawartych w dymie wędzarniczym. Jednocześnie wytwarzanie dymu z drewna i węgla drzewnego jest typowym przykładem niecałkowitego spalania materii organicznej, podczas którego powstają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). W wyniku kontaktu żywności z dymem WWA mogą zostać przeniesione do wędzonej żywności [18]. Niezależnie od wpływu wędzenia na ich obecność w produktach spożywczych związki te mogą przedostawać się do roślin oraz żywności pochodzenia zwierzęcego wskutek zanieczyszczenia środowiska, a więc ich obecności w glebie, powietrzu i wodzie [7]. Dodatkowo, WWA charakteryzują się dużą zdolnością transportu w środowisku, stąd też ich obecność stwierdzono nawet na terenach mniej uprzemysłowionych, z dala od miejsca ich pierwotnego powstawania. W żywności pochodzenia zwierzęcego mogą znaleźć się jako wynik pobrania wraz z zanieczyszczonym pokarmem roślinnym lub glebą podczas wypasu [16]. Wśród ponad stu związków należących do grupy WWA piętnaście uważanych jest za substancje cytotoksyczne, genotoksyczne, teratogenne, immunotoksyczne, mutagenne i rakotwórcze [18]. Głównie właściwości rakotwórcze przypisuje się benzo[a]pirenowi, jednak mimo braku potwierdzenia działania pozostałych związków z tej grupy zwraca się uwagę, że mogą one działać synergistycznie i potęgować działanie kancerogenne. W Unii Europejskiej oprócz zawartości benzo[a]pirenu w wybranych produktach spożywczych, wymienionych w Rozporządzeniu

1881/2006 [12], monitorowana jest suma zawartości czterech związków (Σ 4WWA: benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[b]fluorantenu i benzo[a]pirenu).

Dotychczasowe badania obecności WWA w serach wędzonych wskazują na duże zróżnicowanie zawartości tych związków, w zależności od pochodzenia próbek. Wahwały się one od 0,73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [11], do nawet 4010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [8]. Wskazuje to na potrzebę dalszych badań w celu kontroli ich obecności w żywności.

Celem niniejszej pracy była analiza związków z grupy WWA w próbkach serów tradycyjnych wędzonych pochodzących z prywatnego handlu detalicznego oraz z produkcji przemysłowej. Dodatkowo przebadano również sery niepoddawane procesowi wędzenia w celu porównania i oszacowania źródeł WWA w tego typu produktach.

Material i metody badań

Material badawczy

W badaniach analizie poddano 23 próbki serów, w tym 11 próbek serów wędzonych oraz 5 próbek serów niewędzonych pochodzących ze sprzedaży bezpośredniej (rejon Beskidu Makowskiego: lokalne targowiska, przydrożne stoiska, szałas w górach) oraz 7 próbek serów wędzonych produkcji przemysłowej. Sery zakupione bezpośrednio od wytwórców były wytworzone z mleka krowiego lub mieszaniny mleka krowiego i owczego (według deklaracji osób sprzedających), natomiast sery przemysłowe wyprodukowano z mleka krowiego.

Metodyka

Zawartość WWA (18 związków) oznaczono przy użyciu zmodyfikowanej metody QuECHERS, opartej na ekstrakcji związków z próbek za pomocą acetonitrylu, oczyszczenia z wykorzystaniem dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE), a następnie analizy metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS, Varian 4000MS Agilent Technologies) według procedury analitycznej opracowanej i walidowanej we wcześniejszych pracach [13,15].

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono z wykorzystaniem testu Kruskala-Wallisa i porównań wielokrotnych (ze względu na brak spełnienia założenia o normalności rozkładu danych) oraz testu T dla prób zależnych. Hipotezy weryfikowano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Wszystkie obliczenia wykonano w programie Statistica 13.1 (Dell Inc.).

Wyniki i dyskusja

Obecność związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykryto we wszystkich badanych próbkach (Tabele 1 ÷ 3). Fenantren charakteryzował się najwyższymi zawartościami spośród wszystkich związków należących do

WWA ($38,2 \div 243,1 \mu\text{g}/\text{kg}$), we wszystkich badanych serach tradycyjnych wędzonych i 6 z 7 wędzonych serów przemysłowych. W 4 z 5 próbek serów tradycyjnych niepoddanych procesowi wędzenia najwyższe wartości stwierdzono dla 2-metylnaftalenu, co sugeruje, że jego obecność była spowodowana zanieczyszczeniami pochodzenia środowiskowego. Hipotezę tę potwierdza stosunek zawartości 2-metylnaftalenu do zawartości fenantrenu, który, jeśli przyjmuje wartość większą niż 1, wskazuje na środowiskowe zanieczyszczenie próbki WWA [17]. Wysoką zawartość fenantrenu i 2-metylnaftalenu w próbkach serów wędzonych zaobserwowano we wcześniejszych badaniach [3, 8, 9] i była ona porównywalna do zakresu uzyskanego w niniejszej pracy.

Benzo[a]piren został zidentyfikowany w 9 próbkach serów (6/11 próbek serów tradycyjnych wędzonych, 1 próbka sera niewędzonego oraz 2 z 7 próbek serów wędzonych z produkcji przemysłowej), w zakresie $1,5 \div 6,5 \mu\text{g}/\text{kg}$. Wyniki te są zbliżone z rezultatami uzyskanymi przez innych autorów [1,7,9]. W pozostałych próbkach zawartość benzo[a]pirenu była niższa i nie przekraczała wartości $1,52 \mu\text{g}/\text{kg}$ [5], jedynie w pracy Migdała i wsp. [8] w jednym z badanych serów zawartość tego związku osiągnęła wartość $17 \mu\text{g}/\text{kg}$. W serach niewędzonych nie zaobserwowano obecności benzo[a]antracenu, jednego z markerów WWA w żywności, który był z kolei obecny w większości pozostałych serów. Dwa inne markery WWA (chryzen i benzo[b]fluoranten) także były obecne w badanych próbkach, jednak nie stwierdzono widocznej zależności między typem sera a obecnością i zawartością danego związku. W żadnej z badanych próbek serów nie wykryto natomiast obecności trzech najcięższych węglowodorów, tj. indeno[c,d]pirenu, dibenzo[a,h]antracenu oraz benzo[g,h,i]perylenu. Obliczony stosunek zawartości benzo[a]antracenu do sumy zawartości benzo[a]antracenu i chryzenu, który dla próbek serów niewędzonych był niższy niż 0,2 [17], potwierdził środowiskowe pochodzenia węglowodorów w tych próbkach. Sumaryczna zawartość WWA była zróżnicowana i wahała od $119,0$ do $257,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ w serach tradycyjnych niewędzonych, $137,8 \div 625,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ w serach tradycyjnych wędzonych i $131,8 \div 277,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ w serach wędzonych przemysłowych (Rys. 1). Jest to wartość zdecydowanie wyższa od dotychczasowo publikowanych wyników. Polak-Sliwińska i wsp. [10] wykazali, że sumaryczna zawartość WWA (15 związków) w 10 próbkach sera wędzonego wahała się w granicach $28,3 \div 53,3 \mu\text{g}/\text{kg}$, natomiast niewędzonych – $13,2 \div 18,5 \mu\text{g}/\text{kg}$. Wyniki uzyskane przez Gula i wsp. [4] były jeszcze niższe i nie przekraczały sumarycznej zawartości 9 WWA na poziomie $39 \mu\text{g}/\text{kg}$. W pracach [1, 14] sumaryczna zawartość WWA osiągnęła wartość odpowiednio $211,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ oraz $176 \mu\text{g}/\text{kg}$, co w przypadku niniejszych badań jest zbliżone jedynie do wyników otrzymanych dla próbek sera niewędzonego. Najwyższą jak dotąd, sumaryczną zawartość WWA w serach wędzonych raportował Migdał i wsp. [8]

WWA PAHs	1w	2w	3w	4w	5w	6w	7w	8w	9w	10w	11w
Benzo[k]fluoranten	<LOD	<LOD	<LOD	5.2 ^a ± 0.3	1.1 ^b ± 0.1	<LOD	3.4 ^c ± 0.3	5.2 ^a ± 0.7	2.0 ^b ± 0.4	<LOD	1.0 ^b ± 0.2
Benzo[k]fluoranthene	<LOD	<LOD	<LOD	6.5 ^b ± 0.3	4.7 ^a ± 0.3	<LOD	3.1 ^c ± 0.5	<LOD	4.5 ^a ± 0.5	<LOD	1.5 ^d ± 0.2
Benzo[a]piren	<LOD	4.4 ^a ± 0.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo[a]pyrene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Indeno[1,2,3-c,d]piren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Dibenzo[a,h]antracen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Dibenzo[a,h]anthracene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo[g,h,i]perylene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo[g,h,i]perylene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Objaśnienia / Explanatory notes :

Te same małe litery w wierszach oznaczają brak różnic istotnych statystycznie między wynikami (test Kruskala-Wallis, $p > 0.05$) / The same superscript letters in a line indicate no statistically significant differences between the results (Kruskal-Wallis test, $p > 0.05$)

Tabela 2. Zawartość WWA ($\mu\text{g}/\text{kg}$) w serach tradycyjnych niewędzonych ($n = 3$, średnia \pm odchylenie standardowe)Table 2. PAH content ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in traditional unsmoked cheeses ($n = 3$, mean \pm standard deviation)

WWA PAHs	1n	2n	3n	4n	5n
Naftalen Naphthalene	6.4 ^a \pm 0.5	10.6 ^b \pm 0.3	7.0 ^{a,c} \pm 0.7	7.5 ^c \pm 0.3	5.4 ^a \pm 0.8
2-metylnaftalen 2-methylnaphthalene	25.4 ^a \pm 0.1	84.5 ^b \pm 0.7	60.0 ^c \pm 0.2	69.0 ^d \pm 0.3	9.6 ^e \pm 0.3
1-metylnaftalen 1-methylnaphthalene	18.5 ^a \pm 0.6	44.1 ^b \pm 0.7	33.5 ^c \pm 0.2	41.5 ^d \pm 0.8	6.6 ^e \pm 0.5
Acenaftylen Acenaphthylene	10.7 ^a \pm 0.4	32.4 ^b \pm 0.5	15.1 ^c \pm 0.3	18.0 ^d \pm 0.2	7.3 ^e \pm 0.4
Acenaften Acenaphthene	12.9 ^a \pm 0.8	15.4 ^b \pm 0.3	16.3 ^{b,c} \pm 0.7	16.5 ^c \pm 0.4	11.4 ^d \pm 0.5
Fluoren Fluorene	6.4 ^a \pm 0.1	10.0 ^b \pm 0.8	18.6 ^c \pm 0.7	6.2 ^a \pm 0.5	13.6 ^d \pm 0.6
Fenantren Phenanthrene	44.0 ^a \pm 0.2	41.6 ^b \pm 0.7	47.3 ^c \pm 0.2	51.2 ^d \pm 0.2	38.2 ^e \pm 0.6
Antracen Anthracene	12.8 ^a \pm 0.3	12.8 ^a \pm 0.2	9.9 ^b \pm 0.2	17.3 ^c \pm 0.2	12.6 ^a \pm 0.2
Fluoranten Fluoranthene	5.1 ^a \pm 0.6	3.7 ^b \pm 0.3	3.9 ^b \pm 0.4	5.1 ^a \pm 0.4	4.4 ^{a,b} \pm 0.3
Piren Pyrene	0.8 ^a \pm 0.1	<LOD	0.5 ^b \pm 0.1	<LOD	0.5 ^b \pm 0.1
Benzo[a]antracen Benzo[a]anthracene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chryzen Chrysene	<LOD	2.5 ^a \pm 0.3	<LOD	2.9 ^a \pm 0.5	5.7 ^b \pm 0.6
Benzo[b]fluoranten Benzo[b]fluoranthene	<LOD	<LOD	1.9 ^a \pm 0.2	4.0 ^b \pm 0.4	<LOD
Benzo[k]fluoranten Benzo[k]fluoranthene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo[a]piren Benzo[a]pyrene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.7 \pm 0.6
Indeno[c,d]piren Indeno[c,d]pyrene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Dibenzo[a,h]antracen Dibenzo[a,h]anthracene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo[g,h,i]perylene Benzo[g,h,i]perylene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Objaśnienia /Explanatory notes:

Te same małe litery w wierszach oznaczają brak różnic istotnych statystycznie między wynikami (test Kruskala-Wallisa, $p > 0.05$) / The same superscript letters in a line indicate no statistically significant differences between the results (Kruskal-Wallis test, $p > 0.05$)

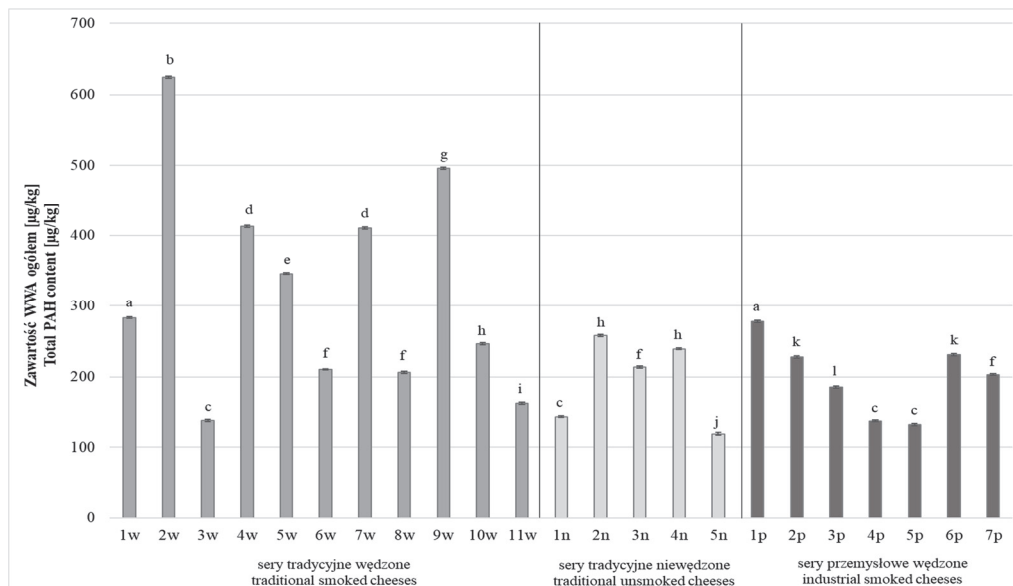
Tabela 3. Zawartość WWA ($\mu\text{g}/\text{kg}$) w serach wędzonych przemysłowych ($n = 3$, średnia \pm odchylenie standardowe)Table 3. PAH content ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in industrial smoked cheeses ($n = 3$, mean \pm standard deviation)

WWA PAHs	1p	2p	3p	4p	5p	6p	7p
Naftalen Naphthalene	7.4 ^a \pm 0.2	6.5 ^{a,b} \pm 0.5	6.1 ^b \pm 0.2	5.3 ^c \pm 0.4	5.8 ^{b,c} \pm 0.3	5.1 ^c \pm 0.2	6.0 ^b \pm 0.3
2-metylnaftalen 2-methylnaphthalene	87.6 ^a \pm 0.8	25.9 ^b \pm 0.3	9.2 ^c \pm 0.3	7.5 ^d \pm 0.1	6.4 ^e \pm 0.6	6.8 ^f \pm 0.6	30.6 ^g \pm 0.2
1-metylnaftalen 1-methylnaphthalene	34.9 ^a \pm 0.2	12.4 ^b \pm 0.8	4.5 ^c \pm 0.4	3.1 ^d \pm 0.2	3.8 ^e \pm 0.2	2.0 ^f \pm 0.3	12.4 ^b \pm 0.3
Acenaftylen Acenaphthylene	24.3 ^a \pm 0.5	29.4 ^b \pm 0.2	19.6 ^c \pm 0.5	9.4 ^d \pm 0.2	9.0 ^d \pm 0.2	19.5 ^c \pm 0.6	22.0 ^c \pm 0.3
Acenaften Acenaphthene	14.2 ^a \pm 0.5	17.4 ^b \pm 0.5	12.3 ^c \pm 0.7	9.9 ^d \pm 0.2	11.6 ^c \pm 0.3	<LOD	14.2 ^a \pm 0.4
Fluoren Fluorene	11.2 ^a \pm 0.4	11.2 ^a \pm 0.6	21.6 ^b \pm 0.4	15.8 ^c \pm 0.7	11.3 ^a \pm 0.5	17.1 ^c \pm 0.7	12.3 ^a \pm 0.5
Fenantren Phenanthrene	66.2 ^a \pm 0.3	77.2 ^b \pm 0.4	74.2 ^c \pm 0.7	56.7 ^d \pm 0.3	48.5 ^e \pm 0.6	118.2 ^f \pm 0.2	86.1 ^g \pm 0.6
Antracen Anthracene	18.6 ^a \pm 0.8	14.0 ^b \pm 0.5	16.9 ^a \pm 0.8	12.5 ^c \pm 0.3	7.4 ^d \pm 0.6	31.8 ^e \pm 0.3	11.8 ^f \pm 0.2
Fluoranten Fluoranthene	10.1 ^a \pm 0.3	7.4 ^b \pm 0.8	6.7 ^b \pm 0.2	7.6 ^b \pm 0.6	5.1 ^c \pm 0.3	13.8 ^d \pm 0.2	7.5 ^b \pm 0.5
Piren Pyrene	1.0 ^a \pm 0.1	<LOD	1.1 ^a \pm 0.1	0.7 ^b \pm 0.1	0.8 ^b \pm 0.1	1.1 ^a \pm 0.1	0.6 ^b \pm 0.1
Benzo[a]antracen Benzo[a]anthracene	<LOD	<LOD	11.6 ^a \pm 0.3	8.0 ^b \pm 0.3	12.1 ^a \pm 0.2	4.8 ^c \pm 0.4	<LOD
Chryzen Chrysene	<LOD	<LOD	<LOD	0.5 ^a \pm 0.1	6.1 ^b \pm 0.6	1.5 ^c \pm 0.3	<LOD
Benzo[b]fluoranten Benzo[b]fluoranthene	<LOD	10.2 ^a \pm 0.4	1.4 ^b \pm 0.2	<LOD	2.5 ^c \pm 0.2	7.6 ^d \pm 0.4	<LOD
Benzo[k]fluoranten Benzo[k]fluoranthene	<LOD	13.7 ^a \pm 0.7	0.7 ^b \pm 0.1	<LOD	1.4 ^c \pm 0.3	2.0 ^{b,c} \pm 0.4	<LOD
Benzo[a]piren Benzo[a]pyrene	2.0 ^a \pm 0.4	2.5 ^a \pm 0.2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Indeno[c,d]piren Indeno[c,d]pyrene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Dibenzo[a,h]antracen Diben- zo[a,h]anthracene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo[g,h,i]perylene Benzo[g,h,i]perylene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Objaśnienia /Explanatory notes :

Te same małe litery w wierszach oznaczają brak różnic istotnych statystycznie między wynikami (test Kruskala-Wallis, $p > 0.05$) / The same superscript letters in a line indicate no statistically significant differences between the results (Kruskal-Wallis test, $p > 0.05$)

(34,8 ÷ 4010 µg/kg). Należy jednak zauważyć, że poszczególni autorzy analizowali różną liczbę związków należących do WWA (od 9 do 16), co wpływało ostatecznie na uzyskane wyniki.



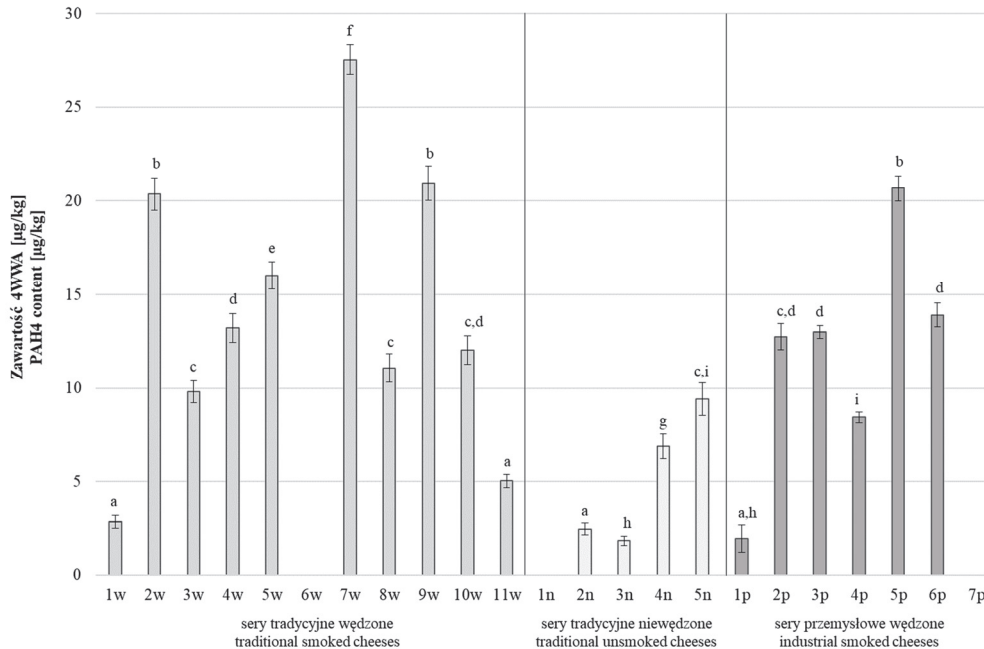
Rys. 1. Sumaryczna zawartość WWA w badanych próbkach serów

Fig. 1. Total PAH content in the analyzed cheese samples

Objaśnienia /Explanatory notes :

Te same małe litery oznaczają brak różnic istotnych statystycznie między wynikami (test Kruskala-Wallis, $p > 0.05$) / The same superscript letters indicate no statistically significant differences between the results (Kruskal-Wallis test, $p > 0.05$)

Najwyższą zawartość sumy 4 WWA stwierdzono w próbce sera tradycyjnego wędzonego (27,6 µg/kg, Rys. 2). Podobne wyniki zostały zaobserwowane przez Migdała i wsp. [7]. Zazwyczaj suma 4WWA w badanych próbkach serów wędzonych była niższa i nie przekraczała 5 µg/kg [5, 10, 11]. Zdecydowanie wyższe wartości otrzymano jedynie w pracach Migdała i wsp. [8] ($<1,31 \div 119$ µg/kg) oraz Fasano i wsp. ($0,08 \div 42$ µg/kg) [1].



Rys. 2. Zawartość 4WWA w badanych próbkach serów

Fig. 2. PAH4 content in the analyzed cheese samples

Objaśnienia /Explanatory notes :

Te same małe litery oznaczają brak różnic istotnych statystycznie między wynikami (test Kruskala-Wallis, $p > 0.05$) / The same superscript letters indicate no statistically significant differences between the results (Kruskal-Wallis test, $p > 0.05$)

Średnia zawartość WWA ogółem w serach wędzonych tradycyjnie wynosiła 322 µg/kg, w niewędzonych – 195 µg/kg, natomiast w serach wędzonych z produkcji przemysłowej – 199 µg/kg. Dla sumy 4WWA wartości te przedstawiały się następująco: 12,6 µg/kg; 4,1 µg/kg oraz 10,1 µg/kg. Nie stwierdzono jednak istotnych statystycznie różnic (test Kruskala-Wallis, $p > 0,05$) pomiędzy trzema badanymi grupami serów, zarówno w całkowitej zawartości WWA, jak i sumie 4WWA, co wynika ze znacznie zróżnicowanych wyników w obrębie poszczególnych grup. Podobne porównywania wartości dla serów wędzonych przemysłowo i tradycyjnie przeprowadzono w pracach Gula i wsp. [4, 5]. Stwierdzili oni istotnie wyższą zawartość WWA w próbkach serów wędzonych tradycyjnie. Z kolei Polak-Śliwińska i wsp. [10] odnotowali wyższe zawartości WWA w próbkach serów wędzonych niż niewędzonych.

W obrębie produktów pochodzących ze sprzedaży bezpośredniej próbki serów wędzonych oznaczone jako 1w ÷ 5w oraz serów niewędzonych (1n ÷ 5n) pochodziły od tych samych dostawców i – według deklaracji sprzedawców – różniły się jedynie zastosowaniem lub nie procesu wędzenia gotowego surowca. Umożliwiło to oszacowanie

wanie wpływu wędzenia na zawartość WWA w próbkach serów wędzonych. W przypadku sumarycznej zawartości WWA nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic między serami wędzonymi a niewędzonymi, natomiast suma 4WWA była znacząco wyższa w serach wędzonych (test T dla prób zależnych, $p \leq 0,05$).

Rozporządzenie 1881/2006 regulujące obecność WWA w żywności nie obejmuje serów wędzonych. Dla innych produktów pochodzenia zwierzęcego poddawanych procesowi wędzenia poziom benzo[a]pirenu nie powinien przekraczać 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, natomiast sumy 4WWA – 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Zakładając podobne poziomy dla serów wędzonych, 9 spośród 23 badanych próbek charakteryzowało się zawartością wyższą niż 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a w przypadku benzo[a]pirenu 7 próbek przekroczyło poziom 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Wnioski

1. Badane próbki serów charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością związków należących do grupy WWA, jednak w żadnej z próbek nie wykryto indeno[1,2,3-cd]pirenu, dibenzo[a,h]antracenu benzo[g,h,i]perylenu.
2. Tzw. markery WWA, czyli benzo[a]piren, chryzen, benzo[a] antracen i benzo[b]fluoranten wykryto zarówno w serkach wędzonych jak i niewędzonych, co wskazuje na zanieczyszczenie surowca związkami WWA ze źródeł środowiskowych. Nie stwierdzono jednak istotnych statystycznie różnic pomiędzy trzema badanymi grupami serów, zarówno w całkowitej zawartości WWA, jak i sumie 4WWA.
3. Aktualnie w polskim prawie brakuje przepisu mówiącego o maksymalnych zawartościach WWA w serkach wędzonych, natomiast ze względu na fakt, iż cieszą się one coraz większą popularnością w naszym kraju, należy podjąć dalsze badania w celu wyznaczenia maksymalnej zawartości WWA w tych produktach.

Praca zrealizowana ze środków finansowych Ministerstwa Edukacji i Nauki na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego (SUB/2022-70014-D020).

Literatura

- [1] Fasano E., Esposito F., Scognamiglio G., Amodio R.C., Cirillo T.: Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked buffalo mozzarella cheese produced in Campania Region, Italy. *J. Sci. Food Agric.*, 2016, 96, 1704-1708.
- [2] Filipeczak-Fiutak M., Pluta-Kubica A., Domagała J., Duda I., Migdał W.: Nutritional value and organoleptic assessment of traditionally smoked cheeses made from goat, sheep and cow's milk. *PLoS ONE*, 2021, 16, 0254431.
- [3] Guillén M.D., Palencia G., Ibargoitia M.L., Fresno M., Sopelana P.: Contamination of cheese by polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional smoking. Influence of the position in the smoke-house on the contamination level of smoked cheese. *J. Dairy Sci.*, 2011, 94, 1679-1690.

- [4] Gul O., Aydemir O., Atalar I., Mortas M., Dervisoglu M.: Oven cooking as alternative to smoking: evaluation of physicochemical, microbiological, textural and sensory properties of circassian cheese during storage and determination of PAH contents. *Carpathian J. Food Sci.*, 2019, 11(1), 149-165.
- [5] Gul O., Dervisoglu M., Mortas M., Aydemir O., Ilhan E., Aksehir K.: Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Circassian cheese by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Food Compos. Anal.*, 2015, 37, 82-86.
- [6] Knysz P., Gondek M., Pyz-Łukasik R., Ziomek M., Drozd Ł., Paszkiewicz W., Szkucik K.: Chemical composition and nutritional quality of short-ripened rennet cheeses produced by traditional methods. *Med. Weter.*, 2018, 74, 5971-2018.
- [7] Migdał W., Walczycka M., Zając M., Tkaczewska J., Kulawik P., Węsierska E., Migdał Ł.: The chemical composition and quality of traditionally smoked polish regional products, produced from of raw material obtained from native animal breed. *J. Hyg. Eng. Des.*, 2020, 33, 12-21.
- [8] Migdał W., Zając M., Walczycka M., Węsierska E., Tkaczewska J., Kulawik P., Migdał Ł.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w produktach wędzonych tradycyjnie, wyprodukowanych z surowców pozyskiwanych od rodzimych ras zwierząt. *Med. Weter.* 2020, 76 (8), 463-475.
- [9] Pluta-Kubica A., Filipczak-Fiutak M., Domagała J., Duda I., Migdał W.: Contamination of traditionally smoked cheeses with polycyclic aromatic hydrocarbons and biogenic amines. *Food Control*, 2020, 112, 107115.
- [10] Polak-Śliwińska M., Pasczyk B., Śliwiński M.: Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Cheeses Made in Poland by HPLC Method. *Molecules*, 2022, 27, 6909.
- [11] Racovita R.C., Secuianu C., Israel-Roming F.: Quantification and risk assessment of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in retail smoked fish and smoked cheeses. *Food Control*, 2021, 121, 107586.
- [12] Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych *Dzienniki UE. Dz.U.U.E.L.2006.364.*
- [13] Slámová T., Sadowska-Rociek A., Fraňková A., Surma M., Banout J.: Application of QuEChERS-EMR-Lipid-DLLME method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food of animal origin. *J. Food Compos. Anal.*, 2020, 87, 103420.
- [14] Suchanová M., Hajšlová J., Tomaniová M., Kocourek V., Babička L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked cheese. *J. Sci. Food Agric.*, 2008, 88, 1307-1317.
- [15] Surma M., Sadowska-Rociek A., Cieślík E.: Assessment of thermal processing contaminant levels in dried and smoked fruits. *Eur. Food Res. Technol.*, 2018, 244, 1533-1543.
- [16] Surówka K., Rzepka M., Maciejaszek I., Tesarowicz I., Zawi A., Bana J.: jakość i bezpieczeństwo serków wędzonych wytwarzanych w regionie Podhala. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2016, 4 (107), 102-114.
- [17] Tobiszewski M., Namieśnik J.: PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.*, 2012, 162, 110-119.
- [18] Zachara A., Juszcak L.: Contamination of food with polycyclic aromatic hydrocarbons – legal requirements and monitoring. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2016, 106, 5-20.

AN ANALYSIS OF THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SMOKED CHEESES

S u m m a r y

Background. Traditional cheeses, including smoked products, are one of the most recognizable products among consumers, due to their taste and relationship with regional history. However, the smoking process can be a source of cheese contamination due to the presence of some toxic compounds in smoke. The aim of the study was to analyze the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditional smoked and non-smoked cheeses, as well as in industrial smoked cheeses (23 samples in total). The content of PAHs (18 compounds) was determined using the modified QuEChERS method with final detection by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

Results and conclusion. The total PAH content varied and ranged from 119.0 to 257.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in traditional non-smoked cheeses, 137.8 \div 625.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in traditional smoked cheeses and 131.8 \div 277.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in industrial smoked cheeses. Indeno[1,2,3-c,d]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene were not detected in any of the analyzed cheese samples, while naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene were identified in all the tested samples. Benzo[a]pyrene was identified in nine cheese samples (6/11 samples of traditional smoked cheeses, one sample of non-smoked cheese and two out of seven samples of smoked cheeses from industrial production), in the range of 1.5 \div 6.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The occurrence of the so-called PAH markers was found in both smoked and non-smoked cheeses, which suggests that contamination with the hydrocarbons being examined might occur as early as at the raw material production stage, before the smoking process. However, no statistically significant differences were found between the three groups of cheeses, both in the total PAH and the PAH4 sum.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, smoked cheeses, regional cheeses, QuEChERS, cancerogenic compounds ☒