

# Wpływ substancji dodatkowych i pieczenia na zawartość nitrozoamin w mięsie ryb

RYSZARD RYWOTYCKI

Katedra Mikrobiologii AR, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków  
Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych UJ

Rywotycki R.

## Effect of additive substances and baking on nitrosamine concentrations in fish meat

Summary

The study aimed at determining dimethylnitrosamine (DMNA) and diethylnitrosamine (DENA) concentrations in the raw meat of various fish species and the effect that aquatic environment, place of feeding and season of the year have on these concentrations. Fish meat in individual experimental variants was subjected to various process phases and the influence of additive substances normally used by meat processing technology and baking processes on these nitrosamine levels were investigated. The obtained results show that the species, aquatic environment and the place of feeding influence the nitrosamine concentrations in fish meat. A seasonal effect was also discovered since higher concentrations of DMNA and DENA values were registered in the early spring and late autumn, whereas a decrease was noted in winter. Both a considerable effect of additive substances and the phase of baking processes were demonstrated for the experimental variants on developing nitrosamine contamination. The addition of sodium chloride or sodium ascorbate on the meat of the studied fish causes a decrease in nitrosamine pollution in comparison with meat without their addition. It was also discovered that baking processes cause an increase in nitrosamine contamination in comparison to meat without additives and to meat with additives. Quantitative and qualitative analysis of chromatograms was conducted by comparison with N-nitrosamine standard solution chromatograms.

Keywords: dimethylnitrosamine (DMNA), diethylnitrosamine (DENA), fish meat, additives, baking

Intensyfikacja przemysłu i rolnictwa doprowadziła do skażeń środowiska nitrozoaminami, mikotoksynami, pestycydami, metalami ciężkimi i innymi toksycznymi związkami. Stanowi to istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz zwierząt w następstwie zanieczyszczeń pestycydami i związkami nitrozowymi skażającymi chemicznie powietrze, wodę, ziemię, pasze i żywność (2, 3-21, 28). Szczególne i dotąd mało poznane znaczenie mają nitrozoaminy.

W procesach tworzenia nitrozoamin uczestniczą *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Escherichia*, *Lactobacillus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Streptomyces*, natomiast z rodzaju grzybów *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Candida*, *Cryptococcus* i inne. Rola bakterii w tworzeniu nitrozoamin sprowadza się do: redukcji azotanów do azotynów, degradacji białka do II-rzędowych amin, wytworzenia enzymu katalizującego reakcję nitrozowania oraz powstania odpowiedniego środowiska reakcji, tzn. zakwaszenia (25, 29, 30). Stężenia dimetylnitrozoaminy (DMNA) i dietylnitrozoaminy (DENA) – zawarte powyżej 2,4 ppm/cm<sup>3</sup> w wodach rzek górskich – niszczą żywotność ryb (23, 27).

Celem pracy było:

1) określenie zawartości zanieczyszczeń nitrozoaminami w mięsie surowych ryb różnych gatunków;

2) ocena wpływu wprowadzonych substancji dodatkowych: chlorku sodu i askorbinianu sodu, w zastosowanych wariantach mięsa surowego ryb poszczególnych gatunków zawartość zanieczyszczeń nitrozoaminami;

3) porównawcza analiza oddziaływania procesu pieczenia na zmianę zawartości nitrozoamin (DMNA) i (DENA).

## Materiał i metody

Badania przeprowadzono na mięsie ryb różnych gatunków: węgorzy, sandaczy, jesiotrów, karpia, pstrągów i łososi. Tusze ryb poddawano chłodzeniu w magazynie chłodniczym przez okres 24 h przy temperaturze powietrza 0°C, wilgotności 90% i szybkości obiegu powietrza 2 m/s. Wewnątrz mięśni temperatura wynosiła 1°C. Następnie dokonywano obróbki tusz, płukania – usuwając resztki krwi i filetowania mięśni mięsa od ości szkieletowych ryb. Do każdego z sześciu gatunków ryb: A – węgorz, B – sandacz, C – jesiotr, D – karp, E – pstrąg, F – łosoś, przyjęto ośmiowariantowy cykl doświadczalny badań: 1 – mięso surowe, 2 – mięso pieczone, 3 – mięso z chlorkiem sodu, 4 – mięso z chlorkiem sodu pieczone, 5 – mięso z askorbinianem sodu, 6 – mięso z askorbinianem sodu pieczone, 7 – mięso z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu, 8 – mięso z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone. Każda próbka, z 8 zastosowanych wariantów doświadczalnych, była użyta bezpośrednio do ba-

dań analitycznych na zawartość zanieczyszczeń nitrozoaminami mięsa surowego i stanowiły one odpowiednio warianty: A1, B1, C1, D1, E1 i F1. Następnie do poszczególnych badanych gatunków mięsa surowego ryb, przy pH w przedziale 6,2-7,4, wprowadzono substancje dodatkowe, jak 2% chlorku sodu w wariantach: A3, B3, C3, D3, E3, F3; 0,05% askorbinianu sodu w wariantach: A5, B5, C5, D5, E5, F5 oraz 2% chlorku sodu i 0,05% askorbinianu sodu w wariantach: A7, B7, C7, D7, E7, F7; po upływie 48 godzin leżakowania w warunkach chłodniczych pobierano próbki z tych zastosowanych wariantów i użyto ich bezpośrednio do badań analitycznych na zawartość zanieczyszczeń nitrozoaminami.

Mięso poszczególnych gatunków ryb w doświadczalnych wariantach, każdy z osobna: A2, B2, C2, D2, E2, F2 – surowe; A4, B4, C4, D4, E4, F4 – z chlorkiem sodu; A6, B6, C6, D6, E6, F6 – z askorbinianem sodu; A8, B8, C8, D8, E8, F8 – z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu, poddawano w modelowym piecu posiadającym automatyczne ustawienie programowe procesowi pieczenia w temperaturze 130°C przez okres 25 minut, w wilgotności 50%, uzyskując najlepszą pożądaną wartość sensoryczną za pomocą monitorowania sondą cieplną wklutą w centrum środka próbki do momentu uzyskania temperatury 95°C. W tym zakresie temperatury i przeznaczonego czasu oraz przyjętej stałej wartości i wagowej ilości masy surowca, które są wartościami średnimi, piekarnik pracuje w stanie ustalonym, a wielkości te są stałe poprzez nastawienie pożądaných właściwości pieczonej żywności, przez co uzyskuje się produkt końcowy przydatny jakościowo do spożycia. Uzyskany w takim stanie technologicznym materiał w doświadczalnych wariantach pieczenia stanowił próbki, których użyto do badań analitycznych na zawartość zanieczyszczeń nitrozoaminami.

Próbki mięsa z każdej sztuki badanego gatunku i grupy w danym wariantcie doświadczalnym poddawano wstępnemu rozdrobieniu w wilku przez siatkę o średnicy oczek 2 mm, homogenizowano i prowadzono analizę laboratoryjną wykonywaną z trzykrotnym powtórzeniem, a następnie uśredniano uzyskane wyniki. Z każdego jednego wariantu w danym gatunku ryb pobierano 21 próbek do badań, a każdą jedną z nich od innej sztuki. Następnie uzyskane wyniki zawartości zanieczyszczeń nitrozoaminami (DMNA i DENA), badanego gatunku i grupy mięsa ryb uśredniano dla danego wariantu.

Oznaczenia wykonano metodą Pancholy'ego (1) dostosowaną do oznaczania nitrozoamin w mięsie i przetworach mięsnych przez Scanlana i Ryesa (22). Do identyfikacji próbek zastosowano chromatograf gazowy Varian 3400 sprzężony ze spektrometrem masowym Finnigan MAT ITD 800. Do rozdzielania próbek użyto kolumny kapilarniej (Hewlett-Packard 0,2  $\mu\text{m}$ , długość 25 m). Badane próbki rozpuszczono w chloroformie, a następnie nastrzyknięto 0,5  $\mu\text{l}$  roztworu do chromatografu gazowego i do rozdzielania chromatograficznego stosowano gradient temperatury (50°C-150°C, 10°C/min.) i hel jako gaz nośny. Temperaturę iniektora ustalono na 180°C, a ciśnienie gazu nośnego na 10 psi. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie analizy widm masowych i ich porównania z widmami masowymi standardów, a także przez porównanie czasów retencji badanych próbek z wzorcami. Ilościowej i jakościowej analizy chromatogramów dokonywano przez porównanie z chromatogramami roztworów wzorcowych N-nitrozoamin.

## Wyniki i omówienie

Podstawowym zadaniem badawczym w przyjętych eksperymentach była analiza zawartości zanieczyszczeń, stanowiących zagrożenie dla zdrowia człowieka, przez rakotwórcze nitrozoaminy, w tym dimetylonitrozoaminę (DMNA) i dietylonitrozoaminę (DENA) w mięsie ryb: surowym, z substancjami dodatkowymi chlorku sodu lub/i askorbinianu sodu oraz poddane-mu procesowi pieczenia. Przeprowadzone badania, zgodnie ze schematem przedstawionym w metodyce, i analiza doświadczalnie uzyskanych wyników wskazują, że mięso surowe pochodzące od odłowionych ryb zróżnicowanych gatunków, a to: węgorzy, sandaczy, jesiotrów, karpia, pstrągów i łososi jest zanieczyszczone nitrozoaminami (DENA) i (DMNA). Uzyskane wyniki zostały poddane analizie, uwzględniając wartości średnie arytmetyczne ( $\bar{x}$ ) i ich odchylenia standardowe ( $\pm s$ ) oraz współczynniki zmienności (V%) dla wszystkich grup badań doświadczalnych o kształtowaniu się zawartości zanieczyszczeń toksycznymi związkami nitrozoamin.

Występujące w organizmie zwierzęcym azotyny pochodzą z różnych rodzajów skarmianej paszy i napojów, enzymatycznego rozkładu L-argininy w tkankach z wytworzeniem powyżej 10  $\mu\text{mol}$ a azotynów na 1 kg masy ciała dziennie oraz redukcji azotanów przez drobnoustroje przewodu pokarmowego do azotynów. Stopień przemiany hemoprotein mięsa w pochodne nitrozowe zależy od zawartości mioglobiny i hemoglobiny w mięsie oraz od stężenia azotynu i azotanu. Podczas doświadczeń nie stwierdzono znaczącego wpływu w zastosowanych wariantach technologicznych na wartość pH mięsa doświadczalnych ryb. Do badań doświadczalnych mięsa w danych wariantach wprowadzano substancje dodatkową: chlorek sodu (NaCl) z uwagi na to, iż jest on stosowany do każdego przetworu mięsnych – żywnościowych, stanowiąc istotną rolę w technologii wytwarzania i kształtowania ich cech jakości sensorycznej. Zawartości nitrozoamin w mięsie ryb były zależne od ich gatunków, czynników sanitarnych bytowania środowiskowego wodnego i żerowania, jak również od technologii stosowanych substancji dodatkowych oraz procesu pieczenia. Do badań w danym wariantcie wprowadzano substancję dodatkową 2% zawartości chlorku sodu (NaCl), jak również odpowiednio 0,05% askorbinianu sodu. Dodatek chlorku sodu w ilości 2% oraz askorbinianu sodu w ilości 0,05% do mięsa ryb w doświadczalnych wariantach spowodował obniżenie poziomu zanieczyszczeń nitrozoaminami DMNA i DENA we wszystkich gatunkach i grupach stosowanych wariantów, z tym, że najwyższe działanie destrukcyjne wykazywał askorbinian sodu w stosunku do mięsa surowego niesolonego, co wykazują wyniki w tab. 1. Mechanizm inhibicyjnego działania kwasu L-askorbino-wego polega stąd na usuwaniu za pomocą witaminy C czynnika nitrozującego do tlenu azotu. Z uwagi na

Tab. 1. Poziom nitrozoamin ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) w surowych mięśniach ryb z dodatkiem chlorku sodu lub/i askorbinianem sodu oraz pieczonych ( $n = 21$ ) ( $\bar{x}$ ;  $\pm s$ ; V%)

Wariant doświadczenia	DMNA				DENA			
	$\bar{x}$	%	$\pm s$	V%	$\bar{x}$	%	$\pm s$	V%
A1 – mięso mięśni węgorza	4,08 = 100		1,48	24,6	3,87 = 100		1,34	22,3
A2 – mięso mięśni węgorza pieczone	5,19 = 127		1,42	23,4	4,92 = 127		1,39	20,9
A3 – mięso mięśni węgorza z chlorkiem sodu	3,81 = 93		1,57	20,8	3,69 = 95		1,54	18,9
A4 – mięso mięśni węgorza z chlorkiem sodu pieczone	4,74 = 116		1,36	19,7	4,54 = 117		1,33	17,4
A5 – mięso mięśni węgorza z askorbinianem sodu	3,67 = 90		1,27	15,9	3,47 = 90		1,24	13,6
A6 – mięso mięśni węgorza z askorbinianem sodu pieczone	4,58 = 112		1,12	14,6	4,36 = 113		1,09	12,3
A7 – mięso mięśni węgorza z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu	3,56 = 87		1,08	1,18	3,37 = 87		1,06	10,6
A8 – mięso mięśni węgorza z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone	4,45 = 109		1,01	9,9	4,27 = 110		0,99	8,7
B1 – mięso mięśni sandacza	3,25 = 100		1,04	18,7	3,32 = 100		1,06	19,8
B2 – mięso mięśni sandacza pieczone	4,32 = 135		1,01	17,8	4,37 = 132		1,02	18,6
B3 – mięso mięśni sandacza z chlorkiem sodu	3,03 = 93		1,02	16,8	3,05 = 92		1,04	17,4
B4 – mięso mięśni sandacza z chlorkiem sodu pieczone	3,97 = 122		0,98	16,2	4,01 = 121		1,01	16,7
B5 – mięso mięśni sandacza z askorbinianem sodu	2,86 = 88		0,97	14,9	2,91 = 88		1,00	15,2
B6 – mięso mięśni sandacza z askorbinianem sodu pieczone	3,74 = 118		0,93	14,5	3,87 = 117		0,96	14,8
B7 – mięso mięśni sandacza z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu	2,75 = 85		0,85	12,0	2,81 = 85		0,89	12,3
B8 – mięso mięśni sandacza z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone	3,71 = 114		0,77	10,8	3,75 = 113		0,80	11,0
C1 – mięso mięśni jesiotra	3,59 = 100		0,99	15,5	3,96 = 100		1,07	16,4
C2 – mięso mięśni jesiotra pieczone	4,67 = 130		0,96	14,4	5,04 = 127		1,03	15,2
C3 – mięso mięśni jesiotra z chlorkiem sodu	3,37 = 94		0,87	13,4	3,84 = 97		0,94	14,0
C4 – mięso mięśni jesiotra z chlorkiem sodu pieczone	4,29 = 119		0,83	12,8	4,76 = 120		0,92	13,3
C5 – mięso mięśni jesiotra z askorbinianem sodu	3,24 = 90		0,72	11,3	3,70 = 93		0,81	11,8
C6 – mięso mięśni jesiotra z askorbinianem sodu pieczone	4,23 = 118		0,68	10,9	4,62 = 117		0,77	11,4
C7 – mięso mięśni jesiotra z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu	3,13 = 87		0,51	8,4	3,58 = 90		0,60	8,9
C8 – mięso mięśni jesiotra z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone	4,03 = 112		0,43	7,1	4,46 = 113		0,51	7,6
D1 – mięso mięśni karpia	3,80 = 100		1,07	14,3	3,99 = 100		1,12	15,1
D2 – mięso mięśni karpia pieczone	4,91 = 129		1,03	13,3	5,12 = 128		1,09	13,8
D3 – mięso mięśni karpia z chlorkiem sodu	3,58 = 94		0,90	11,1	3,87 = 97		0,96	11,9
D4 – mięso mięśni karpia z chlorkiem sodu pieczone	4,51 = 119		0,84	10,3	4,79 = 120		0,90	11,1
D5 – mięso mięśni karpia z askorbinianem sodu	3,47 = 91		0,68	8,3	3,66 = 92		0,73	8,5
D6 – mięso mięśni karpia z askorbinianem sodu pieczone	4,40 = 116		0,60	7,0	4,58 = 115		0,65	7,7
D7 – mięso mięśni karpia z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu	3,36 = 88		0,45	5,0	3,53 = 88		0,49	5,7
D8 – mięso mięśni karpia z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone	4,28 = 113		0,38	3,7	4,45 = 112		0,42	4,3
E1 – mięso mięśni pstrąga	3,04 = 100		0,79	11,2	3,08 = 100		0,84	11,8
E2 – mięso mięśni pstrąga pieczone	4,12 = 136		0,76	10,3	4,15 = 135		0,80	10,9
E3 – mięso mięśni pstrąga z chlorkiem sodu	2,83 = 93		0,68	9,2	2,84 = 92		0,71	9,7
E4 – mięso mięśni pstrąga z chlorkiem sodu pieczone	3,75 = 123		0,63	8,7	3,76 = 122		0,66	9,1
E5 – mięso mięśni pstrąga z askorbinianem sodu	2,72 = 89		0,52	7,4	2,72 = 88		0,55	7,8
E6 – mięso mięśni pstrąga z askorbinianem sodu pieczone	3,66 = 120		0,48	7,0	3,65 = 119		0,51	7,4
E7 – mięso mięśni pstrąga z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu	2,71 = 89		0,31	4,5	2,70 = 88		0,34	4,6
E8 – mięso mięśni pstrąga z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone	3,52 = 116		0,22	3,3	3,51 = 114		0,24	3,5
F1 – mięso mięśni łośnosia	3,91 = 100		1,07	14,3	3,69 = 100		1,00	13,1
F2 – mięso mięśni łośnosia pieczone	5,03 = 129		1,03	13,3	4,81 = 130		0,97	12,8
F3 – mięso mięśni łośnosia z chlorkiem sodu	3,70 = 95		0,90	11,1	3,48 = 94		0,85	10,6
F4 – mięso mięśni łośnosia z chlorkiem sodu pieczone	4,85 = 124		0,84	10,5	4,60 = 125		0,79	10,0
F5 – mięso mięśni łośnosia z askorbinianem sodu	3,59 = 92		0,69	8,5	3,37 = 91		0,66	8,0
F6 – mięso mięśni łośnosia z askorbinianem sodu pieczone	4,58 = 117		0,62	7,2	4,39 = 119		0,58	6,7
F7 – mięso mięśni łośnosia z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu	3,40 = 87		0,42	5,2	3,20 = 87		0,38	4,7
F8 – mięso mięśni łośnosia z chlorkiem sodu i askorbinianem sodu pieczone	4,33 = 111		0,33	4,7	4,12 = 112		0,28	4,3

zanieczyszczenia środowiska bytowania (woda) i żerowania (karma), ryb nie można polecać nadmiernemu spożywaniu. Spożywać więc ich należy tyle, aby wykorzystać cenne składniki odżywcze i w takiej ilości, aby nie dopuścić do oddziaływania zawartych w nich zanieczyszczeń toksycznych na zdrowie. Taka ocena odnosząca się do wykonanych i otrzymanych wyników przeprowadzonych oznaczeń zawartości toksycznych skażeń nitrozoaminami jest ważna nie tylko w aspekcie ochrony zdrowia konsumenta, ale również w wymiarze ekonomicznym, świadczy o bezpieczeństwie zdrowotnym i podnosi atrakcyjność produktów rybnych na rynku międzynarodowym. Mechanizm kumulacji związków nitrozowych w tkankach zwierząt jest skomplikowanym odzwierciedleniem aktualnej sytuacji – stopnia skażenia środowiska. Analiza uzyskanych wyników badań wykazuje, że w łańcuchu troficznym (pokarmowym) łączność ze zdegradowanym (skażonym chemicznie środowiskiem) przyrodniczym bytu zwierząt (woda, pasza, powietrze, gleba) jest wykładnikiem (bilansem) takiego stanu zanieczyszczeń mięsa ryb. Należy sądzić, że dotychczasowe metody oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych, gdzie mogą powstawać nitrozoaminy, nie usuwają z nich tych związków, stąd też przedostają się one do wód odbiorników, stanowiąc ich skażenie. Podatne na nitrozowanie wolne aminokwasy, najczęściej prolina, glicyna, alanina, walina, i aminy biologicznie czynne, jak np. putrescyna oraz kadaweryna występujące w mięsie, powstają też pod wpływem mikroorganizmów, enzymów, tak więc mogą tworzyć się dimetylnitrozoamina i dietylnitrozoamina. Okazuje się, że organizm zwierzęcy jest dobrze przystosowany do syntezy nitrozwiązków.

Chlorek sodu ma również właściwości hamujące rozwój drobnoustrojów, przez co wpływa na trwałość mikrobiologiczną, jak również na zawartość nitrozoamin w produktach mięsnych. Analiza uzyskanych wyników wykazała wpływ: gatunku, środowiska bytowania wodnego i żerowania oraz pory roku na kształtowanie się zawartości zanieczyszczeń nitrozoamin w doświadczalnych próbkach wariantowych mięsa ryb. Dodatek chlorku sodu lub/i askorbinianu sodu oraz proces pieczenia wpływają istotnie na zmianę kształtowania się zawartości zanieczyszczeń nitrozoamin w doświadczalnych próbkach wariantowych (tab. 1). Spożycie mięsa ryb, mimo wysokiej zawartości składników odżywczych, nie powinno być jednak dominujące w diecie, ze względu na jednoczesną kumulację w nich toksycznych zanieczyszczeń środowiskowych, jak: nitrozoaminy, rtęci, ołowiu, kadmu i polichlorowanych difenyli. Oznaczanie związków nitrozowych w żywności pochodzenia zwierzęcego jest wskazaniem najgroźniejszych w swych skutkach biologicznych i toksykologicznych trucizn, zagrażających nie tylko produktywności biologicznej, ale również zdrowiu człowieka i zwierząt. Wynika to z ubocznych skutków, jakie niesie ze sobą postęp cywilizacji.

## Piśmiennictwo

1. Pancholy S. K.: Gas chromatographic analysis of carcinogenic nitrosamines in soil. *Soil Biol. Biochemistry* 1976, 8, 75-76.
2. Rutkowski A., Gwiżdża S., Dąbrowski K.: Kompendium dodatków do żywności. Konin, Hortimex 2003.
3. Rywotycki R.: Występowanie nitrozoamin w mięsie. *Medycyna Wet.* 1997, 53, 726-729.
4. Rywotycki R.: Wpływ dodatków funkcjonalnych na ilość nitrozoamin w mięsie wieprzowym i wołowym. *Przem. Spoż.* 1998, 52, 37-42.
5. Rywotycki R.: Dodatki funkcjonalne oraz obróbka termiczna a ilość nitrozoamin w szynce wieprzowej pasteryzowanej. *Przem. Spoż.* 1998, 52, 44-46.
6. Rywotycki R.: Wpływ wybranych dodatków funkcjonalnych oraz obróbki termicznej na ilość nitrozoamin w szynce wołowej pasteryzowanej. *Medycyna Wet.* 1998, 54, 554-558.
7. Rywotycki R.: Wpływ mrożenia i dodatków funkcjonalnych na zawartość nitrozoamin w peklowanym mięsie wieprzowym i wołowym. *Medycyna Wet.* 1998, 54, 841-846.
8. Rywotycki R.: Oddziaływanie dodatków funkcjonalnych na zawartość nitrozoamin w szynce wieprzowej. *Przem. Spoż.* 1998, 52, 54-56.
9. Rywotycki R.: Wpływ wędzenia i wybranych dodatków funkcjonalnych na zawartość nitrozoamin w mięsie wieprzowym. *Medycyna Wet.* 1999, 55, 199-203.
10. Rywotycki R.: Wpływ udziału różnych zestawów dodatków funkcjonalnych i procesów: peklowania, pasteryzacji oraz wędzenia i pasteryzacji na ilość nitrozoamin w szynce wołowej. *Medycyna Wet.* 1999, 55, 550-555.
11. Rywotycki R.: Wpływ procesów technologicznych i dodatków funkcjonalnych na poziom nitrozoamin w mięsie. *Medycyna Wet.* 2000, 56, 267-272.
12. Rywotycki R.: Nitrosamine concentration in beef ham. 1. Influence of smoking and diversified combinations of functional additives. *Fleischwirtschaft Internat.* 2001, 2, 77-80.
13. Rywotycki R.: The effect selected functional additives and heat treatment on nitrosamine content in pasteurized pork ham. *Meat Science* 2002, 60, 335-339.
14. Rywotycki R.: Nitrosamine concentrations in beef ham. 2. Influence of selected functional additives and heat treatment. *Fleischwirtschaft Internat.* 2002, 2, 50-54.
15. Rywotycki R.: Meat nitrosamine contamination level depending on animal breeding factors. *Meat Science* 2003, 65, 669-676.
16. Rywotycki R.: The influence of environment, mode of nutrition and animal species on level of nitrosamine contamination in venison. *Meat Science* 2003, 65, 1045-1053.
17. Rywotycki R.: Wpływ bakteryjnych, mykologicznych i nitrozoaminowych skażeń środowiskowych na stan zdrowia ludzi i zwierząt. *Chłodnictwo* 2003, 6, 36-39.
18. Rywotycki R.: Substancje szkodliwe, drażniące, infekcje i intoksykacje spowodowane spożyciem żywności. *Chłodnictwo* 2003, 12, 36-40.
19. Rywotycki R.: Kształtowanie się zawartości zanieczyszczeń nitrozoaminami mięsa zróżnicowanych gatunkowo ryb surowych, solonych, z askorbinianem sodu, mrożonych i rozmrożonych. *Chłodnictwo* 2004, 5, 42-48.
20. Rywotycki R.: Wpływ środowiska na bezpieczeństwo zdrowotne surowców, przetworów i przechowalniczo żywności oraz na organizmy ludzi. *Chłodnictwo* 2004, 12, 30-33.
21. Rywotycki R.: Ocena obszaru i stanu oraz skutków wynikających z zanieczyszczeń nitrozoaminami produkowanej żywności. *Magazyn Przem. Rybnego* 2004, 5, 53-56.
22. Scanlan R. A., Ryes F. G.: An update of analytical techniques for N-nitrosamines. *Food Technol.* 1985, 30, 95-99.
23. Sikorski Z. E.: Chemia żywności. Białka – budowa i właściwości. WNT, Warszawa 2002, 243-277.
24. Skrypec D. J., Gray J. I., Mandagere A. K., Booren A. M., Pearson A. M., Cuppet S. L.: Effects of bacon composition and processing of N-nitrosamine formation. *Food Technol.* 1985, 39, 74-79.
25. Smyk B., Barabasz W., Różycki E., Dobrowolski J.: The effect of intensive nitrogen fertilization on the occurrence of nitrosamines and mycotoxins in soil of arable land. *J. Environm. Pathol. Oncol.* 1992, 11, 351.
26. Smyk B., Różycki E., Barabasz W.: Nitrosamines – biological effects on the application of mineral nitrogen fertilization in agriculture. *Geodesy Environm. PAN* 1990, 35, 131-144.
27. Smyk B., Różycki E., Dobrowolski J.: Environmental risk factors of cancer and their primary prevention. *J. Environm. Pathol. Toxicol. Oncol.* 1993, 12, 55-57.
28. Smyk B., Rywotycki R.: Nitrozoaminy – nowy problem toksykologii ekologicznej czy może aktualne zagrożenie zdrowia? *AURA* 1984, 5, 12-15.
29. Steinka I., Przybyłowski P.: Wpływ czynników biogenicznych na tworzenie N-nitrozoamin. *Roczn. PZH* 1992, 42, 239.
30. Zottola E. A.: Microbial attachment and biofilm formation: A new problem for the food industry? *Food Technol.* 1994, 48, 197-214.