

BARBARA BALDYGA<sup>1</sup>, ZBIGNIEW BOREJSZO<sup>2</sup>, JOLANTA WIECZOREK<sup>1</sup>,  
MARIA DYMKOWSKA-MALESA<sup>1</sup>, STEFAN S. SMOCZYŃSKI<sup>1</sup>

## WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W NASIONACH FASOLI, GROCHU I BOBU Z KRAJOWEGO RYNKU W LATACH 1999-2002

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE BEANS,  
PEAS AND BROAD BEANS FROM DOMESTIC MARKET, 1999-2002

<sup>1</sup>Institut Towaroznawstwa i Kształtowania Jakości  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski  
10-910 Olsztyn, Plac Cieszyński 1  
Dyrektor: prof. dr hab. S.S. Smoczyński

<sup>2</sup>Katedra Analiz Instrumentalnych  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski  
10-910 Olsztyn, Plac Cieszyński 1  
Kierownik: dr hab. A. Kuncewicz

*W nasionach fasoli, grochu i bobu, zakupionych w krajowych przedsiębiorstwach nasiennych woj. mazowieckiego i kujawsko-pomorskiego w latach 1999-2002, oznaczono zawartość piętnastu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Związki zidentyfikowano i oznaczano ilościowo metodą chromatografii cieczowej z wykorzystaniem detektora fluorescencyjnego. Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w tym także rakotwórczych, odnotowano w zróżnicowanych ilościach w przeważającej większości nasion badanych odmian roślin strączkowych. Znacznie wyższą wartością SWWA charakteryzowały się nasiona badanych odmian bobu aniżeli nasiona fasoli i grochu. Najwyższe oznaczone wartości SWWA osiągały rząd wielkości  $2 \cdot 10^2$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu.*

### WSTĘP

Nasiona roślin strączkowych znajdują szerokie zastosowanie gospodarcze na całym świecie zarówno w żywieniu ludzi jak i zwierząt. Atrakcyjność żywieniowa nasion roślin strączkowych, uprawianych celem bezpośredniego ich spożycia bądź też dostępnych w postaci półprzetworzonej lub przetworzonej, jako mączek, płatków czy preparatów białkowych, wynika głównie z obecności wartościowego biologicznie białka, zawierającego między innymi lizynę, oraz korzystnych dietetycznie tłuszczów, węglowodanów, witamin i soli mineralnych. Ponadto wraz z rozwojem produkcji żywności specjalnego przeznaczenia wzrasta ich znaczenie w diecie diabetyków, wegetarian oraz osób, których organizm nie toleruje

glutenu. Znaczenie zdrowotne spożywania nasion roślin strączkowych podkreślają także dietetycy, zalecając je szczególnie ze względu na zawarte w nich substancje przeciwdziałające powstawaniu chorób cywilizacyjnych, zwłaszcza chorób nowotworowych [5, 7].

Znaczny areal zasiewów strączkowych oraz wielkość ich produkcji, wynosząca w 2001 roku, wg danych GUS, 88 tys. ton, powodują konieczność stałego monitoringu i oceny jakości zdrowotnej tej grupy roślin pod kątem obecności w nich, a zwłaszcza w ich nasionach, szkodliwych związków chemicznych.

Jednym z bardziej niebezpiecznych związków obecnych w środowisku, a tym samym w żywności, są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pochodzące głównie z procesów niepełnego spalania związków organicznych oraz w mniejszej ilości ze źródeł naturalnych. Zaniepokojenie budzą zwłaszcza informacje o możliwości negatywnego oddziaływania, cyto- i immunoksydacyjnego, niektórych z tych związków na zdrowie człowieka, a w szczególności możliwość zakłócania procesów rozrodczych oraz genotoksyczny i rakotwórczy wpływ produktów ich transformacji [11].

Brak pełnych regulacji prawnych w zakresie najwyższych dopuszczalnych zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w roślinach strączkowych oraz fragmentaryczne dane dotyczące stopnia skażenia przez WWA tej grupy żywności, powodują konieczność stałego monitoringu powszechnie wykorzystywanych nasion roślin strączkowych.

Celem niniejszej pracy było określenie zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w nasionach dostępnych na rynku polskim odmian fasoli, grochu i bobu.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badany stanowiły nasiona dziewięciu odmian fasoli, ośmiu odmian grochu i trzech odmian bobu, zakupione w przedsiębiorstwach nasiennych na terenie woj. mazowieckiego i kujawsko-pomorskiego w latach 1999-2002.

W pracy wykorzystano technikę stosowaną w Instytucie Przemysłu Tłuszczowego i Mięsnego w Warszawie do identyfikowania i oznaczania zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w materiale roślinnym. Zasada metody polegała na ekstrakcji węglowodórów z nasion mieszaniną heksanu i acetonu poprzez sonifikację, następnie oczyszczeniu uzyskanych ekstraktów techniką chromatografii kolumnowej na kolumnie z żelu krzemionkowego firmy Merck o granulacji 0,63-2,00  $\mu\text{m}$ , i oznaczeniu związków metodą chromatografii cieczowej z wykorzystaniem detektora fluorescencyjnego. Do chromatografii użyto kolumnę Bakerbond PAH 16-Plus o parametrach: 250 mm x 3 mm, z przedkolumną, z fazą odwróconą C-18. Fazę ruchomą stanowiły: A – ACN, B – ACN – woda (50:50). Program gradientowy był następujący: 0 min. – 100 % B, 3 min. – 95% B, 15 min. – 0% B, 25 min. – 0% B, 30 min. – 100% B. Integrację pików wykonywano ręcznie, natomiast obliczenia zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych wewnętrznym programem HP Workstation. Wykrywalność wynosiła 0,05  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Obecność wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych odnotowano w różnicowanych ilościach w przeważającej większości próbek nasion badanych odmian fasoli, grochu i bobu. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach I-III.

Tabela I. Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w nasionach fasoli ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu)  
Mean concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the beans ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  products)

Węglowódor	Odmiana fasoli								
	Aura	Amanda	Złota Saxa	Pantera	Madera	Polka	Galopka	Segal	Igolomska
Naftalen	18,01	42,89	32,40	52,65	0,73	57,49	22,84	35,70	78,03
Acenaften	0,69	1,16	1,05	2,55	1,43	6,33	1,97	-	2,79
Fluoren	-	-	0,56	-	1,89	3,93	2,65	4,46	-
Fenantren	32,82	20,14	25,01	27,68	21,16	32,61	20,54	29,96	31,59
Antracen	0,92	0,50	1,04	1,03	0,88	3,96	1,11	2,60	0,91
Fluoranten	-	-	2,00	4,32	3,04	24,90	2,51	6,95	4,20
Piren	0,73	0,71	3,24	5,66	3,29	18,29	5,12	9,80	3,11
Benzo(a)antracen	0,48	0,08	0,12	0,11	0,14	2,82	0,10	0,35	0,07
Chryzen	1,41	0,39	0,41	0,65	0,62	2,11	0,59	1,24	0,38
Benzo(b)fluoranten	0,27	0,18	0,21	0,21	0,26	1,96	0,31	0,61	0,24
Benzo(k)fluoranten	0,34	0,29	0,27	0,25	0,26	1,16	0,28	0,52	0,26
Benzo(a)piren	0,45	0,28	0,24	0,27	0,30	1,45	0,35	0,57	0,33
Dibenzo(a,h)antracen	0,26	0,24	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,23	0,23
Benzo(g,h,i)perylene	0,69	0,30	0,27	0,36	0,37	1,43	0,37	0,68	0,36
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,51	0,10	0,26	0,09	0,29	1,79	0,23	0,61	0,28
Mediana	0,69	0,30	0,41	0,51	0,62	2,82	0,59	0,96	0,37
$\Sigma$ WWA	57,58	67,26	67,31	96,06	34,89	160,47	59,21	94,28	122,78

– nie stwierdzono

W 0,3% próbek poddanych analizie nie stwierdzono obecności acenaftenu, antracenu i indeno (1,2,3-c,d) pirenu, odpowiednio w 0,7% – fluorantenu i w 3,7% – fluorenu.

Występowanie poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych prawie w 95% próbek świadczy o stałej ich obecności w środowisku wegetacji badanych odmian roślin strączkowych. Wynikać to może z powszechnego charakteru zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi zarówno wód powierzchniowych, podziemnych, gleb jak i powietrza, o czym donoszą liczne opracowania naukowe [2].

Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku wegetacji roślin uprawianych celem konsumpcji, odnotowywana w ilościach wyższych na tere-

Tabela II. Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w nasionach grochu ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu)  
Mean concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the peas ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  products)

Węglowódor	Odmiana grochu							
	Cud Kelwedonu	Sześciotygodniowy	Ilówiecki	Telefon	Pegaz	Pogoria	Pomorska	Jowisz
Naftalen	40,93	52,08	40,98	42,19	49,43	34,51	28,73	42,83
Acenaften	2,36	1,94	1,70	2,01	2,34	2,50	1,71	2,39
Fluoren	1,92	1,00	-	-	-	2,80	2,44	-
Fenantren	24,36	28,62	26,87	25,17	25,73	24,34	25,19	14,39
Antracen	0,84	1,06	0,76	0,69	-	1,12	0,95	1,67
Fluoranten	2,52	4,06	2,88	3,06	1,12	6,58	3,13	0,52
Piren	3,38	5,57	4,77	4,41	0,57	7,40	3,73	1,21
Benzo(a)antracen	0,08	0,21	0,07	0,11	0,51	0,31	0,09	0,08
Chryzen	0,46	0,52	0,39	0,70	0,34	1,00	0,28	0,31
Benzo(b)fluoranten	0,32	0,49	0,28	0,46	1,00	1,14	0,30	0,24
Benzo(k)fluoranten	0,24	0,33	0,29	0,36	0,57	0,48	0,24	0,28
Benzo(a)piren	0,26	0,37	0,34	0,36	0,65	0,54	0,24	0,37
Dibenzo(a,h)antracen	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,24	0,23	0,23
Benzo(g,h,i)perylene	0,35	0,56	0,51	0,52	0,65	0,70	0,40	0,64
Indeno(1,2,3-c,d)piren	-	0,37	0,42	0,23	0,74	0,79	0,15	0,17
Mediana	0,65	0,56	0,47	0,61	0,65	1,12	0,40	0,45
$\Sigma$ WWA	78,26	97,42	80,50	80,51	83,90	84,45	67,81	65,33

– nie stwierdzono

nach przemysłowych i zurbanizowanych aniżeli z dala od tych terenów powoduje, iż mogą być one pobierane przez te rośliny i ulegać w nich kumulacji [3, 8, 10].

W wielu badaniach określano zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w różnych gatunkach warzyw, brak jest natomiast pełnych informacji na temat skażenia tymi związkami nasion roślin strączkowych, jednej z najważniejszych gospodarczo grupy żywności [6, 9, 12].

Badania wykazały znaczne zróżnicowanie w zawartości poszczególnych węglowodo-

Tabela III. Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w nasionach bobu ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu)  
 Mean concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in broad bean ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  products)

Węglowodór	Odmiana bobu		
	Windsor Biały	Jankiel Biały	Hangdown Biały
Naftalen	56,44	38,62	115,03
Acenaften	2,03	1,36	3,62
Fluoren	-	-	-
Fenantren	32,32	28,49	65,95
Antracen	1,74	1,11	0,95
Fluoranten	4,75	2,66	0,08
Piren	5,80	4,02	0,39
Benzo(a)antracen	0,11	0,05	0,05
Chryzen	0,65	0,36	0,41
Benzo(b)fluoranten	0,30	0,16	0,60
Benzo(k)fluoranten	0,29	0,24	0,42
Benzo(a)piren	0,34	0,29	0,64
Dibenzo(a,h)antracen	0,24	0,23	0,24
Benzo(g,h,i)perylene	0,42	0,33	0,48
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,51	0,27	0,48
<i>Mediana</i>	0,58	0,35	0,48
$\Sigma$ WWA	105,94	78,19	189,34

– nie stwierdzono

rów w nasionach. Rozrzut wyników wyniósł od 0,05  $\mu\text{g}$  benzo(a)antracenu/kg produktu, dla nasion bobu odmiany Jankiel Biały i Hangdown Biały, do 115,03  $\mu\text{g}$  naftalenu/kg produktu, dla nasion bobu odmiany Hangdown Biały.

Dlatego zastosowano w pracy medianę, parametr nieczuły na znaczne różnice w zawartości naftalenu i fenantrenu w porównaniu do pozostałych węglowodorów. W próbkach nasion badanych odmian strączkowych wartość mediany wyniosła od 0,30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu dla nasion fasoli odmiany Amanda do 0,96  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu dla nasion grochu odmiany Segal. I tylko w dwóch przypadkach odmian, fasoli odmiany Polka i grochu odmiany Pogoria, wartość mediany była wyższa od 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu, i wyniosła odpowiednio 2,82  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu i 1,12  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu.

Ponadto porównanie  $\Sigma$  WWA, parametru często stosowanego w regulacjach prawnych, wykazało kilkukrotne różnice w poszczególnych odmianach fasoli, grochu i bobu. Naj-

niższą wartość  $\Sigma$  WWA, równą 34,89  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu, oznaczono w nasionach fasoli odmiany Madera, natomiast najwyższą, równą 189,34  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu, w nasionach bobu odmiany Hangdown. Uzyskane wyniki wskazują na istnienie wyraźnych różnic pomiędzy badanymi odmianami nasion roślin strączkowych w zakresie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Z uwagi na to, iż materiał badawczy pochodził z przedsiębiorstw nasiennych zlokalizowanych na terenie tylko dwóch województw, sugerować to może istnienie indywidualnej podatności poszczególnych odmian na absorbowanie tych zanieczyszczeń ze środowiska. Istnienie podobnej zależności, pomiędzy zawartością benzo(a)pirenu a gatunkiem uprawianej rośliny, stwierdzono we wcześniejszych badaniach [13].

Poziom wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w badanych nasionach strączkowych sugerować może, iż rośliny pochodziły z terenów skażonych tymi związkami w niewielkim stopniu.

Ilości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczane przez innych autorów w warzywach były porównywalne, lub w przypadku próbek pochodzących z obszarów zwiększonej emisji tych związków, dużo wyższe [4, 12].

Z uwagi na możliwość negatywnego oddziaływania niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na zdrowie człowieka niepokojącym zjawiskiem jest obecność w badanych nasionach tych związków, których właściwości rakotwórcze zostały udowodnione na zwierzętach, a zwłaszcza benzo(a)pirenu oraz benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu i dibenzo(a,h)antracenu [1]. Związki te wystąpiły we wszystkich próbkach nasion badanych odmian roślin strączkowych, a średnia ich zawartość w próbce nie przekroczyła 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu.

Wyniki pracy stanowią źródło informacji o jakości powszechnie spożywanych nasion fasoli, grochu i bobu pod kątem obecności w nich wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a kwestia podatności odmianowej na absorbowanie tych zanieczyszczeń, w świetle zaleconego spożywania nasion roślin strączkowych, powinna być tematem kolejnych prac badawczych.

## WNIOSKI

1. W większości próbek nasion badanych odmian fasoli, grochu i bobu stwierdzono obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.
2. Najwyższa zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wstępowała w nasionach bobu.
3. Oznaczone zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych były znacznie niższe od stwierdzanych w surowcach roślinnych pochodzących z rejonów przemysłowych, a porównywalne do odnotowywanych w warzywach pochodzących z pozostałych terenów użytkowanych rolniczo.
4. W nasionach roślin strączkowych oznaczano także te wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które posiadają właściwości rakotwórcze.

B. Baldyga, Z. Borejszo, J. Wieczorek, M. Dymkowska-Malesa,  
S.S. Smoczyński

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE BEANS, PEAS AND BROAD  
BEANS FROM DOMESTIC MARKET, 1999-2002

Summary

Seeds of bean, peas and broad bean, purchased from local seed production plants in the provinces of Mazowieckie and Kujawsko-Pomorskie in the years 1999-2002, were determined for the contents of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons. The hydrocarbons were extracted from the seeds with a hexane-acetone mixture by means of sonification. The obtained extracts were then purified in a silica gel column. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were identified and determined quantitatively with liquid chromatography using a fluorescent detector. The presence (in different concentrations) of PAH was reported in the majority of seeds of the bean, peas and broad bean varieties examined, which indicates that they may be ingested with food and bioaccumulated in the human organism. A considerably higher content of SPAH was observed in the seeds of broad bean, compared to those of bean and peas. The highest SPAH determined reached  $2 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{kg}$  of product.

The obtained results were comparable with those reported by other authors for vegetables originating from non-industrial areas. It is worth emphasising that all the seeds examined revealed the presence of PAH with carcinogenic properties.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brandys J.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Chemiczne substancje toksyczne w środowisku, KNM - Oddział PAN w Krakowie, 1990, 163-205.
2. *Dukiewicz T., Lebek G., Masłowski J., Mielżyńska D., Ryborz S.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa 1998.
3. *Fismes J., Perrin-Ganier C., Empereur-Bissonnet P., Morel J.L.*: Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 2002, 31(5), 1649-56.
4. *Indeka L.*: Benzo-a-pirene content in vegetable cultivated in the petrochemical plant emission zone in Płock. Sixth international Conference „Chemistry for Protection of the Environment”, Torino, Italy, 1987, 45.
5. *Jasińska Z., Kotecki A.*: Rośliny strączkowe. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa 1993.
6. *Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C.*: Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Pollut.* 1999, 106, 369-380.
7. *Lampart-Szczapa E.*: Nasiona roślin strączkowych w żywieniu człowieka. Wartość biologiczna i technologiczna. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 1997, 446, 61-81.
8. *Samsoe-Petersen L., Larsen E.H., Larsen P.B., Bruun P.*: Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 (14), 3057-63.
9. *Shabad L.M., Khesina A.I., Solenova L.G., Dikun P.P., Kalinina I.A.*: Comparative studies of the contamination of vegetable food products by carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in the USSR and East Germany. *Vopr. Pitan.* 1982, (1), 56-59.
10. *Voutsas D., Grimanis A., Samara C.*: Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetables grown in an industrial Greek area. *Sci. Total Environ.* 1998, 218, 203-216.
11. *Zasadowski A., Wysocki A.*: Niektóre aspekty toksycznego działania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). *Roczn. PZH* 2002, 53 (1), 33-45.

12. *Zhong W., Wang M.*: Some polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables from northern China. *J. Environ. Sci. Health. Part A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2002, 37(2), 287-96.
13. *Zimny H., Nowakowski W.*: Wpływ emisji przemysłu petrochemicznego na zawartość 3,4-benzopirenu w kilku gatunkach warzyw. *Problemy Higieny, Mater. Konf. Nauk. „75-lecie działalności Oddziału Łódzkiego PTH” 1977*, 96-103.

Otrzymano: 2004.08.30