

POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY V POTRAVINÁCH

MONIKA TOMANIOVÁ, VLADIMÍR KOCOUREK
a JANA HAJŠLOVÁ

Ústav chemie a analýzy potravin, Vysoká škola chemicko-
technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, E-mail:
monika.tomaniova@vscht.cz

Došlo dne 11.XII.1996

Obsah

1. Původ PAH v plodinách a potravinách
2. Cereálie a cereální produkty
3. Zelenina a ovoce a ostatní rostliny
4. Ryby a mořští živočichové
5. Oleje, tuky a potraviny s vysokým obsahem tuků
6. Změny obsahu PAH v průběhu technologického zpracování potravin
 - 6.1. Uzení potravin
 - 6.2. Grilování potravin
 - 6.3. Pražené potraviny
 - 6.4. Sušené potraviny

1. Původ PAH v plodinách a potravinách

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) představují skupinu perzistentních organických látek přítomných ve všech složkách a oblastech životního prostředí, jež vstupují do okolí nejčastěji jako důsledek spalování fosilních paliv, nebo jako vedlejší produkty průmyslových procesů a během zpracování potravin¹.

Ve srovnání s jinými typy kontaminantů, jako jsou např. perzistentní organochlorové sloučeniny, hladina kontaminace potravin PAH nedosahuje vysokých hodnot, ale vzhledem k jejich biologické aktivitě a k trvalému působení je populace vystavena určitému riziku spojenému s karcinogenní a mutagenní aktivitou některých z těchto látek. Mezi jednotlivými PAH existují rozdíly v jejich biologické aktivitě, přičemž obecně platí, že všechny karcinogenní PAH

jsou mutagenní, i když ne všechny mutagenní PAH vykazují karcinogenní aktivitu. Protože PAH jsou látky více méně všudypřítomné, patří expozice těmto kancerogenům k realitě každodenního života. Stanovení obsahu PAH v různých biotických matricích, zejména v potravinách, se proto stává stále důležitější otázkou. Reálné zhodnocení příslušných zdravotních rizik pak vyžaduje též informace o osudu PAH v průběhu technologických a kulinárních úprav potravin. Obsah PAH je většinou vyjadřován jako ΣPAH, tzn. jako součet koncentrací jednotlivých PAH, kdy běžně je používáno 12 PAH a podle EPA 16.

Několik hlavních zdrojů výskytu PAH v životním prostředí je popsáno v tabulce I (cit. 2-4).

Tabulka I

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAH²⁻⁴

Antropogenní zdroje

a) průmyslové zdroje

- _ výroba tepelné a elektrické energie
- _ spalování fosilních paliv (benzin, petrolej, uhlí, motorová nafta)
- výroba koksu
- produkce a zpracování kamenouhelného dehtu a jiné procesy zpracování uhlí
- výroba, zpracování a použití asfaltu
- _ zpracování ropy
- _ skladování a rafinace odpadních látek
- _ havárie tankerů a jiných lodí
- _ odpadní voda
- _ atmosférický spad a částice létajícího popílku
- _ potravinářské technologie

b) neprůmyslové zdroje

- _ požáry lesů, stepí, préríí aj.
- _ volné hoření odpadů
- _ spalování odpadků ve spalovnách
- _ tabákový a cigaretový kouř
- _ domácí topeniště
- _ přirozený průsak ropy

Pokračování tabulky I

Neantropogenní zdroje

a) geochemické zdroje

- uhlí
- sedimentované horniny
- minerály (curtizit, idrialit,...)
- vulkanická činnost

b) biologické zdroje

- biochemická syntéza některými makrofyty a mikroorganismy

K tvorbě PAH všeobecně dochází pyrolýzou nebo spalováním organické hmoty za nedokonalého přístupu vzduchu při teplotách v rozsahu 500–900 °C, zejména nad 700 °C, přičemž v tepelně namáhaných potravinách jsou za hlavní prekurzory PAH považovány peptidy, lipidy - zejména steroly, sacharidy, terpeny a listové pigmenty²⁻³.

Příčinou výskytu PAH v potravinách mohou být (kromě kontaminace ze vzduchu, vody a půdy) i některé technologické zásahy, prováděné během jejich výroby. Endogenní tvorba PAH při tepelné úpravě potravin je však za běžných podmínek zanedbatelná, pouze v extrémních případech, např. přepálením tuku (při teplotách okolo 500 °C) dochází ke vzniku PAH. Mnohem významnější je exogenní znečištění, kdy potravina přichází do styku se zplodinami hoření při grilování, přímém sušení, pražení a především uzení⁵.

Důležitou součástí lidské diety jsou semena rostlin, jako zdroj oleje^{6,7}. Změřením obsahu B[a]P a sumy PAH v semenech olejnin a olejích z nich získaných bylo zjištěno, že jejich obsah je vyšší v extraktu než v původní surovině. Procesem sklizení a čištění může být obsah PAH v semenech do jisté míry před samotnou konzumací redukován.

Do skupiny potravin s relativně vyššími hladinami PAH můžeme tedy zahrnout uzené nebo grilované maso, listovou zeleninu, olejnatá semena a tuky a oleje z nich vyrobené. Pro tuto skupinu potravin se koncentrace PAH zpravidla uvádí v µg/kg (ppb).

V tabulce II jsou popsány koncentrace PAH v některých skupinách potravin⁸⁻¹¹.

Ve studii, zabývající se sledováním obsahu PAH v dietě ve Spojených státech byl celkový příjem PAH na osobu odhadnut na 1-5 µg/den. U osob, u kterých v dietě převládala konzumace masa, byl nejvyšší odhad potenciální dávky 6-9 µg PAH/den (odhad potenciální dávky byl na-

vřzen pro „referenční osobu“ mezi 19 a 50 lety života, vztážen na tělesnou hmotnost a uváděn v jednotkách µg/den). Za hlavní zdroj PAH v této dietě byly označeny smažené nebo uzené ryby a maso¹².

Tabulka II

Obsahy PAH (v µg/kg) v některých skupinách potravin⁸⁻¹¹

Potravina	Průměrná hodnota		Citace
	minimální	maximální	
Negrilované maso	0,1	0,69	11
Grilované nebo uzené maso:			
-hovězí	28	35	8,10
-vepřové	12	26	8,10
-drůbež	12	19	10
Frankfurtské párky	8	12	8,10
Ryby :			
- sladkovodní/mořské	0,1	0,1	10
-uzené	9	36	8,10,11
Zelenina:			
- rajčata	1,06	1,06	
- zelená listová zelenina	19	46	8,10
- brambory/jiná zelenina	11	21	
Semena	0,6	9	8,10,11
Ovoce	0,5	2,4	9,11
Nápoje:			
~ nealkoholické	2	27	9,10
-alkoholické	0,04	0,08	8
-mléko	0,01	0,09	11
Jiné:			
- tuky a oleje	3,4	68	8,10,11
-sýr	1,7	1,7	10,11

DeVos a kol.¹³ se v Holandsku v letech 1984-1986, tzn. po dobu 2,5 let, zabývali sledováním hladin PAH v celkové dietě 18-ti letých chlapců, která se skládala z 221 různých druhů potravin potravního koše. Průměrný celkový denní příjem PAH se pohyboval mezi 5 až 17 µg na kg tělesné hmotnosti, kancerogenní frakce tvořila zhruba polovinu tohoto množství. Největší podíl z denního příjmu PAH byl přisuzován cereáliím, olejům, tukům a ořechům.

Vegetariánská dieta může v porovnání s průměrnou dietou poskytovat vyšší příjem PAH, pokud se v ní vyskytuje hojně listová zelenina (salát, špenát), nerafinovaná

semena a cereálie. Ačkoli v cereálních produktech nebyly zjištěny vysoké hladiny PAH, významně přispívají k jejich příjmu, protože patří mezi hlavní složky celkové diety. Hlavním zdrojem PAH v mnoha potravinách rostlinného původu je jejich přímá atmosférická depozice na příslušných plodinách; přítomnost PAH v listové zelenině a v semenech odráží lokální podmínky zátěže půdy a aktuálního imisního zatížení na obdělávané ploše a v době pěstování. Protože za primární cestu kontaminace zeleniny PAH je považována atmosférická depozice, nejvíce PAH obsahuje širokolistá zelenina¹².

Závažným zdrojem expozice PAH je také kouření. Bylo zjištěno, že vykouření tří balíčků cigaret bez filtru za den odpovídá příjmu 6–15 µg PAH/den¹⁴.

Při příjmu průměrné dávky pitné vody za den (2 l) je potenciální dávka PAH v tomto objemu 0,0002–0,12 µg/den, s mediánem hodnot 0,006 µg/den¹⁴.

Hlavním zdrojem PAH pro nekuřáka, jsou tedy potraviny. V oblastech, kde koncentrace PAH dosahuje vysokých hodnot i ve vzduchu je i toto medium důležitým přispěvkovým zdrojem. Pitná voda je minoritním zdrojem PAH.

Jak již bylo řečeno, ke kontaminaci vegetace PAH dochází zejména prostřednictvím atmosférické depozice, méně pak absorpcí z vody a půdy.

Rostliny s menším relativním povrchem obsahují nižší množství PAH, nízkomolekulární PAH jsou adsorbovány snadněji než vysokomolekulární. To souvisí s faktem, že PAH s nižší molekulovou hmotností jsou snadněji rozpustné v povrchové voskové vrstvě listů než vysokomolekulární PAH, které jsou ve vzduchu adsorbovány na pevné částice a na povrchu listů jsou pouze deponovány. Dalším faktorem, na kterém závisí obsah PAH na povrchu rostlin, je délka jejich růstového období a povrchová textura.

Na základě získaných dat lze shrnout poznatky o výskytu PAH v rostlinách do několika bodů¹⁶:

- 1) vegetace a půda v blízkosti známých zdrojů PAH je více kontaminována, než vzdálenější oblasti,
- 2) koncentrace PAH jsou obecně vyšší na povrchu rostlin, než ve vnitřních pletivech,
- 3) koncentrace PAH v nadzemních částech rostlin je vyšší, než u podzemních částí,
- 4) rostliny s velkým relativním povrchem obsahují vyšší hladiny PAH, než rostliny s povrchem malým, což indikuje možnou korelaci mezi povrchem listu a adsorpcí PAH z atmosféry,
- 5) omývání vodou (srážky) není efektivní metodou dekontaminace vegetace od PAH^{15,17}.

Některé rostliny mohou absorbovat PAH přechodem přes kořenový systém a/nebo pomocí listů a translokovat je do jiných částí rostliny. Existují také rostliny, které mohou PAH degradovat, což demonstroval Edwards pomocí degradace ¹⁴Canthracenu sojovými boby¹⁶.

Množství PAH absorbovaných rostlinou je závislé na druhu rostliny, na jejich rozpustnosti v povrchové voskové vrstvě rostliny, na molekulové hmotnosti a koncentraci PAH v okolním prostředí a na fázi, ve které se PAH vyskytují ve vzduchu (plynné nebo jako adsorbované na částice).

2. Cereálie a cereální produkty

Cereálie neobsahují vysoké hladiny PAH, ale vzhledem k jejich relativně vysokému zastoupení v potravním koši představují jeden z jejich nejvýznamnějších zdrojů.

Dennis¹⁸ porovnával obsah PAH ve dvou skupinách cereálních produktů. Do první zařadil různé druhy chlebů, do druhé mouku, koláče, snídaňové cereální směsi apod. Hladiny PAH v první skupině tvořily asi polovinu hladin zjištěných ve skupině druhé. V další práci¹⁰, zabývající se pečením, nebyl zaznamenán rozdíl mezi chlebem a těstem, ze kterého byl chléb upečen. Navíc, koncentrace PAH v chlebu byly podobné, ať byl pečen v peci elektrické nebo plynové.

Při porovnávání různých druhů mouky byly vyšší koncentrace PAH zjištěny v hrubě vymleté mouce a v otrubách, ve srovnání s moukou hladce vymletou. Podobný rozdíl mezi bílým a černým chlebem byl méně výrazný, ale přesto se zdá, že výrobky, které obsahují otruby, mají vyšší hladiny PAH. Zvýšený obsah PAH v otrubách není překvapující, jsou totiž snáze přístupné vnější kontaminaci¹⁸.

Z cereálních výrobků byly nejvyšší hladiny PAH nalezeny v pudincích, sušenkách a koláčích¹⁸. Předpokládá se, že důvodem vyšší kontaminace PAH, je poměrně vysoký obsah tuku v těchto výrobcích, v porovnání např. s chlebem (např. obsah tuku v piškotové bábovce je 30 %, v chlebu jen 2 %).

Lawrence¹⁹ se zabýval stanovením obsahu PAH v různých druzích obilnin. Analyzoval vzorky obilí pěstovaného v jižním Ontariu, které je průmyslovou oblastí Kanady, a kde je možné očekávat kontaminaci PAH pocházející z atmosféry, i několik typů cereálních výrobků, které slouží k přípravě snídaní. Výrobky z pšeničné mouky obsahovaly vyšší hladiny PAH, než výrobky z mouky kukuřičné nebo ovesné. Ze všech analyzovaných cereálií ob-

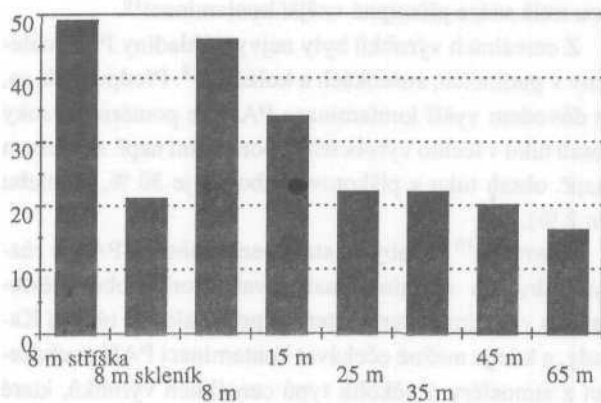
sahovaly v průměru nejvíce PAH výrobky z pšeničných otrub - 54,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, celozrnné pšeničné výrobky obsahovaly 17,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, výrobky z celého ova 6,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, výrobky z kukuřičných otrub 6,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a kukuřičné vločky 5,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

3. Zelenina a ovoce a ostatní rostliny

Jak již bylo řečeno dříve, ke kontaminaci vegetace PAH dochází zejména atmosférickou depozicí PAH na povrchu rostlin.

Larsson²⁰ publikoval studii, ve které se pokoušel zjistit závislost mezi vzdáleností rostlin od vozovky a obsahem PAH v těchto rostlinách. Ke svým pokusům používal hlávkový salát (*Lactuca sativa*), zvláště analyzoval jeho listy a středovou hlavičku. Nejvyšší hladina PAH (49 $\mu\text{g}/\text{kg}$) byla nalezena ve vzorku vzdáleném 8 metrů od vozovky, který byl ukryt pod stříškou proti dešti. Ve srovnání se vzorkem, který nebyl chráněn (46 $\mu\text{g}/\text{kg}$), je patrné, že deště mají jen malý vliv na obsah PAH v rostlině. Oproti tomu značný vliv na snížení hladiny PAH v rostlině mělo použití skleníku, kdy vzorek, vzdálený také 8 m od silnice, obsahoval „pouze“ 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (obr. 1). Autor z tohoto důvodu doporučuje při pěstování zeleniny v blízkosti frekventovaných silnic používat skleník.

Wild a Jones²¹ se zabývali sledováním obsahu PAH v různých částech kořene karotky (*Daucus carota*). Kořen byl rozdělen na následující vrstvy: vnější kůra (A) - endoderm, vnitřní kůra (B) - vnitřní endoderm, vnější část dřevě (C) - xylem, sekundární xylem, parenchym a vnitřní část dřevě (D) - floém, sekundární floém, parenchym. Došli



Obr. 1. Závislost obsahu PAH v $\mu\text{g PAH}/\text{kg}$ čerstvé váhy salátu na vzdálenosti plodiny od vozovky v metrech²⁰; • suma PAH

přítom k závěru, že epidermální vrstva (vnější kůra), která je nejbohatší na lipidy, obsahuje nejvíce PAH. Vysoká koncentrace PAH v epidermu je způsobena absorpcí PAH z kontaminované půdy do kůry kořene karotky. Důležité je, že PAH penetrují dále do dřevě karotky. Ke kontaminaci hlavního kořene karotky přispívají také její laterální kořeny.

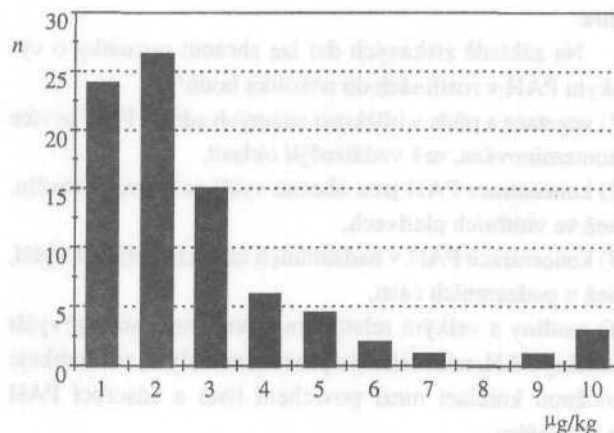
Vaessen²² sledoval hladiny PAH ve špenátu a kapustě, které byly pěstovány 500 m od mezinárodního letiště. Zjištěné koncentrace PAH přesto nebyly významně vyšší než u rostlin z méně zatížených oblastí.

Pfannhauser²³ sledoval obsah PAH v salátu a petrželi pěstovaných v různých lokalitách. Nejvyšší koncentrace (až 68 $\mu\text{g}/\text{kg}$) byly nalezeny v salátu pěstovaném v průmyslové oblasti. Grimmer²⁴ zjistil, že listová zelenina pěstovaná v průmyslových oblastech může obsahovat až 10krát více B[a]P než stejné odrůdy, které rostou v relativně čistém prostředí.

Schauenberg a kol.²⁵ prováděli stanovení PAH v jablkách v rámci monitoringové studie v Německu. Zjištěné údaje jsou znázorněny na obrázku 2.

Český ekologický ústav publikoval v roce 1993 studii monitoringu cizorodých látek v potravních řetězcích (MPŘ)²⁶. V tabulce III jsou porovnány hodnoty stanovení PAH v jablkách, které prováděla Česká zemědělská a potravinářská inspekce (ČZPI) a data z citované studie. Tyto hodnoty se od sebe významně neliší, obsah PAH v jablkách se pohybuje na hladině jednotek ppb.

Stijve a Hischenhuber²⁷ se zabývali stanovením obsahu B[a]P v kořenech, v bylinách a v některých extraktech z kořenů (tabulka IV). Vyšší hladiny B[a]P byly nalezeny v extraktech z kořenů, nejvyšší hodnoty byly zjištěny u extraktů z papriky a celeru (220 a 176 $\mu\text{g}/\text{kg}$).



Obr. 2. Histogram obsahu PAH (počet vzorků n) v jablkách ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (monitoring SRN - 1988) (cit. ²⁵)

Tabulka III

Porovnání průměrných koncentrací PAH v jablkách (µg/kg) – MPŘ a ČZPI²⁶ (n = 7 pro MPŘ, n = 15 pro ČZPI)

Jablka	MPŘ	ČZPI
Phe	3,81	3,44
Ant	0,35	0,26
Flt	1,88	1,40
P ^{yr}	0,49	0,40
B[a]A	0,16	0,12
Chr	0,23	0,20
B[b]F	0,06	0,03
B[k]F	0,10	0,06
B[a]P	0,09	0,05
DB[ah]A	0,06	0,02
B[ghi]P	0,07	0,03

Tabulka IV

Hladiny B[a]P v koření, bulínkách a v extraktech z koření

Koření	B[a]P [µg/kg]	Extrakty z koření	B[a]P [µg/kg]
Černý pepř	0,45	Černý pepř	17,5
Koriandr	0,93	Paprika I	220
Majoránka	1,3	Paprika II	5
Oregano	4,9	Paprika III	14
Thymián	2,0	Celer	176
Mušlát	< 0,3	Mušlát	< 1
Kari	0,85	Bobkový list	34,2
Rozmarýn	0,65	Rozmarýn	5,2
Kardamom	0,5	Thymián	39,5

Lawrence a Weber¹⁹ se zabývali stanovením obsahu PAH ve třech typech čajů používaných v Kanadě, přičemž zde našli hladiny B[a]A v rozmezí 7,7 až 11,3 µg/kg a B[a]P od 3,3 do 4,2 µg/kg. Přítomnost vyššího obsahu B[a]P v čajových listech (9,5 mg/kg) byla popsána i jinde²⁸, ačkoli obsah B[a]P v čajovém nálevu byl nízký (0,2 µg/kg).

Také Stijve a Hischenhuber²⁷ se zabývali stanovením

obsahu PAH v čajových lístcích a v nálevu z nich. Zjistili, že výluhy dokonce ani z vysoce kontaminovaných čajů nijak významně nepřispívají k příjmu PAH.

Tabulka V

Hladiny PAH v tkáních uzených ryb a mořských živočichů (µg/kg)^{19,34-36}

PAH	Treska	Losos	Slaneček	Jeseter	Ústřice	Mořský rak	Mušle	Gamát
Flt	0,3	1,2	0,6	2,4	39,4	7,4	4,6	0,41
Pyr	9,3	12,0	24,0	4,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B[a]A	0,3	0,3	0,8	n.d.	4,5	3,0	1,31	0,09
Per	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B[b]F	0,4	0,8	2,2	n.a.	5,2	2,8	1,26	0,09
B[k]F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,9	1,2	0,67	0,05
B[a]P	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	2,8	2,6	0,76	0,18
B[ghi]P	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DB[ah]A	1,1	n.d.	2,1	n.a.	n.d.	0,12	n.d.	n.d.

4. Ryby a mořští živočichové

Primárním zdrojem kontaminace ryb je absorpce a kumulace PAH ze znečištěného vodního prostředí²⁹.

Obsah PAH v rybách, pocházejících z relativně čistých vod, obvykle nepřesahuje hladiny pod mezí detekce³⁰.

Speer³¹ sledoval obsah PAH v pěti skupinách ryb z Lake. Všechny vzorky obsahovaly jen velmi malá množství PAH. Podobné výsledky získal i Lawrence³² při analýze ryb z jezera Ontario. Příčinou nízkých hladin PAH v rybách je pravděpodobně rychlá metabolická degradace PAH těmito organismy³³.

Naproti tomu mušle a ústřice obvykle obsahují vyšší koncentrace PAH než ryby, a proto se často používají jako indikátory znečištění vodního prostředí polyaromáty³¹.

Důvodem rozdílných hladin PAH v rybách a v ostatních vodních organismech může být, kromě odlišného metabolismu, i rozdílná pohyblivost vodních živočichů. Také fakt, že některé vodní organismy jsou v trvalém styku se sedimenty na dně vod, jež jsou obvykle PAH značně kontaminovány, hraje nezanedbatelnou roli. K významnějšímu příspěvku kontaminace produktů z ryb a z jiných mořských živočichů polyaromáty dochází zejména při procesu uzení (tabulka V)^{19,34,36}.

Tabulka VI

Hladiny PAH v surových a deodorizovaných tucích a olejích³⁸ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

PAH	Kokosový tuk		Sojový olej		Řepkový olej	
	surový	deodorizovaný	surový	deodorizovaný	surový	deodorizovaný
Phe	850-1300	0,5-2,8	9,8-18	0,4-1,1	11-16	0,3-0,4
Ant	180-280	< 0,1-0,4	0,8-1,4	< 0,1-0,2	0,5-0,7	< 0,1-0,1
Flt	460-590	0,3-1,8	5,7-7,1	0,3-1,9	5,5-9,4	0,3
Pyr	380-500	0,4-2,0	0,4-2,0	3,9-5,8	4,1-10	0,3-0,4
B[a]A	62-86	0,1-1,4	0,3-1,2	1,0-1,4	1,0-1,7	0,2-0,6
Chr/Tri	100-130	0,4-4,1	0,7-2,5	1,7-3,0	3,0-5,6	0,7-1,3
B[b]F+B[j]F+B[k]F	45-74	0,3-1,5	0,7-2,9	2,4-5,2	1,1-3,8	0,7-2,8
B[a]P	20-34	< 0,1-0,3	0,3-1,1	0,4-1,2	0,6-2,1	0,3-1,3
I[cd]P	8,1-19	< 0,1-0,5	0,6-2,1	0,7-2,1	0,9-1,7	0,3-1,4
B[ghi]P	7,1-17	< 0,1-0,4	0,7-1,0	0,8-1,4	1,5	0,6-1,2
Průměrná ΣPAH	3040	25	45,7	0,8	52	8,5

5. Oleje a tuky a potraviny S vysokým obsahem tuků

Rostlinné oleje tvoří důležitou skupinu poživatin potravního koše, která pochází z různých surovin, zpracovaných často odlišnými procesy. K významným zdrojům PAH patří:

- kontaminace rostlinného materiálu z atmosféry a částečně z půdy během vegetačního období,
- přímé sušení suroviny před vlastním zpracováním,
- rozpouštědla používaná k extrakci olejů ze semen.

Obsah PAH v rostlinných olejích je do jisté míry redukován pomocí rafinačních procedur. Je ovšem nutno dodat, že i když jsou konečné koncentrace PAH v rostlinných olejích a tucích nízké, jejich podíl v dietě je staví na přední místo v expozici organismu PAH³⁷.

Larsson, Erickson a Cervenka³⁷ sledovali účinnost rafinačních procesů při výrobě olejů na přítomnost PAH (tabulka VI). Přesto, že v surových olejích byly zjištěny vysoké hladiny PAH, u všech tří typů sledovaných olejů se rafinace ukázala jako účinný dekontaminační proces, ať už se jednalo o přečištění na aktivním uhlí - kokosový tuk nebo o deodorizaci - sojový a řepkový olej.

Hopia a kol.³⁸, kteří se zabývali stanovením obsahu PAH v tucích a olejích ve Finsku v roce 1988, zjistili, že roční konzumace tuků a olejů ve Finsku v roce 1982 se skládala z 7,2 kg (6,2 kg tukové báze) margarínů, 11,3 kg (9,2 kg tukové báze) másla, 0,8 kg směsi másla a rostlinných olejů, 1,8 kg rostlinných olejů a 1,3 kg jatečního tuku.

Z toho vyplývá, že celkový roční příjem tuků a olejů (na tukové bázi) byl 19,3 kg na osobu a denní příjem 55 g na osobu. Navíc je každoročně zkonsumováno 24,3 kg na osobu tuku v mléce, sýrech, mase, vejcích, rybách a zelenině. Průměrný obsah PAH v máse byl 2,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ve směsích másla a rostlinných olejů (80 % másla) 4,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v margarinech pro kuchyňské úpravy, 1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v měkkých margarinech a 2,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v rostlinných olejích. Na základě průměrné konzumace tuků byl stanoven roční příjem PAH na 27 μg v máse, 160 μg v margarinech, 40 μg v rostlinných olejích a 3 μg v máselné - rostlinných olejnatých směsích. Celkový roční příjem PAH na osobu je tedy 230 $\mu\text{g}/\text{rok}$ a 0,6 $\mu\text{g}/\text{den}$.

Stanovením obsahu PAH v rostlinných olejích se zabývali Kolarovic a Traitler³⁹. Nejvyšší hladiny PAH našli v arašídovém a sojovém oleji (107 a 615 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Welling a Kaandorp⁴⁰ zjišťovali ve své studii rozdíly mezi jednotlivými vzorky rostlinných olejů stejného druhu. Tyto rozdíly se pohybovaly od desítek po stovky $\mu\text{g}/\text{kg}$ pro sumu 10-ti PAH.

Dennis¹⁸ se zabýval stanovením obsahu PAH ve výrobcích s vysokým obsahem tuků (tabulka VII). Zjistil, že hladiny PAH v živočišných tucích jsou obvykle nižší než v tucích rostlinných. Tuky a výrobky s vyšším obsahem tuku navíc vykazují značnou variabilitu v obsahu PAH. Nejvyšší kolísání se projevilo u vzorků margarínů, nejmenší u čokolády. Je zajímavé, že náhražková smetana, vyráběná z rostlinných tuků, obsahuje významně vyšší hladiny PAH než pravá smetana.

Tabulka VII

Průměrné hladiny PAH v potravinách s vysokým obsahem tuku¹⁸ (μg/kg)

PAH	Margarin	Sýr	Máslo	Čokoláda	Sádlo	Ztužené rostlin. tuky
Flt	1,83	0,12	0,64	2,54	2,41	0,75
Pyr	2,11	0,78	1,20	3,62	2,31	0,65
B[a]A	1,45	0,14	0,09	0,47	0,77	0,55
Chr	1,93	0,13	0,14	0,71	0,66	0,60
B[e]P	2,28	0,09	0,10	0,18	0,67	1,09
B[b]F	0,83	0,04	0,03	0,14	0,22	0,39
B[k]F	1,07	0,06	0,03	0,18	0,35	0,59
B[a]P	1,68	0,04	0,06	0,21	0,36	0,77
B[ghi]P	1,82	0,11	0,23	0,57	0,47	1,19
DB[ah]A	0,25	<0,01	<0,01	0,03	0,13	0,14
I[cd]P	2,92	0,04	0,15	0,30	0,83	2,18

PAH	Smetana	Náhražková smetana	Zmrzlina, jogurt	Sušené mléko nízkotuč.	plnotuč.	dětské
Flt	0,41	1,27	0,41	1,21	1,86	4,55
Pyr	1,66	3,14	0,78	0,78	1,53	4,09
BMA	0,03	0,78	0,06	0,17	0,33	1,18
Chr	0,04	0,09	0,07	0,21	0,45	1,28
B[e]P	0,08	0,63	0,07	0,22	0,55	0,76
B[b]F	0,01	0,08	0,02	0,10	0,14	0,26
B[k]F	0,01	0,18	0,05	0,11	0,16	0,35
B[a]P	0,02	0,27	0,05	0,11	0,20	0,49
B[ghi]P	0,12	0,34	0,08	0,22	0,39	0,45
DB[ah]A	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,03
I[cd]P	0,06	0,39	0,17	0,17	0,44	0,80

6. Změny obsahu PAH v průběhu

technologického zpracování potravin jednoznačná. V Německu, Rakousku a Polsku byl stanoven

41

6.1. Uzení potravin

Uzení potravin patří mezi nejstarší konzervační techniky. Tento proces též slouží pro dosažení charakteristické vůně a chuti konečného výrobku.

Během posledních 20-ti let byl intenzivně zkoumán

vztah mezi přítomností PAH v potravinách ve vztahu k riziku onemocnění rakovinou. Na základě epidemiologických studií v několika zemích byl objeven možný vztah mezi zvýšením výskytu rakoviny gastrointestinálního traktu a vysokou konzumací uzených potravin (zvláště tzv. místních specialit)⁴²⁻⁴³.

Ke vzniku PAH dochází při spalovacích procesech nutných k tvorbě udicího (konzervačního) kouře. Ke kontaminaci výrobku dochází při styku spalovacích plynů, ve kterých jsou rozptýleny kapalné i tuhé částice, s povrchem potraviny. Byla potvrzena existence několika faktorů, které mohou ovlivnit složení udicího kouře a které mají vliv na hladiny PAH v uzených produktech. Mezi hlavní patří typ použitého paliva, možnost proudění vzduchu udicí komorou, spalovací teplota dřeva, technika generování kouře a jeho případné ošetření, typ udicího procesu („studený“, „horký“), typ uzené potraviny, případně použití obalů.

Co se týče vlivu typu potraviny, difuze PAH pod povrch potraviny je relativně malá a závisí na charakteru povrchu produktu. V kůži uzených ryb byly detegovány 4-24krát vyšší hladiny PAH než v podpovrchových částech, a to zejména u vysokomolekulárních PAH. Vysokomolekulární PAH jsou tedy efektivněji zadržovány kůží a nemigrují do svalových tkání. S použitím obalů, tzn. celulosy nebo syntetických obalů, se vliv difuze snižuje. Fakt, že PAH jsou koncentrovány v povrchové vrstvě výrobku znamená, že produkty s velkým poměrem povrchu vzhledem k celkové hmotnosti jsou kontaminovány více.

Stijve a Hischenhuber²⁷ publikovali ve své studii hodnoty obsahu B[a]P v uzených rybách a klobásách. I oni došli k závěru, že kůže a obalový materiál tvoří efektivní bariéru proti pronikání B[a]P do svalových tkání.

Šimko a kol.⁴⁴ se zabývali stanovením obsahu B[a]P v některých uzeninách, které se objevují na trhu na území Slovenska (tabulka VIII). Zjistili, že na trhu se vyskytuje více druhů uzenin uzených tzv. „horkým“ kouřem, než kouřem „studeným“ a v těchto typech uzenin byly také v některých případech nalezeny vyšší hladiny PAH.

Mnoho studií o přítomnosti PAH v potravinách se spíše

soustředí na obsah B[a]P, jehož toxikologická závažnost je limit pro B[a]P v uzených produktech 1 μg/kg (cit. 41).

41

6.2. Grilování potravin

Během procesu grilování může být potravina kontaminována PAH třemi způsoby. Za prvé, ke kontaminaci dochází endogenní tvorbou PAH na povrchu potraviny, a to

Tabulka VIII

Hladiny B[a]P v uzeninách vybraných na slovenském trhu⁴⁴ (μg/kg)

Uzené „horkým“ kouřem		Uzené „studeným“ kouřem	
Slovenská klobása	0,95	lovecký salám	0,44
Jemný salám	4,18	vrcharská klobása	0,48
Jemná klobása	1,13	bratislavská klobása	0,19
Ryby I	0,97	malokarpatský salám	0,14
Ryby II	9,54		
Oravská slanina	7,12		
Inovecký salám	0,41		
Ostravská klobása	0,77		
Košický salám	0,49		
Liptovský salám	0,34		

Tabulka IX

Hladiny B[a]P v párcích grilovaných za použití různých zdrojů tepla⁴¹ (μg/kg)

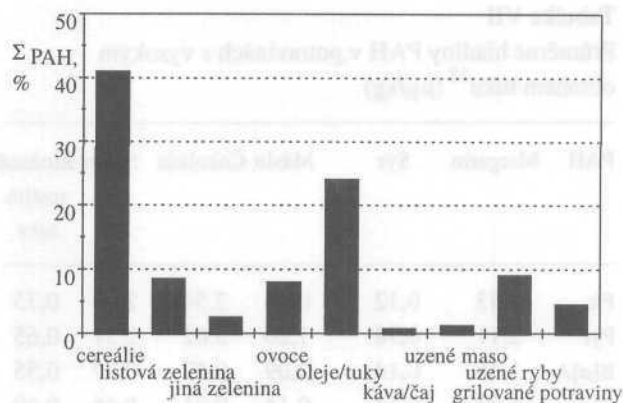
Zdroj tepla	Počet vzorků	Průměrná hodnota	Rozmezí hodnot
Negrilovaná potravina ^a	2	0,2	0,1-0,3
Smažící pánev	5	0,1	n.d.-0,2
Elektr. trouba	2	0,2	0,1-0,3
Dřevěné uhlí	13	0,3	n.d.-1,0
Šišky	7	18	2-31
Polena	17	54	6-212
Žhavé uhlíky	9	8	< 1-25

^a Lehce uzený produkt s nízkým obsahem PAH

tehdy, je-li vystavena přímému působení vysokých teplot. Druhou možností je tvorba PAH během nekompletního spalování paliva používaného jako zdroj tepla. Za třetí, ke vzniku PAH může docházet při pyrolýze vytaveného tuku, při jeho kontaktu s horkým zdrojem tepla během grilování. Vzniklé PAH jsou pak deponovány na povrchu potraviny jako částice kouře.

Na kontaminaci potraviny PAH má opět vliv několik faktorů, mezi něž patří metoda záhřevu potraviny a podmínky, za kterých je grilována, obsah tuku v grilované potravíně a dále druh použitého paliva (tabulka IX).

Larsson⁴¹ se zabýval stanovením průměrného dietárního příjmu devíti PAH osobou, která konzumuje typickou



Obr. 3. Procentické zastoupení různých skupin potravin ve švédské dietě⁴¹

(Σ9PAH = fluoranthen, pyren, benzo[a]anthracen, chrysen/triphenylen, benzo[b]fluoranthen, benzo[j]fluoranthen/benzo[k]fluoranthen, benzo[e]pyren, benzo[a]pyren a indeno[1,2,3-cd]pyren)

švédskou dietu, ve které se vyskytují i uzené ryby, maso a grilované potraviny. Tento příjem byl odhadnut na 1,2 μg/rok. Procentické zastoupení různých skupin potravin v typické švédské dietě ukazuje obrázek 3. Dominantní je příjem PAH z cereálních výrobků, tuků a olejů, zatímco příjem z uzených a grilovaných potravin je poměrně nízký.

6.3. Pražené potraviny

Podíl pražených poživatin v potravním koši je relativně malý. Nejčastěji konzumovanou praženou poživatinou je káva, a proto se pozornost soustředí především na možnost vzniku PAH během pražení kávy⁴⁵. Při pražení kávy přichází potravina do přímého kontaktu se spalinami hoření. Klein⁴⁶, který studoval obsah PAH v surové a pražené kávě, našel pouze nízké koncentrace PAH, v mnoha případech se pohybovaly pod detekčním limitem (0,1 ppb). Z hlediska potenciální expozice PAH má význam obsah PAH ve vlastním nápoji (výluhu). Ovšem vzhledem k tomu, že PAH přechází do roztoku jen ve velmi omezené míře a převážně zůstávají v kávové sedlině, příjem PAH z kávy nemá větší význam. Klein dále zjistil, že do kávy přechází přibližně jen 5 % B[a]P obsaženého ve výchozí pražené kávě.

6.4. Sušené potraviny

Problémem při sušení potravin jsou plyny, které vznikají při spalování paliva, jsou míseny se sušícím vzduchem a přicházejí tak do kontaktu s danou potravínou. Velký vliv na obsah PAH v potravinách sušených přímou metodou

může mít typ použitého paliva, podmínky spalovacího procesu, typ a stupeň expozice potravy a intenzita proudu plynu¹⁹.

Dennis a kol.¹⁸ se zabývali stanovením obsahu PAH v sušeném ovoci, kde byly detegovány nízké hladiny PAH, zatímco v sušeném kokosu byly nalezeny vyšší koncentrace PAH než v ostatních sušených výrobcích.

Stanovením obsahu PAH v sušeném mléce a kojenecké výživě se zabývali Lawrence a Weber¹⁹. Zjistili, že v mléce sušeném nepřímo za vhodných podmínek ke tvorbě PAH nedochází, nebo vznikají jen v nepatrné míře, kdežto v kojenecké výživě, která byla sušena přímo (kouřovými plyny), byly nalezeny relativně vyšší hladiny PAH.

Seznam použitých zkratk a symbolů

Přehled zkratk polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH):

Anthracen	Ant
Benzo[a]anthracen	B[a]A
Benzo[b]fluoranthren	B[b]F
Benzo[f]fluoranthren	B[f]F
Benzo[j]fluoranthren	B[j]F
Benzo[k]fluoranthren	B[k]F
Benzo[g,h,i]perylene	B[ghi]P
Benzo[a]pyren	B[a]P
Benzo[e]pyren	B[e]P
Chrysen	Chr
Coronen	Cor
Dibenzo[a,c]anthracen	DB[ac]A
Dibenzo[a,h]anthracen	DB[ah]A
Fluoranthren	Flt
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	I[cd]P
Perylen	Per
Phenathren	Phe
Pyren	Pyr
Triphenylen	Tri

Přehled zkratk používaných v tabulkách:

n.a.	- nebylo analyzováno
n.d.	- nebylo detegováno

Přehled zkratk používaných v textu:

ČZPI	- Česká zemědělská a potravinářská inspekce
MPŘ	- Monitoring potravních řetězců
EPA	- Environmental Protection Agency

Tato práce byla realizována v rámci studie podporované projektem Ministerstva životního prostředí VaV 340/2/96.

LITERATURA

- Lijinsky W.: *Mutat. Res.* 259, 251 (1991).
- Longwell J. P.: *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, str.1339. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 1982.
- Lee M. L., Novotny M. V., Bartle K. D.: *Analytical Chemistry of PAH, Chapter 2*, 17 (1981).
autorů: *Standardní postup pro stanovení obsahu poly cyklických aromatických uhlovodíků ve volném ovzduší*, TOCOEN REPORT No. 100/II, MU, Brno 1995.
- Cerniglia C. E.: *Biodegradation* 3, 351 (1992).
- Stevceska V., Jovanovic J., Kolar L.: *Arh. Hig. Rada* 23, 191 (1974).
- Grimmer G., Hildebrandt A.: *Chem Ind. (London)* 45, 2000 (1967).
- Bjorseth A.: *Handbook of PAHs*, Vol. I. Marcel Dekker, New York, Basel 1983.
- Waldman J. M.: *J. Exp. Anal. Environ. Epid.* 1, 193 (1991).
- Crosby N. T.: *Analyst* 706, 135 (1983).
- Dennis M. J.: *Food Chem. Toxicol.* 21, 569 (1983).
- Menzie Ch. A., Potocki B. B., Santodonato J.: *Environ. Sci. Technol.* 26,7 (1992).
- De Vos R. H., van Dokkum W., Schouten A., de Jong-Berkhout P.: *Food Chem. Toxic.* 28,263 (1990).
- Exposure Factors Handbook*, U.S.Environmental Protection Agency, EPA/600/8-89/043.
- Kolar L.: *Cesk. Hyg.* 20, 135 (1975).
- Edwards N. T.: *Environ. Exp. Bot.* 22, 349 (1982).
- Kveseth K.: *Nordic PAH-project*, Report No. 8. Central Institute for Industrial Research, Oslo 1981.
- Dennis M. J., Massez R. C, Cripps G., Venn I., Howarth N., Lee G.: *Food Additives and Contaminants* 8, 517 (1991).
- Lawrence J. F., Weber D. F.: *J. Agric. Food Chem.* 32, 794 (1984).
- Larsson B. K.: *J. Sci. Food Agric.* 36, 463 (1985).
- Wild S. R., Jones K. C: *Chemosphere* 23, 243 (1991).
- Vaessen H. A. M. G., Jekel A. A., Wilbers A. A. M. M.: *Toxicol. Environ. Chem.* 16, 281 (1988).
- Pfannhauser W.: *Untersuchung des Gehaltes an Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)*

- in verzehrfertiger Nahrung (Duplicate Diet Study), 1989.
24. Grimmer G.: Pharm. Ztg. 1, 127 (1982).
 25. Schauenberg H., Matter L., Bruland H. G., Schenker D.: *Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Äpfeln, Ergebnisse einer Sonderuntersuchung, Forschungsvorhaben - Bundesweites Monitoring, 1989-1990*. Zentrale Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltschadstoffe (ZEBS) des Bundesgesundheitsamtes, Berlin.
 26. Strnad Z., Kocourek V. (ed.): Informační bulletin Českého ekologického ústavu, A1/1994. Český ekologický ústav, Praha 1994.
 27. Stijve T., Hitchenhuber C.: Dtsch. Lebensmittel-Rundschau 9, X (1987).
 28. Lintas C., DeMatta E. M. C., Merli F.: Food Cosmet. Toxicol. 11, 325 (1979).
 29. Howard J. W., Fazio T.: Anal. Chem. 63, 1077 (1980).
 30. Takatsuki K., Suzuki S., Sao N., Ushizawa I.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 68, 945 (1985).
 31. Speer K., Steeg E., Horstmann P., Kuhn T., Montag A.: J. High Res. Chrom. 13, 104 (1990).
 32. Lawrence J. F., Weber D. F.: J. Agric. Food Chem. 32, 789 (1984).
 33. Payne J. F.: Marc. Pollut. Bull. 8, 112 (1977).
 34. Ogbadu G. H., Ogbadu L. J.: Lebensm. Wiss. Technol. 22, 159 (1992).
 35. Howard J. W., Teague R. T., White R. H., Fry B. E.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 49, 595 (1966).
 36. Lawrence J. F., Das B. S.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. 24, 113 (1986). the presence of PAH in the environment, especially in food,
 37. Larsson B. K., Erickson A. T., Cervenka M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64, 365 (1987).
 38. Hopia A., Pyysalo H., Wickstrom K.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63, 889 (1986).
 39. Kolarovic C. L., Traitler H. J.: J. Chrom. 237, 301 (1982).
 40. Welling P., Kaandorp B.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 183, X (X).
 41. Larsson B. K.: PAH in Swedish Food, Aspects of Analysis, Occurrence and Intake, Sw. Agr. Univ., 1986.
 42. Engst R., Fritz W.: Acta Aliment Polonica 3, 255 (1977).
 43. Tuominen J. P., Pyysalo H. S., Sauri M.: J. Agric. Food Chem. 36, 118 (1988).
 44. Šimko P., Gombita M., Karovičová J.: Die Nahrung 35, 103 (1991).
 45. Fazio T.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Constituent and Food Residues, Their Chromatographic Determination* (Lawrence J. F., ed.). Marcel Dekker, New York 1983.
 46. Klein H., Speer K., Schmidt E. H. F.: Bundesgesundheitsblatt 36, 98 (1993).

M. Tomaniová, V. Kocourek and J. Hajšlová (*Department of Food Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are widespread environmental pollutants, some of them being mutagenic and/or cancerogenic for man. Therefore following is urgently needed. Sources of the occurrence of PAH in food and fate of them during food processing are surveyed.