Podstawowy skład chemiczny, barwa oraz zawartość WWA i azotanów w wędzonych produktach z mięsa świni rasy puławskiej¹⁾

PIOTR SKAŁECKI, MAREK BABICZ*, PIOTR DOMARADZKI,
ANNA LITWIŃCZUK, MARCIN HAŁABIS*, BARTŁOMIEJ RUDA**

Katedra Towaroznawstwa i Przetwórstwa Surowców Zwierzęcych,
*Zakład Hodowli i Biotechnologii Świń, Instytut Hodowli Zwierząt i Ochrony Bioróżnorodności,
Wydział Biologii, Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie,
ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin

**Zakład Mięсны „Jasiołka”, ul. Nadbrzeżna 1, 38-450 Dukla

Otrzymano 05.11.2018

Zaakceptowano 13.11.2018

Skąlecki P., Babicz M., Domaradzki P., Litwińczuk A., Hałabis M., Ruda B.
**Basic chemical composition, colour and content of PAHs and nitrates
in smoked pork products made from Puławska breed**

Summary

The aim of the study was to assess the quality and safety of traditional smoked meats produced from the meat of Puławska breed pigs. The research material consisted of two skeletal muscles, namely, *semimembranosus* and *longissimus dorsi*, taken from 10 carcasses of Puławska breed fatteners. Smoked meats were produced with a 3% addition of salt, spices and acid milk whey (2%). The products were assessed in terms of their basic chemical components (water, protein, fat and salt), colour parameters in the CIE L*a*b* colour space and the content of contaminants, i.e. PAHs [chrysen, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene] and residues of nitrates (III) and (IV). The muscle type had no significant effect on the chemical composition of the products, although a higher content of fat and a lower content of salt were found in loin (by 2.79 and 0.38 percentage points, respectively). Smoked meat from *longissimus dorsi* was significantly lighter in colour (L*; 60.85 vs. 69.28), whereas smoked meats from ham showed a significantly greater degree of redness (a*; 13.24 vs. 8.75). The degree of yellowness of both products was similar (b*; 8.56 vs. 8.85). The content of 4 PHAs and B(a)P in smoked meats from ham was below the permissible limits for traditional products, which are 30 µg/kg and 5 µg/kg, respectively. In the case of smoked meats from loin, the threshold value (30 µg/kg) for the total of 4 PHAs was exceeded in two products, which affected their relatively high average content in smoked meat from this muscle (48.28 µg/kg). Nitrates III and IV were present only in one smoked meat from ham at the levels of 12 ± 2.7 mg/kg (expressed as NaNO₂) and 48 ± 11 mg/kg (expressed as NaNO₃), respectively. For the other products (from both ham and loin), the results were below the detection limit (results not presented in the table). From the nutritional point of view, the chemical composition of these smoked meats was beneficial: the protein content was high, the fat content was optimal, the content of table salt did not exceed the permissible limit, and there were only trace quantities of nitrates III and V. As far as PHAs are concerned, some measures should be taken to reduce their level, especially in smoked meats from loin.

Keywords: nutritional value, PAHs, benzo(a)pyrene, nitrates, smoked products

Produkty tradycyjne i regionalne znajdują coraz większe uznanie wśród konsumentów. Badania wskazują bowiem, że 78% respondentów deklaruje zakup tego typu żywności (15). Do produkcji wyrobów regio-

¹⁾ Badania zrealizowano w ramach projektu BIOSTRATEG „Kierunki wykorzystania oraz ochrona zasobów genetycznych zwierząt gospodarskich w warunkach zrównoważonego rozwoju” współfinansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo” (BIOSTRATEG2/297267/2/NCBR/2016).

nalnych czy tradycyjnych idealnie nadają się surowce pozyskiwane od tuczników ras rodzimych, które pod względem jakościowym mogą konkurować z rasami wysokomięsnymi. Ponadto wykorzystanie mięsa pozyskanego z tych ras wpisuje się w programy rozwoju terenów na których są utrzymywane (11).

Na jakość produktów składa się wiele czynników, przy czym do najważniejszych zaliczyć należy wartość odżywczą oraz bezpieczeństwo zdrowotne. W prze-

twórstwie mięsa wśród zanieczyszczeń chemicznych najważniejszymi zagrożeniami są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz azotany. Wiele WWA, to związki genotoksyczne i rakotwórcze. Jednym z głównych źródeł ich emisji jest proces niecałkowitego spalania lub pirolizy wykorzystywany w procesie wędzenia (14). Ze względów żywieniowych duże kontrowersje w przetwórstwie mięsa budzi również wykorzystanie procesu peklowania. Zastosowane w nim bowiem azotany (III i/lub V) mogą przyczyniać się do tworzenia toksycznych dla człowieka nitrozamin, zarówno *in situ*, jak i *in vivo* (1).

Dyrekcja Generalna ds. Zdrowia i Konsumentów Komisji Europejskiej w Brukseli, do zagadnień badawczych w obszarze nauk rolniczych, których realizacja powinna służyć rozwojowi przemysłu spożywczego, zaliczyła wytwarzanie produktów mięsnych o obniżonej zawartości azotanu (III) oraz produktów mięsnych bezazotanowych. Działania te powinny stać się jednym z filarów wspólnej polityki rolnej i jednym z najważniejszych działań służących zdrowiu, tak w Polsce, jak i we wszystkich krajach Unii Europejskiej (3).

Celem badań była ocena jakości i bezpieczeństwa tradycyjnych wędzonek wyprodukowanych z mięsa świni rasy puławskiej.

Materiał i metody

Materiał badawczy stanowiły 2 mięśnie szkieletowe, tj. półbłoniasty i najdłuższy grzbietu pobrane z 10 tusz tuczników rasy puławskiej. Wybrane mięśnie spełniały wymagania dla mięsa normalnego, tj. charakteryzowały się pH₁- powyżej 5,8 i pH₂₄ powyżej 5,5. Z pobranych mięśni wyprodukowano wędzonki, stosując 3% dodatek soli i przyprawy (pieprz ziarnisty i ziołowy, czosnek świeży, liść laurowy, ziele angielskie, paprykę słodką oraz majeranek). Mięso wraz z solą i przyprawami mieszano na sucho w masownicy, a następnie dodawano serwatkę kwasową z mleka krowiego w ilości 2%. Produkt przechowywano w warunkach chłodniczych (0-2°C) przez 48 godzin. Proces wędzenia prowadzono przez 3,75 godziny, zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną i higieniczną wykorzystując drewno olchowe i bukowe (50%/50%). Rozkład temperatury w produkcie i komorze wędzarniczej przedstawiono na rycinie 1.

Po procesie wędzenia produkt studzono w zimnym powietrzu. W ocenianych produktach oznaczono zawartość podstawowych składników chemicznych metodami referencyjnymi, tzn. zawartość wody metodą suszenia (103°C) wg PN-ISO 1442:2000; białka ogólnego metodą Kjeldahla przy użyciu aparatu Büchi B-324 wg PN-75/A-04018; tłuszczu wolnego metodą Soxhleta przy użyciu aparatu Büchi B-811 wg PN-ISO 1444:2000. Zawartość soli oznaczono metodą Mohra (PN-A-82112:1973/Az1:2002). Wyróżniki barwy CIE L*a*b*, na świeżo odciętej powierzchni plasterów oceniano za pomocą miernika Minolta CR-310 (2). Oznaczono także zawartość zanieczyszczeń, tj. WWA (chryzen,

Ryc. 1. Rozkład temperatury w produkcie i komorze wędzarniczej

benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren) oraz pozostałości azotanów (III) i (V). Analizy zanieczyszczeń wykonano w jednym z laboratoriów analitycznych w woj. lubelskim metodami akredytowanymi – WWA (VDLUF A VII, 3.3.3.2:2011 (mod.) (KI); suma WWW z wyliczenia; REG (EC) 152/2009, IV, A: 2009-02 (mod.); § 64 LFGB L05.00-16:2014-08 (mod.); REG (EC) 152/2009, IV, B: 2009-02 (mod.); pozostałości azotanów (III) i (V) (UNI EN 12014-4:2005 (RC)). Analizę statystyczną wykonano w oparciu o jednoczynnikową analizę wariancji i test t-Studenta, wykorzystując program Statistica ver. 13.0 (Dell Inc. 2016).

Wyniki i omówienie

W tabeli 1 przedstawiono wyniki z analizy podstawowego składu chemicznego i zawartości soli kuchennej ocenianych wędzonek. Nie stwierdzono istotnego wpływu rodzaju mięśnia na skład chemiczny ocenianych produktów, aczkolwiek większy udział tłuszczu o 2,79 punktu procentowego stwierdzono w wędzonkach ze schabu. Średnia zawartość soli w ocenianych produktach wyniosła 2,18% i była znacznie niższa od wartości referencyjnej. Florek i wsp. (6) oceniając wędzone szynki pochodzące z sieci detalicznej

Tab. 1. Skład chemiczny i zawartość soli w ocenianych produktach (n = 10; $\bar{x} \pm s$)

Badane parametry	Wędzonka z szynki	Wędzonka ze schabu	Wymagania chemiczne dla wędzonek wg PN-A-82007:1996
Woda	65,29 ± 0,91	63,21 ± 2,60	nie więcej niż 80%
Białko	28,94 ± 1,10	28,53 ± 1,06	nie mniej niż 16%
Tłuszcz	3,10 ± 0,93	5,89 ± 1,06	nie więcej niż 10%
Sól	2,37 ± 0,11	1,99 ± 0,54	nie więcej niż 4,0%

miasta Lublina stwierdzili niższe niż w badaniach własnych wartości dla białka i tłuszczu (odpowiednio 23,55% i 1,66%) oraz wyższe dla wody (76,44%) i soli (2,73%). Generalnie wyniki dotyczące zawartości soli są zgodne z obserwowaną od kilku lat tendencją obniżania zawartości soli kuchennej w różnych przetworach mięsnych, co spowodowane jest zaleceniami dietetycznymi oraz rosnącymi oczekiwaniami konsumentów w zakresie żywności prozdrowotnej.

Barwa produktu mięsnego obok innych cech organoleptycznych jest istotnym elementem jego oceny. Produkcja wyrobów mięsnych z pominięciem procesu peklowania jest trudna między innymi ze względu na trudności z uzyskaniem w gotowym produkcie charakterystycznej różowoczerwonej barwy. Stwierdzono, że rodzaj mięśnia istotnie różnicował barwę ocenianych produktów ($P \leq 0,01$; tab. 2). Większą jasność (L^*), stwierdzono dla wędzonek z mięśnia najdłuższego grzbietu natomiast istotnie wyższy udział barwy czerwonej (a^*) dla wędzonek z szynki. Udział barwy żółtej w obu produktach był zbliżony (b^*).

Analizując wędzone szynki pozyskane z sieci detalicznej Lublina wykazano niższe niż w badaniach własnych wartości L^* , b^* (odpowiednio, o 7,82 i o 4,12) oraz wyższą o 0,93 wartość parametru a^* (6). Niższy udział barwy czerwonej (a^*) w produktach niepoddanych procesowi peklowania spowodowany jest rozpoczynającą się w temperaturze 63-65°C denaturacją mioglobiny, a co za tym idzie – poszarzeniem barwy wyrobu końcowego.

Analizując poziomy zanieczyszczenia produktów WWA, wykazano przekroczenie wartości granicznej 30 $\mu\text{g/kg}$ dla sumy 4 WWA w przypadku 2 wędzonek ze schabu, co wpłynęło również na relatywnie wysoką wartość średnią w produktach z tego mięśnia (48,28 $\mu\text{g/kg}$). Dla benzo(a)pirenu średnia zawartość w wędzonkach z obu mięśni nie przekroczyła 5 $\mu\text{g/kg}$, aczkolwiek po raz kolejny w dwóch próbach ze schabu stwierdzono wyższą od dopuszczalnego limitu zawartość BaP. W przypadku szynki, w jednej z prób zawartość BaP była poniżej granicy oznaczalności.

Procentowy udział poszczególnych WWA w ocenianych produktach kształtował się na następującym poziomie: w produktach ze schabu (Ch) stanowił 44,28%, (BaA) 30,53%, (BbF) 49%, a (BaP) 42%, z kolei w produktach z szynki, odpowiednio, 49,95% (Ch), 35,10% (BaA), 8,91% (BbF) oraz 6,12% (BaP).

Tab. 2. Wskaźniki barwy ocenianych produktów ($n = 10$; $\bar{x} \pm s$)

Wskaźniki	Wędzonka z szynki	Wędzonka ze schabu
L^*	$60,85^A \pm 3,49$	$69,28^B \pm 3,56$
a^*	$13,24^A \pm 1,61$	$8,75^B \pm 1,38$
b^*	$8,56 \pm 0,78$	$8,85 \pm 0,31$

Objaśnienie: różnice statystycznie istotne: A, B przy $p \leq 0,01$

W badaniach Niewiadomskiej i wsp. (9) oceniających stopień zanieczyszczenia wędzonek wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi wykazano średnią zawartość sumy 4 WWA na poziomie 9,2 $\mu\text{g/kg}$, natomiast benzo(a)pirenu na poziomie 1,2 $\mu\text{g/kg}$. W przypadku ich procentowego udziału, chryzen stanowił 40,5% całkowitej sumy WWA, benzo(a)antracen 36,7%, benzo(b)fluoranten 10,8%, a benzo(a)piren 12,6%. Na 125 ocenionych produktów, wykazano przekroczenie limitu benzo(a)pirenu w 3 próbkach wędzonek, natomiast sumy 4 WWA w przypadku 4 produktów.

Dane (8, 14) wskazują na związek zawartości WWA w produkcie z udziałem tłuszczu w środku spożywczym, rodzajem źródła ciepła i jego usytuowaniem w stosunku do produktu poddawanego obróbce, jak również z rodzajem wędliny, tj. jej grubością i składem surowcowym. Zaobserwowano, że im większa zawartość tłuszczu oraz powierzchnia wędzonego wyrobu przy małej jego masie (np. kabanosy), tym większa zawartość poliarénów, zarówno (BaP) (do 9,1 $\mu\text{g/kg}$) i sumy 4 WWA (do 70 $\mu\text{g/kg}$) (8, 14). Może to częściowo tłumaczyć uzyskane w badaniach własnych wyższe wartości sumy 4 WWA i BaP w produktach ze schabu, który zawierał większe ilości tłuszczu (5,89% vs. 3,10%).

Obecność azotanów III i V stwierdzono tylko w przypadku jednej wędzonki z szynki odpowiednio na poziomie $12 \pm 2,7$ mg/kg (w przeliczeniu na NaNO_2) oraz 48 ± 11 mg/kg (w przeliczeniu na NaNO_3), co prawdopodobnie było wynikiem wykorzystania dodatków roślinnych. W przypadku pozostałych produktów (zarówno z szynki i ze schabu) wyniki były poniżej granicy wykrywalności (wyniki nieprezentowane w tabeli). W opinii EFSA z 2017 r. stwierdzono, że w przypadku azotanów pobranie ich ze wszystkich źródeł żywności przekracza ADI dla wszystkich grup populacji, natomiast spożycie azotanów ze wszystkich źródeł przekracza ADI dla niemowląt i dzieci przy

Tab. 3. Zawartość chryzenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i benzo(a)pirenu w wędzonkach z mięsa świń rasy puławskiej ($\mu\text{g/kg}$), $n = 10$; $\bar{x} \pm s$ (min.-max.)

Badane parametry	Wędzonka z szynki	Wędzonka ze schabu	Wartości krytyczne dla produktów tradycyjnych (12, 13)
Chryzen $\mu\text{g/kg}$ (Ch)	$11,10 \pm 3,03$ (6,90-15,00)	$21,38 \pm 13,88$ (5,9-38)	
Benzo(a)antracen $\mu\text{g/kg}$ (BaA)	$7,78 \pm 1,73$ (5,10-9,80)	$14,74 \pm 9,34$ (4,10-26,00)	
Benzo(b)fluoranten $\mu\text{g/kg}$ (BbF)	$1,98 \pm 0,87$ (1,10-3,10)	$4,58 \pm 3,44$ (1,30-8,50)	
Benzo(a)piren $\mu\text{g/kg}$ (BaP)	$1,36 \pm 0,82$ (< 0,1-2,10)	$3,58 \pm 2,72$ (1,50-6,80)	5 $\mu\text{g/kg}$
Suma 4 WWA $\mu\text{g/kg}$	$22,22 \pm 6,25$ (13,10-29,80)	$48,28 \pm 29,23$ (12,90-78,80)	30 $\mu\text{g/kg}$

średnim spożyciu oraz dla wszystkich grup populacji przy wysokim spożyciu środków spożywczych (4, 5, 7).

Skład chemiczny ocenianych wędzonek był korzystny z żywieniowego punktu widzenia, m.in. ze względu na wysoką zawartość białka, optymalną tłuszczu i fakt niższej niż dopuszczalne limity zawartości soli kuchennej oraz śladowych ilości azotanów III i V. W przypadku WWA należy podjąć działania zmierzające do obniżenia ich poziomu szczególnie w wędzonkach ze schabu.

Piśmiennictwo

1. Bedale W., Sindelar J. J., Milkowski A. L.: Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions. *Meat Sci.* 2016, 120, 85-92.
2. CIE: Colorimetry (3rd ed.). Commission International de l'Eclairage. Vienna, Austria 2004, 16-20.
3. FCEC: Study on the monitoring of the implementation of directive 2006/52/EC as regards the use of nitrites by industry in different categories of meat products: Final report 2016, 1-281.
4. European Food Safety Authority. Re-evaluation of potassium nitrite (E 249) and sodium nitrite (E 250) as food additives. *EFSA Journal* 2017, 15, 4786.
5. European Food Safety Authority. Re-evaluation of sodium nitrate (E 251) and potassium nitrate (E 250) as food additives. *EFSA Journal* 2017, 15, 4787.
6. Florek M., Skalecki P., Litwińczuk A., Respondowska K.: Ocena towaroznawcza szynki wędzonej dostępnych w sieci detalicznej miasta Lublina. *Towaroznawcze Problemy Jakości. Pol. J. Commod. Sci.* 2013, 2, 114-120.
7. Gajda-Wyrębek J., Jarecka J., Dmitruk M.: Ponowna ocena substancji dodatkowych przez EFSA i jej konsekwencje dla producentów żywności. *Przem. Spoż.* 2018, 9, 26-31.
8. Migdał W., Dudek R., Kapinos F., Kluska W.: Wędliny wędzone tradycyjnie – zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), [w:] Tarko T., Duda-Chodak A., Witczak M., Najgebauer-Lejko D. (red.): Właściwości produktów i surowców żywnościowych. Wybrane zagadnienia. Wydawnictwo Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków 2014, s. 75-87.
9. Niewiadomska A., Kiljanek T., Semenik S., Niemczuk K., Żmudzki J.: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wędzonych produktach mięsnych i rybnych. *Med. Weter.* 2016, 72, 383-388.
10. PN-A-82112:1973/Az1:2002. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie zawartości soli kuchennej.
11. Prasow M., Babicz M., Domaradzki P., Skalecki P., Litwińczuk A., Kaliniak A.: Wartość rzeźna i jakość mięsa świń ras lokalnych w Polsce. *J. Anim. Sci. Biol. Bioecon.* 2018, XXXVI, 5-17.
12. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1327/2014 z dnia 12 grudnia 2014 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w mięsie wędzonym tradycyjnie i produktach mięsnych wędzonych tradycyjnie oraz w rybach i produktach rybołówstwa wędzonych tradycyjnie. *Dz. U. L* 358 z 13.12.2014, s. 13.
13. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 15 grudnia 2014 r. w sprawie wymagań weterynaryjnych przy produkcji produktów mięsnych wędzonych w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA). *Dz. U. poz.* 1845 z późn. zm.
14. Zachara A., Juszczak L.: Zanieczyszczenie żywności wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi – wymagania prawne i monitoring. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 2016, 3, 5-20.
15. Żakowska-Biemans S., Kuc K.: Żywność tradycyjna i regionalna w opinii i zachowaniach polskich konsumentów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 2009, 3, 105-114.

Adres autora: dr hab. Piotr Domaradzki, prof. UP, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin; e-mail: piotr.domaradzki@up.lublin.pl