

ADAM WIĘK, KATARZYNA TKACZ, RYSZARD ŻYWICA

ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA) W MIĘSNYCH PRODUKTACH GRILLOWANYCH W ZALEŻNOŚCI OD ZAWARTOŚCI TŁUSZCZU W SUROWCU

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie zawartości wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w grillowanych produktach mięsnych. Materiał badawczy stanowiły: boczek, karkówka oraz filet indyczy o zawartości tłuszczu odpowiednio: 45, 20,5 i 2,5 %. Surowiec grillowano na grillu węglowym w temperaturze ok. 250 °C. Zawartość WWA w grillowanych produktach oznaczono metodą HPLC/FLD.

Największą zawartość analizowanych WWA oznaczono w grillowanym boczku – 85,9 µg kg⁻¹. W pozostałych produktach poziom tych samych związków był o ok. 40 % niższy i wynosił w karkówce i filecie indyczym odpowiednio: 49,8 i 48,0 µg kg⁻¹. Stwierdzono, że boczek, jako surowiec o bardzo dużej zawartości tłuszczu, poddany procesowi grillowania stanowi niebezpieczne źródło związków z grupy WWA. Produkt taki, według wytycznych nowego rozporządzenia Komisji (WE) nr 835/2011, nie powinien być spożywany przez człowieka ze względu na zawartość benzo[*a*]pirenu wynoszącą 5,34 µg kg⁻¹. Pomimo dużej różnicy zawartości tłuszczu w filecie indyczym i w karkówce poziom związków z grupy WWA w produktach grillowanych nie różnił się statystycznie istotnie.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzo[*a*]piren, grillowanie, filet indyczy, karkówka, boczek

Wprowadzenie

Grillowanie definiowane jest jako złożony proces obróbki cieplnej, polegający na ogrzewaniu surowców mięsnych bez dodatku tłuszczu. Proces ten jest często przyrównywany do procesów pieczenia, smażenia oraz wędzenia. Ze względu na sposób ogrzewania surowca rozróżnia się grillowanie za pomocą płyt grzejnych oraz rusztu. Ogrzewanie za pomocą płyt grzejnych dzieli się na kontaktowe otwarte lub zamknięte

Mgr inż. A. Więk, dr inż. K. Tkacz, prof. dr hab. inż. R. Żywica, Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego, Podstaw Techniki oraz Gospodarki Energią, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Pl. Cieszyński 1, 10-726 Olsztyn

[16, 17]. Podczas ogrzewania kontaktowego otwartego ogrzewany surowiec ma jednopłaszczyznowy kontakt z płytą, natomiast podczas ogrzewania zamkniętego ogrzewana jest zarówno powierzchnia górna, jak i dolna surowca. Podczas grillowania kontaktowego, charakterystycznego dla urządzeń elektrycznych, wymiana energii cieplnej odbywa się głównie na zasadzie przenikania i przewodzenia ciepła. W wyniku zastosowania grilla gazowego lub węglowego, gdzie surowiec poddawany jest obróbce cieplnej na ruszcie, wymiana ciepła odbywa się głównie poprzez konwekcję i promieniowanie. Źródłem energii cieplnej w procesie grillowania jest energia elektryczna bądź energia uwalniana w wyniku reakcji spalania: gazu, drewna, węgla drzewnego lub brykietu węgla drzewnego [16, 17]. Zakres temperatur stosowany podczas procesu grillowania zależy od zastosowanej metody grillowania i użytego surowca, najczęściej wynosi od 150 do 320 °C [4, 6, 26].

Wśród surowców stosowanych podczas grillowania dominującą grupę stanowią: mięso i produkty mięsne. W wyniku ogrzewania tych surowców w wysokiej temperaturze następuje szereg zmian fizykochemicznych. Charakterystyczną cechą mięsnych produktów grillowanych jest silna denaturacja białek warstwy powierzchniowej oraz obecność związków Maillarda. Związki te w dużym stopniu kształtują pożądane cechy sensoryczne potraw, takie jak: barwa, zapach, smak, soczystość [15, 28, 29]. Z drugiej zaś strony obniżają wartość odżywczą białek w wyniku zmniejszenia ilości przyswajalnych aminokwasów, tworzących związki Maillarda. Mięsne produkty grillowane są również źródłem związków o działaniu kancerogennym lub potencjalnie kancerogennym, spośród których najczęściej wymieniane są: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA) oraz akrylamid [14, 24]. Większość związków uzyskuje właściwości kancerogenne dopiero w wyniku przemian metabolicznych. Powstałe w ten sposób pochodne w różny sposób oddziałują na organizm człowieka [11, 14, 15].

WWA, w wyniku przemian metabolicznych, ulegają epoksydacji, uzyskując tym samym zdolność tworzenia wiązań kowalencyjnych z makrocząsteczkami. Efektem tego mogą być błędy w replikacji DNA oraz mutacje, będące inicjatorami zmian nowotworowych [2, 18]. Istnieją różnice w postrzeganiu potencjału rakotwórczego i toksycznego WWA. Efektem tego są różne zalecenia dotyczące monitorowania poziomu związków tej grupy w żywności. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US – EPA) wskazuje listę 16 WWA uznawanych za szczególnie niebezpieczne [29, 31]. Komitet Naukowy ds. Żywności Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa Żywności Unii Europejskiej (SCF – EFSA) wskazał listę 15 związków z grupy WWA w znacznym stopniu różniącą się od tej wskazywanej przez US – EPA. Połączony Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) dodał do listy podanej przez SCF-EFSA szesnasty analit - 7H-benzo[*c*]fluoren [7]. Obowiązujące obecnie zalecenie Komisji UE z 4 lutego 2005 roku wskazuje na konieczność analizy 15 WWA, wskaza-

nych przez SCF-EFSA, w wybranych grupach produktów spożywczych, traktując benzo[*a*]piren (BaP) jako wskaźnik całej grupy WWA [7, 19, 20]. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 835/2011 z 19 sierpnia 2011 r. zmienia obowiązujące dotychczas rozporządzenie nr 1881/2006. Od 1 września 2012 roku określone zostają najwyższe dopuszczalne poziomy WWA w grillowanym mięsie i produktach mięsnych. W produktach przeznaczonych do sprzedaży zawartość BaP nie powinna przekraczać poziomu $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ i jednocześnie suma benzo[*a*]pirenu, benz[*a*]antracenu, benzo[*b*]fluorantenu oraz chryzenu, nie powinna przekraczać wartości $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ [21].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią bardzo liczną grupę związków zawierających dwa skondensowane pierścienie aromatyczne lub więcej. Dotychczas zidentyfikowano ponad 100 związków zaliczanych do tej grupy. Powstają one podczas procesów spalania oraz niepełnej pirolizy materii organicznej, tworząc złożone mieszaniny kilkunastu lub kilkudziesięciu związków [6, 18]. Poziom WWA w mięsnych produktach grillowanych zależy od temperatury oraz czasu ogrzewania, odległości rusztu od paleniska, zawartości tłuszczu w surowcu oraz od metod obróbki wstępnej [6, 10, 14, 18, 26, 28]. Szczególnie duże znaczenie w tworzeniu tych związków przypisuje się zawartości tłuszczu w surowcu i związanym z tym jego wyciekaniem podczas grillowania. W wyniku pirolizy tłuszczu kapiącego na rozgrzany brykiet węgla drzewnego bądź węgiel drzewny powstają WWA, które osadzają się na powierzchni grillowanego produktu [6, 10, 18, 26].

Ze względu na to, że zawartość tłuszczu w surowcu wskazywana jest jako istotny element decydujący o poziomie WWA w mięsnych produktach grillowanych, celem pracy było określenie wpływu zawartości tłuszczu w surowcu mięsnym na zawartość związków z grupy WWA w produktach mięsnych uzyskanych w wyniku procesu grillowania.

Material i metody badań

Przedmiotem badań był surowiec mięsny dostępny w handlu detalicznym: boczki, karkówka wieprzowa i filet indyjski o zawartości tłuszczu odpowiednio: 45, 20,5 i 2,5 %. Zawartość tłuszczu określano metodą Soxhleta. Z karkówki oraz fileta indyjskiego wycinano plastry w poprzek włókiem mięśniowych o zbliżonym kształcie i masie ok. 180 g oraz grubości ok. 3 cm. Z boczku wycinano próbki w kształcie zbliżonym do prostopadłościanu o masie ok. 150 g. Analizowanych prób nie marynowano. Z każdego surowca przygotowano po trzy próbki, które poddawano grillowaniu.

Grillowanie prowadzono na grillu węglowym (OUTDOOR 83521T). Wysokość rusztu nad paleniskiem wynosiła 0,2 m, średnica rusztu 0,5 m. Czynnikiem grzewczym stanowił brykiet węgla drzewnego o masie 3,5 kg. Ilość czynnika grzewczego określono na podstawie wyników badań Sundarajana i wsp. [25] oraz badań własnych. Średnią wartość temperatury na powierzchni rusztu określano na podstawie wyników pomia-

rów w siedmiu punktach. Surowce ogrzewano do uzyskania temp. 80 °C w centrum geometrycznym próby. Czas niezbędny do uzyskania założonego stopnia wypieczenia wyznaczono eksperymentalnie dla każdego surowca (n = 3). Określony czas grillowania poszczególnych surowców wykorzystano w dalszej części doświadczenia. Pomiar temperatury wykonywano termometrem Hanna Instrument HI 92804 C, z wykorzystaniem sond pomiarowych HI 766 B oraz HI 762 PWL. Czas mierzono stoperem elektronicznym Spokey Plunder 3.

Po upływie 10 min od zakończenia grillowania próby ważono przy użyciu wagi laboratoryjnej RADWAG typ WPT5 w celu określenia ubytków masy według zależności:

$$X = \frac{m_p - m_u}{m_p} \times 100 \quad [\%]$$

gdzie:

X – ubytek masy [%],

m_p – masa początkowa [g],

m_u – masa ubytku [g].

Oznaczenie WWA przeprowadzono metodą wzorca wewnętrznego przy użyciu techniki HPLC/FLD, z wykorzystaniem chromatografii preparatywnej wykluczenia sterycznego (SEC). Próbkę mięsa homogenizowano, następnie poddawano ekstrakcji z wprowadzeniem wzorca wewnętrznego. Do 1 g zhomogenizowanej próbki dodawano 100 µl wzorca wewnętrznego (benzo[b]chryzenu) o stężeniu 50 ng/ml. Próbkę ekstrahowano kolejno metanolem, chloroformem oraz przemywano wodą. Całość wytrząsano i odwirowywano. Chloroformową frakcję lipidową zawierającą WWA sączone i poddawano ponownej ekstrakcji chloroformem, następnie odwirowywano. Frakcje chloroformowe łączono i odparowywano w łaźni wodnej w temp. 40 °C. Pozostałość rozpuszczano w dichlorometanie. Próby oczyszczano przy użyciu chromatografii preparatywnej wykluczenia sterycznego (SEC). Fazę ruchomą stanowił dichlorometan o przepływie 1 ml/min. Detektor UV – długość fali 254 nm. Zbierano eluent zawierający WWA o czasie retencji 18 - 24 min, a następnie odparowywano do sucha w łaźni wodnej w strumieniu azotu (temp. 40 °C). Suchą pozostałość rozpuszczano w acetonitrylu. Przygotowane próbki nanoszono na szczyt kolumny HPLC/FLD. Fazę ruchomą stanowił roztwór woda/acetonitryl (50 : 50). Przepływ fazy ruchomej wynosił 0,8 ml/min. Stężenie acetonitrylu od 20 do 35 min wzrastało do 100 %. Objętość nanoszonej próbki to 20 µl. Na podstawie czasów retencji ustalano optymalne długości fal dla stanu wzbudzenia i stanu emisji [3, 30].

Oznaczano związki, których obecność w produktach grillowanych Dyremark i wsp. [6] przypisują pirolizie wycieku powstającego podczas tej obróbki termicznej surowca. Grupę analizowanych związków stanowiły: fluoranten, piren, ben-

zo[*a*]antracen (BaA), chryzen (CHR), benzo[*b*]fluoranten (BbF), benzo[*k*]fluoranten (BkF), benzo[*a*]piren (BaP), dibenz[*a,h*]antracen (DhA), benzo[*g,h,i*]perylene (BghiP). Określano wartości wykrywalności (LOD – [$\mu\text{g kg}^{-1}$]), oznaczalności (LOQ - [$\mu\text{g kg}^{-1}$]) oraz odzysk metody [%]) przy użyciu standardowych roztworów badanych WWA w acetonitrylu, nanoszonych bezpośrednio na szczyt kolumny HPLC. Wartości LOD, LOQ oraz odzysk metody wynosiły odpowiednio dla: fluorantenu – 0,2/0,4/102, pirenu – 0,2/0,4/96, BaA – 0,2/0,4/101, CHR – 0,1/0,3/78, BbF – 0,1/0,3/98, BkF – 0,1/0,2/104, DBaH – 0,1/0,3/90, BghiP – 0,1/0,3/76, BaP – 0,1/0,2/102.

Uzyskane wyniki zawartości BaP oraz suma oznaczanych WWA ($n = 3$), stanowiły podstawę analizy porównawczej.

Wszystkie wartości wyrażano jako średnie \pm odchylenie standardowe, które obliczano za pomocą arkusza kalkulacyjnego (Excel®). W celu określenia istotności różnic między średnimi WWA zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Wnioskowanie prowadzono na poziomie $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań mających na celu określenie parametrów charakteryzujących zastosowaną metodę analityczną wykazały, że wartości LOD, LOQ i odzysku metody są zgodne z wymogami Rozporządzenia Komisji (WE) NR 333/2007 z dnia 28 marca 2007 [19].

W tab. 1. przedstawiono wyniki zawartości tłuszczu w surowcu, wyciek termiczny oraz czas niezbędny do uzyskania temp. 80 °C w centrum geometrycznym próbek. Określony doświadczalnie czas obróbki termicznej karkówki oraz boczku był podobny i wynosił 11,7 min. Tę samą temperaturę w grillowanym filecie indyczym uzyskiwano po 10 min obróbki termicznej w danych warunkach. Największy wyciek termiczny (32 %) wystąpił w grillowanym boczku. Natomiast w pozostałych produktach grillowanych wynosił: w karkówce – 26 %, a w filecie indyczym – 14 % (tab. 1). Wartości te wskazują na zależność ubytków związanych z wyciekiem termicznym od zawartości tłuszczu w surowcu.

Największą zawartość dziewięciu związków z grupy WWA stwierdzono w grillowanym boczku – 85,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (tab. 2). Zawartość tych związków w pozostałych badanych próbkach nie różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) i wynosiła odpowiednio w grillowanej karkówce i filecie indyczym: 49,8 i 48,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Dominujący udział w sumarycznej zawartości analizowanych WWA, we wszystkich badanych próbkach, stanowiły: piren i fluoranten, odpowiednio: 67,3 % w boczku, 75,7 % w karkówce i 77,5 % w filecie indyczym. Natomiast zawartość dibenz[*a,h*]antracenu we wszystkich badanych produktach grillowanych była mniejsza od wartości określonej jako granica oznaczalności tego związku, tj. 0,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Zawartość benzo[*a*]pirenu, będącego wskaźnikiem związków z grupy WWA, różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) we

Tabela 1

Zawartość tłuszczu w surowcu, wyciek termiczny oraz czas niezbędny do uzyskania temp. 80 °C w centrum geometrycznym próbek, przy średniej temperaturze na powierzchni rusztu wynoszącej 250 °C. Fat content in raw material, thermal weight loss, and time indispensable for obtaining internal temperature of 80 °C in the geometric centre of samples, at 250 °C average temperature on the surface of grate.

Materiał badawczy Research material	Zawartość tłuszczu Fat content [%]	Wyciek termiczny Thermal weight loss [%]		Czas obróbki termicznej Time of thermal processing [min]	
		\bar{x}	s SD	\bar{x}	s SD
Filet indyczy Turkey fillet	2,5	14	1,8	10,3	0,6
Karkówka wieprzowa Pork neck	20,5	26	2,0	11,7	0,6
Boczek Bacon	45,0	32	3,0	11,7	1,5

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} - wartość średnia / mean value; s / SD – odchylenie standardowe / standard deviation (n = 3).

wszystkich badanych próbach (tab. 2). W tabeli tej podano również wartości alternatywnego wskaźnika związków z grupy WWA, wskazywanego w dokumentach Unii Europejskiej, czyli sumę czterech związków z grupy WWA: benz[*a*]antracen, benzo[*a*]piren, chryzen i benzo[*b*]fluoranten. Wartość tego wskaźnika określona w grillowanym boczku różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) od wartości oznaczonych w pozostałych próbkach. Między wartościami tego wskaźnika karkówki i filetu indyczego nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic ($p \leq 0,05$).

Podczas grillowania surowce są poddawane działaniu wysokiej temperatury. Efektem tego jest wyciek termiczny, który stanowią głównie tłuszcz i woda. Sheard i wsp. [22] określili, że głównymi składnikami wycieku termicznego powstającego podczas grillowania siekanych kotletów schabowych są: woda (48 %), tłuszcz (34 %) oraz białka (2 %) [22]. Wielkość wycieku zależna jest od czynników decydujących o jakości mięsa oraz jego przydatności kulinarnej, wśród których wymienia się rasę zwierzęcia, płęć, sposób żywienia oraz masę ubojową [1, 8]. Aaslyng i wsp. [1] wykazali jednak, że podczas intensywnej obróbki termicznej, w wyniku której mięso jest ogrzewane do temp. 80 °C, czynniki osobnicze nie różnicują wielkości wycieku termicznego [1]. Gibis i Weiss [12] dowiedli, że czynnikiem decydującym o wielkości wycieku termicznego jest czas obróbki cieplnej [12]. Smith i wsp. [23] wskazują również na możliwość redukcji wycieku termicznego poprzez zastosowanie marynat, na etapie obróbki wstępnej surowca [23].

Tabela 2

Zawartość WWA oraz benzo[*a*]pirenu w grillowanych produktach w zależności od rodzaju surowca mięsnego.

Content of PAHs and of benzo[*a*] pyrene in grilled products depending on type of raw meat material.

WWA PAHs	Materiał badawczy Research material							
	Surowe mięso Raw meat		Karkówka wieprzowa Pork neck		Filet indyczy Turkey fillet		Boczek Bacon	
	µg kg ⁻¹	s / SD	µg kg ⁻¹	s / SD	µg kg ⁻¹	s / SD	µg kg ⁻¹	s / SD
fluoranten fluoranthene	blm	-	18,7 ^A	0,7	19,0 ^A	2,9	27,1 ^B	0,4
piren pyrene	blm	-	19,0 ^A	0,4	18,2 ^A	1,8	30,7 ^B	0,8
benz[<i>a</i>]antracene benz[<i>a</i>]anthracene	blm	-	2,45 ^A	0,09	2,11 ^A	0,11	4,97 ^B	0,11
chryzen chrysene	blm	-	2,9 ^A	0,01	3,0 ^A	0,4	5,17 ^B	0,05
benzo[<i>b</i>]fluoranten benzo[<i>b</i>]fluoranthene	blm	-	2,63 ^A	0,03	2,4 ^A	0,15	6,3 ^B	0,17
benzo[<i>k</i>]fluoranten benzo[<i>k</i>]fluoranthene	blm	-	0,79 ^A	0,02	0,8 ^A	0,11	2,33 ^B	0,16
benzo[<i>a</i>]piren benzo[<i>a</i>]pyrene	blm	-	1,74 ^A	0,05	1,03 ^B	0,12	5,34 ^C	0,09
dibenz[<i>a,h</i>]antracene dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	blm	-	blm	-	blm	-	blm	-
benzo[<i>g,h,i</i>]perylene benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	blm	-	1,53 ^A	0,05	1,4 ^A	0,08	4,07 ^B	0,09
Σ 4 PAHs	blm	-	9,7 ^A	0,2	8,5 ^A	0,8	17,9 ^B	0,4
Σ PAHs	blm	-	49,8 ^A	1,3	48,0 ^A	2,1	85,9 ^B	1,9

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartości w wierszach oznaczone różnymi literami w indeksie górnym różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / Means in the rows designated by different superscript letters differ statistically significantly at $p \leq 0,05$;

s / SD – odchylenie standardowe / standard deviation ($n = 3$);

blm – poniżej poziomu oznaczalności metody / below quantification limit of method

Σ PAHs – suma: fluorantenu, pirenu, benz[*a*]antracenu, chryzenu, benzo[*b*]fluorantenu, benzo[*k*]fluorantenu, benzo[*a*]pirenu, dibenz[*a,h*]antracenu, benzo[*g,h,i*]perylenu / the sum of: fluoranthene, pyrene, benz[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, dibenz[*a,h*]anthracene, benzo[*g,h,i*]perylene;

Σ 4 PAHs – suma: benz[*a*]antracenu, benzo[*a*]pirenu, chryzenu i benzo[*b*]fluorantenu / the sum of: benz[*a*]anthracene, benzo[*a*]pyrene, chrysene and benzo[*b*]fluoranthene.

W badaniach własnych stwierdzono, że im większa była zawartość tłuszczu w surowcu, tym większy występował wyciek termiczny, wynikający z procesu grillowania. Wielkość wycieku termicznego ma zasadnicze znaczenie w tworzeniu się wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podczas grillowania surowców mięsnych.

Powstawanie WWA w mięsnych produktach grillowanych przypisuje się głównie degradacji termicznej materii organicznej, zwłaszcza tłuszczów i aminokwasów [5, 13, 14, 18]. Składniki wycieku termicznego w wyniku bezpośredniego kontaktu z rozgrzanym paliwem ulegają pirolizie, której efektem jest zwiększony poziom WWA w powstającym dymie [4, 5, 6, 13, 14, 18]. Jako główny składnik odpowiedzialny za zwiększoną pirolizę w procesie grillowania badacze wskazują tłuszcz zawarty w surowcu [4, 5, 6, 26]. Doremire i wsp. [5] wykazali ściśle zależność między zawartością tłuszczu w surowcu a poziomem BaP w produktach grillowanych [5].

Wyniki badań własnych wskazują na zróżnicowany wpływ zawartości tłuszczu w surowcu na poziom WWA w mięsnych produktach grillowanych. Grillowanie boczku o 45-procentowej zawartości tłuszczu skutkowało uzyskaniem produktu o najwyższej zawartości WWA – $85,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ (tab. 2). W przypadku karkówki i fileta indyczego nie uzyskano już jednoznacznych zależności. Pomimo różnicy zawartości tłuszczu w surowcach sięgającej 18 % nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pod względem zawartości analizowanych WWA w produktach grillowanych (filet indyczy – $48,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, karkówka – $49,8 \mu\text{g kg}^{-1}$) (tab. 2). Dyremark i wsp. [6] wskazali dwa źródła WWA w mięsnych produktach grillowanych. Jednym ze źródeł jest piroliza wynikająca z wycieku tłuszczu, drugim natomiast proces spalania zastosowanego paliwa [6]. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wskazują, że piroliza tłuszczu miała zasadnicze znaczenie w tworzeniu WWA tylko w odniesieniu do surowców o bardzo dużej zawartości tłuszczu. W grillowanych produktach zwierzęcych o mniejszej zawartości tłuszczu udział pirolizy tłuszczu ma mniejsze znaczenie w końcowym zanieczyszczeniu mięsnych produktów grillowanych WWA, a za główne źródło tych związków należy uznać proces niepełnego spalania użytych paliw.

Wyniki badań innych autorów wskazują na zróżnicowany poziom WWA w mięsnych produktach grillowanych. Reinik i wsp. [18] analizowali zawartość 12 WWA w wieprzowinie i w mięsie z kurcząt. W próbach po grillowaniu oznaczyli ich odpowiednio 20 oraz $13 \mu\text{g kg}^{-1}$ [18]. Wyniki badań własnych dowodzą większej zawartości analizowanych WWA w grillowanych produktach wieprzowych; średnia zawartość WWA w boczku oraz karkówce wynosiła $67,9 \mu\text{g kg}^{-1}$. Różnice te wynikają prawdopodobnie z różnych parametrów procesu grillowania. Reinik i wsp. [18] określili tylko przedział temperaturowy prowadzonego procesu ($180 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz analizowali grille różnej konstrukcji, ale nie wyznaczyli czasu obróbki termicznej poszczególnych produktów [18]. Takie parametry, jak: temperatura obróbki cieplnej, czas i odległość rusztu od paleniska są wskazywane jako czynniki kluczowe, kształtujące poziom WWA

w produktach grillowanych [3, 6, 7, 10]. Badania zawartości WWA w grillowanych produktach drobiowych (filet kurczący, udziec kurczący) podjęli się m.in. Farhadian i wsp. [9]. Wykazali oni, że zawartość fluorantenu, benzo[*a*]pirenu, benzo[*b*]fluorantenu w tej grupie produktów grillowanych może wynosić nawet $177 \mu\text{g kg}^{-1}$, przy czym zawartość BaP wynosiła $2,44 \mu\text{g kg}^{-1}$ [9]. Należy przypuszczać, że poziom wymienionych związków w grillowanym filecie kurczącym jest niższy od wskazanej wartości grupy drobiowych produktów grillowanych. Przypuszczenia te potwierdzają wyniki badań Ciemniaka [4], który w grillowanym, mocno wysmażonym filecie kurczącym oznaczył $1,79 \mu\text{g kg}^{-1}$ BaP. Z kolei w mięsie i skórze udźca kurczącego po grillowaniu, analizowanych oddzielnie, Ciemniak [4] oznaczył, odpowiednio, $138 \mu\text{g kg}^{-1}$ i zaledwie $0,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ BaP. Wyniki badań własnych i innych badaczy wskazują, że poszczególne produkty grillowane w danej grupie (drobiowe, wieprzowe) różniły się między sobą znacząco pod względem zawartości WWA. Ma to duże znaczenie przy wskazywaniu produktów zwyczajowo spożywanych, stanowiących niebezpieczne źródło WWA, w celu minimalizacji narażenia konsumentów na związki tej grupy poprzez dobór surowca oraz modyfikację stosowanych technologii grillowania.

Wyniki, wymienionych w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 835/2011, wskaźników BaP i $\Sigma 4\text{WWA}$ badanych próbek przedstawiono w tab. 2. Wynika z nich, że grillowanie boczku skutkowało uzyskaniem produktu, w którym zawartość benzo[*a*]pirenu przekroczyła dopuszczalną wartość $5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Produkt taki może stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta. Wartości drugiego wskaźnika związków z grupy WWA ($\Sigma 4\text{WWA}$) nie przekroczyły dopuszczalnej wartości $30 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US – EPA) zalicza do grupy 16 WWA, szczególnie niebezpiecznych dla człowieka, fluoranten i piren [29, 31]. Badane produkty grillowane były źródłem znacznych ilości tych związków. Udział fluorantenu oraz pirenu w sumarycznej zawartości analizowanych WWA w badanych próbach grillowanych wynosił od 67 % do 77 %. Wydaje się więc zasadne dalsze badanie potencjalnego narażenia zdrowotnego wynikającego ze spożywania produktów o tak wysokim poziomie związków uznawanych za niebezpieczne dla człowieka.

Wnioski

1. W wyniku grillowania boczku – surowca o największej zawartości tłuszczu – uzyskano produkt, w którym zawartość benzo[*a*]pirenu przekroczyła dopuszczalny w prawie żywnościowym Unii Europejskiej poziom $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ dla mięsnych produktów grillowanych. Produkt taki nie powinien być spożywany przez konsumenta, a więc nie powinien być kierowany do sprzedaży.
2. Brak statystycznie istotnych różnic między zawartością związków z grupy WWA w grillowanej karkówce i filecie indyczym wskazuje, że zróżnicowanie zawartości

tluszczu w surowcu w zakresie od 2 do 20 % nie wpłynęło jednoznacznie na zawartość związków z grupy WWA w grillowanych produktach.

3. Wykazano większą przydatność, rekomendowanego przez EFSA, wskaźnika związków z grupy WWA ($\Sigma 4\text{WWA}$) do oceny zanieczyszczenia tymi węglowodorami produktów grillowanych w porównaniu z dotychczas stosowanym wskaźnikiem benzo[a]pirenu.
4. Indywidualne określanie poziomu związków z grupy WWA w surowcach zwyczajowo wykorzystywanych do grillowania oraz w produktach poddanych temu procesowi może przyczynić się do wskazania tych, które należy eliminować z asortymentu przeznaczonego do grillowania z uwagi na zagrożenie zdrowia szkodliwymi związkami.

Badania zrealizowane ze środków tematu badawczego: „Optymalizacja procesów produkcyjnych w aspekcie jakości towarów oraz ich energochłonności”, Badania statutowe Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, nr tematu: 0714.808

Literatura

- [1] Aaslyng M. D., Bejerholm C., Ertbjerg P., Bertram H.C., Andersen H.J.: Cooking loss and juiciness of pork in relation to raw meat quality and cooking procedure. *Food Qual. Pref.*, 2003, **14** (4), 277-288.
- [2] Angerer J., Wilhelm M., Brüning T., Jacob J., Pesch B.: New biomarkers of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Toxicol. Environ. Health, Pt A*, 2008, **71**, 734-745.
- [3] Ciecierska M., Obiedziński M.: Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons content in meat products. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2007, **6** (4), 17-28.
- [4] Ciemniak A.: Porównanie wpływu metody grillowania na zawartość benzo(a)pirenu w mięsie kurcząt. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **3** (52), 54-61.
- [5] Doremire M., Harmon G., Pratt D.: 3,4-benzopyrene in charcoal grilled meats. *J. Food Sci.*, 1979, **44** (2), 662-663.
- [6] Dyremark A., Westerholm R., Övervik E., Gustavsson J.: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from charcoal grilling. *Atmos. Environ.*, 1995, **29** (13), 1553-1558.
- [7] EFSA: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. *The EFSA J.*, 2008, **724**, 1-114.
- [8] Ellis M., Webb A.J., Avery P.J., Brown I.: The influence of terminal sire genotype, sex, slaughter weight, feeding regime and slaughter-house on growth performance and carcass and meat quality in pigs and on the organoleptic properties of fresh pork. *Animal Sci.*, 1996, **62**, 521-530.
- [9] Farhadian A., Jinap S., Hanifah H.N., Zaidul I.S.: Effects of meat preheating and wrapping on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled meat. *Food Chem.*, 2011, **124**, 141-146.
- [10] Farhadian A., Jinap S., Abas F., Sakar Z.I.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food Control*, 2010, **21**, 606-610.
- [11] Felton J., Knize M.G.: Food mutagens: the role of cooked food in genetic changes. *Technol. Rev.*, 1995, **7**, 6-25.

- [12] Gibis M., Weiss J.: Inhibitory effect of marinades with hibiscus extract on formation of heterocyclic aromatic amines and sensory quality of fried beef patties. *Meat Sci.*, 2010, **85**, 735-742.
- [13] Janoszka B.: HPLC-fluorescence analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pork meat and its gravy fried without additives and in the presence of onion and garlic. *Food Chem.*, 2011, **126**, 1344-1353.
- [14] Jägerstad M., Skog K.: Genotoxicity of heat - processed foods. *Mutation Research*, 2005, **574**, 156-172.
- [15] Kazerouni N., Sinha R., Che-Han H., Greenberg A., Rothman N.: Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.*, 2001, **39**, 423-436.
- [16] Pan Z., Singh R.P.: Heating surface temperature and contact-heat transfer coefficient of a clam-shell grill. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 2002, **35**, 348-354.
- [17] Pan Z., Singh R.P., Rumsey T.R.: Predictive modeling of contact-heating process for cooking a hamburger patty. *J. Food Eng.*, 2000, **46**, 9-19.
- [18] Reinik M., Tamme T., Roasto M., Juhkam K., Tenno T., Kiis A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in meat products and estimated PAH intake by children and the general population in Estonia. *Food Addit. Contam.*, 2007, **24 (4)**, 429-437.
- [19] 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*, s. 29-38, z 29.03.2007.
- [20] 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*, s. 5-24, z 20.12.2006.
- [21] Rozporządzenie Komisji (WE) 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. Urz. UE L 215*, s. 4-8, z 20.08.2011.
- [22] Sheard P.R., Wood J.D., Nute G.R., Ball R.C.: Effects of grilling to 80°C on the chemical composition of pork loin chops and some observation on the UK national food survey estimate of fat consumption. *Meat Sci.*, 1998, **49(2)**, 193-204.
- [23] Smith J.S., Ameri F., Gadgil P.: Effect of marinades on the formation of heterocyclic amines in grilled beef steaks. *J. Food Sci.*, 2008, **73(6)**, 100-105.
- [24] Stratil P., Kubáň V.: Exogenni karcinogeny v potravínách a karcinogeny vznikající při jejich technologickém zpracování. *Chem. Lett.*, 2005, **99**, 3-12.
- [25] Sundarajan N., Nidhe M., Basel R., Green S.: Comparison of sensory properties of hamburgers cooked by conventional and carcinogen reducing "safe grill" equipment. *Meat Sci.*, 1999, **51**, 289-295.
- [26] Šimko P.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *J. Chromatogr. B*, 2002, **770**, 3-18.
- [27] Tkacz K., Troszyńska A., Lamparski G.: Effect of grill type on sensory quality of meat steaks. *Pol. J. Nat. Sci.*, 2007, **22 (3)**, 525-533.
- [28] Tkacz K., Więk A., Kubiak M.S.: Influence of marinades on the level of PAHs in grilled meat products. *Ital. J. Food Sci.*, 2012, **24 (3)**, 270-278.
- [29] U.S. EPA: Health Effects Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1984, EPA/540/1-86/013.
- [30] Węgrzyn E., Grześkiewicz 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. Chromatogr.*, 2005, **17**, 233-249.

- [31] Wenzl T., Rupert S., Kleiner J., Anklam E.: Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends Anal. Chem.*, 2006, **25** (7), 716-725.

CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN GRILLED MEAT PRODUCTS DEPENDING ON FAT CONTENT IN RAW MATERIAL

Summary

In the paper, the results were presented of the research study focused on the determination of the content of some selected compounds from the group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled meat products. The research material constituted: turkey fillet, pork neck and bacon; the fat content therein was, respectively: 2.5 %, 20.5 %, and 45 %. The raw material was grilled on a charcoal grill at 250 °C. The content of PAHs in the grilled products was determined by a HPLC/FLD method.

The highest content of PAHs analyzed was found in the grilled bacon: 85.9 $\mu\text{g kg}^{-1}$. In other products, the level of the same compounds was about 40 % lower and it amounted in the pork neck and turkey fillet to 49.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and 48.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively.

It was found that the bacon, a raw material with a very high fat content, when undergoing a process of grilling, could be a dangerous source of PAHs. According to the guidelines of the new Commission Regulation (EC) No. 835/2011, such a product should not be consumed by people owing to the content of benzo[*a*]pyrene therein that amounts to 5.34 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Despite the large difference in the fat content in the turkey fillet and the pork neck, the levels of the compounds from the PAHs group in the grilled products did not significantly differ ($p \leq 0.05$).

Key words: PAHs, benzo[*a*]pyrene, grilling, turkey fillet, pork neck, bacon 