

*Marta Ciecierska, Mieczysław Obiedziński*

## ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W PRODUKTACH MIĘSNYCH WĘDZONYCH OZNACZONA METODĄ GC-MS

Zakład Oceny Jakości Żywności Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie  
Kierownik: prof. dr hab. *M. Obiedziński*

*Oznaczono zawartość 15 WWA (wg listy Komitetu Naukowego ds. Żywności UE) w wybranych grupach produktów mięsnych wędzonych, przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Poziom zawartości B[a]P oraz sumy 4 ciężkich WWA (B[a]A, Chr, B[a]P oraz B[b]F) w analizowanych produktach nie przekroczył maksymalnych dopuszczalnych limitów (odpowiednio 5 i 30 µg/kg), ustanowionych dla grupy produktów mięsnych wędzonych w Rozporządzeniu Komisji (UE) Nr 835/2011.*

Hasła kluczowe: WWA, benzo[a]piren, produkty mięsne wędzone, analiza GC-MS  
Key words: PAHs, benzo[a]pyrene, smoked meat products, GC-MS analysis

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) przez wzgląd na genotoksyczne, mutagenne i kancerogenne właściwości budzą zainteresowanie szerokiego spektrum nauk (1). Obecnie według zalecenia Komisji Europejskiej z dnia 4 lutego 2005 (2) istnieje potrzeba badań nad poziomami benzo[a]pirenu oraz pozostałych związków należących do 15 WWA wytypowanych przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE (KN UE), w szczególności w wybranych grupach produktów spożywczych określonych w Rozporządzeniu Komisji (UE) Nr 835/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. (3). Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (UE) Nr 835/2011 w produktach spożywczych oprócz poziomu zawartości B[a]P, powinna być monitorowana sumaryczna zawartość 4 ciężkich WWA (benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[a]pirenu oraz benzo[b]fluorantenu) z listy 15 WWA wg KN UE.

Pośród procesów obróbki termicznej, które istotnie przyczyniają się do wysokich poziomów zanieczyszczeń WWA, wymienia się głównie wędzenie (4 - 7). Wytwarzanie dymu wędzarniczego jest przykładem procesu niepełnego spalania, z którym jednoznacznie utożsamiany jest proces powstawania WWA (4, 6). Szczególnie celowym wydaje się zatem badanie poziomu tych związków w produktach mięsnych wędzonych, bowiem mogą one stanowić istotne źródło pobrania poliarenow.

Uwzględniając powyższe, celem pracy było zbadanie poziomu zanieczyszczenia wybranych produktów mięsnych wędzonych przez 15 ciężkich WWA, w tym B[a]P oraz sumę 4 ciężkich WWA, przy zastosowaniu metody GC-MS.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły cztery grupy produktów mięsnych wędzonych – szynki, poledwice parzone, poledwice nieparzone oraz kiełbasy średnio-rozdrobione, pochodzące z jednego z podwarszawskich zakładów mięsnych. Wędzenie przeprowadzono tzw. metodą przemysłową - w komorze wędzarniczej z zewnętrznym dymogeneratorem (firmy Lutetia). W celu zbadania dyfuzji poliarenów do wnętrza produktów analizowano zawartość WWA na powierzchni (0,5-centymetrowa część zewnętrzna wraz ze skórka) oraz w części środkowej, wewnętrznej produktów. Badaniom poddano po trzy próbki każdego rodzaju asortymentu, a każdą z trzech próbek tego samego rodzaju analizowano w trzech powtórzeniach.

Metodyka badań obejmowała ekstrakcję tłuszczu, następnie oczyszczenie ekstraktu od związków interferujących przy wykorzystaniu chromatografii preparatywnej (GPC) oraz jakościowe i ilościowe oznaczenie związków techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), co zostało szczegółowo opisane w pracach *Ciecierskiej* (8) oraz *Ciecierskiej i Obiedzińskiego* (9). Analizę jakościowo-ilościową wykonano metodą standardów zewnętrznych, które stanowiły mieszaninę 15 WWA wg KN UE (PAH-Mix 183, Dr. Ehrenstorfer). Na podstawie wyznaczonych parametrów walidacyjnych (średni odzysk, powtarzalność RSD w % oraz wartości HORRATR uznawane za miarę precyzji metody) potwierdzono, iż stosowana metoda oznaczania WWA oprócz spełnienia wszystkich wymagań prawa żywnościowego Unii Europejskiej stawianym metodom analitycznym w zakresie oznaczania benzo[a]pirenu w produktach spożywczych, wykazuje również zadowalające wartości parametrów walidacyjnych dla pozostałych 14 WWA.

Wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 7.1. Ocenę istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi sumarycznej zawartości 15 WWA i 4 WWA oraz zawartości benzo[a]pirenu dla poszczególnych części analizowanych produktów mięsnych wędzonych wykonano stosując test porównań wielokrotnych przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnie sumaryczne zawartości 15 WWA (wg listy KN UE, czyli począwszy od cyklopenta[c,d]pirenu do dibenzo[a,h]pirenu), 4 WWA (benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[a]pirenu oraz benzo[b]fluorantenu) oraz benzo[a]pirenu oznaczone metodą GC-MS w czterech grupach produktów mięsnych wędzonych przedstawiono na ryc. 1. W przypadku każdego produktu przedstawiono zarówno poziom zanieczyszczenia przez WWA jego części zewnętrznej jak i wewnętrznej. W grupie analizowanych produktów mięsnych wędzonych profile jakościowe zawartości poliarenów były do siebie podobne. Z listy 15 oznaczanych poliarenów większą ilość związków wykryto w częściach zewnętrznych badanych produktów mięsnych w porównaniu do części wewnętrznych tych samych asortymentów.

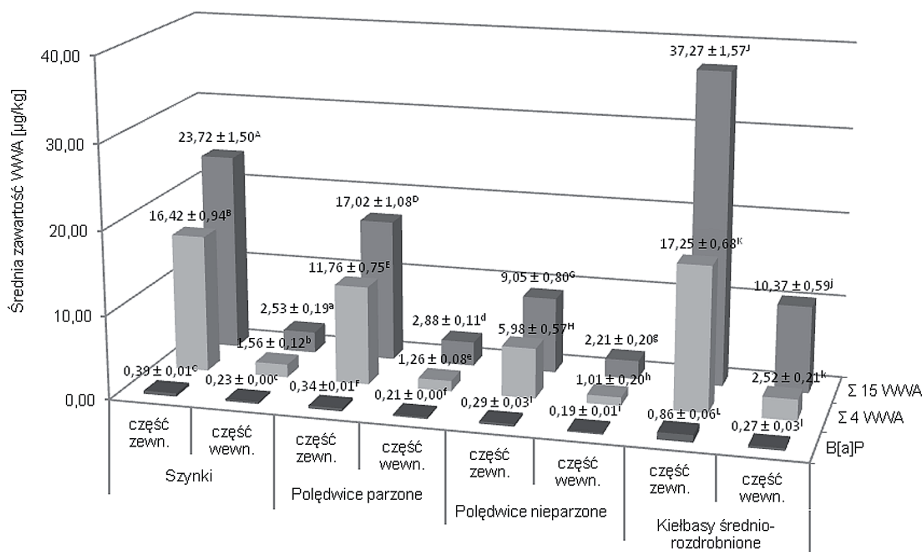
W przypadku szynek wędzonych sumaryczne zawartości 15 WWA oraz 4 WWA (uznanych za wskaźnik występowania innych WWA w żywności, a zwłaszcza ciężkich WWA) wyniosły odpowiednio 23,72  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 16,42  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w ich części zewnętrznej. Były one istotnie statystycznie wyższymi w porównaniu do części wewnętrznej, w których kształtowały się odpowiednio na poziomie 2,53  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 1,56  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Istotne statystycznie różnice stwierdzono również dla poszczególnych części tego asortymentu pod względem zawartości benzo[a]pirenu, bowiem osiągnęła ona poziom średnio 0,39  $\mu\text{g}/\text{kg}$  oraz 0,23  $\mu\text{g}/\text{kg}$  odpowiednio w części zewnętrznej oraz wewnętrznej tego produktu.

Badania przeprowadzone przez *Jirę* (10) odnośnie zanieczyszczenia szynek wędzonych wykazały zbliżone zawartości wybranych WWA do tych odnotowanych w niniejszej pracy, a oznaczonych w przypadku wewnętrznych części szynek. W grupie polędwic parzonych sumaryczny poziom zanieczyszczenia ich części zewnętrznych przez 15 WWA wynosił około 17,02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a sumaryczna zawartość 4 WWA oraz zawartość benzo[a]pirenu osiągnęły odpowiednio 11,76  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 0,34  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Istotnie statystycznie niższe zawartości WWA stwierdzono w częściach wewnętrznych tego rodzaju produktu. Całkowity poziom zanieczyszczenia środkowych warstw tych polędwic wynosił bowiem 2,88  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , podczas gdy zawartość sumy 4 WWA oraz benzo[a]pirenu była równa odpowiednio 1,26  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 0,21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Spośród wszystkich produktów mięsnych wędzonych, polędwice nieparzone cechowały się najniższym poziomem zanieczyszczenia WWA. W przypadku warstw zewnętrznych tego produktu sumaryczna zawartość 15 WWA kształtowała się na poziomie 9,05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , natomiast sumaryczny poziom zanieczyszczenia przez 4 ciężkie WWA oraz zawartość benzo[a]pirenu w tych częściach wynosiły odpowiednio 5,98  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 0,29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Warstwy wewnętrzne tego asortymentu charakteryzowały się istotnie statystycznie niższymi poziomami sumarycznej zawartości 15 WWA, 4 WWA oraz zawartością benzo[a]pirenu, odpowiednio 2,21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 1,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  oraz 0,19  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Zanieczyszczenie polędwic nieparzonych 16 WWA z listy EPA było także przedmiotem badań *Jankowskiego* (11). Stwierdzony w niniejszej pracy poziom zawartości benzo[a]pirenu w polędwicach nieparzonych jest bardzo zbliżony do poziomu tego związku odnotowanego w badaniach *Jankowskiego* (11).

W przypadku kielbas średnio-rozdrobionych średnia sumaryczna zawartość 15 WWA, 4 WWA oraz zawartość benzo[a]pirenu wynosiła odpowiednio 37,27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 17,25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 0,86  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w częściach zewnętrznych. W częściach wewnętrznych zawartość sumy 15 WWA i 4 WWA oraz zawartość benzo[a]pirenu były natomiast istotnie niższe – na poziomie 10,37  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2,52  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 0,27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Porównując poziom zanieczyszczenia analizowanych produktów, w przypadku kielbas stwierdzono najmniejszą, ale statystycznie istotną różnicę pomiędzy poziomem zawartości WWA w częściach zewnętrznych i wewnętrznych. Przez wzgląd na ich małą średnicę potwierdzono więc, że stopień dyfuzji WWA do wnętrza kielbas jest znaczący.

Zanieczyszczenie kielbas wędzonych poliarenamy było także przedmiotem badań *Jiry* (10), w których analizowano zawartość kilku ciężkich WWA. W pracy *Jankowskiego* (11) przedstawiono natomiast poziom zanieczyszczenia kielbas 16 WWA z listy EPA. Wyniki powyższych badań są zbliżone do prezentowanych w niniejszej pracy, zwłaszcza dotyczących części wewnętrznych wędzonych kielbas.

Niezależnie od analizowanej grupy produktów mięsnych oraz ich części – zewnętrznej czy też wewnętrznej, poziom zawartości benzo[a]pirenu oraz sumy 4 ciężkich WWA (B[a]A, Chr, B[a]P oraz B[b]F) był istotnie niższy od dopuszczalnych maksymalnych limitów odpowiednio 5 µg/kg oraz 30 µg/kg, ustanowionych dla grupy produktów mięsnych wędzonych w Rozporządzeniu Komisji (UE) Nr 835/2011 (3).



Ryc. 1. Średnia zawartość WWA w produktach mięsnych wędzonych [µg/kg]  
 Fig. 1. Mean content of PAHs in smoked meat products [µg/kg]

Objaśnienia/ Explanatory notes:

A, a; B, b; C, c – ta sama wielka oraz mała litera (w ramach jednego z porównań) w indeksach dwóch wartości średnich oznaczają statystycznie istotną różnicę między średnimi na poziomie  $\alpha = 0,05$ .

A, a; B, b; C, c – the same capital and small letters (within one comparison) in indices of two mean values denote statistically significant difference between means at  $\alpha = 0.05$  level.

Badania produktów mięsnych wędzonych z rynku niemieckiego wykazały średnią zawartość B[a]P, sumy 4 WWA oraz 15 WWA z listy Komitetu Naukowego ds. Żywności UE na poziomie 0,045 µg/kg, 0,39 µg/kg oraz 0,66 µg/kg (11). *Wretling* i wsp. (13) w szwedzkim mięsie oraz rybach wędzonych przy zastosowaniu komór z zewnętrznym generatorem dymu stwierdzili średnią zawartość B[a]P poniżej limitu oznaczalności, t.j. 0,3 µg/kg. W innych badaniach wędzonych produktów mięsnych odnotowano natomiast średnią zawartość B[a]P w zakresie od 0,97 do

1,20 µg/kg (14). Według Šimko (15) odpowiednio przeprowadzony proces wędzenia (w nowoczesnych komorach wędzarniczych z tzw. zewnętrznym generatorem dymu) skutkuje względnie niskim poziomem zanieczyszczenia produktów wędzonych, zwłaszcza ciężkimi WWA. Ponadto niemieccy naukowcy również potwierdzili, iż podczas wędzenia WWA mogą dyfundować do warstw wewnętrznych produktu, aczkolwiek większość z nich pozostaje w warstwach zewnętrznych, w szczególności skórcie (5, 10).

## WNIOSKI

Zawartości benzo[a]pirenu oraz sumy 4 ciężkich WWA (B[a]A, Chr, B[a]P oraz B[b]F) we wszystkich analizowanych produktach były istotnie niższe od dopuszczalnych maksymalnych limitów 5 µg/kg i 30 µg/kg regulowanych Rozporządzeniem Komisji (UE) Nr 835/2011.

Ponadto badania wykazały, iż poziom zanieczyszczenia 15 WWA, jak również 4 reprezentatywnymi WWA oraz benzo[a]pirenem części wewnętrznej produktów mięsnych wędzonych był istotnie statystycznie niższy w porównaniu do części zewnętrznej tego samego asortymentu. Wyniki badań wskazują zatem, iż penetracja WWA do wnętrza produktu wędzonego nie zachodzi intensywnie, tak więc zdjęcie osłonki lub warstwy powierzchniowej istotnie obniża zawartość WWA, w tym ciężkich poliarenow z listy 15 WWA wg Komitetu Naukowego ds. Żywności Unii Europejskiej.

M. Ciecierska, M. Obiedziński

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS CONTENT IN SMOKED MEAT PRODUCTS DETERMINED BY GC-MS METHOD

### Summary

The objective of this study was to evaluate the 15 PAHs content, including benzo[a]pyrene and the sum of 4 indicative heavy PAHs in 4 groups of meat products industrially smoked (hams, cooked cured loins, raw cured loins and medium-ground sausages). In order to study PAHs diffusion into centre of analyzed smoked meat products, internal parts as well as external parts of products were investigated. Methodology applied for the study consisted of fat's extraction, PAHs isolation using GPC and consequently qualitative-quantitative compound's determination by GC-MS.

In case of all products under investigation, benzo[a]pyrene's content as well as the sum of 4 representative heavy PAHs content were significantly lower than maximum tolerable limit of 5 µg/kg and 30 µg/kg, which were set for smoked meat products in Commission Regulation (EU) No. 835/2011. Furthermore, the study revealed that in the case of every analyzed products internal parts had statistically significantly lower levels of total 15 PAHs contamination, 4 heavy PAHs content as well as benzo[a]pyrene content than exteriors of the same foodstuff.

## PIŚMIENNICTWO

1. Scientific Committee on Food: Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. CF/CNTM/PAH/29 Final 4 December 2002. – 2. Commission Recommendation 2005/108/EC of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. Official Journal of the European Union, L 34/3. – 3. Rozporządzenie Komisji (UE) NR 835/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 odnośnie do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środkach spożywczych. Dz. U. L 215/4. – 4. Codex Committee on Food Additives and Contaminants (CCFAC): Discussion paper on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) contamination. Thirty-seventh Session. The Hague, the Netherlands, 25-29 April 2005. – 5. *Jira W., Ziegenhals K., Speer K.*: Values don't justify high maximum levels. PAH in smoked meat products according to the new EU standards. *J. Meat Prod. Meat Proc.*, 2006; 4: 11-17. – 6. *Philips D.H.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat. Res.*, 1999; 443: 139-147. – 7. *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 Compos. Anal.*, 2005; 18(8): 857-869. – 8. *Ciecierska M.* Analiza jakościowego i ilościowego zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) wybranych grup produktów rolno-spożywczych. Rozprawa doktorska, Warszawa, 2012. – 9. *Ciecierska M., Obiedziński M.*: Wpływ metody grillowania na poziom zanieczyszczenia produktów mięsnych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oznaczonymi metodą GC-MS. Jakość i bezpieczeństwo żywności wyzwaniem XXI wieku (red. T. Sikora). Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków, 2010; 9-14. – 10. *Jira W.*: A GC/MS method for the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in smoked meat products and liquid smokes. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004; 218(2): 208-212.
11. *Jankowski P.S.*: Analiza zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi wybranych grup artykułów rolno-spożywczych. Rozprawa doktorska. Warszawa, 2004. – 12. *Jira W.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons in German smoked meat products. *Eur. Food Res. Technol.*, 2010; 230(3): 447-455. – 13. *Wretling S., Eriksson A., Eskhult G.A., Larsson B.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. *J. Food Compos. Anal.*, 2010; 23(3): 264-272. – 14. *Alomirah H., Al-Zenki S., Al-Hooti S., Zaghloul S., Sawaya W., Ahmed N., Kannan K.*: Concentrations and dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from grilled and smoked foods. *Food Control*, 2011; 22(12): 2028-2035. – 15. *Šimko P.*: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2002; 770(1-2): 3-18.

Adres: 02-787 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159.