



**INSTYTUT BIOTECHNOLOGII
PRZEMYSŁU ROLNO-SPOŻYWCZEGO
im. prof. Wacława Dąbrowskiego
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY**

ZIARNO ZBÓŻ

ze zbiorów 2022 r.

Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne

Badania zrealizowane w ramach:

Zadania 1. : Analiza jakości surowców rolnych z uwzględnieniem zagrożenia wystąpienia substancji skażających oraz

Zadania 2. : Określenie standardów i wymagań jakościowych dla ziarna pszenżyta, jęczmienia i owsa na potrzeby obrotu towarowego ziarna.

ZIARNO ZBÓŻ

ze zbiorów 2022 r.

Autorzy: dr hab. inż. Marek Roszko, prof. IBPRS
inż. Magdalena Szczepańska

Zakład Bezpieczeństwa i Analizy Chemicznej Żywności
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno – Spożywczego
Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa, grudzień 2022 r.

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenia organiczne występujące w nieprzetworzonym ziarnie zbóż można podzielić na te pochodzenia biologicznego oraz stanowiące pozostałości różnych substancji chemicznych. Przykładem tych pierwszych są mykotoksyny wytwarzane przez pleśnie.

Zanieczyszczenia chemiczne obejmują przede wszystkim pestycydy celowo stosowane przez rolników do ochrony upraw oraz substancje które migrują do ziarna ze środowiskowego, np. dioksyny, chlorowane bifenyle, polibromowane etery difenylowe czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Cząsteczki WWA składają się z wielu skondensowanych pierścieni aromatycznych tworzących struktury płaskie. Powstają w wyniku niecałkowitego spalania materii zawierającej węgiel, w tym materii organicznej. WWA znajdują się również w ropie naftowej, w związku z tym ich obecność w surowcach rolnych może być związana z wydobyciem / produkcją i przetwarzaniem ropy naftowej (WWA pochodzenia petrogenicznego). WWA są wysoce tłuszczo rozpuszczalne, ze wartościami współczynników podziału oktanol/woda (wyrażone jako log o/w) przekraczające 3 i są chemicznie umiarkowanie obojętne. Badania w kierunku obecności wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych WWA prowadzi się głównie w odniesieniu do żywności przetworzonej. Żywności w której spodziewa się zanieczyszczenia WWA w wyniku obróbki cieplnej i/lub wybranych innych technik przetwarzania. Liczba dostępnych doniesień na temat zanieczyszczeń WWA w nieprzetworzonym materiale roślinnym jest jednak ograniczona. WWA nie wykazują potencjału biomagnifikacyjnego, mają natomiast pewne wspólne cechy z chemikaliami sklasyfikowanymi jako trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO). Pomimo, że nigdy nie zostały sklasyfikowane jako TZO, są wszechobecne w środowisku. Podobnie jak inne zanieczyszczenia organiczne, WWA są przenoszone w środowisku na powierzchni cząstek stałych lub jako rozproszone w fazie gazowej. Na podstawie badań wykazano, że poziomy WWA obserwowane w materiale roślinnym są skorelowane ze stężeniem WWA w powietrzu i na powierzchni pyłów zawieszonych. Przyjmuje się, że powietrze atmosferyczne jest główną drogą skażenia rośliny przez WWA poprzez opad atmosferyczny pyłów zawieszonych. Migracja WWA z powietrza do roślin zależy od kilku czynników, są to m.in. obecność woskowatego naskórka lub obecność w ich składzie związków zdolnych do tworzenia kompleksów z cząsteczkami WWA. Dostępne dane wskazujące również ma inną możliwą trasę zanieczyszczenia - absorpcję WWA przez system korzeniowy roślin. Niemniej wskazuje się na ograniczone znaczenie tej drogi zanieczyszczenia. WWA są substancjami niebezpiecznymi.

Wywołują szkodliwe efekty zdrowotne w organizmach żywych. Są rakotwórcze i genotoksyczne u ludzi i dzikich zwierząt. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne obejmują bardzo liczną grupę związków. W celu harmonizacji przepisów oraz łatwiejszego szacowania poziomu zanieczyszczenia żywności węglowodorami w krajach Unii Europejskiej stosuje się substancje wskaźnikowe w tym Benzo[a]piren oraz sumy czterech wskaźnikowych węglowodorów (benzo[a]piren, chryzen, benzo[a]antracen, benzo[b]fluoranten). Dodatkowo, Komisja Europejska nałożyła na kraje członkowskie obowiązek monitorowania 15 związków zaliczonych do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W konsekwencji rozporządzenia Komisji Europejskiej (KE) określające maksymalne dopuszczalne poziomych zanieczyszczeń chemicznych w żywności zawierają maksymalne limity dla zarówno 4 WWA jak i benzo[a]pirenu.

2. Metodyka badań

2.1. Liczba próbek do badań i metody badań

W ramach programu badań realizowanego we współpracy z Zakładem Przetwórstwa Zbóż i Piekarstwa IBPRS-PIB zgromadzono 308 próbek ziarna pszenicy, jęczmienia, owsa, pszenżyta, kukurydzy i żyta badaniom poddano po 30 próbek ziarna każdego gatunku roślin. Próbki do badań pochodziły z elewatorów zbożowych i firm zajmujących się przetwórstwem ziarna jęczmienia ze zbiorów z roku 2022. Próbki pochodziły z różnych rejonów klimatyczno-uprawowych, przyjętych przez Centralny Ośrodek Badania Roślin Uprawnych (COBORU) dla potrzeb oceny odmian w Polsce. Badania prowadzono zgodnie z metodykami opublikowanymi wcześniej przez autorów (Roszko i wsp. 2014, 2018, 2020).

Stosowane oznaczenia : ace – acenaften, acy – acenaftylen, ant – antracen, B[a]A – benzo[a]antracen, b[a]p – benzo[a]pyrene, b[b]fl – benzofluoranthren, b[c]f – benzo[c]fluoren, b[c]phe – benzo[c]fenantren, b[g,h,i]p – benzo[g,h,i]pyrelen, b[j]fl – benzo[j]flurantren, b[k]fl – benzo[k]fluorantren, Chr – chryzen, CP[c,d]P – cyclopenta[c,d]piren, db[a,h]a – dibenzo[a,h]antracen, db[a,e]pyr – dibenzo[a,e]pyrelen, db[a,h]pyr – dibenzo[a,h]pyrelen, db[a,i]pyr – dibenzo[a,i]pyrelen, db[a,l]pyr – dibenzo[a,l]pyrelen, flu – fluoren, i[c,d]p – indeno[c,d]piren, nap – naftalen, phe – fenantren, pyr – piren.

3. Wyniki badań.

Zbiornicze dane uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono w Tabeli 1-12.

Zawartości badanych substancji obliczono jako dolna granica oznaczalności przyjmując wartości poniżej granicy oznaczalności jako równe zero. Zawartości przedstawiono również jako środkowa granica oznaczalności przyjmując wartości poniżej granicy jako równe stężeniom odpowiadającym połowie granicy oznaczalności. Badania obecności zanieczyszczeń środowiskowych w żywności przyjmują założenie, że wszystkie badane substancje są obecne w żywności a niemożność ich oznaczenia ilościowego wynika wyłącznie z ograniczeń stosowanych metod analitycznych.

W badanym materiale niezależnie od gatunku stwierdzano obecność w przeważającej ilości obecność niskocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych z przewagą naftalenu, fenantrenu, fluorenu, acenaftenu, acenaftyleny, fluorantenu, pirenu i antracenu. Ogólnie obserwowane poziomy zawartości węglowodorów można uznać za niskie.

Obowiązujące rozporządzenie Komisji Europejskiej 1881/2006 z późniejszymi zmianami nie określa maksymalnych dopuszczalnych zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ziarnie zbóż. W odniesieniu do powyższego rozporządzenia określono dopuszczalne zawartości dla przetworzonej żywności na bazie zbóż przeznaczonej do żywienia niemowląt i małych dzieci. Dla powyższej kategorii maksymalna zawartość benzo[a]pirenu oraz sumy wskaźnikowych węglowodorów określona została na poziomie 1 ug kg⁻¹. Maksymalne zawartości benzo[a]pirenu obliczone jako środkowa granica oznaczalności w żadnej z badanych próbek nie przekroczyła wartości 1 ug kg⁻¹. W przypadku sumy wskaźnikowych węglowodorów przekroczenia wartości 1 ug kg⁻¹ obserwowano w przypadku próbek pszenicy, jęczmienia i kukurydzy. Przy średnich wartościach wyłącznie w przypadku jęczmienia powyżej 1 ug kg⁻¹. Należy wyraźnie podkreślić, że procesy przetwórcze ziarna zbóż stosowanego w żywieniu ludzi usuwają zewnętrzną część ziarniaków. Stąd też procesy przetwórcze usuną znaczną jeżeli nie większość zanieczyszczeń zalegających na powierzchni ziarniaków. Na tej podstawie można wnioskować, że ziarno zbóż jest pod tym względem bezpieczne dla konsumentów a obecność węglowodorów aromatycznych nie stanowi istotnego zagrożenie również dla jego obrotu towarowego.

Profil węglowodorów (Rys 1 i Rys 2) oraz wzajemne stosunki poszczególnych substancji są wskaźnikiem źródeł zanieczyszczenia materiału roślinnego węglowodorami aromatycznymi. Na rysunku 3 pokazano rycinę przedstawiającą stosunek zawartości fluorantrenu do sumy fluorantrenu oraz pirenu w odniesieniu do stosunku antracenu do sumy antracenu i fenantrenu obliczony dla wszystkich badanych próbek. Uzyskane wyniki wskazują na zanieczyszczenie zależne od produktów ropopochodnych. Dodatkowo literatura wskazuje, że wysokie zawartości naftalenu mogą wskazywać na zanieczyszczenie będące wynikiem emisji spalin z transportu drogowego.

Tabela 1 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie pszenicy, dolna granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,958 | 0,812 | 0,388 | 1,890 | 0,476 |
| Acy | 0,283 | 0,184 | 0,062 | 1,078 | 0,258 |
| Ant | 0,607 | 0,290 | 0,124 | 5,450 | 1,139 |
| B[a]A | 0,111 | 0,052 | 0,000 | 0,722 | 0,177 |
| B[a]P | 0,011 | 0,000 | 0,000 | 0,094 | 0,029 |
| B[b]Fl | 0,148 | 0,068 | 0,050 | 0,652 | 0,211 |
| B[c]F | 0,021 | 0,000 | 0,000 | 0,334 | 0,073 |
| B[c]Phe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[j]Fl | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Chr | 0,276 | 0,206 | 0,146 | 0,770 | 0,198 |
| CP[c,d]P | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,024 | 0,005 |
| DB[a,h]A | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Flu | 1,427 | 1,670 | 0,550 | 2,894 | 0,772 |
| Fl | 1,599 | 1,346 | 0,498 | 4,594 | 1,020 |
| I[c,d]P | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Nap | 5,031 | 5,357 | 1,740 | 8,258 | 1,895 |
| Phe | 5,712 | 4,198 | 2,440 | 17,200 | 3,836 |
| Pyr | 0,668 | 0,530 | 0,150 | 1,952 | 0,470 |
| EU 4 | 0,546 | 0,330 | 0,216 | 1,944 | 0,435 |

Tabela 2 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie jęczmienia, dolna granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,928 | 0,800 | 0,154 | 2,318 | 0,621 |
| Acy | 0,363 | 0,278 | 0,082 | 1,098 | 0,309 |
| Ant | 0,384 | 0,298 | 0,124 | 0,996 | 0,259 |
| B[a]A | 0,391 | 0,217 | 0,088 | 1,254 | 0,363 |
| B[a]P | 0,229 | 0,123 | 0,000 | 0,864 | 0,253 |
| B[b]Fl | 0,514 | 0,223 | 0,040 | 3,842 | 0,851 |
| B[c]F | 0,215 | 0,118 | 0,048 | 0,816 | 0,218 |
| B[c]Phe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,076 | 0,019 |
| B[j]Fl | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Chr | 0,626 | 0,468 | 0,206 | 1,494 | 0,397 |
| CP[c,d]P | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]A | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Flu | 2,437 | 2,104 | 0,768 | 6,028 | 1,368 |
| Fl | 1,580 | 1,181 | 0,498 | 4,594 | 1,060 |
| I[c,d]P | 0,677 | 0,350 | 0,106 | 4,344 | 0,983 |
| Nap | 4,171 | 4,142 | 2,992 | 6,772 | 0,814 |
| Phe | 6,826 | 4,759 | 2,302 | 27,350 | 6,179 |
| Pyr | 1,758 | 0,797 | 0,000 | 15,244 | 3,287 |
| EU 4 | 1,677 | 0,890 | 0,000 | 5,831 | 1,542 |

Tabela 3 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie kukurydzy, dolna granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,783 | 0,837 | 0,044 | 1,788 | 0,540 |
| Acy | 0,090 | 0,092 | 0,018 | 0,186 | 0,052 |
| Ant | 0,477 | 0,422 | 0,312 | 0,738 | 0,146 |
| B[a]A | 0,101 | 0,038 | 0,006 | 0,454 | 0,139 |
| B[a]P | 0,092 | 0,019 | 0,000 | 0,458 | 0,139 |
| B[b]Fl | 0,150 | 0,060 | 0,018 | 0,526 | 0,164 |
| B[c]F | 0,074 | 0,045 | 0,022 | 0,232 | 0,058 |
| B[c]Phe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,082 | 0,038 | 0,012 | 0,338 | 0,095 |
| B[j]Fl | 0,082 | 0,029 | 0,010 | 0,410 | 0,101 |
| B[k]Fl | 0,111 | 0,038 | 0,012 | 0,418 | 0,127 |
| Chr | 0,165 | 0,090 | 0,054 | 0,560 | 0,146 |
| CP[c,d]P | 0,035 | 0,026 | 0,010 | 0,206 | 0,042 |
| DB[a,h]A | 0,034 | 0,032 | 0,002 | 0,084 | 0,030 |
| DB[a,e]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Flu | 1,835 | 0,979 | 0,454 | 6,686 | 1,796 |
| Fl | 1,054 | 0,926 | 0,446 | 2,692 | 0,554 |
| I[c,d]P | 0,068 | 0,019 | 0,004 | 0,312 | 0,090 |
| Nap | 4,171 | 4,142 | 2,992 | 6,772 | 0,814 |
| Phe | 7,007 | 6,274 | 3,722 | 12,274 | 2,354 |
| Pyr | 0,568 | 0,426 | 0,066 | 1,768 | 0,416 |
| EU 4 | 0,483 | 0,184 | 0,000 | 1,998 | 0,574 |

Tabela 4 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie owsa, dolna granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

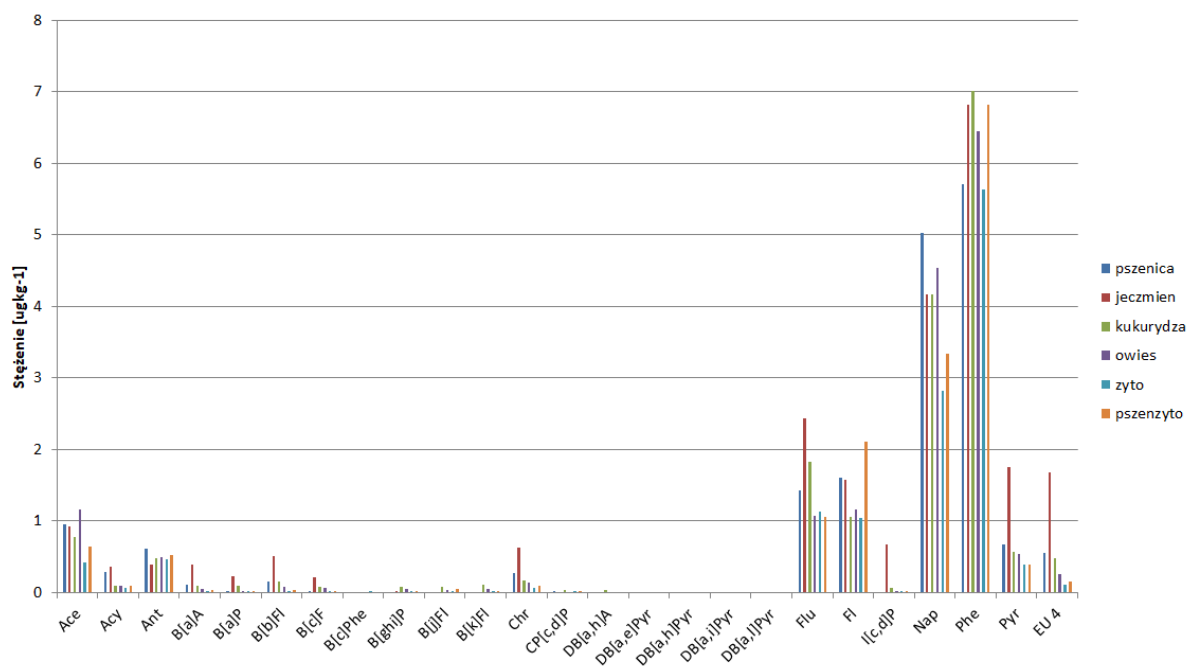
| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 1,163 | 1,087 | 0,854 | 1,750 | 0,250 |
| Acy | 0,090 | 0,092 | 0,018 | 0,186 | 0,052 |
| Ant | 0,496 | 0,444 | 0,322 | 0,902 | 0,149 |
| B[a]A | 0,054 | 0,046 | 0,016 | 0,098 | 0,024 |
| B[a]P | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,036 | 0,008 |
| B[b]Fl | 0,074 | 0,070 | 0,036 | 0,136 | 0,030 |
| B[c]F | 0,061 | 0,049 | 0,030 | 0,136 | 0,032 |
| B[c]Phe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,047 | 0,036 | 0,000 | 0,274 | 0,057 |
| B[j]Fl | 0,039 | 0,037 | 0,020 | 0,074 | 0,015 |
| B[k]Fl | 0,053 | 0,047 | 0,028 | 0,120 | 0,025 |
| Chr | 0,138 | 0,119 | 0,088 | 0,300 | 0,051 |
| CP[c,d]P | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]A | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Flu | 1,078 | 0,993 | 0,346 | 1,920 | 0,353 |
| Fl | 1,155 | 0,994 | 0,586 | 3,088 | 0,588 |
| I[c,d]P | 0,023 | 0,022 | 0,000 | 0,050 | 0,012 |
| Nap | 4,537 | 4,271 | 2,104 | 6,632 | 1,115 |
| Phe | 6,447 | 6,259 | 4,048 | 10,952 | 1,697 |
| Pyr | 0,538 | 0,471 | 0,148 | 0,816 | 0,197 |
| EU 4 | 0,255 | 0,236 | 0,000 | 0,534 | 0,113 |

Tabela 5 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie żyta, dolna granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,421 | 0,354 | 0,096 | 1,018 | 0,273 |
| Acy | 0,067 | 0,052 | 0,024 | 0,236 | 0,053 |
| Ant | 0,464 | 0,454 | 0,210 | 0,852 | 0,197 |
| B[a]A | 0,025 | 0,020 | 0,006 | 0,070 | 0,017 |
| B[a]P | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,014 | 0,003 |
| B[b]Fl | 0,025 | 0,022 | 0,000 | 0,060 | 0,019 |
| B[c]F | 0,012 | 0,010 | 0,002 | 0,046 | 0,011 |
| B[c]Phe | 0,025 | 0,020 | 0,008 | 0,074 | 0,017 |
| B[ghi]P | 0,018 | 0,016 | 0,000 | 0,054 | 0,015 |
| B[j]Fl | 0,013 | 0,010 | 0,000 | 0,038 | 0,009 |
| B[k]Fl | 0,017 | 0,018 | 0,000 | 0,064 | 0,015 |
| Chr | 0,068 | 0,060 | 0,024 | 0,228 | 0,042 |
| CP[c,d]P | 0,013 | 0,008 | 0,000 | 0,074 | 0,016 |
| DB[a,h]A | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Flu | 1,125 | 1,058 | 0,564 | 2,768 | 0,534 |
| Fl | 1,040 | 0,902 | 0,476 | 2,882 | 0,542 |
| I[c,d]P | 0,019 | 0,014 | 0,000 | 0,064 | 0,017 |
| Nap | 2,814 | 2,778 | 0,000 | 5,448 | 1,328 |
| Phe | 5,636 | 5,210 | 3,000 | 11,076 | 1,973 |
| Pyr | 0,397 | 0,284 | 0,166 | 2,158 | 0,439 |
| EU 4 | 0,107 | 0,098 | 0,000 | 0,340 | 0,072 |

Tabela 6 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie pszenżyta, dolna granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,647 | 0,594 | 0,392 | 1,298 | 0,239 |
| Acy | 0,089 | 0,088 | 0,032 | 0,162 | 0,037 |
| Ant | 0,528 | 0,506 | 0,304 | 1,128 | 0,205 |
| B[a]A | 0,035 | 0,025 | 0,008 | 0,116 | 0,030 |
| B[a]P | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 0,086 | 0,019 |
| B[b]Fl | 0,031 | 0,028 | 0,016 | 0,074 | 0,015 |
| B[c]F | 0,016 | 0,013 | 0,000 | 0,034 | 0,009 |
| B[c]Phe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,020 | 0,018 | 0,010 | 0,038 | 0,009 |
| B[j]Fl | 0,045 | 0,041 | 0,014 | 0,112 | 0,021 |
| B[k]Fl | 0,018 | 0,016 | 0,004 | 0,044 | 0,009 |
| Chr | 0,088 | 0,087 | 0,036 | 0,174 | 0,027 |
| CP[c,d]P | 0,021 | 0,016 | 0,004 | 0,104 | 0,021 |
| DB[a,h]A | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Flu | 1,058 | 1,025 | 0,342 | 1,804 | 0,387 |
| Fl | 2,109 | 1,010 | 0,350 | 7,564 | 2,153 |
| I[c,d]P | 0,007 | 0,006 | 0,002 | 0,012 | 0,003 |
| Nap | 3,338 | 3,028 | 2,106 | 6,066 | 1,049 |
| Phe | 6,816 | 5,168 | 3,292 | 14,470 | 3,254 |
| Pyr | 0,390 | 0,417 | 0,074 | 0,656 | 0,177 |
| EU 4 | 0,151 | 0,138 | 0,000 | 0,380 | 0,078 |



Rys 1 Profil węglowodorów aromatycznych w ziarnie badanych gatunków zbóż.

Tabela 7 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie pszenicy, środkowa granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,958 | 0,812 | 0,388 | 1,890 | 0,476 |
| Acy | 0,285 | 0,184 | 0,080 | 1,078 | 0,257 |
| Ant | 0,607 | 0,290 | 0,124 | 5,450 | 1,139 |
| B[a]A | 0,192 | 0,140 | 0,140 | 0,722 | 0,139 |
| B[a]P | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| B[b]Fl | 0,196 | 0,120 | 0,120 | 0,652 | 0,191 |
| B[c]F | 0,121 | 0,110 | 0,110 | 0,334 | 0,049 |
| B[c]Phe | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,000 |
| B[j]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| Chr | 0,276 | 0,206 | 0,146 | 0,770 | 0,198 |
| CP[c,d]P | 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,000 |
| DB[a,h]A | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| Flu | 1,427 | 1,670 | 0,550 | 2,894 | 0,772 |
| Fl | 1,599 | 1,346 | 0,498 | 4,594 | 1,020 |
| I[c,d]P | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,000 |
| Nap | 5,031 | 5,357 | 1,740 | 8,258 | 1,895 |
| Phe | 5,712 | 4,198 | 2,440 | 17,200 | 3,836 |
| Pyr | 0,668 | 0,530 | 0,150 | 1,952 | 0,470 |
| EU 4 | 0,834 | 0,640 | 0,576 | 2,020 | 0,377 |

Tabela 8 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie, środkowa granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,928 | 0,800 | 0,154 | 2,318 | 0,621 |
| Acy | 0,363 | 0,278 | 0,082 | 1,098 | 0,309 |
| Ant | 0,384 | 0,298 | 0,124 | 0,996 | 0,259 |
| B[a]A | 0,403 | 0,217 | 0,140 | 1,254 | 0,354 |
| B[a]P | 0,288 | 0,170 | 0,170 | 0,864 | 0,213 |
| B[b]Fl | 0,524 | 0,223 | 0,120 | 3,842 | 0,846 |
| B[c]F | 0,232 | 0,118 | 0,110 | 0,816 | 0,206 |
| B[c]Phe | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,000 |
| B[j]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| Chr | 0,626 | 0,468 | 0,206 | 1,494 | 0,397 |
| CP[c,d]P | 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,000 |
| DB[a,h]A | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| Flu | 2,437 | 2,104 | 0,768 | 6,028 | 1,368 |
| Fl | 1,580 | 1,181 | 0,498 | 4,594 | 1,060 |
| I[c,d]P | 0,680 | 0,350 | 0,160 | 4,344 | 0,981 |
| Nap | 4,171 | 4,142 | 2,992 | 6,772 | 0,814 |
| Phe | 6,826 | 4,759 | 2,302 | 27,350 | 6,179 |
| Pyr | 1,761 | 0,797 | 0,050 | 15,244 | 3,286 |
| EU 4 | 1,841 | 1,080 | 0,646 | 5,831 | 1,471 |

Tabela 9 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie kukurydzy, środkowa granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,789 | 0,837 | 0,080 | 1,788 | 0,531 |
| Acy | 0,106 | 0,092 | 0,080 | 0,186 | 0,034 |
| Ant | 0,477 | 0,422 | 0,312 | 0,738 | 0,146 |
| B[a]A | 0,182 | 0,140 | 0,140 | 0,454 | 0,097 |
| B[a]P | 0,202 | 0,170 | 0,170 | 0,458 | 0,083 |
| B[b]Fl | 0,196 | 0,120 | 0,120 | 0,526 | 0,134 |
| B[c]F | 0,122 | 0,110 | 0,110 | 0,232 | 0,033 |
| B[c]Phe | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,321 | 0,320 | 0,320 | 0,338 | 0,004 |
| B[j]Fl | 0,139 | 0,110 | 0,110 | 0,410 | 0,072 |
| B[k]Fl | 0,161 | 0,110 | 0,110 | 0,418 | 0,097 |
| Chr | 0,165 | 0,090 | 0,054 | 0,560 | 0,146 |
| CP[c,d]P | 0,058 | 0,050 | 0,050 | 0,206 | 0,035 |
| DB[a,h]A | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| Flu | 1,835 | 0,979 | 0,454 | 6,686 | 1,796 |
| Fl | 1,054 | 0,926 | 0,446 | 2,692 | 0,554 |
| I[c,d]P | 0,174 | 0,160 | 0,160 | 0,312 | 0,040 |
| Nap | 4,171 | 4,142 | 2,992 | 6,772 | 0,814 |
| Phe | 7,007 | 6,274 | 3,722 | 12,274 | 2,354 |
| Pyr | 0,568 | 0,426 | 0,066 | 1,768 | 0,416 |
| EU 4 | 0,746 | 0,520 | 0,484 | 1,998 | 0,447 |

Tabela 10 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie owsa, środkowa granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

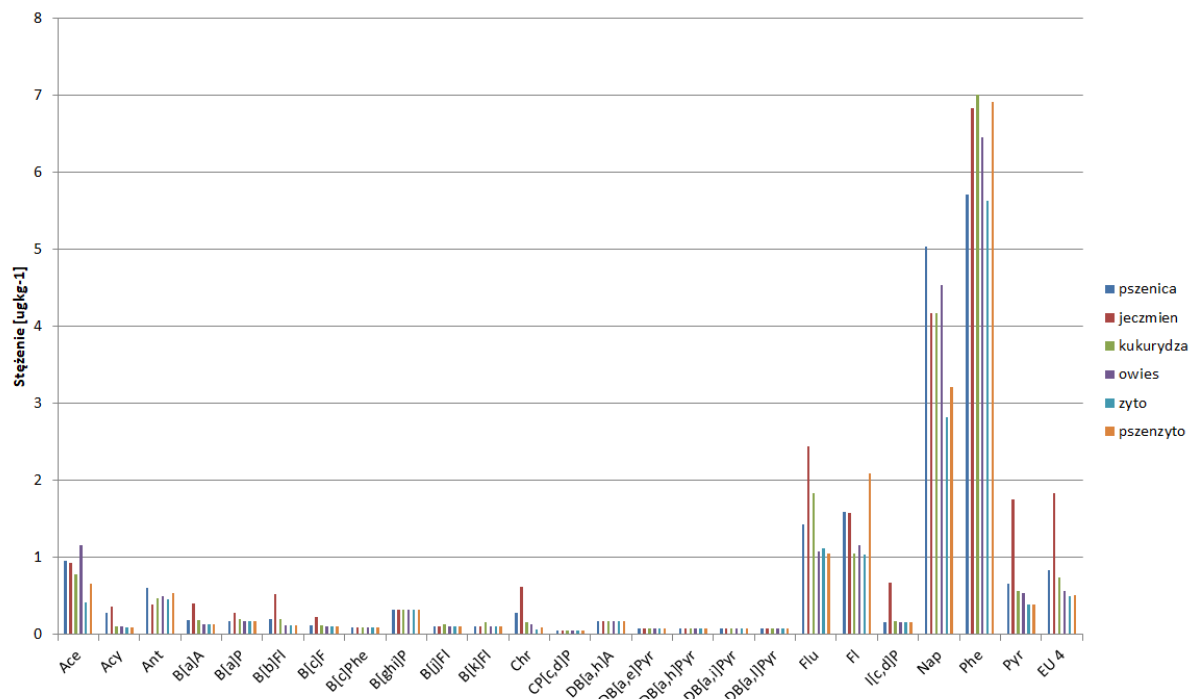
| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 1,163 | 1,087 | 0,854 | 1,750 | 0,250 |
| Acy | 0,106 | 0,092 | 0,080 | 0,186 | 0,034 |
| Ant | 0,496 | 0,444 | 0,322 | 0,902 | 0,149 |
| B[a]A | 0,140 | 0,140 | 0,140 | 0,140 | 0,000 |
| B[a]P | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| B[b]Fl | 0,121 | 0,120 | 0,120 | 0,136 | 0,004 |
| B[c]F | 0,112 | 0,110 | 0,110 | 0,136 | 0,006 |
| B[c]Phe | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,000 |
| B[j]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,111 | 0,110 | 0,110 | 0,120 | 0,002 |
| Chr | 0,138 | 0,119 | 0,088 | 0,300 | 0,051 |
| CP[c,d]P | 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,050 | 0,000 |
| DB[a,h]A | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| Flu | 1,078 | 0,993 | 0,346 | 1,920 | 0,353 |
| Fl | 1,155 | 0,994 | 0,586 | 3,088 | 0,588 |
| I[c,d]P | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,000 |
| Nap | 4,537 | 4,271 | 2,104 | 6,632 | 1,115 |
| Phe | 6,447 | 6,259 | 4,048 | 10,952 | 1,697 |
| Pyr | 0,538 | 0,471 | 0,148 | 0,816 | 0,197 |
| EU 4 | 0,568 | 0,549 | 0,518 | 0,746 | 0,054 |

Tabela 11 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie żyta, środkowa granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

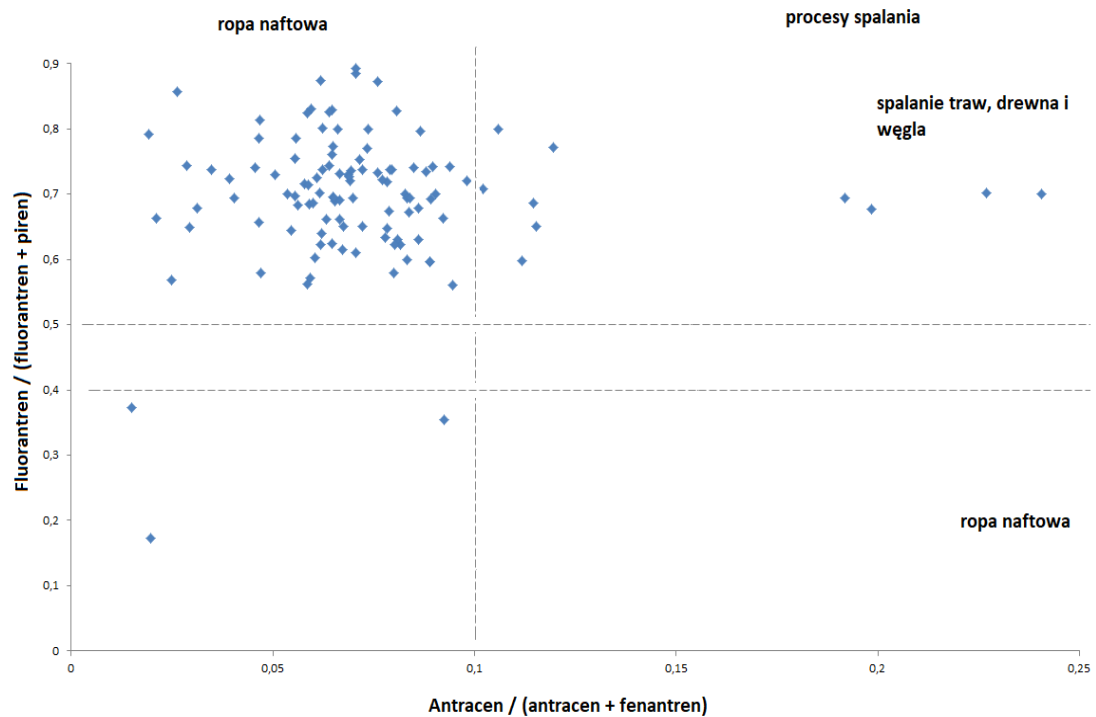
| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,421 | 0,354 | 0,096 | 1,018 | 0,273 |
| Acy | 0,094 | 0,080 | 0,080 | 0,236 | 0,038 |
| Ant | 0,464 | 0,454 | 0,210 | 0,852 | 0,197 |
| B[a]A | 0,140 | 0,140 | 0,140 | 0,140 | 0,000 |
| B[a]P | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| B[b]Fl | 0,120 | 0,120 | 0,120 | 0,120 | 0,000 |
| B[c]F | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| B[c]Phe | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,000 |
| B[j]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| Chr | 0,069 | 0,060 | 0,040 | 0,228 | 0,041 |
| CP[c,d]P | 0,051 | 0,050 | 0,050 | 0,074 | 0,006 |
| DB[a,h]A | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| Flu | 1,125 | 1,058 | 0,564 | 2,768 | 0,534 |
| Fl | 1,040 | 0,902 | 0,476 | 2,882 | 0,542 |
| I[c,d]P | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,000 |
| Nap | 2,816 | 2,778 | 0,032 | 5,448 | 1,324 |
| Phe | 5,636 | 5,210 | 3,000 | 11,076 | 1,973 |
| Pyr | 0,397 | 0,284 | 0,166 | 2,158 | 0,439 |
| EU 4 | 0,499 | 0,490 | 0,470 | 0,658 | 0,041 |

Tabela 12 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ziarnie pszenżyta, środkowa granica oznaczenia [n=30][$\mu\text{g kg}^{-1}$].

| Związek | Średnia | Mediana | Min | Max | Odchylenie standardowe |
|------------|---------|---------|-------|--------|------------------------|
| Ace | 0,659 | 0,594 | 0,392 | 1,298 | 0,239 |
| Acy | 0,100 | 0,092 | 0,080 | 0,162 | 0,027 |
| Ant | 0,537 | 0,508 | 0,304 | 1,128 | 0,207 |
| B[a]A | 0,140 | 0,140 | 0,140 | 0,140 | 0,000 |
| B[a]P | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| B[b]Fl | 0,120 | 0,120 | 0,120 | 0,120 | 0,000 |
| B[c]F | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| B[c]Phe | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,090 | 0,000 |
| B[ghi]P | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,320 | 0,000 |
| B[j]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,112 | 0,000 |
| B[k]Fl | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,000 |
| Chr | 0,088 | 0,086 | 0,040 | 0,174 | 0,027 |
| CP[c,d]P | 0,053 | 0,050 | 0,050 | 0,104 | 0,012 |
| DB[a,h]A | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,170 | 0,000 |
| DB[a,e]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,h]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,i]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| DB[a,l]Pyr | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,080 | 0,000 |
| Flu | 1,055 | 1,016 | 0,342 | 1,804 | 0,398 |
| Fl | 2,092 | 1,010 | 0,350 | 7,564 | 2,210 |
| I[c,d]P | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,160 | 0,000 |
| Nap | 3,207 | 2,912 | 2,106 | 6,066 | 0,891 |
| Phe | 6,907 | 5,188 | 3,292 | 14,470 | 3,317 |
| Pyr | 0,390 | 0,432 | 0,074 | 0,656 | 0,182 |
| EU 4 | 0,518 | 0,516 | 0,470 | 0,604 | 0,027 |



Rys 2 Profil węglowodorów aromatycznych w ziarnie badanych gatunków zbóż (środkowa granica oznaczenia)



Rys 3 Wykres punktowy wskaźników diagnostycznych WWA Flu/(Flu + Pyr) i Ant/(Ant + Phe) z zaznaczonymi obszarami odpowiadającymi różnym źródłom emisji.

4. Podsumowanie

- Stężenia węglowodorów aromatycznych w ziarnie pochodzącym ze zbiorów krajowych jest niskie.
- Maksymalny poziom wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ustanowiony dla przetworzonej żywności na bazie zbóż oraz żywności dla niemowląt i małych dzieci jako wartość odniesienia został przekroczony w 6 % próbek.
- Profil wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych sugeruje zanieczyszczenie związane ze spalaniem produktów ropopochodnych.
- Ryzyko zdrowotne związane z obecnością węglowodorów aromatycznych w ziarnie zbóż jest niskie.



**INSTYTUT BIOTECHNOLOGII
PRZEMYSŁU ROLNO-SPOŻYWCZEGO
im. prof. Wacława Dąbrowskiego
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY**

ZA ZAKŁAD BEZPIECZEŃSTWA
I ANALIZY CHEMICZNEJ ŻYWNOŚCI

RAKOWIECKA 36
02-532 WARSZAWA
T: +48 22 606 38 97
za@ibprs.pl