

BOŻENA WASZKIEWICZ-ROBAK, ARKADIUSZ SZTERK,
MATEUSZ ROGALSKI, MONIKA KRUK, EWELINA ROKOWSKA,
MAGDALENA ZARODKIEWICZ, JAKUB MIKICIUK

WPŁYW PROCESU WĘDZENIA WYROBÓW WIEPRZOWYCH OTRZYMANÝCH Z MIĘSA O RÓŻNEJ JAKOŚCI POCZĄTKOWEJ NA ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH

Streszczenie

W pracy określono wpływ procesu wędzenia wyrobów otrzymanych z mięsa wieprzowego o różnej jakości początkowej na zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Dokonano oznaczenia zawartości WWA w wyrobach wędliniarskich grubo- i drobnorozdrobnionych (kiełbasy szynkowe, parówki), przed (farsze) i po procesie wędzenia (wyroby gotowe). Do produkcji wyrobów użyto mięsa o zróżnicowanym profilu kwasów tłuszczowych, co wynikało ze stosowania różnego źródła tłuszczu w żywieniu tuczników. Oznaczono i zidentyfikowano 21 WWA, a szczególnej analizie poddano zawartość benzo[a]pirenu, chryzenu, benzo[a]antracenu oraz benzo[b]fluorantenu. Stwierdzono, że proces wędzenia wyrobów wędliniarskich przyczynia się do wzrostu zawartości poszczególnych WWA w ilości od ok. 22 do 40 % w stosunku do zawartości w produktach przed wędzeniem. Wykazano także, że rodzaj tłuszczu dodawanego do paszy tuczników, od których pozyskiwano mięso jako surowiec do produkcji wyrobów wędliniarskich, istotnie wpływał na ilość i rodzaj WWA zawartych w wyrobach gotowych. Stosowanie w paszach tuczników oleju lnianego i rybiego przyczyniło się do zmiany profilu kwasów tłuszczowych w mięsie, co z kolei sprzyjało powstawaniu większej ogólnej ilości WWA, w tym tzw. WWA ciężkich. Zawartość benzo[a]pirenu w badanych wyrobach nie przekraczała granicznej wartości 5 µg/kg, a suma czterech WWA z grupy tzw. ciężkich nie przekroczyła obowiązującej wartości 30 µg/kg, co świadczy o właściwie dobranych parametrach wędzenia.

Słowa kluczowe: mięso wieprzowe, wędliny, wędzonki, zanieczyszczenia technologiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzo[a]piren

*Prof. dr hab. B. Waszkiewicz-Robak, dr hab. inż. A. Szterk, mgr inż. M. Rogalski, mgr inż. M. Kruk, mgr inż. E. Rokowska, mgr inż. M. Zarodkiewicz, mgr inż. J. Mikiciuk, Katedra Żywności Funkcjonalnej, Ekologicznej i Towaroznawstwa, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa.
Kontakt: bozena_waszkiewicz_robak@sggw.pl*

Wprowadzenie

Powstawanie zanieczyszczeń technologicznych oraz dążenie do zminimalizowania ich zawartości w produktach żywnościowych poddanych obróbce termicznej jest coraz częściej analizowane w aspekcie bezpieczeństwa zdrowotnego żywności. Projektowanie produktów o unikatowych walorach sensorycznych, a równocześnie bezpiecznych wymaga optymalizacji procesu obróbki termicznej, np. wędzenia.

W przetwórstwie mięsa zmierza się do zmniejszania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wyrobach wędzonych, do czego obligują rygorystyczne rozporządzenia unijne limitujące zawartość tych związków. Zgodnie z rozporządzeniami WE nr 1881/2006 i nr 835/2011 w mięsie i produktach mięsnych, które poddano obróbce cieplnej, potencjalnie skutkującej tworzeniem się WWA, zawartość benzo[a]pirenu nie powinna przekraczać 5 µg/kg wyrobu, natomiast suma czterech ciężkich WWA (benzo[a]pirenu, benz[a]antracenu, benzo[b]fluorantenu i chryzenu) nie może przekraczać 30,0 µg w 1 kg produktu. Wymagania te będą obowiązywać do 31.08.2014 r., natomiast od 1.09.2014 r. maksymalną zawartość benzo[a]pirenu w mięsie i wyrobach mięsnych ograniczono do 2,0 µg/kg wyrobu, a suma czterech wymienionych ciężkich WWA nie będzie mogła przekroczyć 12 µg/kg produktu. Zaostrzenie wymagań w zakresie dopuszczalnych zawartości WWA w wyrobach wynika z właściwości rakotwórczych i mutagennych tych związków. WWA powstają w trakcie wytwarzania żywności szczególnie wtedy, gdy występuje niepełne spalanie materii organicznej w takich procesach, jak: wędzenie, grillowanie czy pieczenie na ruszcie. Spośród znanych WWA benzo[a]piren (B[a]P) ma najsilniejsze właściwości rakotwórcze, przyjmuje się więc, że może on stanowić swoisty marker będący odzwierciedleniem zawartości pozostałych WWA w produkcie spożywczym [8].

Aby ograniczyć zawartość WWA w wędzonych wyrobach mięsnych, należy stosować przemysłowe wędzarnie, które umożliwiają w pełni kontrolę procesu wędzenia pod względem wilgotności, czasu, temperatury, ilości dymu itp. W wędzarniach przemysłowych stosuje się generatory dymu, w których zachodzi powolne, kontrolowane spalanie materiału drzewnego, istnieje więc możliwość kontroli ww. parametrów [10]. Ilość WWA powstających podczas wędzenia żywności zależy od jakości dymu wędzarniczego, który jest aerozolem powstającym w wyniku wymieszania się gazowych, ciekłych i bardzo rozdrobnionych stałych produktów częściowego spalania drewna z powietrzem. Dym wędzarniczy wytwarzany jest głównie z drewna (w postaci trocin, zrębków lub kłoców) z ewentualnym zastosowaniem przypraw [11]. Kompleksowe badania w zakresie wpływu rodzaju drewna stosowanego do wytwarzania dymu wędzarniczego na ilość powstających WWA, w tym B[a]P, w wyrobach wieprzowych prowadzili Stumpe-Viksna i wsp. [22]. Autorzy wykazali, że pod względem bezpieczeństwa produktu najlepszy surowiec do wytwarzania dymu wędzarniczego pochodzi, w kolejności, z: jabłoni, olchy, węgla drzewnego, klonu, wiśni, jarzębiny, olchy z ja-

łowcem, osiki, śliwy, leszczyny i świerku. Znaczne zredukowanie zawartości WWA, szczególnie B[a]P, można uzyskać przez zastąpienie procesu wędzenia preparatami dymu wędzarniczego. Preparaty takie są otrzymywane ze skroplonego dymu wędzarniczego lub z produktów rozkładowej destylacji drewna, poddanych fizykochemicznej i chemicznej obróbce w celu uwolnienia ich od WWA i składników niepożądanych ze względów sensorycznych. W zależności od wędzarni można stosować system natryskowy lub proszkowy. Czasami preparat miesza się z farszem mięsnym, a wyrób mięsny nie jest już poddawany wędzeniu, tylko np. gotowaniu [14]. Innym sposobem ograniczania zawartości WWA w produktach mięsnych wędzonych jest stosowanie inteligentnych opakowań, np. z polietylenu o niskiej gęstości, które stwarzają możliwość częściowego usuwania (nawet do 50 % pierwotnej zawartości WWA) w czasie krótkotrwałego (24 h) przechowywania produktu wędzonego. Zasada działania takiego opakowania wykorzystuje właściwości fizykochemiczne WWA [1].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu procesu wędzenia wyrobów otrzymanych z mięsa wieprzowego o różnej jakości początkowej na zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Oznaczano zawartość WWA w wyrobach wędliniarskich przed procesem wędzenia (w farszach) i po procesie wędzenia (w gotowych wyrobach grubo- i drobnorozdrobnionych). Do produkcji wyrobów zastosowano mięso o zróżnicowanym profilu kwasów tłuszczowych, co wynikało ze stosowania różnego źródła tłuszczu w paszy tuczników, od których mięso pozyskano.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły farsze (wsady wędliniarskie przed procesem formowania wędlin i przed ich wędzeniem) oraz wyroby gotowe (po wędzeniu): grubo- (kielbasa szynkowa) i drobnorozdrobnione (parówki). Wszystkie wyroby zostały przygotowane według tej samej technologii z mięsa wieprzowego o różnej jakości wyjściowej, tj. pozyskanego z różnych grup doświadczalnych zwierząt, którym z paszą podawano różny rodzaj tłuszczu:

- grupa A – dodatek do pasz oleju rzepakowego i lnianego w proporcji 2,5 : 1,
- grupa B – dodatek do pasz oleju rzepakowego, rybiego i smalcu w proporcji 1 : 2,3 : 0,2,
- grupa C – dodatek do pasz oleju lnianego i rybiego w proporcji 2,5 : 1,
- grupa D – dodatek do pasz oleju rzepakowego, lnianego i smalcu w proporcji 1 : 2 : 0,5.

Założenia technologiczne produkcji kielbas:

- a) gruborozdrobnionej (szynkowej): 1) mięso wieprzowe z szynki kl. III (udział 80 %), 2) wydajność gotowego produktu 105 ÷ 110 %, 3) bez dodatku fosforanów, 4) o obniżonej zawartości NaCl (maksymalnie 1,6 %, zastępując 20 % dodanego

chlorku sodu chlorkiem potasu), 5) o ograniczonym dodatku substancji dodatkowych (cytrynianu sodu, askorbinianu sodu, azotanu(III) sodu), 6) o obniżonej zawartości tłuszczu – maksymalnie 20 %, niezawierających substancji alergennych (pieprzu naturalnego, kolendry mielonej, gałki muszkatołowej).

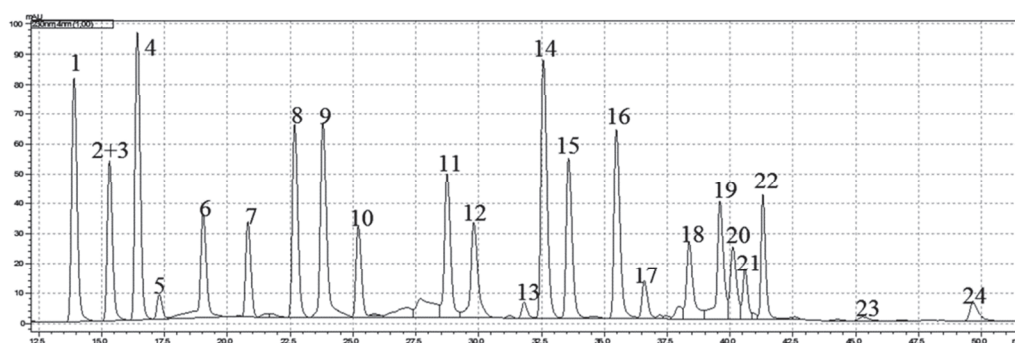
- b) drobnorozdrobnionej (parówek): 1) mięso wieprzowe z szynki kl. II i III (udział 80 %), podgardle skórowane 2) wydajność gotowego produktu $110 \div 115$ %, 3) bez dodatku fosforanów, 4) o obniżonej zawartości NaCl (maksymalnie 1,6 %, zastępując 20 % dodanego chlorku sodu chlorkiem potasu), 5) o ograniczonym dodatku substancji dodatkowych (cytrynianu sodu, askorbinianu sodu, azotanu(III) sodu), 6) o obniżonej zawartości tłuszczu – maksymalnie 20 %, niezawierających substancji alergennych (pieprzu naturalnego czarnego, gałki muszkatołowej).

Wędzenie: wszystkie wyroby były wyprodukowane i wędzone w tych samych warunkach i według takiej samej technologii, w skali półtechnicznej, w Instytucie Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, w Oddziale Technologii Mięsa i Tłuszczu w Warszawie w ramach podzadania 7.3. Projektu Biożywność. Wędzenie prowadzono przy zastosowaniu zewnętrznego generatora dymu, przy tych samych parametrach dla wszystkich wyrobów. Technologia wędzenia polegała na wytworzeniu dymu wędzarniczego w generatorze dymu, a następnie częściowym skropleniu wytworzonego dymu i kierowaniu do komory wędzarniczej (przy zastosowaniu odpowiednich filtrów) substancji niskowrzących – głównie substancji lotnych.

Oznaczenie zawartości WWA: zasada metody polegała na ekstrakcji tych związków z materiału badawczego, oczyszczeniu próbki za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz jakościowym i ilościowym oznaczeniu związków techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z detektorem fluorescencyjnym. Stosowano chromatograf cieczowy wyposażony w układ dwóch pomp gradientowych, pracowano przy przepływie eluentu 300 μ l/min, rozdziału dokonywano w kolumnie chromatograficznej Agilent, ZORBAX Eclipse PAH, 1,8 μ m, 100 mm \times 4,6 mm. Objętość próbki wprowadzanej na szczyt kolumny wynosiła 5 μ l. Program gradientowy: A : B 50 : 50 – 5 \div 20 min, A : B 75 : 25 – 20 \div 30 min, A : B 78 : 22 – 30 \div 60 min, A : B 100 : 0 – 60 \div 70 min, powrót do warunków początkowych A : B 50 : 50. Analizę przeprowadzono z zastosowaniem standardów zewnętrznych (mieszanina 24 WWA wg H-QME 01, AccuStandard). WWA identyfikowano przy użyciu detektora fluorescencyjnego z programowaniem fal wzbudzenia i emisji. Na rys. 1. zamieszczono przykład rozdziału chromatograficznego oznaczanych WWA, natomiast na rys. 2. przykładowy chromatogram obrazujący obecność WWA w próbce rzeczywistej.

Zastosowana metoda charakteryzuje się wysokim odzyskiem oraz wysoką czułością. Odzysk metody w zależności od analizowanego węglowodoru wahał się w przedziale od 64 do 100,8 %. W przypadku większości węglowodorów poziom oznaczalności wynosił 100 fg/ μ l (od 100 fg/ μ l do 1 pg/ μ l). Najmniejszą czułość uzyskano przy

oznaczania naftalenu, co spowodowane było tym, że cząsteczka ta stosunkowo słabo fluoryzuje. Poziom oznaczalności naftalenu wynosił 1 pg/ μ l, natomiast odzysk – 64 %. Najmniejsze odzyski osiągnęto w przypadku WWA o małych masach cząsteczkowych. Przy oznaczaniu B[a]P osiągnięto bardzo zadowalający poziom oznaczalności oraz wysoki odzysk. Metoda charakteryzuje się bardzo dobrym zakresem liniowości $r = 0,98$ w granicach od 100 fg/ μ l do 100 ng/ μ l. Ponadto metoda charakteryzowała się wysoką powtarzalnością wyników rzędu 98 - 95 %.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

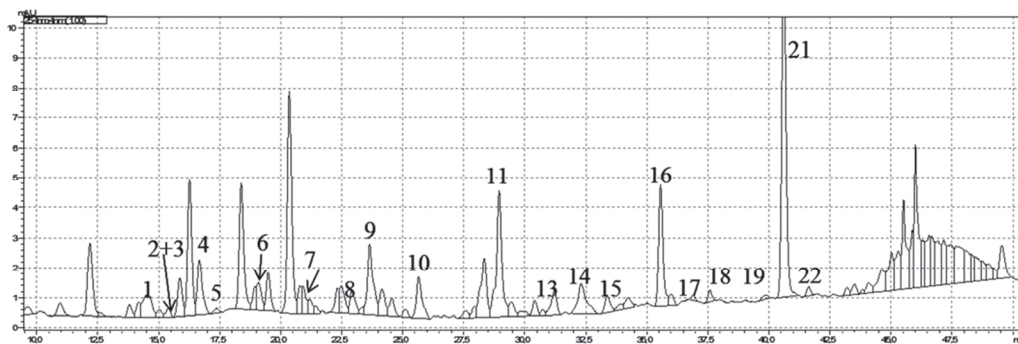
1 – naftalen/naphthalene; 2+3 – acenaften + acenaftylen/acenaphthene + acenaphthylene; 4 – fluoren/fluorene; 5 – fenantren/phenanthrene; 6 – antracen/anthracene; 7 – fluoranten/fluoranthene; 8 – piren/pyrene; 9 – benzo[c]fenantren/ benzo[c]phenanthrene; 10 – benzo[a]antracen/benzo[a]anthracene; 11 – chryzen/chrysene; 12 – 7,12-dimetylobenzo[a]antracen/7,12-dimethylbenz[a]anthracene; 13 – benzo[j]fluoranten/benzo[j]fluoranthene; 14 – benzo[e]piren/benzo[e]pyrene; 15 – benzo[b]fluoranten/benzo[b]fluoranthene; 16 – benzo[k]fluoranten/benzo[k]fluoranthene; 17 – benzo[a]piren/benzo[a]pyrene; 18 – dibenzo[a,l]piren/dibenzo[a,l]pyrene; 19 – dibenzo[a,h]antracen/dibenzo[a,h]anthracene; 20 – 3-metylocholantrén/3-methylcholanthrene; 21 – benzo[g,h,i]terylen / benzo[g,h,i]perylene; 22 – indeno [1,2,3-c,d]piren/indeno[1,2,3-cd]pyrene; 23 – dibenzo[a,h]piren/dibenzo[a,h]pyrene; 24 – dibenzo[a,i]piren/dibenzo[a,i]pyrene.

Rys. 1. Rozdział chromatograficzny oznaczanych WWA. Chromatogram uzyskany przy zastosowaniu detektora PDA i $\lambda = 290$ nm.

Fig. 1. Chromatographic separation of PAHs. Chromatogram obtained by using PDA detector at $\lambda = 290$ nm.

Pandey i wsp. [15] uzyskali wskaźnik detekcji B[a]P i innych WWA na poziomie 0,2 pg/ μ l. Modyfikacja metody w niniejszej pracy umożliwiła osiągnięcie znacznie lepszych wyników. Dla większości WWA limit oznaczalności wynosił 0,1 pg/ μ l. Osiągnięto większy odzysk metody, a był on uzależniony od rodzaju oznaczanego WWA. Obserwowano mniejsze odzyski WWA o mniejszych masach cząsteczkowych.

Zawartość tłuszczu oznaczano metodą ekstrakcyjną Soxhleta zgodnie z PN-ISO 1444:2000 [18]. Kwasy tłuszczowe oznaczano metodą chromatografii gazowej zgodnie z PN-EN ISO 5508:1996 [17].



Objaśnienia pod rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Przykładowy chromatogram obrazujący zawartość WWA w wybranym produkcie.

Fig. 2. Example of chromatogram to image the PAH content in selected product.

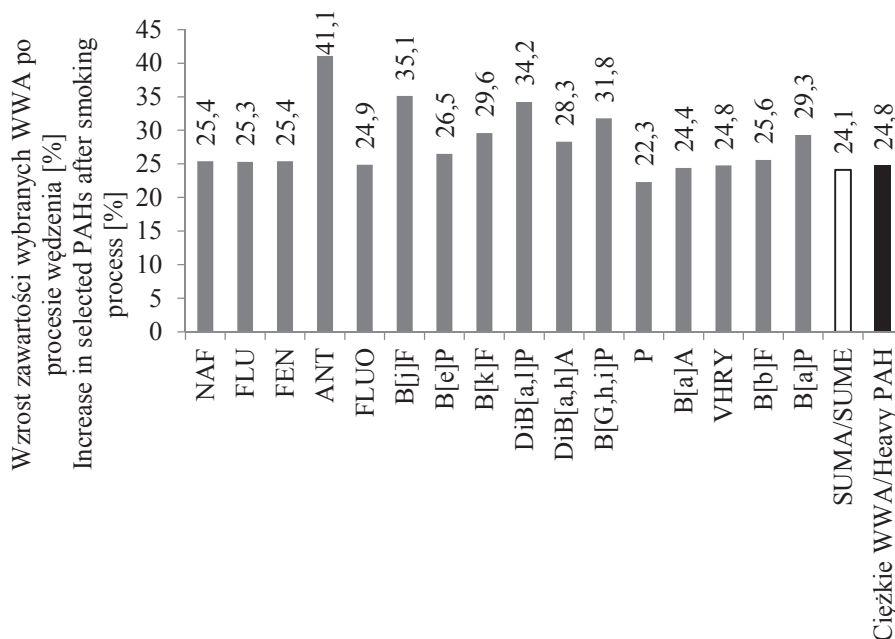
Analizę statystyczną wyników wykonano przy zastosowaniu programu komputerowego Excel oraz Statgraphics Centurion 15.2.11.0. Obliczano wartości średnie oraz odchylenie standardowe. Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi analizowano za pomocą testu Tukeya. Przeprowadzono także wieloczynnikową analizę wariancji oraz test jednorodności grup, przy założonym poziomie istotności $p \leq 0,5$.

Wyniki badań i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) zidentyfikowanych w analizowanych kiełbasach gruborozdrobnionych: w surowym farszu (wsadzie) przed wędzeniem i w gotowych wyrobach wędzonych (kiełbasach szynkowych), natomiast w tab. 2. przedstawiono zawartość WWA w surowym farszu wyrobów drobnorozdrobnionych (przed wędzeniem) oraz w gotowych parówkach (po wędzeniu). Zarówno w farszach (wsadach wędliniarskich przed wędzeniem), jak i w wyrobach gotowych (po wędzeniu) oznaczono szeroki profil WWA, z przewagą lekkich WWA. Zawartość indeno[1,2,3-c,d]pirenu nie przekraczała $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$, a zawartość benzo[a]pirenu w żadnej próbce nie przekroczyła $1 \mu\text{g}/\text{kg}$. W badanych produktach nie stwierdzono zawartości 7,12-dimetylo-benzo[a]antracenu oraz 3-metylocholantrenu (3MET).

Wyniki badań wskazują, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne pochodzą w znaczących ilościach z surowców, gdyż stwierdzono je także w surowych farszach. Po procesie wędzenia zawartość WWA w gotowych wyrobach wzrosła od

ok. 22 % (piren) do ponad 41 % (antracen) w stosunku do ich zawartości w farszach. Wartości te były zbliżone zarówno w wędzonych kielbasach szynkowych, jak i w parówkach (rys. 3).



Objaśnienia jak w tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

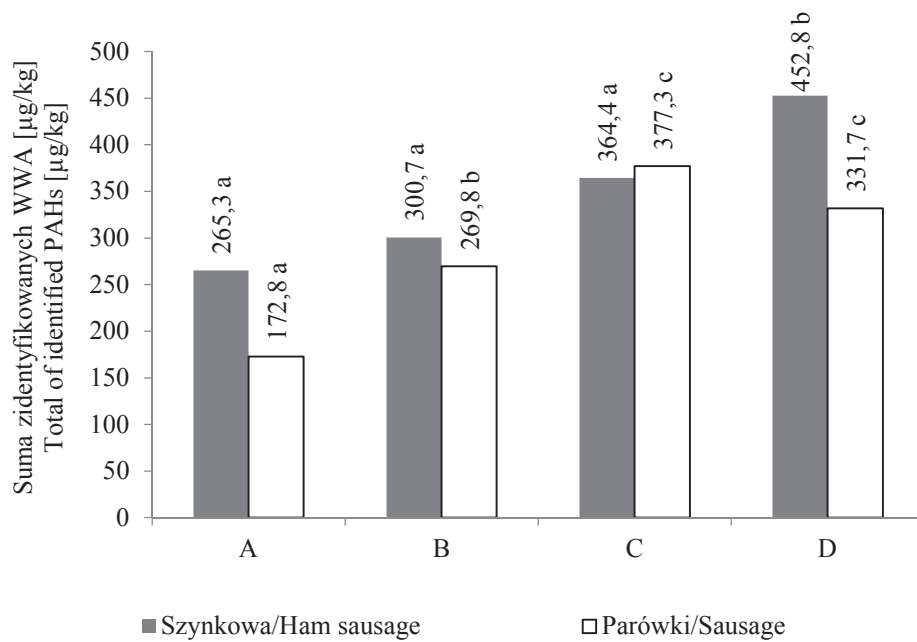
Rys. 3. Wzrost zawartości wybranych WWA po procesie wędzenia wyrobów grubo- i drobnorozdrobnionych wyrażony w procentach w stosunku do zawartości tych związków w produktach przed wędzeniem (farszach).

Fig. 3. Increase in selected PAHs after process of smoking coarsely and finely chopped cured meat products, expressed as percent content of them in products before smoking (in forcemeats).

Na rys. 4. przedstawiono łączną zawartość wszystkich zidentyfikowanych WWA w wędzonych wyrobach wędliniarskich otrzymanych z mięsa z różnych grup doświadczalnych. Stwierdzono, że najwięcej WWA powstało w obu badanych wyrobach (grubo- i drobnorozdrobnionych), gdy do ich produkcji stosowano mięso z grupy D, tj. mięso pozyskane ze zwierząt karmionych paszą, w której źródło tłuszczu stanowiła mieszanina oleju rzepakowego, lnianego i smalcu w układzie 1 : 2 : 0,5, a więc mieszanina z przewagą oleju lnianego. Natomiast najmniej wszystkich WWA powstawało w produktach otrzymanych z mięsa grupy A, tj. gdy zwierzętom podawano z paszą tłuszcz stanowiący mieszaninę olejów roślinnych z przewagą oleju rzepakowego.

W wyniku przeprowadzenia wieloczynnikowej analizy wariancji wykazano, że ogólna zawartość WWA istotnie zależy od wszystkich analizowanych czynników, tj.

od procesu wędzenia ($p = 0,0005$), rodzaju mięsa, z którego produkowane były wyroby ($p = 0,0001$) oraz asortymentu tych wyrobów ($p = 0,0004$) – tab. 3. Istotnie więcej WWA zawierały produkty po wędzeniu, wyprodukowane z mięsa pochodzącego z grup doświadczalnych C i D. Istotnie więcej WWA zawierały kielbasy szynkowe niż parówki.



Objaśnienie: / Explanatory note:

jednakowe oznaczenia literowe oznaczają brak istotnej różnicy między porównywanymi średnimi ($p < 0,05$) / the same letters denote no significant difference among means being compared ($p < 0,05$).

Rys. 4. Porównanie łącznej zawartości WWA w wyrobach grubo- i drobnorozdrobnionych otrzymanych z mięsa z różnych grup doświadczalnych.

Fig. 4. Comparison of total content of PAHs in coarse and finely minced cured meat products produced from meat from different experimental groups.

Tabela 1. Suma zidentyfikowanych WWA w wieprzowej kiełbasie szynkowej przed procesem wędzenia (w farszu) oraz po wędzeniu (w gotowym wyrobie).
 Table 1. Total PAHs identified in pork ham sausage before smoking (forcemeat) and after smoking (final product).

WWA PAHs	Zawartość WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w kiełbasie szynkowej z udziałem mięsa wieprzowego z różnych grup doświadczalnych Content of PAHs [$\mu\text{g}/\text{kg}$] in ham sausage with added pork from different experimental groups											
	Grupa A / Group A		Grupa B / Group B		Grupa C / Group C		Grupa D / Group D					
	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu the smoked	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking				
NAF	127,7 ^a ± 12,6	157,9 ^b ± 17,8	134,5 ^a ± 10,7	167,8 ^b ± 16,3	171,9 ^a ± 12,3	237,2 ^b ± 51,3	308,1 ^a ± 12,7	338,1 ^b ± 12,9				
ANAF	13,4 ^a ± 1,3	17,0 ^b ± 2,0	15,9 ^a ± 1,3	19,3 ^b ± 2,2	17,1 ^a ± 1,2	21,5 ^b ± 2,7	19,5 ^a ± 0,8	21,0 ^a ± 6,2				
FLU	8,1 ^a ± 0,8	10,1 ^b ± 1,1	9,1 ^a ± 0,7	10,8 ^a ± 1,5	8,5 ^a ± 0,6	10,4 ^b ± 0,6	8,0 ^a ± 0,3	9,2 ^b ± 2,2				
FEN	24,8 ^a ± 2,5	31 ^b ± 3,5	27,8 ^a ± 2,2	33,1 ^a ± 4,8	25,8 ^a ± 1,8	32,0 ^b ± 4,4	26,1 ^a ± 1,1	30 ^b ± 7,8				
ANT	2,2 ^a ± 0,2	2,7 ^b ± 0,3	2,5 ^a ± 0,2	2,9 ^a ± 0,6	1,9 ^a ± 0,1	2,4 ^b ± 0,3	2,1 ^a ± 0,1	2,4 ^a ± 0,7				
FLUO	10,4 ^a ± 1,0	13,7 ^b ± 2,4	15,2 ^a ± 1,2	17,5 ^a ± 3,7	10,9 ^a ± 0,8	13,7 ^b ± 1,7	11,8 ^a ± 0,5	13,7 ^a ± 3,1				
B[c]F	6,4 ^a ± 0,6	8,4 ^b ± 1,4	9,3 ^a ± 0,7	10,9 ^b ± 1,8	7,9 ^a ± 0,6	9,9 ^b ± 1,3	8,5 ^a ± 0,4	9,0 ^a ± 1,9				
7,12-DiB[a]A	nie wykryto / not detected											
B[j]F	2,5 ^a ± 0,2	3,9 ^b ± 2,1	7,1 ^a ± 0,6	8,7 ^b ± 0,9	7,8 ^a ± 0,6	8,8 ^a ± 3,1	2,8 ^a ± 0,1	3,2 ^b ± 0,7				
B[e]P	1,7 ^a ± 0,2	2,5 ^b ± 1,2	4,2 ^a ± 0,3	5,1 ^a ± 0,7	4,4 ^a ± 0,3	5,4 ^a ± 1,0	3,8 ^a ± 0,2	4,4 ^a ± 1,0				
B[k]F	0,2 ^a ± 0,0	0,3 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^b ± 0,0	0,5 ^a ± 0,0	0,6 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,1				
DiB[a,l]P	0,1 ^a ± 0,0	0,15 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,1	0,6 ^a ± 0,0	0,8 ^a ± 0,2	0,5 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,2				
DiB[a,h]A	2,5 ^a ± 0,2	3,1 ^b ± 0,4	2,3 ^a ± 0,2	2,8 ^b ± 0,3	2,5 ^a ± 0,2	3,0 ^b ± 0,6	2,0 ^a ± 0,1	2,3 ^a ± 0,7				

3MET	nie wykryto / not detected									
	0,2 ^a ± 0,0	0,3 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^b ± 0,0	0,5 ^b ± 0,0	0,6 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,1		
B[g,h,i]P										
I[1,2,3-cd]P	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0		
DiB[a,h]P	nie wykryto / not detected									
DiB[a,i]P	nie wykryto / not detected									
P	6,6 ^a ± 0,7	8,7 ^b ± 1,5	9,6 ^a ± 0,8	11,1 ^b ± 2,2	7,2 ^a ± 0,5	9,0 ^b ± 1,2	7,7 ^b ± 0,3	9,0 ^b ± 1,9		
B[a]A	0,9 ^a ± 0,1	1,2 ^a ± 0,3	1,6 ^a ± 0,1	1,9 ^a ± 0,3	1,4 ^a ± 0,1	1,8 ^b ± 0,3	1,3 ^a ± 0,1	1,5 ^a ± 0,3		
CHRY	2,3 ^a ± 0,2	3,2 ^b ± 0,9	4,3 ^a ± 0,3	5,1 ^a ± 0,7	4,1 ^a ± 0,3	5,0 ^b ± 0,8	3,7 ^a ± 0,2	4,4 ^a ± 0,9		
B[b]F	0,5 ^a ± 0,0	0,7 ^b ± 0,3	1,2 ^a ± 0,1	1,4 ^b ± 0,1	1,3 ^a ± 0,1	1,6 ^b ± 0,3	1,0 ^a ± 0,0	1,2 ^a ± 0,3		
B[a]P	0,2 ^a ± 0,0	0,3 ^b ± 0,1	0,5 ^a ± 0,1	0,6 ^a ± 0,1	0,5 ^a ± 0,0	0,7 ^b ± 0,1	0,7 ^a ± 0,0	0,8 ^a ± 0,3		

Objaśnienia / Explanatory notes:

jednakowe oznaczenia literowe oznaczają brak istotnej różnicy między porównywanymi średnimi w danej grupie (charakteryzującymi zawartość każdego WWA w wyrobach przed i po wędzeniu) ($p < 0,05$) / the same letters denote no significant difference among means being compared in the group (comparing the contents of each PAH in the product before and after the smoking) ($p < 0,05$).

NAF – naftalen / naphthalene; ANAF – nenaftylen + ncentfen/FLU – fluoren / fluorine; FEN – fenantren / phenantrene; ANT – antracen / anthracene; FLUO – fluoranten / fluoranthene, B[c]F – benzo[c]fluoren / benzo[c]fluorine, 7,12-dimetylo-benzo[a]lantracen / 7,12-DiB[a]A – 7,12-dimethylbenzo[a]-anthracene; B[j]F – benzo[j]fluoranten / benzo[j]fluoranthene; B[e]P – benzo[e]piren / bezno[e]pyrene; B[k]F – benzo[k]fluoranten / benzo[k]fluoranthene; DiB[a,i]P dibenz[a,i]piren / dibenz[a,i]pyrene; DiB[a,h]A – dibenzo[a,h]antracen; 3MET – 3-metylocholantren / 3-methylcholanthrene; B[g,h,i]P – benzo[g,h,i]perylen / benzo[ghi]perylene; I[1,2,3-c,d]P – indeno [1,2,3-cd]piren / indeno[1,2,3-cd]pyrene; DiB[a,h]P – dibenzo[a,h]piren/dibenzo[a,h]pyrene; DiB[a,i]P – dibenzo[a,i]piren/dibenzo[a,i]pyrene; P – piren / pyrene; B[a]A – benzo[a]antracen / benzo[a]anthracene; CHRY – chryzenchrysene; B[b]F – benzo[b]-fluoranten / benzo[b]-fluoranthene; B[a]P –benzo[a]piren / benzo[a]pyrene;

Tabela 2. Suma zidentyfikowanych WWA w wieprzowych wyrobach drobnorozdrobionych – parówkach przed wędzeniem oraz po wędzeniu.
Table 2. Total PAHs identified in pork finely minced sausages of bockwurst type before smoking (forcement) and after smoking (final product).

WWA PAHs	Zawartość WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w parówkach z udziałem mięsa wieprzowego z różnych grup doświadczalnych Content of PAHs [$\mu\text{g}/\text{kg}$] in sausages of bockwurst with pork from different experimental groups											
	Grupa A / Group A			Grupa B / Group B			Grupa C / Group C			Grupa D / Group D		
	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking	po wędzeniu after smoking	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking	po wędzeniu after smoking	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking	po wędzeniu after smoking	przed wędzeniem before smoking	po wędzeniu after smoking	po wędzeniu after smoking
NAF	75,1 ^a ± 3,4	93,9 ^b ± 7,8	110,4 ^b ± 20,7	83,4 ^a ± 5,9	19,9 ^b ± 4,6	157,3 ^b ± 17,9	123,9 ^a ± 10,4	28,2 ^b ± 6,0	157,6 ^a ± 9,1	183,1 ^b ± 32,6	18,7 ^a ± 1,1	21,3 ^b ± 4,5
ANAF	8,0 ^a ± 0,4	11,2 ^b ± 3,1	19,9 ^b ± 4,6	14,7 ^a ± 1,0	14,2 ^b ± 5,4	23,8 ^b ± 6,0	24,0 ^a ± 2,0	23,8 ^b ± 6,0	18,7 ^a ± 1,1	21,3 ^b ± 4,5	10,6 ^a ± 0,6	12,3 ^a ± 2,4
FLU	4,5 ^a ± 0,2	6,6 ^b ± 2,4	14,2 ^b ± 5,4	9,7 ^a ± 0,7	41,3 ^b ± 17,4	71,6 ^a ± 17,7	21,2 ^a ± 1,8	63,8 ^a ± 5,4	10,6 ^a ± 0,6	12,3 ^a ± 2,4	32,6 ^a ± 1,9	37,7 ^a ± 7,3
FEN	13,5 ^a ± 0,6	19,4 ^b ± 6,6	41,3 ^b ± 17,4	27,8 ^a ± 2,0	1,7 ^b ± 0,2	12,9 ^b ± 4,8	12,0 ^a ± 1,0	3,0 ^a ± 0,2	3,0 ^a ± 0,2	3,4 ^a ± 0,7	3,0 ^a ± 0,2	3,4 ^a ± 0,7
ANT	0,8 ^a ± 0,0	1,2 ^b ± 0,3	1,7 ^b ± 0,2	1,4 ^a ± 0,1	17,6 ^b ± 6,4	29,4 ^a ± 5,0	25,4 ^a ± 2,1	17,8 ^a ± 1,0	17,8 ^a ± 1,0	20,0 ^a ± 5,2	17,8 ^a ± 1,0	20,0 ^a ± 5,2
FLUO	7,0 ^a ± 0,3	9,7 ^b ± 2,4	13,3 ^a ± 2,3	11,4 ^a ± 0,8	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	7,8 ^a ± 0,7	10,1 ^b ± 1,5	10,8 ^a ± 0,6	12,2 ^a ± 3,1	10,8 ^a ± 0,6	12,2 ^a ± 3,1
B[c]F	5,5 ^a ± 0,2	7,9 ^b ± 2,7	13,3 ^a ± 2,3	11,4 ^a ± 0,8	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	7,8 ^a ± 0,7	10,1 ^b ± 1,5	10,8 ^a ± 0,6	12,2 ^a ± 3,1	10,8 ^a ± 0,6	12,2 ^a ± 3,1
7,12-DiB[a]A	1,8 ^a ± 0,1	4,1 ^b ± 0,6	13,6 ^b ± 1,8	11,4 ^a ± 0,8	13,6 ^b ± 1,8	9,3 ^a ± 0,8	9,3 ^a ± 0,8	11,1 ^b ± 1,2	8,3 ^a ± 0,5	9,0 ^a ± 3,3	8,3 ^a ± 0,5	9,0 ^a ± 3,3
B[j]F	2,3 ^a ± 0,1	3,5 ^b ± 1,7	6,9 ^b ± 0,9	5,8 ^b ± 0,4	6,9 ^b ± 0,9	4,6 ^b ± 0,4	4,6 ^b ± 0,4	5,7 ^b ± 0,5	4,9 ^a ± 0,3	5,4 ^a ± 1,9	4,9 ^a ± 0,3	5,4 ^a ± 1,9
B[e]P	0,2 ^a ± 0,0	0,3 ^a ± 0,2	0,7 ^a ± 0,1	0,6 ^a ± 0,0	0,7 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,0	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,2	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,2
B[k]F	0,2 ^a ± 0,0	0,4 ^b ± 0,2	1,2 ^a ± 0,3	1,0 ^a ± 0,1	1,2 ^a ± 0,3	0,5 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,0	0,6 ^a ± 0,1	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,2	0,4 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,2
DiB[a,i]P	0,9 ^a ± 0,0	1,7 ^b ± 1,7	4,2 ^a ± 0,3	4,2 ^a ± 0,3	4,8 ^a ± 1,0	2,5 ^a ± 0,2	2,5 ^a ± 0,2	3,1 ^b ± 0,3	2,7 ^a ± 0,2	3,2 ^b ± 0,4	2,7 ^a ± 0,2	3,2 ^b ± 0,4
3MET	0,2 ^a ± 0,0	0,4 ^b ± 0,2	0,7 ^a ± 0,0	0,7 ^a ± 0,0	0,8 ^a ± 0,1	0,5 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,0	0,6 ^a ± 0,1	0,5 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,1	0,5 ^a ± 0,0	0,5 ^a ± 0,1
B[g,h,i]P	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0
I[1,2,3-c,d]P	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,2 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0	0,1 ^a ± 0,0
DiB[a,h]P	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected
DiB[a,i]P	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected	nie wykryto / not detected
P	4,9 ^a ± 0,2	6,3 ^b ± 0,7	8,1 ^b ± 1,2	6,2 ^a ± 0,4	8,1 ^b ± 1,2	8,5 ^a ± 0,7	8,5 ^a ± 0,7	10,8 ^b ± 1,4	11,2 ^a ± 0,6	12,6 ^a ± 3,2	11,2 ^a ± 0,6	12,6 ^a ± 3,2
B[a]A	0,9 ^a ± 0,0	1,3 ^b ± 0,5	2,5 ^b ± 0,2	1,9 ^a ± 0,1	2,5 ^b ± 0,2	1,7 ^a ± 0,1	1,7 ^a ± 0,1	2,1 ^b ± 0,2	1,9 ^a ± 0,1	2,1 ^a ± 0,6	1,9 ^a ± 0,1	2,1 ^a ± 0,6
CHRY	2,3 ^a ± 0,1	3,5 ^b ± 1,6	7,0 ^b ± 0,7	5,8 ^a ± 0,4	7,0 ^b ± 0,7	5,4 ^a ± 0,5	5,4 ^a ± 0,5	6,6 ^b ± 0,6	5,1 ^a ± 0,3	5,6 ^a ± 1,7	5,1 ^a ± 0,3	5,6 ^a ± 1,7
B[b]F	0,6 ^a ± 0,0	1,0 ^a ± 0,8	2,3 ^a ± 0,2	2,3 ^a ± 0,2	2,7 ^a ± 0,4	1,6 ^a ± 0,1	1,6 ^a ± 0,1	1,9 ^a ± 0,2	1,4 ^a ± 0,1	1,5 ^a ± 0,5	1,4 ^a ± 0,1	1,5 ^a ± 0,5
B[a]P	0,2 ^a ± 0,0	0,4 ^b ± 0,3	1,0 ^a ± 0,1	0,8 ^a ± 0,1	1,0 ^a ± 0,1	0,7 ^b ± 0,1	0,7 ^b ± 0,1	0,8 ^a ± 0,1	0,6 ^a ± 0,0	0,7 ^b ± 0,2	0,6 ^a ± 0,0	0,7 ^b ± 0,2

Objaśnienia jak pod tab. 1. / / Explanatory notes as in Tab. 1.

Tabela 3. Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji określające wpływ procesu wędzenia, rodzaju mięsa oraz asortymentu wyrobu wędliniarskiego na łączną zawartość WWA w badanych wyrobach.
Table 3. Results of multivariate analysis of variance to determine impact of smoking process, type of meat, and assortment of cured meat products on total content of PAHs in products analysed.

Źródło zmienności Source of variance	n	Wartość / Value			Grupy homogenne Homogeneous groups	p
		\bar{x}	min min	max max		
Asortyment / Assortment						
Parówki Bockwurst sausages	36	260,1	238,6	281,7	a	0,0004
Szynkowa / Ham sausage	36	315,9	294,3	337,4	b	
Rodzaj mięsa – Grupa doświadczalna Type of meat – Experimental group						
A	18	192,9	162,9	223,1	a	0,0000
B	18	255,4	225,3	285,5	b	
C	18	335,7*	305,6	365,8	c	
D	18	367,9*	337,8	397,9	c	
Forma wyrobu / Form of product						
Przed wędzeniem Before smoking	24	259,1	233,5	284,8	a	0,0005
Po wędzeniu After smoking	48	316,9	298,7	334,9	b	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} - wartość średnia / mean value; p – poziom istotności / p-value;

a, b, c – jednakowe oznaczenia literowe w poszczególnych grupach czynników oznaczają brak istotnej różnicy między porównywanymi średnimi / the same letters in individual groups of factors denote no significant differences among the compared means;

* brak istotnych różnic między wartościami średnimi porównywanymi w grupach czynników / no statistically significant differences among mean values being compared in groups of factors.

Ilość powstających WWA w poszczególnych grupach asortymentowych wyrobów była związana z zawartością w nich tłuszczu. Produkty z mięsa z grupy D, w których stwierdzono najwięcej WWA, zawierały najwięcej tłuszczu zarówno przed, jak i po procesie wędzenia (tab. 4).

Na rys. 5. przedstawiono zawartość WWA tzw. ciężkich (benz[a]antracenu, benzo[b]fluorantenu, chryzenu i benzo[a]pirenu) oraz benzo[a]pirenu w badanych wędlinach.

W przypadku ciężkich WWA najwięcej tych związków powstawało w wyrobach otrzymanych z mięsa z grup B i C, natomiast wyroby z grupy D zawierały istotnie więcej ciężkich WWA niż wyroby otrzymane z mięsa z grupy A. W grupie D jako źródło tłuszczu w paszy zwierząt stosowano przewagę oleju lnianego, natomiast w grupie B i C jako źródło tłuszczu zastosowano dodatkowo olej rybi, co sprzyjało

zwiększonej zawartości kwasów tłuszczowych *n-3* w mięsie, a przez to w wyrobach, w porównaniu z innymi grupami (tab. 5).

Tabela 4. Zawartość tłuszczu w badanych produktach przed i po procesie wędzenia.
Table 4. The fat content of examined products before and after the smoking process.

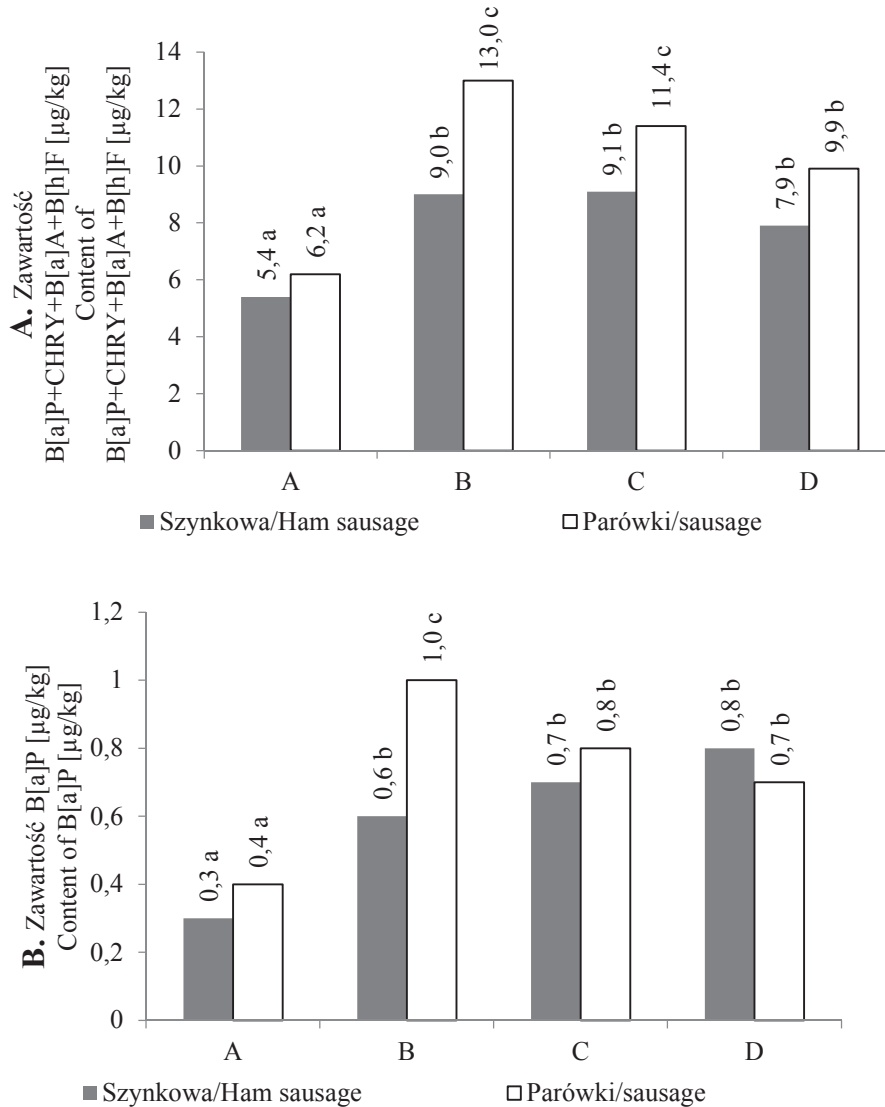
Rodzaj wędliny Type of cured meat product		Zawartość tłuszczu w wyrobach otrzymanych z mięsa z grup doświadczalnych [g/100 g] Content of fat in meat products obtained from experimental group [g/100 g]			
		A	B	C	D
Grubo rozdrobniona – kiełbasa szynkowa Coarsely minced ham sausage	przed wędzeniem before smoking	2,70 ± 0,22	2,45 ± 0,34	2,11 ± 0,41	3,23 ± 0,40
	po wędzeniu after smoking	2,91 ± 0,17	2,71 ± 0,17	2,56 ± 0,16	3,56 ± 0,25
Drobno rozdrobniona – parówki Finely minced product – bockwurst sausages	przed wędzeniem before smoking	13,69 ± 0,07	13,86 ± 0,47	13,72 ± 0,04	15,36 ± 0,48
	po wędzeniu after smoking	13,70 ± 0,42	14,75 ± 1,22	13,03 ± 2,61	14,53 ± 0,52

Objaśnienie: / Explanatory note:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation.

Najważniejsze jest, że zawartość B[a]P w wyrobach wędzonych nie przekraczała w żadnej próbkę dopuszczalnej normy ustalonej na poziomie 5 µg/kg produktu (rys. 5B). Również suma 4 ciężkich WWA (benzo[a]pirenu – B[a]P, benzo[a]antracenu – B[a]A, benzo[b]fluorantenu – B[b]F i chryzenu) nie przekraczała 30,0 µg/kg produktu (rys. 5A). Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w tym doświadczeniu, należy stwierdzić, że wszystkie wyroby spełniające powyższe wymagania nie stanowią zagrożenia zdrowotnego zgodnie z rozporządzeniami WE 1881/2006 [20] i 835/2011 [19].

W wyniku przeprowadzenia wieloczynnikowej analizy wariancji wykazano, że na zawartość czterech ciężkich WWA istotnie wpływały zarówno proces wędzenia ($p = 0,0002$), rodzaj mięsa, z którego wyroby otrzymano ($p = 0,00001$), jak i asortyment wyrobu wędliniarskiego ($p = 0,0004$) – tab. 6.



Objaśnienie: / Explanatory note:

jednakowe oznaczenia literowe oznaczają brak istotnej różnicy między porównywanymi średnimi ($p < 0,05$) / the same letters denote no significant difference among the compared means ($p < 0.05$).

Rys. 5. Porównanie zawartości: A – sumy benzo[a]pirenu, chryzenu, benzo[a]antracenu i benzo[b]fluorantenu, B – benzo[a]pirenu w wyrobach grubo- i drobnorozdrobnionych otrzymanych z mięsa z różnych grup doświadczalnych.

Fig. 5. Comparison of contents: A – total of benzo[a]pyrene, chrysene, benzo[a]anthracene and benzo[b]fluoranthene; B – benzo[a]pyrene in coarsely and finely minced cured meat products produced from meat from different experimental groups.

Tabela 5. Zawartość kwasów tłuszczowych wyrażonych w mg/100 g mięsa/gotowego wyrobu.

Table 5. Fatty acid content expressed in mg/100g of meat/final meat product.

Rodzaj produktu Type of product	Grupy kwasów tłuszczowych Fatty acid groups	Zawartość kwasów tłuszczowych [mg/100 g mięsa/wyrobu] Content of fatty acids [mg/100 g of meat/product]			
		A	B	C	D
Surowe mięso (mielona półtusza) Raw meat (minced half carcass)	n-3 PUFA	707,3	724,8	1379,5	1125,7
	n-6 PUFA	2617,8	3315,1*	3845,4	3080,1*
Kielbasa szynkowa Ham sausage	n-3 PUFA	92,9	79,4	118,3	141,0
	n-6 PUFA	376,5*	384,8*	479,9**	453,7**
Parówki Bockwurst sausages	n-3 PUFA	555,8*	380,5	543,4*	731,8
	n-6 PUFA	2438,5	2218,4*	1880,3	2288,6*

Objaśnienie: /. Explanatory note:

* lub ** – brak istotnych różnic między średnimi porównywanymi w wierszach ($p < 0,05$) / * or ** no statistically significant differences among compared means in lines ($p < 0,05$).

Tabela 6. Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji określające wpływ procesu wędzenia, rodzaju mięsa oraz asortymentu wyrobu wędliniarskiego na zawartość sumy benzo[a]pirenu, chryzenu, benzo[a]antracenu i benzo[b]fluorantenu w badanych wyrobach.

Table 6. Results of multivariate analysis of variance to determine impact of smoking process, type of meat, and assortment of cured meat products on content of total benzo[a]pyrene, chrysene, benzo[a]anthracene, and benzo[b]fluoranthene in products analyzed.

Źródło zmienności Source of variance	n	Wartość / Value			Grupy homogenne Homogeneous groups	p
		\bar{x}	min min	max max		
Asortyment / Assortment						
Parówki Bockwurst sausages	36	9,2	8,6	9,8	a	0,0004
Szynkowa / Ham sausage	36	7,1	6,5	7,7	b	
Rodzaj mięsa – Grupa doświadczalna / Type of meat–Experimental group						
A	18	4,9	4,1	5,7	a	0,0000
B	18	10,1	9,3	10,9	c	
C	18	9,4b*	8,5	10,7	b	
D	18	8,3*	7,4	9,1	b	
Forma wyrobu / Form of the product						
Przed wędzeniem Before smoking	24	7,3	6,7	8,0	a	0,0002
Po wędzeniu / After smoking	48	8,9	8,5	9,5	b	

Objaśnienia jak pod tab. 3. / Explanatory notes as in Tab. 3.

Istotnie więcej WWA zawierały produkty wędzone wyprodukowane z mięsa pochodzącego z grup doświadczalnych C i B. Istotnie więcej ciężkich WWA zawierały parówki, tj. odwrotnie niż w przypadku ogólnej zawartości WWA.

W produkcji kielbas szynkowych i parówek z zastosowaniem mięsa o różnej jakości wyjściowej stosowano te same dodatki i parametry technologiczne. Można więc wnioskować, że zróżnicowana zawartość tłuszczu w wyrobach może wynikać ze zróżnicowanej zawartości tłuszczu w mięsie. Parówki otrzymane z mięsa z grupy D zawierały ok. $1,5 \div 2$ % więcej tłuszczu niż z grupy A, natomiast kielbasa szynkowa z mięsa z grupy D zawierała 3,56 % tłuszczu wobec 2,91 % z grupy A. Zróżnicowana zawartość tłuszczu w mięsie wynikała z kolei z rodzaju tłuszczu, jaki był dodawany do pasz tuczników.

Do żywienia tuczników zastosowano m.in. olej lniany lub mieszaninę oleju lnianego i rybiego. Stosowanie w żywieniu zwierząt tłuszczu o dużej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych, szczególnie z grupy *n-3* (np. oleju lnianego, rybiego), powoduje większe ich odkładanie w tkance mięśniowej organizmu zwierzęcia oraz w tłuszczu podskórnym zwierząt. Wpływa to na zmianę profilu kwasów tłuszczowych w tłuszczu wieprzowym [16], który prawdopodobnie charakteryzuje się luźniejszą konsystencją – bardziej płynną w niższej temperaturze. W związku z powyższym, stosowanie w produkcji wyrobów wędliniarskich surowca o podwyższonej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych (z grupy doświadczalnej B, C i D) powoduje, że w trakcie procesu wędzenia prawdopodobnie zmniejsza się opór dyfuzji WWA z dymu wędzarniczego do produktu. Dyfuzja ta znacznie łatwiej zachodzi na granicy gaz – ciecz (bardziej płynny tłuszcz) niż na granicy gaz – ciało stałe. W efekcie końcowym wyroby otrzymane z mięsa z grup D oraz B i C charakteryzowały się większą zawartością WWA po procesie wędzenia.

Udział tłuszczu w produkcie poddawanym wędzeniu jest dość istotny, gdyż WWA jako związki dobrze rozpuszczalne w lipidach dyfundują z dymu wędzarniczego i rozpuszczają się w tłuszczu znajdującym się na powierzchni wyrobu mięsnego, co wykazano w innych pracach [4, 10]. Kubiak i *wsp.* [12] badali rynkowe przetwory mięsne i stwierdzili najmniejszą zawartość B[a]P w produktach drobiowych wędzonych, niezależnie od sortymentu, co uwarunkowane było m.in. małym stopniem otluszczenia tego surowca. Ciecierska i Obiedziński [2] dowiedli, że produkty poddane tradycyjnemu wędzeniu odznaczały się wyższym poziomem zanieczyszczenia WWA, natomiast niższym poziomem zanieczyszczenia związkami WWA odznaczały się produkty, które zostały poddane wędzeniu w warunkach przemysłowych.

Mała zawartość WWA w produktach badanych w niniejszej pracy spowodowana była zastosowaniem nowoczesnej technologii wędzenia, opracowanej przez Oddział Technologii Mięsa i Tłuszczu Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie. Zastosowanie tej technologii umożliwiło znaczącą redukcję WWA,

w tym głównie benzo[a]pirenu, przy zachowaniu smaku i zapachu typowego dla produktów wędzonych w dymie wędzarniczym. Podobnie Šimko [21] wykazał, że wędzenie produktów w nowoczesnych komorach wędzarniczych z tzw. zewnętrznym generatorem dymu decyduje o powstawaniu względnie niskich poziomów zanieczyszczenia, zwłaszcza ciężkimi WWA.

Spośród wielu zidentyfikowanych WWA wyróżnia się 33 najważniejsze, z których 16 uznaje się za genotoksyczne oraz rakotwórcze. Stwierdzono, że oznaczenie tych 16 WWA jest wystarczające do oceny stopnia zanieczyszczenia żywności tymi związkami. Przez długi czas uważano, że benzo[a]piren może być swoistym markerem obecności wszystkich WWA w produktach spożywczych. Obecnie wiadomo jednak, że B[a]P badany jako jedyny WWA nie jest wystarczającym markerem oszacowania ilości substancji kancerogennych dostarczanych wraz z pożywieniem, dlatego też rekomenduje się oznaczanie B[a]P łącznie z pozostałymi 15 priorytetowymi WWA [5, 6]. Jasna i wsp. [8] badali zawartość 16 najważniejszych WWA zgodnie z wymaganiami UE w sześciu różnych przetworach mięsnych pochodzących z Serbii, poddanych procesowi wędzenia. Były to: szynka wołowa, szynka wieprzowa, bekon bez skóry, bekon ze skórą oraz dwa rodzaje kielbas („cajna” i „sremska”). W żadnym z badanych wyrobów nie stwierdzono przekroczenia zawartości B[a]P powyżej 5 µg/kg. B[a]P stanowił ok. 4,6 % sumy zidentyfikowanych i oznaczanych 16 WWA oraz 15,2 % 12 WWA zgodnie z IARC [7]. Podobne wyniki uzyskali Ciecierska i Obiedziński [3]. Warto podkreślić, że w badaniach własnych zawartość benzo[a]pirenu nie była przekroczona ponad określony limit, pomimo zmiany profilu kwasów tłuszczowych i zmiany konsystencji wyrobów wędliniarskich. Umożliwia to wyprodukowanie wyrobów o podwyższonej zawartości cennych kwasów tłuszczowych (podwyższonej jakości prozdrowotnej) bez znacznego wzrostu zanieczyszczeń technologicznych, jakimi są WWA, które skutecznie przyczyniają się do obniżenia jakości produktu.

Dostępnych jest wiele badań różnicujących asortymenty wyrobów wędliniarskich pod względem zawartości WWA i benzo[a]pirenu. Badania te miały głównie na celu ocenę ich bezpieczeństwa zdrowotnego [9, 13, 23]. Natomiast nie jest dość wyczerpująco przebadany wpływ jakości surowca na profil i ilość WWA powstających wskutek prowadzonej obróbki wysokotemperaturowej o tych samych parametrach. W niniejszej pracy stwierdzono, że ogólna ilość WWA powstających w czasie wędzenia wyrobu wzrasta, gdy surowiec zawiera więcej tłuszczu. Natomiast ilość powstających WWA z grupy tzw. ciężkich, w czasie wędzenia zależy od profilu kwasów tłuszczowych lipidów zawartych w surowcu i jest tym większa, im więcej nienasyconych kwasów tłuszczowych zawiera surowiec. Dodatek do pasz olejów: lnianego i rybiego prawdopodobnie przyczyniał się do zmiany profilu kwasów tłuszczowych w mięsie, co z kolei sprzyjało większej generacji łącznej zawartości WWA, jak również WWA nazywanych ciężkimi, w tym benzo[a]pirenu.

Dość duża zawartość WWA w produktach przed procesem wędzenia może wynikać także z jakości surowców zastosowanych do produkcji wędlin, w tym mięsa oraz różnych przypraw. Czynnikiem, który może mieć wpływ na zawartość WWA w surowym mięsie może być stopień zanieczyszczenia tymi substancjami olejów roślinnych podawanych tucznikom w paszy. Należy więc dokładać wszelkich starań, aby uzyskać surowiec mięsny o jak najniższej początkowej zawartości WWA, gdyż w ten sposób można minimalizować ilość WWA w wędzonych produktach wędliniarskich.

Wnioski

1. Dość duża zawartość WWA w farszach, z których otrzymywano kielbasę szynkową (wyrób gruborozdrobniony) i parówki (wyrób drobnorozdrobniony) świadczy o tym, że znaczna ilość WWA (ponad 55 %) pochodzi z surowców.
2. Po procesie wędzenia w skali półtechnicznej kielbasy szynkowej i parówek, zawartość poszczególnych WWA wzrasta przeciętnie od ok. 22 do ok. 41 %, za wyjątkiem I[1,2,3-c,d]P.
3. Rodzaj tłuszczu dodawanego do paszy tuczników, z których pozyskiwane jest mięso jako surowiec do produkcji wyrobów wędliniarskich, istotnie wpływa na ilość i rodzaj WWA powstających po procesie wędzenia.
4. Ogólna ilość WWA powstających w czasie wędzenia wyrobu wzrasta, gdy surowiec zawiera więcej tłuszczu. Ilość powstających WWA z grupy tzw. ciężkich, w czasie wędzenia zależy od profilu kwasów tłuszczowych tłuszczu zawartego w surowcu i jest tym większa, im surowiec zawiera więcej nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego "BIOŻYWNOŚĆ – innowacyjne, funkcjonalne produkty pochodzenia zwierzęcego" nr POIG.01.01.02-014-090/09, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007 - 2013.

Literatura

- [1] Chen J., Chen S.: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat. *Food Chem.*, 2005, **90**, 461-469.
- [2] Ciecierska M., Obiedziński M.: Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons' content in meat products. *Acta Sci. Pol., Technol. Alimen.*, 2007, **6 (4)**, 17-28.
- [3] Ciecierska M., Obiedziński M.: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w produktach mięsnych wędzonych oznaczona metodą GC-MS. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2012, **XLV(3)**, 402-407.
- [4] Ciecierska M., Teodorska M., Dasiewicz K., Obiedziński M.: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz ich zależności w produktach mięsnych wędzonych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010, **XLIII(1)**, 93-100.

- [5] EFSA: A Report from the Unit of Data Collection and Exposure on a Request from the European Commission Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. EFSA/DATEX/002 (revision 1), 2008, pp. 1-55.
- [6] EFSA: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. Question N° EFSA-Q-2007-136, Adopted on 9 June 2008.
- [7] IARC: Agents Classified by the IARC Monographs, Vol. 1-100 Dostęp w Internecie[04.05.2011]: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>.
- [8] Jasna D, Popovic A., Jira W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different types of smoked meat products from Serbia. *Meat Sci.*, 2008, **80**, 449-456.
- [9] Jira W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in German smoked meat products. *Eur Food Res. Technol.*, 2010, **230**, 447-455.
- [10] Jnovic D., Popovic A., Jira W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditional and industrial smoked beef and pork ham from Serbia. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, **227**, 1191-1198.
- [11] Kostyra E.: Dym wędzarniczy i preparat dymu wędzarniczego. Skład, właściwości, zastosowanie. *Post. Tech. Przetw. Spoż.*, 2005, **5(2)**, 48-50.
- [12] Kubiak M.S., Polak M., Siekierko U.: Zawartość B[A]P w rynkowych przetworach mięsnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 3 (76), 120-129.
- [13] Lorenzo J.M., Purrinos L., Garcia Fontan M.C., Franco D.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: "Androlla" and "Botillo". *Meat Sci.*, 2010, **86**, 660-664.
- [14] Makąła H.: Substancje smakowo-zapachowe w przetwórstwie mięsa. *Przem. Spoż.*, 2010, **65(5)**, 22-24.
- [15] Pandey M.K., Mishra K.K., Khanna S.K., Das M.: Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in commonly consumed edible oils and their likely intake in the Indian population. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 2004, **12**, 1131-1136.
- [16] Piotrowska A., Świąder K., Waszkiewicz-Robak B., Świdorski F.: Możliwości uzyskania mięsa i przetworów z mięsa wieprzowego o podwyższonej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **5(84)**, 5-19.
- [17] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [18] PN-ISO 1444:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu wolnego.
- [19] 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. UE*, L 214/4 z dnia 20.08.2011 r.
- [20] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektóрых zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE*, L 364/5 z dnia 20.12.2006 r.
- [21] Šimko P.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *J. Chromat. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2002, **770(1-2)**, 3-18.
- [22] Stumpe-Viksna I., Bartkevics V., Kukare A., Morozovs A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood. *Food Chem.*, 2008, **110(3)**, 794-797.
- [23] Wretling S., Eriksson A., Eskhult G.A., Larsson B.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. *J. Food Comp. Anal.*, 2010, **23**, 264-272.

EFFECT OF PROCESS OF SMOKING MEAT PRODUCTS FROM PORK SHOWING WITH DIFFERENT INITIAL QUALITY ON CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

Summary

Under the research study, the effect was determined of the process of smoking meat products from meat of different initial quality on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The amount of PAHs was determined in coarse-and fine-minced cured meat products (ham sausages, 'bockwurst' type sausages) before they were smoked (forcemeat) and after the completed smoking process (final products). Meats of different fatty acid profiles were used to produce meat products; their fatty acid profiles differed, because fat from different fat sources was utilized to feed porkers. 21 different types of PAHs were determined and identified, and the contents of benzo[a]pyrene and, chrysene, benzo[a]anthracene, and benzo[b]fluoranthene) were particularly accurately analysed. It was found that the smoking of meat products contributed to the increase in the content of individual PAH from ca. 22 to 40 % compared to their contents in the products before smoking. It was also proved that the type of fat added to foders for porkers used, next, as a raw material to produce cured meat products, significantly impacted the amount and type of PAHs in final meat products. The addition of linseed oil and fish oil in foders for porkers contributed to the change in the fatty acid profile of meat; this fact encouraged the formation of a higher total amount of PAHs including the so-called heavy PAHs. The content of B[a]P in the products analysed did not exceed the limit value of 5 µg/kg, and the total of 4 PAHs from the 'heavy group' did not exceed the enforced, compulsory value of 30 µg/kg; this confirmed that the smoking parameters chosen were appropriate.

Key words: pork, cured meat products, smoked products, process contaminants, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), benzo[a]pyrene ☒



INNOWACYJNA GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

