

BENZO[A]PIREN W WĘDZONYCH PRODUKTACH MIĘSNYCH I SMALCU

**Agata Znamiorska¹⁾, Alicja Zachara²⁾, Małgorzata Jarzyna¹⁾, Mariusz Rudy¹⁾,
Paulina Duma¹⁾**

¹⁾Uniwersytet Rzeszowski
Wydział Biologiczno-Rolniczy
ul. Zelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów
e-mail: aznam@univ.rzeszow.pl

²⁾Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Rzeszowie
ul. Wierzbowa 16, 35-959 Rzeszów

Streszczenie

Materiał do badań stanowiły wędzonki wieprzowe (szynki, polędwice, boczek), wędzonki drobiowe (filety, tuszki), kielbasy i smalec zakupione w handlu detalicznym w woj. podkarpackim w latach 2008- 2009. Oznaczono benzo[a]piren metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluoroscencyjną. Najwyższą koncentrację BaP zaobserwowano w boczku wędzonym - średnio 3,800 $\mu\text{g/kg}$, przy wykazaniu wartości maksymalnej 4,800 $\mu\text{g/kg}$ BaP. Równie wysoką zawartość maksymalną BaP oznaczono w szynkach – 4,860 $\mu\text{g/kg}$. W polędwicach wieprzowych wędzonych stwierdzono średnio 1,780 $\mu\text{g/kg}$ BaP, a w kielbasach 1,305 $\mu\text{g/kg}$. Zawartość benzo[a]pirenu w żadnej z prób badanych wędzonek i kielbas nie przekroczyła dopuszczalnego poziomu pozostałości.

Słowa kluczowe: benzo[a]piren, wędliny, smalec

BENZOPYRENE IN SMOKED MEAT PRODUCTS AND LARD

Summary

The material for tests were smoked pork (hams, sirloins, bacon), smoked poultry (breasts, carcasses), sausages and lard purchased in retail trade in Podkarpackie Province in the years 2008- 2009. Benzopyrene was assayed by the method of highly-efficient liquid chromatography with fluorescent detection. The highest concentration of BaP was found in smoked bacon – 3,800 $\mu\text{g/kg}$ on average, showing the maximum value 4,800 $\mu\text{g/kg}$ BaP. Equally high maximum content of BaP was assayed in hams – 4,860 $\mu\text{g/kg}$. In smoked sirloins, on average, 1,780 $\mu\text{g/kg}$ of BaP was found, and in sausages 1,305 $\mu\text{g/kg}$. The content of benzopyrene in all samples of tested smoked products and sausages did not exceed the permissible level of residues.

Key words: benzopyrene, cold meats, lard

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to grupa ponad 100 związków zbudowanych z kilku skondensowanych pierścieni aromatycznych. Do tej grupy związków zalicza się benzo[a]piren (BaP) związek powszechnie występujący w środowisku, a którego stężenie Komitet Naukowy ds. Żywności uznał za odpowiedni wskaźnik dla całej grupy WWA [Bilek 2003, Bilek 2004]. W molekuale benzo[a]piranu pomiędzy węglami 10 i 11 występuje obszar o zwiększonej gęstości elektronowej umożliwiający tworzenie się np. adduktów z DNA, przez co może oddziaływać na replikację komórki [Zawadowski, Wysocki 2002].

Szereg badań [Bąkowski, Bodzek 1988, Brandys 1999, Ferguson 1999, Phillips 1999] dowodzących rakotwórczego oddziaływania BaP na zdrowie człowieka doprowadziło do wprowadzenia kilku Rozporządzeń Komisji Europejskiej: 466/2001, 208/2005 i 1881/2006 dotyczących najwyższych dopuszczalnych poziomów BaP.

Benzo[a]piren przenika do surowców z intensywnie zanieczyszczonego środowiska oraz powstaje podczas procesów ogrzewania, suszenia i wędzenia podczas których produkty spalania wchodzą w bezpośredni kontakt z żywnością. Najwięcej BaP stwierdza się w żywności wędzonej i grillowanej np. Ciemniak [2007] w zależności od metody grillowania i stopnia wysmażenia uzyskał zawartość benzo[a]piranu od 0,09 $\mu\text{g/kg}$ do 138,00 $\mu\text{g/kg}$.

Roda i in.[1999] w wędzonych przetworach mięsnych stwierdzili 12 $\mu\text{g/kg}$. Z kolei Ciecierska i Obiedziński [2007] prowadząc badania w czterech grupach produktów mięsnych wykazali zawartość benzo[a]piranu w granicach od 0,28 $\mu\text{g/kg}$ do 0,89 $\mu\text{g/kg}$ w zależności od metody wędzenia i miejsca poboru próby.

W związku z powyższym celem pracy było określenie zawartości benzo[a]piranu w przetworach mięsnych wędzonych i smalcu pochodzących z regionu Polski Południowo-Wschodniej.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły wędzonki wieprzowe (szynki, polędwice, boczek), wędzonki drobiowe (filety, tuszki), kielbasy i smalec zakupione w handlu detalicznym w woj. podkarpackim w latach 2008 - 2009. Próbkę o masie 300 g homogenizowano i zamrażano przechowując w temperaturze -18°C do czasu wykonania analizy.

Próbkę o masie 2 g ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 90 minut pod chłodnicą zwrotną w 80 ml roztworu 1,5 M KOH w 75 % metanolu. Mieszaninę otrzymaną w czasie zmydlania zdekantowano i 3-krotnie przepłukano 10 ml metanolu. Następnie próbkę

ekstrahowano cykloheksanem (3x50 ml) w układzie ciecz-ciecz, przemywając warstwę cykloheksanu wodą do HPLC o temperaturze 25⁰C do momentu usunięcia KOH. Zdekantowany roztwór cykloheksanowi osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Rozpuszczalnik usunięto przez odparowanie w wyparce obrotowej w temperaturze 50⁰C. Mieszaninę zatężono do objętości kilku ml, przeniesiono ilościowo i dopełniono eterem naftowym do objętości 25 ml. Próbkę oczyszczono w kolumnie chromatograficznej szklanej (dł. 300 mm, Ø 15 mm) wyposażonej w spiek szklany oraz kran PTFE, wypełnionej tlenkiem glinu (IV). Uzyskany eluat po zatężeniu do objętości poniżej 1 ml przez odparowanie w wyparce obrotowej w temperaturze 35 ⁰C, rozpuszczany był w 1 ml mieszaniny acetonitrylu z tetrahydrofuranem w stosunku 4:1.

Zawartość benzo[a]pirenu oznaczono techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC z zastosowaniem detekcji fluorescencyjnej. Oznaczanie instrumentalne przeprowadzono przy użyciu chromatografu cieczowego firmy Dionex wyposażonego w pompę P680 HPLC z autosamplerem ASI-100, detektor fluorescencyjny Dione FLD RF 2000 ($\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$). Kolumnę chromatograficzną Hypersil Green PAH (250 x 4,6 mm, 5 μm) termostatowano w temperaturze 18 ⁰C. Fazę ruchomą stanowiła woda (A) i acetonitryl (B) w stosunku 60:40. Zastosowano następujący program elucji gradientowej: 0 min A – 40 % , B – 60 %; 3 min A – 40%, B – 60 %; 15 min A – 0 %, B – 100 %; 46 min A – 0 %, B – 100 %; 53 min A – 40 %, B – 60 %. Granica oznaczalności metody – 0,50 $\mu\text{g/kg}$. Odzysk i niepewność podano w tabeli 1.

WYNIKI I DYSKUSJA

Komitet Ekspertów ds. Substancji Dodatkowych do Żywności przy FAO/WHO zaleca, aby ilość BaP w żywności nie przekraczała 10 $\mu\text{g/kg}$. Prawodawstwo niemieckie przed wejściem wspólnych unijnych przepisów było jeszcze bardziej restrykcyjne – dopuszczało obecność zaledwie 1 $\mu\text{g BaP/kg}$ [Ciemniak 2007]. Obecnie obowiązujące Rozporządzenie Komisji 1881/2006 ustala najwyższy dopuszczalny poziom 5,0 $\mu\text{g/kg}$ benzo[a]pirenu dla mięs i produktów wędzonych oraz 2 $\mu\text{g/kg}$ dla tłuszczu.

Przedstawicielem tłuszczu pochodzenia zwierzęcego objętego doświadczeniem jest smalec, w którym stwierdzono 1,026 $\mu\text{g/kg}$ benzo[a]pirenu. Należy dodać, że jednym z podstawowych czynników decydujących o występowaniu BaP w smalcu jest zbyt wysoka temperatura wytopu. Ponadto w dostępnych źródłach nie stwierdza się występowania benzo[a]pirenu w surowcu do wytopu, jakim jest między innymi słonina [Kazerouni i in. 2000].

Ze względu na częstotliwość spożywania, szczególną uwagę spośród produktów żywnościowych należy poświęcić wędzonkom i kielbasom. Powrót do tradycyjnych metod wędzenia i związana z tym produkcja wędlin tradycyjnych i regionalnych mogą być przyczyną zanieczyszczeń BaP. Badania prowadzone przez Ciemniaka i Protasowickiego [2002] wykazały, że 10 % polskich artykułów mięsnych i drobiowych przekracza dopuszczalny poziom pozostałości BaP. Do wędlin posiadających wysokie skażenie BaP zaliczono kabanosy i kielbasę myśliwską.

Uzyskanie odpowiedniej barwy i zapachu wędlin związane jest z rodzajem drewna użytego do wędzenia. Kierując się uzyskaniem właściwych cech organoleptycznych również polscy producenci stosują różne rodzaje drewna w zależności od wędzonego produktu. Obserwacje Stumpe-Viksna i in [2008] nad wpływem rodzaju drewna na zawartość WWA w gotowym produkcie, są dowodem że czynnik ten istotnie różnicuje stężenie BaP. Najniższą zawartość BaP uzyskali stosując do wędzenia jabłoni (8,43 $\mu\text{g/kg}$) i olchę (12,97 $\mu\text{g/kg}$), a najwyższą dla drewna śliwowego (82,07 $\mu\text{g/kg}$) i świerkowego (111,80 $\mu\text{g/kg}$).

W trakcie wieloletnich badań [Kazerouni i in. 2000, Larsson i in. 1983, Mottier i in 2000] nad zawartością benzo[a]pirenu w produktach mięsnych stwierdzono bardzo ważną zależność. Im więcej tłuszczu zawiera dane mięso poddawane smażeniu, wędzeniu czy grillowaniu tym wyższe było końcowe stężenie WWA, w tym benzo[a]pirenu.

Potwierdzeniem tej zależności jest wysoka koncentracja BaP w boczku wędzonym - średnio 3,800 $\mu\text{g/kg}$, dochodząca dla prób jednostkowych do 4,800 $\mu\text{g/kg}$ BaP (tabela 1). Niższe stężenie BaP oznaczono w szynkach (2,720 $\mu\text{g/kg}$) i kielbasach (1,305 $\mu\text{g/kg}$).

Jednak przeprowadzone badania wskazują na dużo wyższą zawartość BaP w polskich przetworach mięsnych, zwłaszcza wieprzowych, niż w innych krajach. Jira [2010] badając przetwory mięsne wędzone dostępne na niemieckim rynku wykazał maksymalną zawartość benzopirenu na poziomie 0,429 $\mu\text{g/kg}$. Również hiszpańskie tradycyjnie wędzone kielbaski „Botillo” i „Androlla” wykazywały niskie depozyty BaP, odpowiednio: 0,38 $\mu\text{g/kg}$; 0,49 $\mu\text{g/kg}$ [Lorenzo i in. 2010]. Z kolei Duedahl-Olesen i in. [2006] w salami i bekonie stwierdzili poniżej 0,008 $\mu\text{g/kg}$ BaP. Badania włoskich wędzonek wskazują również na znikomą zawartość (<0,005 $\mu\text{g/kg}$) benzo[a]pirenu [Purcaro i in. 2009]. W estońskich szynkach i kielbaskach oraz duńskich małych kielbaskach nie stwierdzono BaP powyżej granicy wykrywalności metody (<0,3 $\mu\text{g/kg}$) [Duedahl-Olesen i in. 2006, Reinik i in. 2007].

Tabela 1. Zawartość benzo[a]pirenu ($\mu\text{g/kg}$) w przetworach mięsnych i smalcu
The contents of benzopyrene ($\mu\text{g/kg}$) in meat products and lard

Lp.	Rodzaj próbki Type of sample	N	Benzo[a]piren ($\mu\text{g/kg}$) Benzo[a] pyrene ($\mu\text{g/kg}$)			Odzysk (%) Recovery (%)		
			Średnie Mean	Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Średnie Mean	Minimum Minimum	Maksimum Maximum
1	Smalec	10	1,026	0,550	1,970	103,142	102,500	104,000
	Lard		$\pm 0,141$	$\pm 0,075$	$\pm 0,296$			
2	Szynka	15	2,720	1,500	4,860	96,537	76,000	115,000
	Ham		$\pm 0,155$	$\pm 0,075$	$\pm 0,300$			
3	Polędwica	15	1,780	1,400	2,160	112,750	110,500	115,000
	Sirloin		$\pm 0,110$	$\pm 0,075$	$\pm 0,120$			
4	Boczek	10	3,800	1,700	4,800	95,000	83,500	115,000
	Bacon		$\pm 0,073$	$\pm 0,071$	$\pm 0,075$			
5	Wędzonka drobiowa	15	0,916	0,520	1,600	81,625	57,500	111,500
	Smoked poultry		$\pm 0,098$	$\pm 0,075$	$\pm 0,240$			
6	Kielbasa	15	1,305	0,920	1,800	80,400	76,000	101,800
	Sausage		$\pm 0,170$	$\pm 0,140$	$\pm 0,300$			

Najniższą zawartość benzo[a]pirenu z pośród wszystkich badanych produktów zgodnie z oczekiwaniem oznaczono w wędzonkach drobiowych $0,916 \mu\text{g/kg}$, które zawierają dużo niższą zawartość tłuszczu w porównaniu z wieprzowymi. Jednak wynik ten jest i tak trzykrotnie wyższy niż wykazany przez Reink i in. [2007] dla wędzonych kurczaków.

Najprawdopodobniej duża zawartość tłuszczu i tradycyjny sposób wędzenia przyczyniły się do stwierdzenia wysokiej zawartości BaP w badanych polskich wędlinach. Zawartość ta jest jednak niższa od dopuszczalnego poziomu $5,0 \mu\text{g/kg}$ benzo[a]piranu dla mięs i produktów wędzonych na obszarze Unii Europejskiej.

WNIOSKI

1. Zawartość benzo[a]pirenu w żadnej z prób badanych wędzonek i kielbas nie przekroczyła dopuszczalnego poziomu pozostałości.
2. Najwyższą koncentrację benzo[a]pirenu zaobserwowano w boczku wędzonym - średnio $3,800 \mu\text{g/kg}$, przy wykazaniu wartości maksymalnej $4,800 \mu\text{g/kg}$ BaP.

PIŚMIENNICTWO

1. Bąkowski W., Bodzek D. (1988). WWA w naturalnym środowisku człowieka, pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowanie emisji w Polsce. Arch. Ochr. Środ., 3-4, 195-215
2. Bilek M. (2003). Szkodliwe działanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) na organizm człowieka. Biuletyn Wojewódzkiej Stacji Sanitarnej – Epidemiologicznej, 4.
3. Bilek M. (2004). Zanieczyszczenie środowiska naturalnego przez WWA. Biuletyn Wojewódzkiej Stacji Sanitarnej – Epidemiologicznej, 6.
4. Brandys J. (1999). Toksykologia. Wybrane zagadnienia, UJ, Kraków.
5. Ciecierska M., Obiedziński M. (2007). Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons' content in meat products. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. 6(4), 17-28.
6. Ciemniak A. (2007). Porównanie wpływu metody grillowania na zawartość benzo[a]piranu w mięsie kurcząt. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 3(52), 54-61.
7. Ciemniak A., Protasowicki M. (2002). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w mięsnych i drobiowych artykułach spożywczych. Bromat. Chem. Toksykol. 35 (2), 121-125.
8. Duedahl-Olsen L., White S., Binderup M. (2006). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Danish Smoked Fish and Meat Products . Polycyclic Aromatic Compounds 26, 163-184.

9. Ferguson L.R. (1999). Natural and man-made mutagens and carcinogens in the human diet. *Mutat. Res.* 443, 1–10.
10. Jira W. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in German smoked meat products. *Eur. Food Res. Technol.*, 230, 447-455.
11. Kazerouni N., Sinha R., Che-Han Hsu, Greenberg A., Rothman N. (2000) Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.*, 39, 423-436.
12. Larsson B., K., Sahlberg G., P., Erikson A., T., Busk L., A. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food. *J. Agric. Food Chem.*, 31 (4), 867-873.
13. Lorenzo J. M., Purrinos L., Fontan M. C. G., Franco D. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: „Androlla“ and „Botillo“. *Meat Science*, 86, 660-664.
14. Mottier P., Parisod V., Turesky R., J. (2000). Quantitative determination of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spektrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (4), 1160-1166
15. Phillips D.H. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat. Res.* 443, 139–148.
16. Purcaro G., Moret S., Conte L. (2009). Optimisation of microwave assisted extraction (MAE) for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) determination in smoked meat. *Meat Science*, 81, 275 – 280.
17. Reinik M., Tamme T., Roasto M., Juhkam, K., Tenno T., Kiis A. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in meat products and estimated PAH intake by children and the general population in Estonia. *Food Additives and Contaminants*, 24, 4, 429-437.
18. Roda A., Simoni P., Ferri E., Girotti S., Lus A., Rauch P., Poplsztein M., Pospisil M., Pipek P., Hochel I., Fukal L. (1999). Determination of PAHs in various smoked meat products and different samples by enzyme immunoassay. *J. Sci. Food Agric.*, 79, 58-62.
19. Stumpe-Viksna I., Bartkevics V., Kukare A., Morozovs A. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood. *Food Chemistry*, 110, 794-797.
20. Zawadowski A., Wysocki A. (2002). Niektóre aspekty toksycznego działania WWA. *Roczniki PZH*, 53, 1.