

# Ocena ryzyka występowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia



Europejski Fundusz Rolny na rzecz  
Rozwoju Obszarów Wiejskich



**Europejski Fundusz Rolny na Rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich: Europa inwestująca w obszary wiejskie**  
**Instytucja zarządzająca PROW 2014-2020 – Minister Rolnictwa i Rozwoju Obszarów Wiejskich**  
**Projekt „Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – ocena ryzyka przekroczenia dopuszczalnych limitów**  
**WWA w wyrobach mięsnych wędzonych”**  
opracowany przez Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie Oddział w Radomiu,  
współfinansowany jest ze środków Unii Europejskiej w ramach Pomocy Technicznej PROW na lata 2014-2020

# Ocena ryzyka występowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia

**prof. dr hab. Zbigniew J. DOLATOWSKI**  
**dr hab. inż. Małgorzata KARWOWSKA**  
**dr hab. inż. Joanna STADNIK**  
**dr inż. Karolina WÓJCIAK**

Katedra Technologii Mięsa i Zarządzania Jakością  
Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

**Wędzenie** jest jednym z podstawowych zabiegów technologicznych w produkcji wędlin i ryb oraz należy do najstarszych metod utrwalania żywności pochodzenia zwierzęcego.

W trakcie wędzenia produkt poddawany jest synergicznemu oddziaływaniu:

- składników dymu
- ciepła

W efekcie następuje:

- nasycenie produktu składnikami dymu otrzymywanego w wyniku niepełnego spalania (pirolizy) drewna z drzew liściastych oraz
- częściowe odwodnienie (podsuszenie).

**Dym** spełnia przede wszystkim funkcję smakowo-zapachową i barwotwórczą, a ponadto bakteriostatyczną i przeciwutleniającą.

**Obróbka cieplna** zapewnia częściową lub całkowitą denaturację białek, usunięcie części wody oraz niezbędną redukcję mikroflory.

Równoczesne oddziaływanie tych czynników wpływa zarówno na smak, zapach, barwę i wydajność gotowego produktu, jak również na jego trwałość.



**Celem wędzenia** jest zatem:

- nadanie żywności charakterystycznych cech sensorycznych (szczególnie smaku i zapachu)
- przerwanie lub wstrzymanie funkcji życiowych drobnoustrojów oraz enzymów zawartych w żywności (rodzimych i bakteryjnych) - utrwalenie żywności

- częściowe odwodnienie wędzonego surowca (zwłaszcza powierzchniowe), co wpływa na obniżenie aktywności wody ( $a_w$ ) w produkcie i zwiększenie jego trwałości
- zdenaturowanie białek w celu ich przygotowania do spożycia (działanie ciepła przy wędzeniu ryb lub mięsa na gorąco; działanie soli przy wędzeniu na zimno)

Do uzyskania dymu wykorzystuje się wiele rodzajów drewna oraz metod wytwarzania, które warunkują różne właściwości dymu.

Obecna wiedza na temat wytwarzania dymu i procesu wędzenia umożliwia wpływanie na skład dymu, a przez to na jakość wędzonego produktu.

Najważniejszymi kryteriami oceny przetworów wędzonych przez konsumenta są:

- równomierność uwędzenia
- barwa
- smak
- zapach
- trwałość wyrobu

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Technologia wędzenia powinna zapewnić konsumentowi uznany przez niego standard wyrobu i **bezpieczeństwo zdrowotne.**

O bezpieczeństwie zdrowotnym wyrobów wędzonych decyduje koncentracja szkodliwych składników dymu, które mogą znaleźć się w produkcie w wyniku nieprawidłowości w procesie wędzenia.

Obecności tych składników konsument nie jest w stanie stwierdzić organoleptycznie (może jedynie podejrzewać ich obecność w przypadku okopconych produktów).

Zatem na straży bezpieczeństwa żywności muszą stać odpowiednie przepisy prawa żywnościowego, których respektowanie gwarantuje, że spożywana żywność nie spowoduje uszczerbku na zdrowiu.



Ciągły postęp w dziedzinie nauk o żywności sprawia, iż wymagania dotyczące bezpieczeństwa żywności podlegają ciągłej weryfikacji w efekcie której zastrzane są przepisy dotyczące zawartości w niej potencjalnie niebezpiecznych związków, do których należą m.in. WWA

Dym wędzarniczy jest **aerozolem** o różnym nasyceniu para wodną.

Powstaje w wyniku wymieszania się z powietrzem gazowych, ciekłych i bardzo rozdrobnionych stałych produktów kontrolowanego spalania drewna przy ograniczonym dostępie powietrza (**pirolizy**).

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

**Fazę rozpraszającą** stanowią powietrze i składniki gazowe.

W fazie tej znajduje się ok. 10% składników dymu.

**Fazę rozproszoną** stanowią płynne i stałe produkty spalania:

- para wodna
- pary związków organicznych
- cząstki stałe (sadza, smoła, żywice)

zawieszane w postaci małych kuleczek w fazie gazowej.

Cząstki stałe dymu mają przeciętną średnicę 0,08-0,14  $\mu\text{m}$ .

Dym wędzarniczy zawiera powietrze, CO<sub>2</sub>, CO i przypuszczalnie blisko 10 000 różnych substancji (głównie organicznych), z czego dotychczas jednoznacznie zidentyfikowano ok. 600.

Najważniejsze grupy związków czynnych występujących w dymie wędzarniczym:

- kwasy karboksylowe (ok. 25 mg/m<sup>3</sup>)
- związki karbonylowe (ok. 50 mg/m<sup>3</sup>)
- fenole i ich pochodne (ok. 250 mg/m<sup>3</sup>)
- związki obojętne (alkohole, estry, węglowodory itp.)

Jakość wędzonych wędlin i ryb zależy od interakcji pomiędzy składnikami dymu oraz od reakcji tych związków z surowcem poddawany wędzeniu.

Składniki żywności zawierają liczne reaktywne grupy funkcyjne, które w sprzyjających warunkach – szczególnie w czasie obróbki cieplnej – mogą reagować ze związkami zawartymi w dymie.

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Dzięki ich obecności dym działa:

- konserwująco
- barwotwórczo
- smakotwórczo i aromatyzująco
- utwardzająco na białka



## Zmiany zachodzące w produkcie podczas wędzenia:

- zmiana zawartości wody i tłuszczu w produkcie
- zmiany zapachu barwy, smaku i konsystencji
- formaldehyd wpływa na stwardnienie tkanki łącznej mięsa oraz osłonek, zwiększając ich odporność na rozerwanie
- kwas mrówkowy zwiększa kwasowość mięsa, hamuje rozwój drobnoustrojów oraz procesy autolizy
- fenole nadają smak i zapach
- przemiany białek powodują kurczenie się mięsa w czasie wędzenia i uzyskanie jego charakterystycznej konsystencji

Podczas spalania drewna oprócz składników pożądaných, powstaje również znaczna ilość mniej lub bardziej niebezpiecznych związków.

Podstawowe z nich to tlenki azotu (NO<sub>x</sub>), tlenki węgla (CO) oraz pyły (PM), będące główną przyczyną smogu.

- WWA
- dioksyne
- alkohol metylowy, aceton, kwas mrówkowy

- WWA Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (*ang. PAH Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) powstają podczas niecałkowitego spalania wszystkich węglowodorów z wyjątkiem metanu.
- Wydzielają się także w trakcie palenia papierosów, produkcji asfaltu, pracy pieców koksowniczych, są obecne w spalinach samochodowych i smole pogazowej.

- Do WWA zalicza się ponad 100 związków. Zostało stwierdzone, że 15 WWA (wg EFSA) jest szczególnie niebezpiecznych, a na pierwszym miejscu wymienia się benzo[a]piren. Związki te wykazują stosunkowo niską toksyczność ostrą, ale bardzo wyraźną toksyczność przewlekłą.
- Są to związki bardzo niebezpieczne - wywołują zmiany nowotworowe w różnych tkankach. Wiele z nich odpowiada za mutacje materiału genetycznego.

**WWA uważa się za genotoksyczne kancerogeny** – przyjmuje się, że nie ma takiej dawki, która nie stwarzałyby zagrożenia dla organizmu człowieka.

WWA nigdy nie występują pojedynczo, lecz zawsze w mieszaninie, obecność jednego wskazuje na to, że inne związki też są obecne.

Substancje te przenikają do żywności na dwa sposoby: pośrednio:

- w wyniku opadu z powietrza wraz z pyłem i deszczem,
- bezpośrednio: pod wpływem wysokiej temperatury w procesach przetwarzania żywności: wędzenie, smażenie, pieczenie.

**Człowiek pobiera ponad 80% WWA ze spożywaną żywnością.**

Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia

**Tabela 1.** Lista WWA opracowana przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA)

**Table 1.** List of PAH as developed by the European Food Safety Agency (EFSA)

Nazwa związku	Właściwości rakotwórcze
<b>Benzo(a)antracen</b> <sup>1</sup>	++
<b>Chryzen</b> <sup>1</sup>	+
5-metylochryzen	++
Ceklopenta(c,d)piren	+
<b>Benzo(b)fluoranten</b> <sup>1</sup>	+
Benzo(j)fluoranten	+
Benzo(k)fluoranten	++
<b>Benzo(a)piren</b> <sup>1,2</sup>	+++
Indeno(1,2,3-c,d)piren	++
Dibenzo(a,h)antracen	+++
Benzo(g,h,i)perylene	+
Dibenzo(a,e)piren	++++
Dibenzo(a,h)piren	++++
Dibenzo(a,i)piren	++++
Dibenzo(a,l)piren	+++++

**Objaśnienia:** <sup>1</sup> Związki WWA limitowane przez nowe rozporządzenie Komisji (UE) nr 835/2011.

<sup>2</sup> Związek WWA limitowany przez rozporządzenie Komisji (UE) nr 1881/2006.

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Efekt końcowy wędzenia tradycyjnego, a więc i poziom WWA w produkcie zależy od wielu czynników.



**Drewno do wędzenia** powinno pochodzić ze zdrowych drzew pozbawionych łyka, kory i dużych sęków.

Niedopuszczalne jest drewno:

- zagrzybione (ze zmianami zabarwienia, sinizną)
- z procesami gnilnymi
- na którym żerowały owady

Niedopuszczalne jest używanie do wędzenia drewna:

- pochodzącego z rozbiórki starych domów
- malowanego farbami olejnymi
- impregnowanego preparatami grzybo- i pleśniobójczymi
- zabezpieczonego przeciwogniowo

## **Na skład dymu wędzarniczego wpływa:**

- twardość i masa właściwa drewna
- wilgotność drewna
- skład chemiczny drewna

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Tradycyjnie do wytwarzania dymu stosuje się **twarde drewno z drzew liściastych.**

**Drewno miękkie (iglaste)** nie nadaje się do wędzenia zasadniczego, ze względu na to, że powstający z niego dym zawiera od 1,5 do 4,5-krotnie więcej substancji rakotwórczych (węglowodorów aromatycznych) w stosunku do drewna twardego.

Drewno twarde, o zwięzłej strukturze pali się wolniej „krótszym płomieniem” - powstające związki lotne nie są tak bardzo narażone na utlenianie się do dwutlenku węgla i innych toksycznych związków jak w przypadku drewna miękkiego o luźniejszej strukturze.

**Najkorzystniej – drewno o twardości  $\geq 40$  MPa i masie właściwej powyżej  $0,500$  g/cm<sup>3</sup>.**

Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia

<b>Gatunek drzewa</b>	<b>Twardość mierzona na długość włókien (MPa)</b>	<b>Masa właściwa drewna powietrznie suchego (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Grab	89	0,79
Akacja	88	-
Grusza	79	-
Klon	73-74	-
Buk	78	0,69
Dąb	66-67	0,68
Brzoza	48	0,64
Olcha	43	0,55
Lipa	30	-
Sosna	28-30	0,50
Osika	20	0,51

**Najodpowiedniejsza wilgotność drewna do wędzenia mieści się w granicach 15-20%.**

Do wędzenia nie nadaje się drewno mokre (powyżej 33% wody), jak również zbyt suche (poniżej 10% wody).



Drewno powietrznie suche (wyschnięte na wolnym powietrzu) ma wilgotność 15-20%.

Drewno przechowywane w suchym pomieszczeniu zmniejsza swoją wilgotność do 8-13%.

## **Skład chemiczny drewna**

Sucha substancja drewna składa się głównie z:

- celulozy (40-45%),
- hemiceluloz (20-35%)
- ligniny (15-30%)

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

- **Buk** - celuloza (41%), lignina (23%), hemiceluloza (33%)
- **Brzoza** - celuloza (40%), lignina (20%), hemiceluloza (36%)
- **Dąb** - celuloza (38,7%), lignina (27,6%)
- **Topola** - celuloza (41,8%), lignina (21,8%)

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Na skład dymu wędzarniczego wpływa ponadto:

- temperatura zżarzania bądź spalania drewna
- dostęp tlenu

Termiczny rozkład drewna w zależności od dostępu tlenu atmosferycznego:

- **palenie się** (w pełnym dostępie tlenu atmosferycznego),
- **piroliza** (w warunkach beztlenowych lub przy ograniczonym dostępie tlenu atmosferycznego).

Termin **piroliza** (połączenie greckich słów πῦρ - *ogień* i λύσις - *rozkład*) oznacza rozkład cząsteczek związku chemicznego pod wpływem podwyższonej temperatury bez obecności tlenu lub innego czynnika utleniającego.

Produkty powstające podczas palenia się drewna płomieniem otwartym praktycznie nie zawierają składników wędzarniczych i nie są wartościowe dla wędzenia.

**Aby otrzymać dym wędzarniczy o optymalnym składzie proces musi zachodzić w warunkach kontrolowanego ogrzewania i ograniczonego dostępu powietrza.**

Proces wytwarzania dymu składa się z dwóch etapów:

- termicznego rozkładu drewna
- utleniania lotnych produktów tego procesu



*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Lotne składniki powstałe podczas termicznego rozkładu drewna, aby stać się dymem wędzarniczym muszą ulec **utlenieniu w warstwie dyfuzyjnej.**

Lotne produkty rozkładu drewna mają dużą prężność i uchodząc z drewna tworzą wokół niego otoczkę, której zewnętrzna część miesza się z tlenem, tworząc tzw. **warstwę dyfuzyjną**.

Łączenie z tlenem przebiega tym gwałtowniej, im wyższa jest temperatura warstwy dyfuzyjnej.

W zależności od temperatury można wyróżnić następujące fazy rozkładu termicznego drewna:

- do temp. około 170°C intensywnie wydziela się woda - suszenie drewna (dym jasny),
- 230 do 260°C rozkład pentozanów (dym jasnobrązowy),
- około 270° do 280°C następuje intensywny rozkład heksozanów (dym jasnoczerwony),
- od 300° do 450°C rozkład celulozy,
- od 380° do 450°C intensywnie rozkładają się ligniny (dym bezbarwny).

Ilość substancji lotnych, wydzielających się z drewna w temperaturze wyższej niż 500°C, jest znikoma.

Zwiększa się istotnie ilość powstających wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

**Produkt uwędzony w dymie powstałym w zbyt wysokiej temperaturze jest nie tylko niebezpieczny dla zdrowia, ale także mało aromatyczny.**

Zawartość WWA w dymie wytworzonym w temp. powyżej 600°C jest nawet 10-krotnie wyższa niż w dymie wytworzonym poniżej 400°C.

**Ilość benzo(a) pirenu wzrasta średnio czterokrotnie przy podniesieniu temperatury z 400 do 900 stopni.**

*Ocena ryzyka występowania WWA w żywności pochodzenia zwierzęcego poddanej procesowi wędzenia*

Wykrywalne ilości WWA  $>400^{\circ}\text{C}$

Benzo[a]piren pojawia się wyraźnie  $>500^{\circ}\text{C}$

Optimum powstawania benzo[a]pirenu  $800-900^{\circ}\text{C}$

**Maksymalna temperatura pirolizy drewna nie powinna przekraczać  $425-450^{\circ}\text{C}$**

W procesie wędzenia oprócz składników dymu źródłem WWA może być również **tłuszcz** skapujący na źródło ciepła (w przypadku usytuowania paleniska bezpośrednio pod wędzonymi produktami).

**Tłuszcz również podlega pirolizie.**

W przypadku grillowanego mięsa stwierdzano 10-30 razy wyższą zawartość WWA w produktach przy obróbce których dochodziło do skapywania tłuszczu na źródło ogrzewania.

W wycieku znajdują się również białka i pozostałości związków azotowych po procesie peklowania. Sprzyja to wytwarzaniu **nitrozoamin**, kolejnej grupy bardzo niebezpiecznych związków.



## **Wpływ dostępu tlenu**

Dostęp tlenu w procesie pirolizy jest jednym z najbardziej istotnych czynników wpływających na skład dymu wędzarniczego.

**Dym otrzymany przy małym dopływie powietrza zawiera mniej benzo(a)pirenu niż dym otrzymany przy pełnym dopływie powietrza.**

## **Wpływ dostępu tlenu**

Ograniczony dostęp powietrza chroni drewno przed płomieniowym zapłonem - podlega ono tylko żarzeniu i wydziela dym bogaty w pożądane związki gazowe.

Przy pełnym dostępie powietrza egzotermiczny rozkład drewna zaczyna się już w temp. 210°C, a w temp. 250-350°C powstaje najwięcej związków lotnych, jednak dominują w nich dwutlenek i tlenek węgla.

## **Wpływ dostępu tlenu**

Przyjmuje się, że optymalny dopływ powietrza do strefy żarzenia powinien wynosić 3-5 m<sup>3</sup>/godz./kg drewna, przy czym dokładna jego wartość będzie zależać od tego czy otrzymany dym zostanie przed użyciem poddany oczyszczaniu ze smoły, czy też nie.

Jeżeli tak, dopływ powietrza może być większy.

Duży wpływ na skład dymu ma również:

- stopień rozdrobnienia drewna
- jednorodność rozdrobnienia
- szybkość usuwania produktów pirolizy ze strefy rozkładu

Temperatura pirolizy zależy od **postaci drewna** użytego do wędzenia.

Najwyższej temperatury spalania potrzebują szczapy drewna, następnie zrębki, a najniższej trociny.



**Jednorodność rozdrobnienia** umożliwia powtarzalną szybkość zżarzania i łatwe odprowadzenie produktów rozkładu drewna.

Szybkie wyprowadzenie dymu ze strefy zżarzania chroni jego składniki przed termicznym rozkładem i polepsza jakość dymu poprzez zwiększenie ilości cennych związków lotnych, głównie fenolowych.

**Dziękuję za uwagę**