

POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI (PAH) V HRANI IN NJIHOV VPLIV NA ZDRAVJE

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN FOOD AND THEIR IMPACT ON HEALTH

Stanislava Kirinčič

1. Nacionalni inštitut za javno zdravje

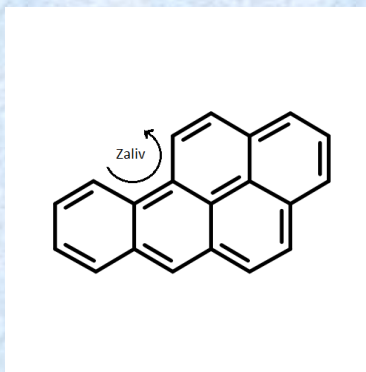
Povzetek

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) predstavljajo veliko skupino organskih spojin, katerih izpostavljenost iz hrane in okolja je treba zaradi njihovih negativnih vplivov na zdravje zmanjševati na najnižjo možno raven. Nastajajo med nepopolnim izgorevanjem organskih snovi, tudi med pripravo živil, in pri kajenju. Se ne akumulirajo, vendar se v telesu intenzivno presnavljajo, pri čemer nastajajo produkti, ki so lahko rakotvorni. V Evropski uniji največji vir izpostavljenosti PAH pri nekadilcih predstavljajo živila, zlasti žita in žitni izdelki (zaradi njihovega velikega deleža v prehrani) in morska hrana, vključno z ribami in ribjimi izdelki (zaradi relativno visokih povprečnih koncentracij). Kajenje bistveno prispeva k izpostavljenosti PAH. Vpliv uživanja hrane na žaru in praženih živil zaradi pomanjkanja podatkov v Sloveniji kot tudi na ravni Evropske unije še ni raziskan. Rezultati uradnega nadzora PAH v živilih zadnjih let v Sloveniji ne kažejo velikega deleža neskladnosti z mejnimi vrednostmi veljavne zakonodaje, vendar je omenjene rezultate treba jemati z zadržkom, saj bi za realnejšo oceno stanja potrebovali več podatkov. Ozaveščanje prebivalcev o škodljivosti PAH in načinih zmanjševanja izpostavljenosti ter spremljanje vsebnosti v hrani in okolju je zato pomembna javnozdravstvena naloga.

Uvod

Policiklični aromatski ogljikovodiki predstavljajo veliko skupino organskih spojin z dvema ali več aromatskimi obroči. PAH so v čisti obliki pri sobni temperaturi trdne kristalinične snovi. Hlapnost PAH pada z njihovo naraščajočo molekulsko maso. So zelo lipofilni in se dobro topijo v organskih topilih ter organskih kislinah. Občutljivi so na svetlobo in so odporni na toploto ter so električno prevodni in fiziološko aktivni. Različne strukture obročev različnih vrst PAH specifično absorbirajo UV svetlobni spekter, kar je pomembno za njihovo identifikacijo. Večina PAH fluorescira, to pomeni, da ob vzburjanju oddaja značilne valovne dolžine svetlobe. Večina PAH lahko fotooksidira in se s tem razgradi na enostavnejše snovi (1-5).

PAH so zaradi svojih fizikalno-kemijskih lastnosti prisotni povsod v okolju: v zraku, prsti in vodi, kjer se nahajajo kot kompleksne mešanice več sto posameznih PAH (5). Zaradi svojih lastnosti, zlasti razširjanja v okolju, so uvrščeni v skupino obstojnih organskih onesnaževal (Persistent Organic Pollutants), krajše POPs (6). Benzo[a]piren (Slika 1) so izmed vseh PAH najbolj proučevali, zato o njem obstaja največ podatkov o pojavljanju in strupenosti.



SLIKA 1

Benzo[a]piren. Veččlenska aromatska struktura s področjem »zaliva« lahko prispeva k rakotvornosti PAH (7)

Obstajajo številni naravni in antropogeni viri PAH. V naravi se nahajajo v nafti in premogu, tvorijo se pri izogrevanju organskih snovi in piroliznih procesih. Najpomembnejši naravni vir PAH iz zraka predstavljajo požari v naravi in izbruhi vulkanov. Stacionarni antropogeni viri vključujejo domača kurišča in industrijska onesnaženja, mobilni viri pa izpušne pline vozil na bencin in dizelsko gorivo (7).

PAH se v zunanjem zraku nahajajo v plinastem ali trdnem agregatnem stanju, pri čemer so slednji adsorbirani na delce, manjše od 2,5 μm , zaradi česar lahko preko vdihavanja prehajajo v krvni obtok. Na področjih, kjer je veliko lokalnih industrijskih virov, PAH ne kažejo odvisnosti od letnih časov, ker so izpusti relativno konstantni čez celo leto. V večini urbanih in kmetijskih področjih je prisotnost PAH v zraku največja med kurilno sezono (5). PAH, vezani na delce v zraku, se zaradi njihovih lipofilnih lastnosti stalno nalagajo v zemeljski in vodni biosistem, zato jih najdemo v prsti in sedimentih. Ljudje smo jim lahko posredno izpostavljeni prek uživanja živil rastlinskega in živalskega izvora. Živila so lahko onesnažena s PAH iz zraka, ki se npr. zaradi požarov nahajajo v oljčnem olju ali prek onesnažene vode, zaradi katere se po razlitjih nafte in zaradi ladijskega prometa nahajajo v ribah in ribjih izdelkih ter ostali morski hrani. PAH v živilih so lahko posledica industrijske predelave živil (npr. procesi segrevanja, sušenja in dimljenja) in domače priprave živil (pečenje na žaru, praženje) (7).



SLIKA 2

Do onesnaženja živil pride zlasti pri procesih, pri katerih produkti izogrevanja pridejo v neposreden stik z živilo. Pridobljeno s spletne strani: <http://www.berkeleywellness.com/self-care/preventive-care/slideshow/13-ways-cancer-risk>

PAH se lahko nahajajo tudi v recikliranih plastičnih vrečkah in v jutastih vrečah za shranjevanje in transport, npr. oreščkov, kave in kakavovih zrn, ter tako prehajajo v živila. PAH se tvorijo tudi pri kajenju tobaka (4).

Vpliv PAH na zdravje ljudi

Nekatere vrste PAH so dobro poznani kot možni povzročitelji raka (kancerogenost), poškodb deoksiribonukleinske kisliline (DNK) in kromosomov (genotoksičnost), razvojnih nepravilnosti zarodka (teratogenost), negativnih vplivov na imunski sistem (imunotoksičnost) in so motilci hormonskega ravnovesja ter so zato lahko nevarni za zdravje (8, 9). Predstavljajo največjo skupino kemijskih snovi, ki povzročajo raka. Po klasifikaciji Mednarodne agencije za raziskave raka benzo(a)piren spada med kancerogene snovi Skupine 1 (10).

Večina študij o škodljivih vplivih PAH na zdravje ljudi je bila narejena na osnovi izpostavljenosti pri delu prek vdihavanja ali kontakta s kožo, natančne študije o vplivih prek uživanja hrane, zlasti posameznih PAH, ne obstajajo (5). Akutna (kratkoročna) strupenost PAH za splošno populacijo je majhna in se lahko kaže kot oslABLJENO delovanje pljuč. Ni še dobro raziskano, če običajne koncentracije v zraku povzročajo tudi druge akutne zdravstvene težave. Izpostavljenost pri delu visokim koncentracijam PAH povzroča simptome, kot so draženje oči in kože, slabost, bruhanje, vnetje, zmedenost, zaviranje centralnega živčnega sistema. Antracen in benzo[a]piren lahko povzročata kožne alergije. Kronični (dolgoročni) učinki PAH pri delavcih z veliko izpostavljenostjo PAH se kažejo v obliki kašlja in kroničnega bronhitisa ter v povečanem tveganju za nastanek raka na koži, pljučih, sečnemu mehurju in prebavilih. Dolgoročna izpostavljenost nizkim koncentracijam PAH povzroča raka pri laboratorijskih živalih (5). Študije izpostavljenosti živali so pokazale tudi škodljive vplive PAH na razmnoževanje in razvoj. Znano je tudi imunotoksično delovanje PAH, katerega mehanizem še ni raziskan (9).

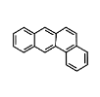
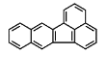
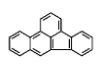
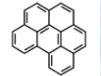
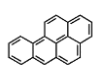
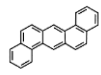
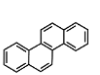
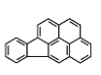
Razen za benzo[a]piren ne obstaja veliko podatkov o presnovi drugih vrst rakotvornih PAH. Po absorpciji se PAH hitro razporedijo v skoraj vse organe in lahko preidejo tudi skozi placento. Pri sesalcih se PAH intenzivno metabolizirajo in se ne bioakumulirajo. Prek različnih metabolnih poti se tvorijo novi reaktivni vmesni produkti, ki lahko vplivajo na mutagene/rakotvorne procese (9).

Ljudje smo lahko izpostavljeni PAH preko različnih poti. Za nekadilce je glavna pot preko uživanja hrane, pri kadilcih pa kajenje bistveno prispeva k izpostavljenosti. Izpostavljenost prek vdihavanja zraka na splošno prispeva relativno malo k skupni izpostavljenosti. Na ravni prebivalcev Evropske unije k izpostavljenosti PAH največ prispevajo živila na osnovi žit (zaradi visoke porabe) in morska hrana (zaradi relativno visokih povprečnih koncentracij). Vpliv uživanja hrane na žaru in praženih živil zaradi pomanjkanja podatkov še ni bil raziskan (11).

Delovna skupina za kontaminante v živilski verigi pri Evropski agenciji za varnost hrane (EFSA) je na osnovi podatkov o nahajanju in strupenosti leta 2008 določila seznam osmih vrst PAH, PAH8 (Preglednica 1) in ožjo skupino štirih PAH, PAH4 (benzo[a]piren + krizen + benz[a]antracen + benzo[b]fluoranten) (v rdečem besedilu Preglednice 1) kot možnih indikatorjev genotoksičnega in rakotvornega potenciala v živilih, z opombo, da širša skupina PAH8 ne predstavlja veliko več dodane vrednosti kot ožja skupina PAH4 (11). Slednjim izsledkom je v letu 2011 sledila Uredba Evropske komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih (12).

TABELA 1

Ožji seznam osmih PAH (PAH8), ki so indikatorji genotoksičnega in rakotvornega potenciala v živilih (11)

Št.	Ime PAH	Kratika	Molekulska formula	Strukturna formula ¹	Št.	Ime PAH	Kratika	Molekulska formula	Strukturna formula ¹
1	benz[a]antracen	BaA	C ₁₈ H ₁₂		5	benzo[k]fluoranten	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	
2	benzo[b]fluoranten	BbFA	C ₂₀ H ₁₂		6	benzo [ghi]perilen	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	
3	benzo[a]piren	BaP	C ₂₀ H ₁₂		7	dibenz[a,h]antracen	DBaP	C ₂₂ H ₁₄	
4	krizen	CHR	C ₁₈ H ₁₂		8	indeno[1,2,3-cd]piren	IP	C ₂₂ H ₁₂	

V rdeče obarvanem besedilu je skupina PAH4.

¹ Pridobljeno 09.06.2014 s spletne strani: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8799.html>.

Uradni nadzor PAH v živilih v Sloveniji

Vsebnosti PAH v živilih na slovenskem trgu spremljamo v okviru uradnega nadzora. Koncentracije PAH v vzorcih živil primerjamo z mejnimi vrednostmi PAH iz Uredbe Evropske komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih (12). Uredba predpisuje mejne vrednosti za benzo[a]piren in vsoto PAH4, ki so za različna živila (olja in maščobe, kakavova zrna in proizvodi, kokosovo olje, prekajeno meso in prekajeni mesni izdelki, v ribah in ribjih izdelkih ter morskih sadežih, otroška hrana, formule za dojenčke in živila za posebne zdravstvene namene) v območju od 1,0 do 6,0 µg/kg živila za benzo[a]piren in od 10 do 35 µg/kg za vsoto PAH4. Z začetkom septembra 2014 so se mejne vrednosti v Uredbi 1881/2006 za prekajene mesne in ribje izdelke znižale s 5 µg/kg na 2 µg/kg za benzo[a]piren in s 30 µg/kg na 12 µg/kg za vsoto PAH4, saj so podatki pokazali, da je mogoče s primerno tehnologijo doseči nižje mejne vrednosti (13). Na osnovi najnovjših podatkov o pogostem nahajanju PAH v prehranskih dopolnilih, zeliščih in začimbah, čajih in zeliščnih čajih in bananinem čipsu Evropska komisija pripravlja predlog mejnih vrednosti tudi za te skupine izdelkov (14).

V letih 2011-2013 je bilo pod okriljem Inšpektorata Republike Slovenije za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano (IRSKGH) in Veterinarske uprave Republike Slovenije (VURS) oziroma sedanje Uprave za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin (UVHVVR) analizirano na vsebnost PAH4 skupaj 180 običajnih živil (Preglednica 2). Največji delež neskladnih vzorcev (koncentracija PAH nad mejno vrednostjo) je bil v skupini kakavovih in čokoladnih izdelkov (5,6 %) in v skupinah rastlinskih olj ter mesa in mesnih izdelkov (po 3,3 %). Neskladni vzorci so presegali mejne vrednosti, predpisane v Uredbi (ES) št. 1881/2006 (12), in bili zaradi tega posledično ocenjeni, da niso varni za zdravje kot predpisuje Uredba (ES) št. 178/2002 (15). Vsi vzorci rib in ribjih izdelkov ter školjk (14 vzorcev) so bili ocenjeni kot skladni in s tem varni za zdravje. Oljke za predelavo v olje (19 vzorcev) in bučna semena (21 vzorcev) nimajo predpisanih mejnih vrednosti - z uporabo mejnih vrednosti za rastlinska olja so vzorci ocenjeni kot skladni in posledično varni za zdravje.

V Preglednici 2 so predstavljeni tudi vzorci analizirani na vsebnost PAH4 v okviru uradnega nadzora Zdravstvenega inšpektorata Republike Slovenije (ZIRS) (vzorci formul za dojenčke in otroške hrane iz leta 2011 le na benzo(a)piren). Nobeden od 27 vzorcev formul za dojenčke in 51 vzorcev otroške hrane ni vseboval omenjenih PAH, zato so bili vsi ocenjeni

kot skladni in varni za zdravje. Med 26 vzorci prehranskih dopolnil je bila v treh vzorcih ugotovljena prisotnost PAH, ker pa za tovrstne izdelke še ni predpisanih mejnih vrednosti, je sledil postopek ocene tveganja, ki je pokazal, da so vzorci varni za zdravje.

TABELA 1

Skupno število vzorcev in število ter delež neskladnih vzorcev analiziranih na PAH v okviru uradnih nadzora IRSKGH/VURS/UVHVVR in ZIRS v letih 2011-2013

	Št. in delež (%) vzorcev	2011	2012	2013	2011–2013	Neskladni ¹	
IRSKGH/VURS/UVHVVR	rastlinska olja	28	2	30	60	2	3.3%
	oljke za predelavo v olje	5	14	0	19	0 ²	0% ²
	bučna semena	0	10	11	21	0 ²	0% ²
	meso in mesni izdelki	9	7	14	30	1	3.3%
	ribe in ribji izdelki ter školjke	4	7	3	14	0	0%
	kakavovi in čokoladni izdelki	0	0	36	36	2	5.6%
ZIRS	formule za dojenčke	18	3	6	27	0	0%
	otročka hrana	34	7	10	51	0	0%
	prehranska dopolnila	6	14	6	26	/	/
					284		
¹ Uredba (ES) št. 1881/2006 (12).							
² Mejna vrednost (Uredba (ES) št. 1881/2006) ni predpisana, zato je smiselno uporabljena mejna vrednost za olja in maščobe.							
/ Mejna vrednost še ni predpisana.							

Zaključek

Podatki uradnega nadzora živil v preteklih letih v Sloveniji ne kažejo velikega deleža rezultatov, ki so neskladni z mejnimi vrednostmi veljavne zakonodaje, vendar je omenjene rezultate treba jemati zadržkom, saj bi za realnejšo oceno stanja potrebovali več podatkov. V bodoče bi bilo smiselno vključiti v vzorčenje dodatne skupine živil, za katere je znano, da lahko vsebujejo PAH v večjih koncentracijah (npr. hrana z žara, pražena živila, sušeno sadje, zelišča in začimbe, čaji in zeliščni čaji) ter skupino žit in žitnih izdelkov zaradi visoke porabe tovrstnih živil. Enakomernejše število vzorcev v posameznih skupinah živil na letnem nivoju bi omogočilo tudi večletne primerjave in ugotavljanje trendov. Izpostavljenost policikličnim aromatskim ogljikovodikom v hrani in okolju je zaradi njihovih negativnih vplivov na zdravje, zlasti rakotvornosti, treba zmanjševati na najnižjo možno raven. Ozaveščanje prebivalcev o škodljivosti PAH in o načinih zmanjševanja izpostavljenosti ter spremljanje vsebnosti v hrani in okolju je zato pomembna javnozdravstvena naloga.

Zahvala

Upravi za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin Republike Slovenije in Zdravstvenemu inšpektoratu Republike Slovenije se zahvaljujem za dovoljenje za objavo izsledkov analiz preiskovanih vzorcev.

Za koristne komentaje pri nastajanju prispevka se zahvaljujem sodelavkama dr. Luciji Perharič in dr. Agnes Šömen Joksić.

Literatura

1. Alldrick AJ. 16 - Chemical contamination of cereals. In: Schrenk D, editor. Chemical Contaminants and Residues in Food: Woodhead Publishing; 2012. p. 421-46.
2. IPCS (International Programme On Chemical Safety). Selected nonheterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. Geneva:WHO; 1998.
3. Ganzenmuller G, Koslowski T. Electronic conductivity in polyaromatic hydrocarbon glasses: A theoretical perspective. Journal of Chemical Physics. 2006;125(1):7.
4. Menichini E, Bocca B. POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS. In: Caballero B, editor. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). Oxford: Academic Press; 2003. p. 4616-25.
5. Kim K-H, Jahan SA, Kabir E, Brown RJC. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. Environment International. 2013;60(0):71-80.
6. UNECE (United Nation Economic Commission for Europe). Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) (Pridobljeno 09.02.2014 s spletne strani: http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.html).
7. Huang M, Penning TM. Processing Contaminants: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In: Motarjemi Y, editor. Encyclopedia of Food Safety. Waltham: Academic Press; 2014. p. 416-23.
8. Annamalai J, Namasivayam V. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. Environment International. 2015;76(0):78-97.
9. Gad SC, Gad SE. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In: Wexler P, editor. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). Oxford: Academic Press; 2014. p. 1040-2.
10. IARC (International Agency for Research on Cancer World Health Organization). Agents Classified by the IARC Monographs. 2012 (Pridobljeno 09.02.2014 s spletne strani: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>).
11. EFSA (European Food Safety Authority). Scientific Opinion of the Panel in the Food Chain on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. The EFSA Journal. 2008; 724: 1-114 (Pridobljeno 09.02.2014 s spletne strani: <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/s724.pdf>).
12. EC (European Commission). COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of European Union. 2006; L 364: 5-24.2006 (Konsolidirana verzija pridobljena 30.1.2015 s spletne strani: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1414491365248&uri=CELEX:02006R1881-20140701>).
13. EC (European Commission). COMMISSION REGULATION (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Official Journal of European Union. 2006; L 215: 4-8.2011 (Pridobljeno 04.11.2014 s spletne strani: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32011R0835&qid=1415086101180&from=EN>).
14. RS UVHVVR (Republika Slovenija Uprava za varno hrano veterinarstvo in varstvo rastlin). Poročilo s sestanka Delovne skupine za okoljska in industrijska onesnaževala ter sestanka Delovne skupine za obstojna organska onesnaževala. Evropska komisija. Bruselj; 8.1.2015.
15. The European Parliament and the Council. Regulation (EC) No 178/2002 of the European Parliament and of the Council of 28 January 2002 laying down the general principles and requirements of food law, establishing the European Food Safety Authority and laying down procedures in matters of food safety. Official Journal of the European Union. 2002; L 31: 1-2.2002 (Konsolidirana verzija pridobljena 30.1.2015 s spletne strani: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:02002R0178-20140630&qid=1422610992880&from=EN>).