

AGNIESZKA TOMZA, EWA BRUCKA – JASTRZĘBSKA, ELŻBIETA
RATKOWSKA

WPLYW RÓŻNYCH RODZAJÓW OBRÓBKIE CIEPLNEJ NA ZAWARTOŚĆ PCB W MIĘSIE KARPI – *Cyprinus carpio* L.

Streszczenie

Obecność polichlorowanych bifenyli w środowisku wodnym, z uwagi na ich trwałość, toksyczność i wysokie współczynniki bioakumulacji, stanowi poważny problem z punktu widzenia ochrony środowiska i toksykologii żywności. Niniejsza praca przedstawia wpływ podstawowych procesów kulinarnych i technologicznych, czyli gotowania, pieczenia i sterylizacji na poziom zawartości PCB w mięsie karpia skażonych Clophenem A50. Oznaczenia poziomu zawartości PCB dokonano metodą chromatograficzną przy użyciu aparatu Chromatron GCHF 18.3 z detektorem ECD. Otrzymane wyniki wskazują, że poszczególne rodzaje obróbki cieplnej wpływają na poziom zawartości tych związków. Największy wzrost koncentracji PCB nastąpił w wyniku pieczenia w naczyniu szklanym, a najmniejszy pod wpływem gotowania.

Słowa kluczowe: polichlorowane bifenole (PCB), obróbka cieplna, mięso karpia.

Wstęp

Polichlorowane bifenyle są to cykliczne węglowodory, naturalnie niewystępujące w środowisku. Cząsteczka chlorobifenylu zbudowana jest z dwu połączonych ze sobą pierścieni fenolowych, w których atomy wodoru zostały podstawione atomami chloru, w liczbie od 1 do 10, co daje możliwość otrzymania 209 kongenerów PCB. Polichlorowane bifenyle są związkami o słabej reaktywności chemicznej, odporne termicznie, niepalne w piecach konwencjonalnych. Nie przewodzą prądu i są odporne na działanie zmieniającego się stężenia jonów wodorowych. Charakteryzują się niską prężnością par i wysoką trwałością w środowisku przyrodniczym. Te właściwości zadecydowały o ich szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach przemysłu jako: dielektryczne płyny do transformatorów i kondensatorów, dodatki do płynów smarująco-chłodzących i hydraulicznych, materiały izolacyjne do przewodów elektrycznych, komponenty farb,

lakierów itp. Szerokie zastosowanie, w powiązaniu z wysoką produkcją tych związków, spowodowało w ciągu kilkudziesięciu lat niebezpieczne skażenie środowiska przyrodniczego [7].

Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego polichlorowanymi bifenylami są ścieki przemysłowe i komunalne zrzucane do zbiorników wodnych oraz odpady komunalne i poprodukcyjne gromadzone na składowiskach [1]. W środowisku wodnym związki te, jako lipofilne, szybko włączają się w obieg troficzny, przy czym charakteryzują się one wysokimi współczynnikami kumulacji [3, 5]. Pokarm stanowi jedną z dróg pobierania tych związków przez organizmy wodne, ponadto są one wchłaniane przez hydrobionty bezpośrednio z wody i osadów dennych [4, 8].

Środowisko naturalne zanieczyszczone polichlorowanymi bifenylami jest głównym źródłem tych substancji w łańcuchu żywieniowym człowieka [6]. Toksyczne właściwości PCB oraz ich duża zdolność do kumulacji w tkankach człowieka stworzyły potrzebę prowadzenia monitoringu i śledzenia poziomów zawartości związków chloroorganicznych w żywności [10]. Ważnym zagadnieniem jest wpływ zabiegów technologicznych i kulinarnych na zawartość polichlorowanych bifenyli w produktach finalnych.

Celem pracy było określenie wpływu podstawowych procesów kulinarnych i technologicznych tj. gotowania, pieczenia i sterylizacji, na zmiany koncentracji PCB w mięsie karpia – *Cyprinus carpio* L.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiła tkanka mięśniowa karpia, uprzednio skażonych PCB. W tym celu ryby przetrzymywano przez okres 14 dni w akwarium o pojemności 100 dm³, w wodzie o zawartości 100 µg·dm⁻³ wzorca Clophenu A50. W celu porównania poziomów zawartości PCB w tkance mięśniowej surowej i po zabiegach termicznych, z każdej ryby pobierano po dwa filety; jeden kierowano bezpośrednio do badań, drugi poddawano uprzednio obróbce cieplnej. W układzie modelowym, w warunkach laboratoryjnych, zastosowano następujące warianty obróbki termicznej: gotowanie w wodzie w naczyniu szklanym w temp. 100°C przez 20 min, sterylizację w 121°C przez 15 min w autoklawie laboratoryjnym i pieczenie w 170°C przez 10 min, w naczyniu szklanym oraz w folii aluminiowej. Zarówno materiał surowy, jak i po obróbce cieplnej rozdrabniano i homogenizowano, po czym do analizy chemicznej pobierano 10-gramowe naważki.

Tok postępowania analitycznego w oznaczaniu zawartości lipidów i polichlorowanych bifenyli wg Jensena i wsp. [9], obejmował ekstrakcję tych związków, wraz z lipidami, mieszaniną acetonu z n-heksanem (2,5 : 1) i ponownie n-heksanu z eterem etylowym (9:1). Otrzymane ekstrakty zagęszczano w rotacyjnej wyparce próżniowej do objętości ok. 1 cm³, następnie przenoszono ilościowo do czystych, wysuszonych do

stałej masy i zważonych próbek stożkowych z korkiem na szlif. Zawarty w próbce n-heksan odparowywano w prądzie ciepłego powietrza w temp. 50°C, a pozostałość suszono w 80°C do stałej masy. Probówki wraz z zawartością ważono i z różnicy mas obliczano zawartość lipidów. Zawartość próbek ponownie rozpuszczano w 1 cm³ n-heksanu i oczyszczano 7% SO₃ w stężonym H₂SO₄ i 5% KOH w 96% C₂H₅OH. Oczyszczone ekstrakty poddawano rozdzielowi chromatograficznemu w aparacie firmy Chromatron GCHF 18.3 przy użyciu tritowego detektora wychwyty elektronów (ECD) w następujących warunkach:

- kolumna szklana o długości 2 m, średnicy 4 mm wypełniona Gazchromem Q, 100–120 mesh z 3% fazą ciekłą OV – 1,
- gaz nośny azot, przepływ 30 cm³ na min,
- temperatura kolumny – 200°C, detektora – 200°C, dozownika – 210°C.

Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tab. 1. Stwierdzono, że w próbkach po obróbce termicznej nastąpił wzrost koncentracji polichlorowanych bifenyli w przeliczeniu na mokrą masę mięsa, natomiast w przeliczeniu na lipidy odnotowano spadek zawartości tych związków. Wzrost koncentracji PCB w mokrej masie mięsa nastąpił głównie w wyniku znaczącego ubytku wody, a tym samym wzrostu koncentracji lipidów [2, 11]. Ubytek PCB w lipidach należy tłumaczyć kodestylacją tych związków z parą wodną, zachodzącą podczas zabiegów termicznych [11].

Średnia zawartość lipidów w surowej tkance mięśniowej karpia wynosiła ok. 0,45%. Koncentracja polichlorowanych bifenyli w surowym mięsie kształtowała się na poziomie 0,204 mg·kg⁻¹ m.m., a w przeliczeniu na lipidy 45,382 mg·kg⁻¹.

Po gotowaniu, w mokrej masie mięsa karpia stwierdzono 6,4% wzrost zawartości PCB, a w przeliczeniu na lipidy odnotowano 12,6% spadek koncentracji tych związków. Natomiast w lipidach zawartych w wywarze po gotowaniu stężenie PCB było wyższe w stosunku do zawartości w mięsie surowym o 8,6% i o 24,3% w porównaniu z lipidami w tkance mięśniowej po gotowaniu.

W wyniku sterylizacji, w mokrej masie mięsa, na skutek ubytku wody, nastąpił wzrost zawartości lipidów o 63,7%, a polichlorowanych bifenyli o 10,3%. Natomiast w przeliczeniu na lipidy odnotowano 31,8% spadek koncentracji tych związków.

W pieczonych w folii aluminiowej filetach stwierdzono 80,9% wzrost zawartości lipidów i 45,5% wzrost poziomu koncentracji PCB w stosunku do ich zawartości w tkance surowej. W przeliczeniu na lipidy stwierdzono 19,7% spadek zawartości tych związków w porównaniu z koncentracją wyjściową.

Tabela 1

Zmiany zawartości lipidów i PCB w mięsie karpia pod wpływem zastosowanych zabiegów termicznych.
Changes of lipids and PCBs contents in meat of carp – *Cyprinus carpio* L. under the influence of heat treatment.

Rodzaj obróbki termicznej Method of heat treatment	Zawartość lipidów [g/100g] Content of lipids [g/100g]	Zmiany zawartości lipidów [%] Changes of lipids content [%]	Zawartość PCB Content of PCBs [mg · kg ⁻¹]		Zmiany zawartości PCB w mokrej masie [%] Changes of PCBs content [%]	Zmiany zawartości PCB w lipidach [%] Changes of PCBs content in lipids [%]
			W mokrej masie In wet mass	W lipidach In lipids		
Mięso surowe Raw meat	0,446	100	0,204	45,381	100	100
Mięso po gotowaniu Boiled meat	0,561	125,78	0,217	39,660	106,37	87,39
Mięso po sterylizacji Meat after sterilization	0,730	163,67	0,225	30,966	110,29	68,23
Mięso pieczone w folii aluminiowej Meat roasted in aluminium foil	0,807	180,94	0,297	32,802	145,59	72,28
Mięso pieczone w naczyniu szklanym Meat roasted in glass utensil	1,696	380,26	0,555	36,433	272,05	80,28

Natomiast w wyniku pieczenia w naczyniach szklanych nastąpił wzrost zawartości lipidów o 280,3% i badanych związków o 172,0% w porównaniu z zawartością wyjściową, a w przeliczeniu na lipidy odnotowano 27,7% spadek zawartości PCB.

W mokrej masie odnotowano wzrost koncentracji tych związków na poziomie 262,8%. Natomiast w przeliczeniu na lipidy stwierdzono 44,7% spadek koncentracji PCB w stosunku do zawartości w filecie surowym.

Analizując uzyskane wyniki badań można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej wzrastał ubytek wody. Był on przyczyną wzrostu koncentracji lipidów, tym większego im wyższa była temperatura obróbki. Pociągało to za sobą

wzrost koncentracji PCB (jako składnika rozpuszczalnego w tłuszczach) w mokrej masie tkanki rybnej, adekwatny do przyrostu zawartości lipidów. Przeciwna, choć niejednoznaczna tendencja wystąpiła, gdy analizuje się zawartość PCB w lipidach, w zależności od temperatury procesu obróbki. Zwiększanie temperatury obróbki filetów sprzyjało usuwaniu PCB z tkanki tłuszczowej mięsa, choć wydaje się, że w przypadku pieczenia w naczyniu szklanym przeważał proces odparowania wody i wystąpiła zbyt duża koncentracja lipidów, stąd odnotowano wzrost (a nie spadek) zawartości PCB.

Uzyskane wyniki nie pozwalają na jednoznaczne wskazanie procesu obróbki, który w największym stopniu eliminowałby polichlorowane bifenyle z mięsa karpia. Można sugerować, że czynnikiem sprzyjającym uwalnianiu PCB z tkanki tłuszczowej ryb będzie podwyższanie temperatury obróbki cieplnej filetów, ale równocześnie odparowanie wody nie może być zbyt duże, aby nie przyczyniło się do nadmiernego zagęszczenia lipidów. Przy takim założeniu, jako optymalny proces cieplnej obróbki filetów z karpia należałoby uznać sterylizację.

Wnioski

1. Wszystkie zabiegi cieplne przyczyniły się do zmian poziomów koncentracji polichlorowanych bifenyli w mięsie karpia, tj. wzrost zawartości w przeliczeniu na mokrą masę i spadek w przeliczeniu na lipidy.
2. Główną przyczyną wzrostu zawartości PCB w mokrej masie mięsa karpia był ubytek wody w tkance rybnej podczas obróbki termicznej, powodujący wzrost koncentracji lipidów, w których rozpuszczone były polichlorowane bifenyle.
3. W przeliczeniu na mokrą masę mięsa, największy wzrost koncentracji PCB odnotowano podczas pieczenia w naczyniu szklanym, a najmniejszy podczas gotowania.
4. W przeliczeniu na lipidy największy spadek zawartości PCB nastąpił podczas sterylizacji, a najmniejszy podczas gotowania.
5. Uwzględniając wielkość ubytku wody, stopień zagęszczenia lipidów oraz ilość usuniętego PCB, jako optymalny proces obróbki cieplnej filetów z karpia można uznać sterylizację.

Literatura

- [1] Ahlborg U.G., Hanberg A., Kenne K.: Risk assessment of polychlorinated biphenyls/PCBs Nordic Council of Ministers, Nord 1992.
- [2] Cichy R.F., Zabik M.E., Weaver C.M.: Polychlorinated biphenyls reduction in lake trout by irradiation and boiling. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1979.
- [3] Ciereszko W.: Dynamika zaniku PCB w wybranych narządach karpia (*Cyprinus carpio* L.) podczas odpijania w czystej wodzie. Acta Ichthyol. Piscat., 2001, **31** (2), 119.

- [4] Ciereszko W.: Dynamika kumulacji PCB w wybranych narządach i tkankach karpia (*Cyprinus carpio* L.). Acta Ichthyol. Piscat., 2001, **31** (2), 105.
- [5] Dexter R., Field J.: A discussion of sediment PCB target levels for protection of aquatic organisms. OCEAN 18 – 21 Sept. 1989, Int. Adress. Meth. Underst. Global Ocean, Seattle, Wash. 1989, **2**, 452.
- [6] Falandysz J.: Poziom pozostałości polichlorowanych dwufenyli w jadalnych mięczakach, skorupiakach i głowonogach morskich. Roczn. PZH, 1986, **3**, 4.
- [7] Falandysz J.: Polichlorowane bifenyle w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999.
- [8] Fry P.M., Fisher S. W.: Effect of sediment contact and uptake mechanisms of accumulation of three chlorinated hydrocarbons in the midge *Chironomus riparius*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1990, **44** (5), 790.
- [9] Jensen S., Reutergardh L.: Determination of some chlorinated hydrocarbons in biological material. Baltic Marine Environment protection Commission – Helsinki Commission, 1983.
- [10] Ludwicki J. Czaja K., Struciński P.: Próba oceny ryzyka zdrowotnego w warunkach środowiskowego narażenia na chlorowane węglowodory aromatyczne. Roczn. PZH, 1996, **47**, 1.
- [11] Smith W.E., Funk K., Zabik M.E.: Effect of cooking on concentrations of PCB and DDT compounds in chinook (*Oncorhynchus tshawytscha*) and coho (*O. kisutch*) salmon from Lake Michigan. J. Fish Res. Bol. Canada, 1973, **30**, 702.

INFLUENCE OF DIFFERENT HEAT TREATMENT ON THE CONCENTRATION OF PCBs IN THE MEAT OF CARP – *Cyprinus carpio* L.

S u m m a r y

Presence of polychlorinated biphenyls in aquatic environment their durability, toxicity and accumulation are a serious problem for protection of environment and toxicology of food. This study introduces the influence of such gastronomic processes as: boiling, roasting and sterilization on the level of PCB in meat of carp - *Cyprinus carpio* L. contaminated with Clophen A50. Qualitative and quantitative analyses of PCBs were carried by CHROMATRON GCHF18,3 gas chromatograph with electron capture detector (ECD). The results showed the influence of heat treatment on the content of PCB in the fish tissue. The highest increase was under the influence of roasting in glass utensil and the lowest increase was under the influence of boiling.

Key words: polychlorinated biphenyls (PCBs), heat treatment, carp meat ☒