

ZANIECZYSZCZENIE ŻYWNOSCI
PRZEZ WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY
AROMATYCZNE

PATRYK OLESZCZUK

Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego,
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin

Keywords: PAH, food contaminants, carcinogen, persistent organic pollutants.

FOOD CONTAMINATION BY PAHs

PAHs belong to a group of persistent organic pollutants (POPs). The article is a survey of literature concerning the PAH content in uncooked as well as processed and cooked food. PAHs/POPs are very common cancerogenic and mutagenic pollutants. They can reach food through the consecutive links of the food chain. Hence they create a serious health hazard.

The quoted literature indicates that these pollutants are very common in uncooked as well as processed and cooked food. PAHs occurring in plant matter are usually adsorbed on the surface of the leaves or roots. In some cases they also uptake to plants. Plant contamination is caused mainly by air deposition. As far as processed and cooked food is concerned the PAH content depends on its preparation. Extremely intense PAH contamination is in smoked fish and meat as well as products prepared over open flame (e.g. barbecue). Cereal and vegetables are the main PAH sources in a human diet.

Streszczenie

WWA tzw. persistent organic pollutants (POPs), charakteryzują się właściwościami kancerogennymi i mutagennymi. Dokonano przeglądu literatury dotyczącej zawartości WWA w żywności nieprzetworzonej i podlegającej różnego rodzaju procesom obróbki. Poprzez kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego mogą dostawać się do pożywienia, stwarzając poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Literatura wskazuje na dość dużą powszechność tych zanieczyszczeń w żywności zarówno pierwotnej jak też przetworzonej. Zawarte w materiale roślinnym WWA zwykle zaadsorbowane są na powierzchni liści bądź korzeni. W niewielkim stopniu WWA wnikają do ich wnętrza. Zanieczyszczenie roślin pochodzi głównie z osiadania na nich cząstek pyłów (z zaadsorbowanymi WWA). Natomiast poziom WWA w żywności przetworzonej (gotowanie, wędzenie, smażenie) zależy głównie od warunków i metod jej przygotowywania. Szczególnie wysokie stężenia WWA zostały oznaczone w wędzonych rybach i mięsie a także w produktach przygotowywanych nad otwartym ogniem (grill). Za główne źródło WWA w ludzkiej diecie uważane są natomiast zboża i warzywa.

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ze względu na pochodzenie stają się nieodłącznym elementem środowiska. Ich duża powszechność związana jest głównie z procesami niekompletnego spalania paliw kopalnych. Źródła naturalne (pożary lasów, wybuchy wulkanów, itp.) stanowią niewielki udział i są często pomijane, mimo, że w krajach narażonych na tego typu zjawiska mogą stanowić znaczny udział.

Właściwości WWA takie jak słaba rozpuszczalność w wodzie, natomiast bardzo dobra w tłuszczach sprawia, że wykazują one zdolność do akumulacji w organizmach żywych [49, 50]. Biorąc pod uwagę ich właściwości mutagenne i/lub kancerogenne [18, 55] (Tab. 1) stwarza to poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi. W środowisku scharakteryzowano ponad 100 różnych WWA z których 16 (Tab. 1) uznanych zostało przez US EPA za tzw. trwale zanieczyszczenia (ang. priority pollutants) [55]. W roku 1987 połączony komitet FAO i WHO ustalił, że stężenia benzo[a]pirenu w żywności nie może przekraczać 10 ppb. W niektórych krajach istnieją indywidualne normy dla WWA w poszczególnych rodzajach żywności. Na przykład w Niemczech [51] stężenie sumy takich WWA jak: fenantren, antracen, piren, benzo[a]antracen, chryzen, piren, fluoranten nie powinno przekraczać 25 µg/kg, natomiast sumy takich jak: benzo[a]piren, benzo[e]piren, benzo[a]fluoranten, perylen, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenz[ah,ac]antracen, benzo[b,j,k]fluoranten, benzo[ghi]perylen powinno być niższe od 5 µg/kg.

ŹRÓDŁA WWA W ŻYWNOCI

ZANIECZYSZCZENIE PRODUKTÓW PIERWOTNYCH

Liczne prace [49] wskazują, że prawie wszystkie rośliny wyższe, bez względu na pochodzenie zanieczyszczone są przez WWA (Tab. 2). Poziom WWA naturalnie występujący w roślinach oceniany jest na 0,01–90 µg/kg. Szacuje się [49], że w/na częściach nadziemnych stężenie WWA waha się od 22 do 88 µg/kg, natomiast w/na korzeniach jest znacznie mniejsze i wynosi od 0,01 do 6,0 µg/kg. Szczególnie narażone są rośliny o dużej powierzchni liści [47]. Philips [42] wymienia trzy główne źródła WWA w/na roślinach:

- pobieranie poprzez korzenie;
- osiadanie cząstek (pyłów, sadzy itp.) na częściach nadziemnych roślin;
- biosynteza wewnątrz tkanek roślinnych.

Ponadto rośliny mogą pobierać WWA w formie gazowej (uwolnione z powierzchni gleby) [50].

Z wyżej wymienionych możliwości za podstawowe źródło WWA w roślinach uważa się zanieczyszczenie atmosfery [61]. Biosynteza i transport przez korzenie jest sprawą dyskusyjną, nie przez wszystkich autorów akceptowaną.

WWA w glebach są silnie związane z frakcją organiczną [28]. Taka sytuacja utrudnia znacznie ich transport do roślin. Skoro więc transport korzeniowy jest nie wydajny główna część WWA w tkankach roślinnych musi pochodzić z zanieczyszczonej atmosfery. Jedynie niskomolekularne WWA (2–4 pierścienie) obserwowane są w korze-

Tabela 1. Charakterystyka wybranych właściwości 16 WWA [26, 40, 49]
Physical and chemical properties of 16 PAHs [26, 40, 49]

WWA	Muta- genność Mutageni- city	Kancero- genność Carcino- genity	Masa mo- lowa Molecular weight	Rozpuszcz. w wodzie Aqueous solubility mg/dm ³	Temp. wrzenia Boiling point °C	Temp. topnienia Melting point °C
Naftalen	-	-	128	30	218	80
Acenaftalen	nz	-	152	3,93	265	92
Acenaften	nz	-	154	3,47	279	96,2
Fluoren	nz	-	166	1,98	293	116
Fenantren	-	-	178	1,29	340	100
Antracen	-	-	178	0,07	340	218
Fluoranten	+/-	+/-	202	0,26		111
Piren	-	-	202	0,14	360	150,4
Benzo[a]antracen	+	+	228	0,014	400	158
Chryzen	+	+	228	0,002		255
Benzo[b]fluoranten	++/+++	++	252	0,0012		168,3
Benzo[k]fluoranten	+	++	252	0,00055	480	115,7
Benzo[a]piren	++++	++++	252	0,0038	496	178,1
Ideno[1,2,3-cd]piren	++	++	276	0,062		163,6
Dibenz[ah]antracen	+++ /++++	+++ /++++	278	0,0005		266,6
Benzo[ghi]perylene	-/+	+	276	0,00026		278,3

+ rakotwórczy/mutageny; carcinogenic/mutagenic, - nie rakotwórczy/nie mutageny; not carcinogenic/not mutagenic.
nz – nie znana; are not known

niach [58], tłumaczone to jest dość dobrą w porównaniu do wysokomolekularnych WWA (5–6 pierścieni) rozpuszczalnością w wodzie, a co za tym idzie wyższą biodostępnością [60]. W większości jednak przypadków WWA sorbowane są na powierzchni korzeni. Potwierdzają to badania prowadzone przez Duarte-Davidsona i Jonesa [10]. Autorzy wykazali silną sorpcję WWA na korzeniach jednak ich transport do tkanek i przemieszczanie wewnątrz nich było bardzo powolne. Z tego też względu większość oznaczanych WWA w częściach podziemnych roślin znajduje się na ich powierzchni. Dotyczy to np. takich roślin jak rzepa czy kukurydza u których ponad 90% całkowitej ilości WWA gromadzi się w skórce korzeni. Wyjątkiem mogą być pewne rośliny jak np. marchew czy pasternak zawierające komórki tłuszczowe, co umożliwia dobre pobieranie i transport związków o charakterze lipofilnym jakimi są WWA [5]. Dla przykładu w marchwi jedynie 30% WWA znajduje się w skórce, podczas gdy

Tabela 2. Stężenia WWA w roślinach i rybach [44, 45]
Total content of PAHs in plants and fish [44, 45]

WWA PAH	Rośliny Plants μg/kg			Ryby* Fish μg/kg
	Salata Lettuce	Kapusta Cabbage	Por Leek	
Naftalen	4,9-53	0,37-15	6,3-35	2,06-156
Acenaftalen	-	0-10	-	1,61-22,35
Fluoren	1,5-10	0-7,0	1,6-3,7	0-72,4
Fenantren	19-78	6,7-56	23-34	5,51-88,74
Antracen	0,44-2,4	0,12-2,2	0,07-0,71	0-5,88
Fluoranten	8,9-95	1,8-14	12-38	0-32,67
Piren	5,2-43	2,4-10	9,4-18	0-67,96
Benzo[a]antracen	0-7,1	0-1,7	0-4,2	0,35-4,86
Chryzen	0,77-11	0,4-1,6	0,77-1,9	0-15,94
Benzo[b]fluoranten	0-2,2	0-0,1	0,14-0,54	0-4,28**
Benzo[k]fluoranten	0,23-0,64	0-0,47	0,10-0,78	
Benzo[a]piren	0,08-0,74	0-1,0	0,08-0,50	0-5,33
Ideno[1,2,3-cd]piren	0-0,63	0-0,81	0-0,22	0,28-28,59
Dibenz[ah]antracen	0-0,28	0-0,36	0-0,12	0,21-39,34
Benzo[ghi]perylen	0-0,77	0,05-0,67	0,23-0,54	0,17-30,88

* – obszary zanieczyszczone (contaminated site)

** – suma benzo[b]fluoranten i benzo[k]fluoranten; sum of benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene

no – nie oznaczono; not detected

pozostała część jest zawarta wewnątrz korzenia [59]. Do głównych właściwości wywierających istotny wpływ na pobieranie lub sorbowanie WWA przez korzenie roślin zalicza się [57]: rodzaj gleby (jej właściwości fizyczne i chemiczne), rodzaj rośliny oraz stężenie i właściwości fizyko-chemiczne zanieczyszczeń (rozpuszczalność w wodzie, współczynnik podziału oktanol-woda (K_{ow}), prężność par). Wraz ze wzrostem zawartości frakcji organicznej w glebie obserwuje się większą trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [27–30]. Przyczyną tego zjawiska jest silne powinowactwo sorpcyjne WWA w stosunku do glebowych substancji organicznych [30]. Powoduje to silne zatrzymywanie WWA w glebie przez co transport korzeniowy jest istotnie ograniczony.

Podstawowym źródłem zanieczyszczenia roślin przez WWA jest atmosfera [49]. Prowadzone przez Jonesa [20] badania nad poziomem stężeń WWA były znacznie wyższe w ziarnach zbóż z lat 1879–1881 niż pochodzących z lat osiemdziesiątych XX wieku. Według autorów cytowanej pracy wynika to z ograniczenia spalania węgla kamiennego i zastąpienia go kontrolowanym spalaniem paliw czystych. Zdolność osiadania cząstek pyłu zawierających WWA [39, 47], zależy od temperatury otoczenia oraz od ich stężenia w fazie gazowej. Istotną rolę odgrywa tu współczynnik podziału oktanol-atmosfera (K_{oa}), określający w przybliżeniu podział WWA pomiędzy atmosferą a lipofilną powierzchnią liści. Nie bez znaczenia jest również powierzchnia liścia, pokrój i jego struktura. Bakker i wsp. [2] oznaczyli czterokrotnie większe stężenie na roślinach o dużej powierzchni liści (babka szerokolistna) niż w przypadku traw. Biorąc pod uwa-

gę lipofilny charakter WWA dużą rolę w pobieraniu ich przez rośliny ma również kutykula [48, 50], czyli wytworzona z kutyny trudno przepuszczalna dla wody i powietrza warstwa o charakterze tłuszczowym [52].

W przypadku owoców, warzyw i zbóż WWA dostają się do organizmu człowieka w wyniku sorpcji na ich powierzchni. Szczególnie narażone na to są rośliny uprawiane w pobliżu dróg [22] i zakładów przemysłowych. Wysokie stężenia WWA (300–920 ng/g suchej masy) w roślinach odnotowali Larsson i Sahlberg [22] w pobliżu huty aluminium, natomiast oznaczone przez Bakkerę i wsp. [2] stężenia 7 WWA w okolicy rafinerii średnio wynosiły 10 µg/g. Przyczyną zanieczyszczenia roślin uprawnych mogą być również katastrofy (np. wycieki ropy w pobliżu pól uprawnych) i pożary [33].

W przypadku WWA zaadsorbowanych na powierzchni roślin, owoców, warzyw jedynie usunięcie skórki pozwala na istotne zredukowanie zawartości WWA. Mycie wodą jak pokazują badania prowadzone przez Mei-Teinlo i Sandi [34, 50] nie jest wystarczające dla zadawalającego usunięcia benzo[a]pirenu. Obróbka termiczna warzyw [59] (gotowanie) wpływa jedynie na redukcję nierakotwórczych niskomolekularnych WWA, nie wywierając wpływu na stężenie form rakotwórczych.

Podobnie jak w przypadku roślin, również w wyniku depozycji atmosferycznej mogą zostać zanieczyszczone wody lądowe i morskie, wpływając pośrednio na skażenie żyjących tam organizmów. Istotnym źródłem WWA w wodach mogą być również spływy powierzchniowe z dróg i nabrzeży oraz wycieki związków ropopochodnych. Szczególnie narażone na to są wody przybrzeżne. WWA ze względu na swój charakter hydrofobowy sorbowane są na cząstkach osadów dennych [31, 38], stąd też na największe oddziaływanie tych zanieczyszczeń narażone są ryby i bezkręgowce żerujące przy dnie. Badania prowadzone przez van Hattum'a i wsp. [17] wykazały, że biokoncentracja WWA w organizmach podwyższa się wraz ze wzrostem ich hydrofobowości. W obrębie żyjących w wodzie organizmów można zaobserwować różną zdolność do biokoncentracji WWA. Meadora i wsp. [32] stwierdzili, że większość ryb zawiera małe ilości WWA, potwierdzają to badania Takatsuki i wsp. [53], którzy w próbkach różnych gatunków ryb pochodzących z nieuprzedyskutowanych wód wokół brzegów Japonii nie wykryli WWA. Wynika to głównie ze zdolności ryb do łatwego i szybkiego metabolizowania WWA, w przeciwieństwie np. do morskich mięczaków. Badania nad zawartością WWA w ostrygach w wodach przybrzeżnych Oceanu Spokojnego prowadzili Michel i Zengel [36]. Zawartości WWA wahały się w szerokich granicach od 0,037 ppm w rejonach o niewielkim oddziaływaniu człowieka aż do 18 ppm w pobliżu miejsc zrzucania ścieków przemysłowych.

Źródłem WWA w organizmach wodnych mogą być awarie tankowców oraz różne operacje w strefie akwenów wodnych (wiercenia poszukiwawcze, wydobywanie, załadunek, wojny), wówczas również i ryby mimo jak już wcześniej wspomniano dobrego metabolizowania WWA mogą zawierać znaczne ich ilości. Trwająca w roku 1991 wojna w Zatoce Perskiej spowodowała poważne zanieczyszczenie środowiska produktami ropopochodnymi. Ocenia się [14], że około 67 mln ton ropy uległo spaleniowi co spowodowało zanieczyszczenie zatoki przez różnego rodzaju produkty pochodzenia ropopochodnego. Badania prowadzone przez Saeed i wsp. [44] wskazały na wysokie stężenia WWA w mięsie ryb pochodzących z tego regionu. Oznaczone w różnych gatunkach zawartości wynosiły średnio 400 µg/kg (Tab. 2).

Zarówno surowa jak i gotowa do spożycia żywność może być również zanieczyszczona podczas transportu w zanieczyszczonych pojemnikach [32].

ZANIECZYSZCZENIA W WYNIKU PROCESÓW PRZETWÓRCZYCH

Jako główne procesy przetwórcze mające największy wpływ na obecność WWA w żywności wymienia się wędzenie, gotowanie i smażenie.

Badania prowadzone przez niektórych autorów [1, 62] wskazują, że wędzona żywność może zawierać znaczne ilości WWA (Tab. 3). Oznaczone przez Gomaa [15] stężenie WWA w wędzonych rybach wahało się od 9,3 do 86,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Stężenie pięciu najbardziej kancerogennych: benzo[a]pirenu, benzo[a]antracenu, benzo[b]fluorantenu, dibenz[a,h]antracenu i indeno[1,2,3-cd]pirenu wyniosło w wędzonym łososiu aż 16 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tabela 3. WWA w wędzonych mięsach i rybach [8, 11]
PAH in smoked meat and fish [8, 11]

WWA PAH	Wędzone Smoked $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	mięso meat	ryby fish
Naftalen	no	no
Acenaftalen	no	no
Fluoren	no	15,5-49,5
Fenantren	18	10-36,7
Antracen	2,5	2,5-8,0
Fluoranten	25	1,2-3,6
Piren	31	0,9-3,8
Benzo[a]antracen	2,1	0-0,1
Chryzen	4,1	0-0,1
Benzo[b]fluoranten	1,2	0-0,2
Benzo[k]fluoranten	no	0-0,5
Benzo[a]piren	0,49	0-0,1
Ideno[1,2,3-cd]piren	0,19	no
Dibenz[ah]antracen	<0,1	0-0,1
Benzo[ghi]perylen	0,27	0-0,2

no – nie oznaczono; not detected

Tak wysoka zawartość WWA w wędzonych produktach spowodowana jest przede wszystkim procesem przygotowywania tej żywności. Dym przeznaczony do wędzenia jest wynikiem niepełnego spalania drewna, co jak wiadomo [3, 27] jest jednym z głównych źródeł powstawania WWA. Obecnie wędzona żywność produkowana jest w nowoczesnych wędzarniach, wyposażonych w sprawne urządzenia oczyszczające. Istnieją jednak nadal wędzarnie starszego typu, w których dochodzi do zanieczyszczenia żywności przez WWA.

Istotna jest również temperatura wędzenia. Badania nad wpływem wysokiej (80–150°C) i niskiej (30°C) temperatury wędzenia prowadzili Kim i wsp. [21]. Wykazali, że ryby wędzone w niższej temperaturze zawierały prawie 1,5 razy mniej (189 ng/kg) benzo[a]pirenu niż w ryby wędzone w wysokiej temperaturze.

Istotnym źródłem WWA w żywności może być ostatnio dość popularne również i w Polsce „grilowanie”. Stężenie WWA w dymie nad węglem drzewnym w badaniach prowadzonych przez Dyremarka i Westerholma [11] było 1000 razy większe niż w takiej samej objętości powietrza pochodzącego z centrum ruchliwego miasta. W mięsie przygotowanym na grillu autorzy oznaczyli aż 23 WWA. Stężenia dla poszczególnych WWA wahały się od dziesiątych części µg/kg dla 3–4 pierścieniowych do 0,1 mg/kg dla 5–6 pierścieniowych.

Podobnie jak w żywności gotowanej również w produktach smażonych źródłem WWA może być przygotowywanie potrawy nad otwartym ogniem. Ponadto pewne ilości WWA w tego typu potrawach mogą pochodzić z olejów i tłuszczów stosowanych do smażenia.

WWA W OLEJACH I TŁUSZCZACH

Pewne ilości WWA w oleju mogą pochodzić z zanieczyszczenia materiału pierwotnego (roślin, ziarna), z którego jest wytwarzany. Wysokie stężenia WWA oznaczone zostały we włoskiej oliwie pochodzącej z roślin narażonych na oddziaływanie przemysłu petrochemicznego [25]. Oznaczone przez autorów cytowanej pracy stężenia benzo[a]pirenu i fenantrenu wyniosły odpowiednio 60 i 3800 µg/kg. Niższe zawartości WWA stwierdza się w oliwach z roślin rosnących w pobliżu dróg szybkiego ruchu [19]. Badania [7] nad pośrednim zanieczyszczeniem materiału surowego przez WWA w wyniku procesów takich jak: zbiór, transport, składowanie wykazały, że wymienione etapy podwyższają stopień zanieczyszczenia materiałów surowych przez niskomolekularne i wysokomolekularne WWA odpowiednio o 38% i aż o 64%. Pewne ilości WWA mogą dostawać się do nasion w wyniku ich przechowywania lub transportu w zanieczyszczonych pojemnikach [16].

Poza zanieczyszczeniem materiału służącego do wyrobu oleju pewne ilości WWA mogą się w nim znaleźć w wyniku procesów wytwórczych. Wśród nich najczęściej wymienia się suszenie materiału przed ekstrakcją bądź też zanieczyszczenie rozpuszczalników stosowanych do ekstrakcji (jeden z etapów otrzymywania oleju).

Istnieją pewne procesy przetwarzania olejów, które mogą w sposób istotny zmniejszyć zawarte w nich WWA. Według Obiedzińskiego [41] olej rzepakowy rafinowany zawiera prawie sześć razy mniej WWA niż olej surowy. Biernoth i Rust [6], odnotowali większy wpływ procesu rafinacji na zmniejszenie ilości WWA w oleju, zaobserwowali oni spadek stężenia WWA z 1923 µg/kg do 13 µg/kg w oleju rafinowanym.

WWA W NAPOJACH

Okolo dwóch trzecich WWA znajdujących się w wodzie surowej (powierzchniowej, podziemnej) występuje w połączeniach z cząstkami stałymi. Obecnie stosowane

techniki oczyszczania wód (flokulacja, sedymentacja, filtracja) do celów konsumpcyjnych w większości przypadków eliminują zawarte w wodach WWA. Pewne jednak ilości WWA mogą dostać się do wody wodociągowej w wyniku jej kontaktu z rurami sieci wodociągowej [13] pokrytych bitumicznymi antykorozyjnymi powłokami ochronnymi [4]. Najczęściej występującym węglowodorem z grupy WWA występującym w wodzie wodociągowej jest fluoranten [13]. Oznaczane są również i inne węglowodory. Dla przykładu Fawell i Hunt [12] oznaczyli około 20 WWA w wodzie pitnej w Wielkiej Brytanii. W Polsce badania nad zawartością WWA w wodzie pitnej prowadziły Luks-Betlej i Bodzek [26] oraz Zawadzka i wsp. [63]. Oznaczone przez Zawadzka i wsp. [63] zawartości WWA w wodzie wodociągowej Poznania wahały się w granicach 63–143 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Pewne zagrożenia mogą istnieć w przypadku osób używających do konsumpcji wody studziennej. Biorąc pod uwagę powszechność WWA i mnogość źródeł ich powstawania istnieje niebezpieczeństwo, że w wyniku infiltracji gleb przedostaną się do wód studziennych. Stosowana w Polsce dość często [24] praktyka wypalania ścierniska może być istotnym źródłem WWA w glebach a co za tym idzie również i w wodach.

Brak jest informacji o zawartości WWA w sokach i innych przetworach owocowych i warzywnych. Biorąc pod uwagę możliwość osiadania WWA na owocach/warzywach istnieje prawdopodobieństwo, że soki również mogą być nimi zanieczyszczone. Z drugiej jednak strony stosowane do oczyszczania adsorbenty np. w postaci ziem bielących, mogą znacznie zredukować obecność WWA w tych produktach.

Tabela 4. WWA w herbacie i oliwie z oliwek z Europy Zachodniej [58, 61, 62]
PAH in tea and olive oils from Western Europe [58, 61, 62]

WWA PAH	Herbata Tea $\mu\text{g}/\text{kg}$	Oliwa z oliwek Olive oil $\mu\text{g}/\text{kg}$
Naftalen	0-80	0-22
Acenaftalen	0-134	no
Acenaften	0-12	no
Fluoren	0,98-72	0,68-4,57
Fenantren	10,74-1825	1,7-52,9
Antracen	0,75-193	0,04-2,39
Fluoranten	0,53-1203	1,26-52,70
Piren	0,31-1185	1,5-27,9
Benzo[a]antracen	0,71-306	0-10,3
Chryzen	1,96-579	0,39-2,27
Benzo[b]fluoranten	1,86-1742	0,078-1,33
Benzo[k]fluoranten	0,94-857	0,018-0,47
Benzo[a]piren	0,44-542	0,02-1,2
Ideno[1,2,3-cd]piren	0,09-154	0-0,63
Dibenz[ah]antracen	0,05-32	0-0,22
Benzo[ghi]perylene	0,87-168	0-0,74

no – nie oznaczono; not detected

Schlemitz i Pfannhausera [46] wykazał, że pewne ilości WWA i ich pochodnych mogą znajdować się w herbacie (Tab. 4). WWA mogą w niej pochodzić podobnie jak w przypadku oleju z zanieczyszczonego materiału pierwotnego (liście roślin), jak rów-

niez podczas procesów ich przygotowywania np. prażenie i suszenie. Biorąc pod uwagę słabą rozpuszczalność WWA w wodzie wydawałoby się słusznym, stwierdzenie, że istnieje niewielkie ryzyko przeniknięcia ich do roztworu „herbacianego”. Istnieją jednak w herbacie pewne substancje (olejki eteryczne) które mogą podwyższyć rozpuszczalność WWA w wodzie a tym samym stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi. Jak pokazują badania [46] stężenie WWA w niektórych gatunkach herbat może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi. W pracy [46] przebadano 11 herbat. Stężenie WWA wahało się od 13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ aż do 6475,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mate Tea – Green) i 7536,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mate Tea – Roasted). Tak wysokie stężenie WWA w herbacie Mate Tea – Roasted, jest najprawdopodobniej spowodowane sposobem przygotowywania tej herbaty, w którym jednym z etapów jest prażenie w celu uzyskania unikalnego aromatu. Podobna technika jest stosowana w przypadku herbat zielonych. Najniższe stężenia WWA oznaczono w herbacie Assam.

O ile znane są prace dotyczące zanieczyszczenia herbaty przez WWA, o tyle jeśli chodzi o kawę brak jest tego typu informacji. Temat jest godny zainteresowania, biorąc pod uwagę wysokie jej spożycie, jak również możliwość zanieczyszczenia podczas procesu wytwórczego.

PODSUMOWANIE

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej informacje należy stwierdzić, że wielopięścieniowe węglowodory aromatyczne występują we wszystkich rodzajach żywności. Wynika to przede wszystkim z mnogości źródeł ich powstawania dzięki czemu WWA mogą przeniknąć do różnych produktów. W większości rodzajów żywności WWA występują na poziomie ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Przede wszystkim głównie ilości WWA pochodzą z zanieczyszczenia produktów pierwotnych, wyjątkiem jest żywność mająca kontakt z dymem jak np. wędzone i „grilowane” mięsa i ryby.

Ocenia się [9], że główna część WWA dostająca się do organizmu człowieka związana jest ze spożywaniem zboża (1/3) oraz olejów i tłuszczów (1/3). Dzienna dawka WWA wraz z produktami żywnościowymi i napojami wg różnych autorów [9, 35, 54, 56] przeciętnie waha się od 1 do 17 μg i zależy przede wszystkim od rodzaju spożywanej żywności.

W Polskiej literaturze brak jest informacji na temat WWA w produktach żywnościowych, a jak wskazują przedstawione dane temat ten jest godny zainteresowania.

PODZIĘKOWANIA

Praca wykonana została w ramach projektu badawczego Nr P06H 062 20, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych (KBN).

LITERATURA

- [1] Alonge D. O.: *Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) determined in Nigerian Kundi (smoked dried meat)*, J. Sci. Food Agric., **43**, 167–172 (1988).
- [2] Bakker M. I., B. Casado, J. W. Koerselman, J. Tolls, C. Kollöffel: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery*, Sci. Total. Environ., **263**, 91–100 (2000).
- [3] Baran S., P. Oleszczuk: *Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach i materiale organicznym metodą HPLC-UV*, Acta Agrophisica, **48**, 7–16 (2001).
- [4] Bąkowski W., D. Bodzek: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w naturalnym środowisku człowieka – pochodzenie, występowanie, oszacowanie emisji w Polsce*, Archiwum Ochrony Środowiska, **3–4**, 197–215 (1988).
- [5] Bell M., R. A. Failey: *Plant uptake of organic pollutants*. Organic contaminants in the environment. (Ed. K.C. Jones), 189–203 (1991).
- [6] Biernoth G., H. E. Rost: *The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in coconut oil and their removal*, Chem. Ind., **25**, 2002–2003 (1967).
- [7] Cejpek K., J. Hajslova, Z. Jehlickova, J. Merhaut: *Agaritine content in processed foods containing the cultivated mushroom (Agaricus bisporus) on the Nordic and the Czech market*, Int. J. Environ. Anal. Chem., **61**, 65–80 (1995).
- [8] Chen B. H., C. Y. Wang, C. P. Chiu: *Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography*, J. Agric. Food Chem., **44**, 2244–2251 (1996).
- [9] Dennis M. J., R. C. Massey, D. J. Mcweeny, B. Larsson, A. Eriksson, G. Sahlgren: *Comparison of a capillary gas chromatographic and a high-performance liquid chromatographic method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in food*, J. Chromatogr., **285**, 127–133 (1984).
- [10] Duarte-Davidson R., K. C. Jones: *Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludge applied to agricultural soils: II. The potential for transfers to plants and grazing animals*, Sci. Total. Environ., **185**, 59–70 (1996).
- [11] Dyremark A., R. Westerholm: *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from charcoal grilling*, Atmospheric Environment, **29**, 1553–1558 (1995).
- [12] Fawell J. K., S. Hunt: *Environmental Toxicology: Organic Pollutants*, Ellis Horwood Limited, England 1988.
- [13] Fernandez M. J., C. Garcia, R. J. Garcia-Villanova, J. A. Gomez: *Evaluation of liquid-liquid extraction and liquid-solid extraction with a New Sorbent for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in raw and finished drinking waters*, J. Agric. Food Chem., **7**, 1785–1791 (1996).
- [14] Fowler S. W., J. W. Readman, B. Oregioni, J. P. Villeneuve, K. McKay: *Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: an assessment of temporal and spatial trends*, Mar. Poll. Bull., **27**, 171–182 (1993).
- [15] Gomaa E. A., J. I. Gray, S. Rabie, C. Lopez-Bote, A. M. Booren: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food products and commercial liquid smoke flavourings*, Food Addit. Contam., **10**, 503–521 (1993).
- [16] Grob K., M. Biederman, A. Caramaschi, B. Pacciarelli: *Coupled LC-GC: the capacity of silica gel (HP)LC columns for retaining fat*, J. High Resolut. Chromatogr., **14**, 373–376 (1991).
- [17] Hattum B. van, M. J. Curto-Pons, J. F. Cid Montañés: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater isopods and fiell-partitioning between abiotic phases*, Arch. Environ. Contam. Toxicol., **35**, 257–267 (1998).
- [18] IARC: *Monographs on the Evaluation of the carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, **32**, WHO, Lyon, France (1983).
- [19] Ignesti G., M. Lodovoci, P. Dolara, P. Lucia, D. Grechi: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in olive fruits as a measure of air pollution in the Valley of Florence (Italy)*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., **8**, 517–530 (1992).

- [20] Jones K. C., G. Grimmer, J. Jacob, A. E. Johnston: *Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the UK*, *Sci. Total Environ.*, **78**, 117–130 (1989).
- [21] Kim I. N., G. N. Kim, L. V. Krivosheeva, I. A. Khitrovo: *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon content of cold- and hot – smoked fish*, *Gigiena i Sanitariya*, **4**, 23–27 (1999).
- [22] Larsson B., G. Sahlberg: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Lettuce. Influence of a highway and an aluminum smelter*, [in:] *Sixth International Symposium on PAH*, Columbus 1981.
- [23] Lawrence J. F., D. F. Weber: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian samples of processed vegetable and dairy products by liquid chromatography with fluorescence detection*, *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 789–797 (1984).
- [24] Lebeda R., P. Oleszczuk: *Zagospodarowanie odpadów komunalnych. Zagadnienia Wybrane*. Wyd. UMCS, Lublin 2002.
- [25] Lee M. L., M. V. Novotny, K. D. Bartle (eds.): *Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds*. Academic Press, London 1981.
- [26] Luks-Betlej K., K. Tyrpień, D. Bodzek: *Identification of hazardous compounds for human health in potable water in industrial region. Determination of PAHs and nitrites*, *Acta Biologica Debrecina, Suppl. Oecologia Hungaria*, **1**, 61–68, (1994).
- [27] Maliszewska-Kordybach B., M. Mardarowicz: *Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oraz metody ich analizy*, [w:] *Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*, Wyd. Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
- [28] Maliszewska-Kordybach B.: *Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów w glebie*, Puławy 1993.
- [29] Maliszewska-Kordybach B.: *Wpływ nawożenia organicznego na trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **2**, 153–162 (1992).
- [30] Maliszewska-Kordybach B.: *Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **24**, 79–91 (1998).
- [31] McCarthy J. F., J. M. Zachara: *Subsurface transport of contaminants*, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 496–502 (1989).
- [32] Meador J. P., J. E. Stein, W. L. Reichert, U. Varanasi: *Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms*, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **143**, 79–165 (1995).
- [33] Meharg A. A., J. Wright, H. Dyke, D. Osborn: *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire*, *Environ. Pollut.*, **99**, 29–36 (1998).
- [34] Mei-Teinlo, E. Sandi: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (polynuclears) in food*, *Resid. Rev.*, **68**, 35–86 (1978).
- [35] Menzie C. A., B. B. Potocki, J. Santodonato: *Exposure to carcinogenic PAHs in the environment*, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1278–1284 (1992).
- [36] Michel J., S. Zengel: *Monitoring of Oysters and sediments in Acajutla, El Salvador*, *Mar. Poll. Bull.*, **36**, 256–266 (1998).
- [37] Moret S., B. Piani, R. Bortolomeazzi, L. S. Contel: *HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils*, *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*, **205**, 116–120 (1997).
- [38] Murphy E. M., J. M. Zachara: *The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater*, *Geoderma*, **67**, 103–124 (1995).
- [39] Nakajima D., Y. Yoshida, S. Suzuki: *Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in Azalea leaves and relationship to atmospheric concentrations*, *Chemosphere*, **30**, 409–418 (1995).
- [40] Namieśnik J., Z. Jamrógiewicz, M. Bizuk: *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, WNT, Warszawa 1998.
- [41] Obiedziński M.: *Higieniczne aspekty występowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wybranych artykułach spożywczych*, *Rocz. WIHiE*, **23**, 3–63 (1985).
- [42] Phillips D. H.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet*, *Mutation Research*, **443**, 139–147 (1999).
- [43] Pupin A. M., M. C. F. Toledo: *Benzo[a]pyrene in olive oils on the Brazilian market*, *Food Chemistry*, **55**, 185–188 (1996).

- [44] Saeed T., S. Al-Yakoob, H. Al-Hashash, M. Al-Bahloul: *Preliminary exposure assessment for Kuwaiti consumers to polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood*, Environ. Internation., **21**, 255–263 (1995).
- [45] Samara C., A. M. Kipopoulou, E. Manoli: *Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area*, Environ. Pollut., **106**, 369–380 (1999).
- [46] Schlemitz S., W. Pfannhauser: *Supercritical fluid extraction of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from tea – correlation with the PAH concentration*, Z. Lebensm. Unters. Forsch. A, **205**, 305–310 (1997).
- [47] Simonich S. L., R. A. Hites: *Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Environ. Sci. Technol., **28**, 939–943 (1994).
- [48] Simonich S. L., R. A. Hites: *Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Nature, **370**, 49–51 (1994).
- [49] Sims R. C., M. R. Overcash: *Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems*, Resid. Rev., **88**, 1–68 (1983).
- [50] Smreczak B.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w układach gleba-roślina wyższa*, Roczn. Glebozn., **3/4**, 34–47 (1997).
- [51] Speer K., E. Steeg, P. Horstmann, Th. Kuhn, A. Montag: *Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe*, J. High Res. Chromatogr., **13**, 104–111 (1990).
- [52] Szweykowska A., J. Szweykowski (red.): *Słownik Botaniczny*, Wyd. Wiedza Powszechna, Warszawa 1993.
- [53] Takatsuki K., S. Suzuki, N. Sato, I. Ushizawa: *Liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shellfish*, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **68**, 945–949 (1985).
- [54] Thomson B., R. Lake, R. Lill: *The contribution of margarine to cancer risk from polycyclic aromatic hydrocarbons in the New Zealand diet*, Polycyclic Aromat. Compd., **11**, 177–184 (1996).
- [55] USEPA. *Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Carcinogen Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington DC (1985).
- [56] Vos R. H. de, A. van Dokkum, A. Schouten, P. de Jong-Berkhout: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch total diet samples (1984, 1986)*, Food Chem. Toxicol., **28**, 263–268 (1990).
- [57] Webber M. D., J. D. Goodin: *Studies on the fate of organic contaminants in sludge treated soils*. Seminar Held at Braunschweig on 6–8 June 1990: 55–69, Eds. J.E. Hall, D.R. Sauerbeck, P.L'Hermite (1994).
- [58] Wild S. R., K. C. Jones: *Polynuclear aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge amended soil*, J. Environ. Qual., **21**, 217–225 (1992).
- [59] Wild S. R., K. C. Jones: *Studies on the polynuclear aromatic hydrocarbon content of carrots (Daucus carota)*, Chemosphere, **23**, 243–251 (1991).
- [60] Wild S. R., K. C. Jones: *The significance of polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agricultural soils in sewage sludges in the U.K.*, Waste Management and Research, **12**, 49–59 (1994).
- [61] Wild S. R.: *Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget*, Environ. Pollut., **88**, 91–108 (1995).
- [62] Yabiku H. Y., M. S. Martins, M. Y. Takahashi: *Levels of benzo[a]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke flavour and some smoked foods*, Food Addit. Contam., **10**, 399–405 (1993).
- [63] Zawadzka H., D. Barańkiewicz, W. Adamczewska, J. Zerbe: *Oznaczanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych w wodach naturalnych*, ZWIKS, Warszawa 1981.