

Jolanta Wieczorek¹⁾, Zbigniew Wieczorek²⁾

POBRANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z ŻYWNOŚCIĄ

¹⁾ Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie
Kierownik: dr hab. inż. *E. Gujska*, prof. UWM

²⁾ Katedra Fizyki i Biofizyki Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie
Kierownik: dr hab. *Z. Wieczorek*, prof. UWM

Na podstawie średniego dziennego spożycia artykułów żywnościowych oszacowano wielkość pobrania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z głównymi grupami żywności. W obliczeniach wykorzystano wartości sumy średnich stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, związków które w mieszaninie i indywidualnie zostały uznane za indikator kancerogennego potencjału WWA.

Hasła kluczowe: WWA, pobranie, żywność.

Key words: PAHs, intake, food.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) należą do dużej klasy związków organicznych, składających się z dwóch lub więcej pierścieni aromatycznych. Powstają w procesach niepełnego spalania i pirolizy materii organicznej. Niektóre procesy technologiczne mogą wpływać na podwyższenie poziomów WWA w żywności, szczególnie, takie jak: tradycyjne wędzenie produktów mięsnych i sera, grillowanie, pieczenie oraz prażenie nasion (1, 2).

Emisja WWA ze źródeł punktowych i powierzchniowych, palenie papierosów, ekspozycja zawodowa oraz sposób przygotowania żywności to źródła, które stwarzają ryzyko zdrowotne dla człowieka związane z bezpośrednim pobraniem tych związków do organizmu. Szczególne znaczenie w pobraniu WWA odgrywają dwie drogi: oddechowa oraz pokarmowa (3).

Ostatnio grupa tych związków podlegała ewaluacji, między innymi przez IPCS (International Programme on Chemical Safety) oraz EFSA (European Food Safety Authority). Oznaczenie poziomów stężeń WWA w 10 000 próbkach żywności w 18 krajach członkowskich UE i przeanalizowanie wyników badań przez CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain) umożliwiło ocenę współczynników TEF (toxic equivalency factor) i spowodowało podważenie ich

stosowania w charakterystyce ryzyka zdrowotnego stwarzanego przez mieszaninę WWA pobieraną z żywnością. CONTAM Panel zaproponował w 2008 roku, jako indikator kancerogennego potencjału mieszaniny WWA, sumę stężeń ośmiu związków: benzo[a]antracenu (BAA), chryzenu (CHR), benzo[b]fluorantenu (BBF), benzo[k]fluorantenu (BKF), benzo[a]pirenu (BAP), dibenzo[a,h]antracenu (DBA), indeno[1,2,3-cd]pirenu (INP), benzo[ghi]perylenu (BPR), sumę czterech: BAP, CHR, BAA i BBF oraz sumę dwóch: BAP, CHR (4).

Celem prowadzonych badań było określenie, w oparciu o aktualne średnie dzienne spożycie produktów żywnościowych, wielkości pobrania związków uznanych za indikator kancerogennego potencjału WWA drogą pokarmową. Obliczenia wykonano na podstawie własnych oznaczeń związków w owocach, warzywach, zbożach i nasionach roślin strączkowych, a także wykorzystując opublikowane wyniki badań dotyczących zawartości WWA w środkach spożywczych pochodzenia zwierzęcego.

MATERIAŁY I METODY

Warzywa, owoce, ziemniaki i ziarna zbóż zakupiono w latach 2005-2007 w województwie warmińsko-mazurskim, bezpośrednio od producentów. Do badań pobierano po pięć próbek (od 0,3 do 2 kg). Materiał był myty (warzywa i ziemniaki obierano), następnie osuszany, rozdrabniany i homogenizowany. Procedurę ekstrakcji WWA z materiału roślinnego i oczyszczania ekstraktów przyjęto za *Gao i Zhu* (5) oraz *Kipopoulou* i wółpr. (6). Ekstrakcję WWA z ziarna zbóż wykonano zgodnie z procedurą analityczną opracowaną i przeprowadzoną w Instytucie Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie (7).

Do identyfikacji i oznaczania WWA zastosowano metodę synchronicznej spektrofotometrii. Wykonywano skany synchroniczne (jednoczesna zmiana długości fali wzbudzenia λ_{ex} i emisji λ_{em} , zachowując stałą odległości $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$ między nimi) na spektrofotometryrze LS 50B firmy Perkin Elmer w zakresie od 220 nm do 450 nm zmieniając $\Delta\lambda$ co 5 nm, począwszy od 15 nm, a skończywszy na 200 nm. Uzyskane widma były analizowane za pomocą oprogramowania przyrządu. Widma były wygładzane filtrem *Savitzsk'ego-Golay'a* a następnie obliczano ich drugą pochodną. Wartości minimum drugiej pochodnej widm w miejscach wybranych jako analityczne długości fal służyły do wyznaczenia stężenia danego związku poprzez porównanie z wcześniej uzyskanymi krzywymi wzorcowymi. Względne odchylenie standardowe w przypadku większości związków, dla stężeń na poziomie około 30 ng/ml, nie przekraczało 4%. W celu określenia precyzji i dokładności pomiarów wykorzystano roztwory wzorcowe ze standardem analitycznym - mieszaniną 16 WWA (J.T. Baker Chemikalien, Germany; Sigma Chemical Co., St Luis, MO) na trzech poziomach stężeń. Uzyskano zadawalającą powtarzalność i dokładność pomiarów. Zgodnie z propozycją *Eiroa* i wółpr. (8) i *Mastral* i wółpr. (9) oznaczono stężenia 7 związków, spośród 8 zaproponowanych przez CONTAM Panel, jako indikator

kancerogennego potencjału mieszaniny WWA: BAA, CHR, BBF, BKF, BAP, INP, DBA (3).

Oznaczenie WWA w ekstraktach z ziaren zbóż wykonano w Laboratorium Działu Monitoringu Żywności i Ochrony Środowiska Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie zgodnie z procedurami analitycznymi tam opracowanymi (7). Dla pozostałych produktów żywnościowych przyjęto wyniki oznaczeń opublikowane przez *Jankowskiego i Obiedzińskiego* (1), *Marti-Cid i współpr.* (10), *Baldygę i współpr.* (11), *Ciemniaka i Protasowickiego* (12), *Obiedzińskiego i współpr.* (13), *Ciemniaka* (14) i *Wieczorek i współpr.* (15).

Średnie dzienne spożycie produktów żywnościowych obliczono na podstawie danych opublikowanych przez Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej (16) i *Szponara i współpr.* (17)

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnie poziomy stężenia oznaczanych WWA w żywności uzyskane z badań własnych oraz opublikowanych przez innych autorów zestawiono w tabeli I. Spośród wszystkich grup żywności najwyższymi sumarycznymi stężeniami oznaczanych WWA charakteryzowały się oleje roślinne, przetwory mięsne oraz ziarna zbóż (tab. I), podobnie jak w badaniach prowadzonych przez *Marti-Cid i współpr.* (10).

Na dzienne pobranie WWA z żywnością duży wpływ miała wielkość dziennego spożycia poszczególnych grup żywności (tab. I). Stąd, przy stosunkowo wysokich sumarycznych stężeniach oznaczanych WWA oraz wysokim dziennym spożyciu, największe pobranie pochodziło z dziennej porcji produktów zbożowych – 1,6 µg, w tym 0,1 µg BAP. Stanowi to 52,9 % sumarycznego dziennego pobrania z żywnością WWA uznanych za indikator potencjału kancerogenności. Drugą grupą żywności pod względem wielkości pobrania WWA okazało się mięso i jego przetwory (13,4%). Grupa ta wniosła do dziennej porcji żywności około 0,41 µg związków kancerogennych, w tym 0,05 µg BAP. Ponad 90% pobrania kancerogennych WWA z tą grupą żywności pochodziło z przetworów mięsnych. Należy zwrócić uwagę, że częste i wysokie spożycie wysokogatunkowych wędlin, wyprodukowanych w oparciu o tradycyjne techniki wędzenia, znacząco może zwiększać dzienne pobranie WWA z przetworami mięsnymi (10, 12, 13). Trzecią grupą o dużym znaczeniu w wielkości dziennego pobrania kancerogennych WWA stanowią tłuszcze – 0,27 µg (8,7%), w tym przede wszystkim oleje roślinne – 0,22 µg.

Tabela I. Średnie dzienne spożycie produktów żywnościowych, stężenia oznaczanych WWA i dzienne pobranie

Table I. Average daily food consumption, PAHs concentrations and daily intake

Rodzaj żywności	Spożycie g/dzień	Stężenie WWA ng/g	Stężenie BAP ng/g	Pobranie WWA ng/dzień	Pobranie BAP ng/dzień
Warzywa i przetwory	164,54				
kapusta	19,07	1,37 ¹	0,110	26,13	2,09
kalafiorowate	5,09	0,16 ^{2,a}	0,020	0,81	0,10
pomidory	27,62	0,16 ^{2,a}	0,020	4,42	0,55
ogórki	18,41	0,44 ¹	0,028	8,10	0,52
buraki	8,55	0,13 ¹	0,014	1,11	0,12
marchew	17,92	0,32 ¹	0,068	5,73	1,22
cebulowe	15,78	4,81 ¹	0,608	75,90	9,59
pozostałe (seler, sałata i inne)	29,09	2,81 ¹	0,243	81,74	7,06
przetwory warzywne	23,01	0,41 ¹	0,030	9,43	0,69
Owoce	114,24				
ziarnkowe	49,15	1,06 ¹	0,189	52,09	9,29
pestkowe	16,11	1,00 ¹	0,108	16,11	1,74
jagodowe	14,30	1,10 ¹	0,109	15,73	1,56
cytrusowe	20,05	0,16 ^{2,a}	0,020	3,21	0,40
banany	12,82	0,16 ^{2,a}	0,020	2,05	0,26
orzechy	1,81	6,42 ¹	0,226	11,62	0,41
Ziemniaki	317,81	0,41 ¹	0,058	130,3	18,40
Zbożowe (ekw. ziarna)	376,71	4,35 ¹	0,273	1638,69	102,84
Strączkowe	3,2	2,89 ^{2,b}	0,434	6,09	1,39
Mięso i przetwory	178,52				
mięso	100,27	0,30 ^{2,c}	0,030	30,08	3,00
przetwory mięsne	78,25	4,90 ^{3,d}	0,600	383,43	46,95
Ryby	36,16	0,72 ^{2,a}	0,090	26,04	3,25
Mleko	495,89	0,53 ^{2,a} /0,09 ⁴	0,06/0,01 ⁴	262,82/44,63 ⁵	29,75/4,95 ⁵
Jaja	21,37	1,00 ^{2,a}	0,090	21,37	1,9
Tłuszcze	47,26				
masło	9,67	1,72 ^{2,e}	0,090	16,63	0,87
zwierzęce inne	6,33	0,41 ^{2,c}	0,060	2,59	0,38
margaryny	16,00	1,87 ^{2,e}	0,120	29,92	1,92
oleje	15,33	14,40 ^{2,d}	0,800	220,75	12,26
Herbata (0,1% z suszu, 2,6 g/400 ml)	400	0,03 ^{2,f}	0,003	10,00	1,00
Kawa (10% z ziarna, 9,64 g/200 ml)	200	0,06 ^{2,g}		12,00	

¹ Σ7 (BAA, CHR, BBF, BKF, BAP, IND, DBA), ² Σ8 (BAA, CHR, BBF, BKF, BAP, IND, DBA, BPR), ³ Σ9 (BAA, CHR, BAF, BKF, BAP, BEP, DBA, INP, BPR), ⁴ stężenie w mleku pełnym/półtłustym, ⁵ pobranie z mlekiem pełnym/półtłustym
^a dane z (10), ^b dane z (11), ^c dane z (12), ^d dane z (13), ^e dane z (14), ^f dane z (1), ^g dane z (15)

Z uwagi na niedostępność krajowych wyników oznaczeń, do obliczenia wielkości pobrania kancerogennych WWA z mlekiem i jego przetworami (wyrażone w ekwiwalencie mleka) wykorzystano dane dla mleka pełnotłustego i półtłustego przedstawione przez *Marti-Cid* i współpr. w 2008 roku (10). Z obliczeń wynika, że pobranie kancerogennych WWA z mlekiem pełnotłustym może być nawet około 6-krotnie wyższe w porównaniu z mlekiem częściowo odtłuszczonym i stanowi może 8,5% wielkości dziennego pobrania kancerogennych WWA z żywnością.

Poza produktami zbożowymi i olejami roślinnymi, pozostałe produkty pochodzenia roślinnego w niewielkim stopniu wpływały na wielkość pobrania kancerogennych WWA z żywnością. Warzywa wnosily do dziennej porcji żywności 0,20 µg kancerogennych WWA (6,6%), w tym BAP – 0,021 µg, najwięcej warzywa z podgrupy tzw. pozostałe (w tym warzywa liściowe). Z ziemniakami, przy znacznym średnim dziennym spożyciu tej grupy żywności w 2010 roku, pobranie było niewielkie i wyniosło 0,13 µg kancerogennych WWA (4,2%). Jeszcze mniej tych związków wprowadzanych jest drogą pokarmową z owocami (0,10 µg).

Porównanie średniego dziennego pobrania sumy kancerogennych WWA z żywnością w Polsce i pozostałych krajach UE wskazuje na znacznie wyższą ekspozycję na tę grupę związków konsumentów polskich. Zestawienie średniego pobrania kancerogennych WWA z żywnością w Polsce – 3096 ng/dzień z medianą sumy kancerogennych WWA obliczoną dla średniego pobrania przez konsumenta UE (1729 ng/dzień), przedstawioną w Opinii Komitetu Naukowego EFSA, wskazuje, że w Polsce pobranie to zbliżone jest do wartości mediany wysokiego pobrania przez konsumenta europejskiego – 3078 ng/dzień (4). Wysokie pobranie kancerogennych WWA przez europejskich konsumentów dochodzi do takich poziomów jak: 6600 ng/dzień w Islandii, 5600 ng/dzień w Słowacji, około 4000 ng/dzień w Norwegii, Holandii i Włoszech. Natomiast średnie pobranie kancerogennych WWA przez konsumentów wielu krajów nie przekracza 1400 ng/dzień (Wielka Brytania, Finlandia). W Hiszpanii, po uwzględnieniu różnych przedziałów wiekowych poszczególnych grup ludności, pobranie to wyniosło od 517 do 969 ng/dzień (10).

Zróznicowane poziomy stężeń kancerogennych WWA w żywności spożywanej przez europejskich konsumentów zależą głównie od dwóch grup czynników: środowiskowych (np. wielkości emisji produktów niepełnego spalania ze źródeł przemysłowych i gospodarstw domowych) oraz technologicznych (takich, jak: suszenie nasion zbóż i roślin oleistych, wędzenie z użyciem zewnętrznych generatorów dymów, grilowanie i smażenie tłustego mięsa, kontakt mięsa z płomieniem).

WNIOSKI

1. Najwięcej WWA uznanych za indykator potencjału kancerogennego, w tym BAP, do dziennego pobrania z żywnością w Polsce wnoszą produkty zbożowe, przetwory mięsne oraz oleje roślinne.

2. Na tle pozostałych krajów UE pobranie kancerogennych WWA w Polsce zbliżone jest do wartości mediany wysokiego pobrania tej grupy związków przez konsumenta europejskiego.

J. Wieczorek, Z. Wieczorek

INTAKE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS WITH FOOD

Summary

On the basis of the average daily intake of food products, the intake of carcinogenic PAHs from food in Poland was estimated, which amounted to about – 3.1 µg/day and benzo[a]pyrene – 0.26 µg/day. A factor that determined the amount of PAH intake with food was the daily consumption of specific groups of products. Over half of the intake of carcinogenic PAHs took place with the consumption of cereal products. It was found that for this group a daily intake with food amounted to 1.6 µg of carcinogenic PAHs and 0.1 µg – of benzo[a]pyrene. Daily consumption of potatoes leads to the intake of about 0.13 µg, vegetables – 0.20 µg and fruit – 0.10 µg. The other part of daily PAH intake through the alimentary tract came mainly from such groups as meat and meat products, fats and milk.

PIŚMIENNICTWO

1. *Jankowski P.S., Obiedziński M.W.*: Badania nad występowaniem wielopierścieniowych węglowodorów (WWA) w tłuszczach roślinnych i zwierzęcych. *Tłuszcze Jadalne*, 2001; 36 (3/4): 111-124.- 2. *Kazerouni N., Sinha R., Hsu C.H., Greenberg A., Rothman N.*: Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.*, 2001; 39: 423-436.- 3. *Wieczorek J.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w żywności pochodzenia roślinnego, *Rozprawy i Monografie, Wydawnictwo UWM, Olsztyn* 2009; 146: 5 -123.- 4. European Food Safety Authority: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q2007-136). *The EFSA Journal*, 2008; 724: 1-114.- 5. *Gao Y., Zhu L.*: Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. *Chemosphere*, 2004; 55: 1169-1178.- 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. Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego: Oznaczenie zawartości WWA analiza chromatograficzna. Procedura analityczna. *Wyd. IPMiT, Warszawa*, 2001: 1-6.- 8. *Eiroa A.A., Blanco E.V., Mahía P.L., Lorenzo S.M., Rodríguez D.P.*: Simultaneous determination of 11 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by second-derivative synchronous spectrofluorimetry considering the possibility of quenching by some PAHs in the mixture. *The Analyst*, 1998; 123: 2113-2117.- 9. *Mastral A.M., Lopez J.M., Callen M.S., Garcia T., Murillo R., Navarro M.V.*: Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *Sci. Total Environ.*, 2003; 307: 111-124.- 10. *Marti-Cid R., Llobet J.M., Castell V., Domingo J.L.*: Evolution of the dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Catalonia, Spain. *Food Chem. Toxicol.* 2008; 46: 3163-3171.
11. *Baldyga B., Borejszo Z., Wieczorek J., Dymkowska-Malesa M., Smoczyński S.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w nasionach fasoli, grochu i bobu z krajowego rynku w latach 1999-2002. *Roczn. PZH*, 2005; 56 (1): 83-90.- 12. *Ciemiak A., Protasowicki M.*:

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w mięsnych i drobiowych artykułach spożywczych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2002; 30: 121-125.- 13. *Obiedziński M.W., Bartnikowska E., Węgrzyn E., Borys M., Cozel A., Matuszewska M., Grześkiewicz S., Jankowski P.*: Badania surowców i artykułów spożywczych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. W: Raport z monitoringu jakości gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 2000 roku, Wyd. Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Rady Monitoringu Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych. Warszawa, 2001; 158-209.- 14. *Ciemniak A.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w herbatach zielonych i owocowych. *Roczn. PZH*, 2005; 56 (4): 317-322.- 15. *Wieczorek J., Mozolewski W., Smoczyńska K., Wieczorek Z.*: Występowanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w naparach kawy naturalnej, zbożowej i kakao. *Roczn. PZH*, 2002; 53 (3): 231-236.- 16. *Analizy Rynkowe. IERiGŻ-PIB, ARR, MRiRW*, 2010.- 17. *Szponar L., Sekuła W., Rychlik E., Oltarzewski M., Figurska K.*: Badania indywidualnego spożycia żywności i stanu odżywienia w gospodarstwach domowych. *IŻŻ Warszawa*, 2003; 1-833.

Adres: 10-957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1.