ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 2016, 3 (106), 5 – 20

DOI: 10.15193/zntj/2016/106/122

ALICJA ZACHARA, LESŁAW JUSZCZAK

ZANIECZYSZCZENIE ŻYWNOŚCI WIELOPIERŚCIENIOWYMI WĘGLOWODORAMI AROMATYCZNYMI – WYMAGANIA PRAWNE I MONITORING

S t r e s z c z e n i e

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują powszechnie w środowisku, a rozwój cywilizacyjny i technologiczny powoduje wzrost narażenia człowieka na te zanieczyszczenia. Poliareny są związkami chemicznie stabilnymi, o silnych właściwościach lipofilnych. Mogą zawierać od dwóch do kilkudziesięciu pierścieni benzenowych połączonych ze sobą, co decyduje o ich zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i toksycznych. WWA to związki o udokumentowanym działaniu mutagennym i kancerogennym. W artykule omówiono zagadnienia związane z powstawaniem oraz właściwościami wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Szczególną uwagę zwrócono na wyniki badań żywności w kierunku zanieczyszczenia poliarenami oraz na zmiany w obowiązujących wymaganiach prawnych. Obecność WWA została stwierdzona przez wielu badaczy w produktach mięsnych i rybnych poddanych obróbce termicznej (wędzenie, smażenie, grilowanie), produktach zbożowych, owocach morza, tłuszczach roślinnych i zwierzęcych, warzywach, roślinach strączkowych, a także w żywności dla niemowląt i małych dzieci, suplementach diety, herbacie i kawie. Oznaczenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykonuje się w żywności głównie z wykorzystaniem chromatografii cieczowej lub gazowej, metodami badawczymi poddanymi walidacji, spełniającymi kryteria zawarte w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 836/2011. Według oceny Komisji Europejskiej niezbędne jest monitorowanie zawartości WWA w środkach spożywczych w celu stałej kontroli zagrożenia.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzo(a)piren (B(a)P), zanieczyszczenia żywności, kancerogeny

Wprowadzenie

Poszerzanie asortymentu żywności wygodnej, sensorycznie atrakcyjnej, o długich terminach przydatności do spożycia wymusza często produkcję żywności wysoko

Mgr inż. A. Zachara, dr hab. inż. L. Juszczak, prof. UR, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków. Kontakt: azachara@poczta.onet.pl

przetworzonej, zawierającej dużo substancji dodatkowych oraz związków niekorzystnie oddziałujących na organizm człowieka. Zanieczyszczenie środowiska wpływa na jakość zdrowotną surowców stosowanych do produkcji żywności, dlatego też producenci zobligowani są do ciągłego monitoringu bezpieczeństwa surowców i wytwarzanych produktów. Decydujący wpływ na jakość żywności często mają substancje obcego pochodzenia, jak np. zanieczyszczenia technologiczne oraz substancje dodatkowe stosowane świadomie do produkcji środków spożywczych. Do najbardziej powszechnych zanieczyszczeń chemicznych, które mogą występować w żywności, należą: metale ciężkie i ich związki, pozostałości pestycydów, polichlorowane bifenyle oraz dioksyny i dibenzofurany, chloropropanole, akryloamid, melamina, mikotoksyny, jak również nitrozoaminy, heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [15].

Celem pracy jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat zagadnień związanych z powstawaniem, właściwościami oraz zanieczyszczeniem żywności wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, analiza wymagań prawnych oraz monitoringu żywności w tym zakresie.

Występowanie i charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)

Zanieczyszczenie środowiska WWA może być spowodowane przez katastrofy ekologiczne, pożary lasów, erupcje wulkanów, a także wypalanie ściernisk i nawożenie pól uprawnych osadami ściekowymi. Nie bez znaczenia jest emisja różnorodnych zanieczyszczeń, a wraz z nimi WWA z zakładów przemysłowych szczególnie przemysłu ciężkiego [11, 34]. Istotnym źródłem zanieczyszczenia jest tzw. niska emisja, związana z uruchamianiem w okresie zimowym źle wyregulowanych pieców węglowych starego typu. Również inne źródła ciepła emitują do środowiska związki z grupy WWA, np. w wyniku spalania drewna przy mocno zredukowanym dostępie powietrza.

Poliareny występują w surowcach przemysłowych, takich jak pak węglowy oraz oleje mineralne a także w produktach ich obróbki: smole pogazowej, sadzach czy też oleju kreozotowym. Skład i ilość mieszanin WWA emitowanych do środowiska zależy od rodzaju substancji spalanej, metody spalania oraz od tego, czy stosuje się filtry lub inne urządzenia chroniące przed ich emisją. Ilości WWA pochodzące ze źródeł naturalnych są niewielkie w porównaniu z tymi, które są wynikiem działalności człowieka. WWA powstające w wyniku syntezy przez glony morskie oraz biosyntezy przez mikroorganizmy nie mają dużego znaczenia.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne tworzą się w procesie niepełnego spalania węgla, podczas którego przy niewystarczającym dostępie tlenu możliwe jest formowanie i zamykanie łańcuchów węglowych w wielopierścieniowe układy aromatyczne. Struktura poliarenów charakteryzuje się tym, że atomy węgla i wodoru tworzą

dwa lub więcej sprzężonych pierścieni aromatycznych bez podstawnika lub heteroatomu. Węglowodory zbudowane z węgla i wodoru oraz ich pochodne z podstawnikami alkilowymi, grupami nitrowymi i aminowymi stanowią grupę związków homocyklicznych. Natomiast grupę związków heterocyklicznych tworzą węglowodory skondensowane, również występujące z podstawnikami oraz zawierające atomy tlenu, siarki i azotu. Poliareny występują w środowisku jako mieszaniny zawiązków homo- i heterocyklicznych. Często dokonuje się podziału na WWA lekkie – zawierające od 2 do 4 skondensowanych pierścieni aromatycznych oraz ciężkie – zawierające 5 lub więcej pierścieni. Zdolność adsorpcji na powierzchni pyłów, pomimo niewielkiej lotności cięższych WWA, sprzyja ich rozprzestrzenianiu się wraz z zanieczyszczonym (zapylonym) powietrzem [16].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w czystej postaci to substancje krystaliczne, o barwie białej, bladożółtej, zielonkawej lub bezbarwne. Charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia i niskimi prężnościami par. Są związkami niepolarnymi, lipofilnymi [16]. Dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast słabo lub bardzo słabo w wodzie. Ich rozpuszczalność w wodzie można zwiększyć pod wpływem obecności detergentów (zjawisko solubilizacji) lub innych substancji organicznych (hydrotropia). WWA wykazują duże powinowactwo do powierzchni ciał stałych, pod wpływem światła oraz tlenu łatwo ulegają reakcjom fotochemicznym, tworząc epoksydy, diole, fenole i aldehydy oraz chinony, które jako reaktywne związki pośrednie ulegają dalszym przemianom [44].

Występowanie WWA we wszystkich elementach środowiska człowieka (w powietrzu, w wodzie, w glebie) oraz w żywności powoduje, że narażenie na ich działanie ma charakter powszechny [17]. Związki te dostają się do organizmu ludzkiego na różne sposoby: podczas spożywania pokarmów, drogą inhalacyjną oraz przez skórę. Wykrywalne ilości WWA obserwuje się już w temperaturze przekraczającej 400 ºC, jednak benzo(a)piren pojawia się w znaczniejszych ilościach dopiero w temp. powyżej 500 ºC, a najintensywniej powstaje w zakresie 800 ÷ 900 ºC [19, 20].

O transporcie oraz kumulacji WWA decyduje ich słaba rozpuszczalność w wodzie, masa cząsteczkowa, lotność, zdolność do adsorpcji na powierzchni pyłów oraz duża rozpuszczalność w tłuszczach. Związki te kumulują się w tkance tłuszczowej roślin i zwierząt. WWA łączą się silnie z organiczną frakcją gleby, ale nie przenikają do jej głębszych warstw, a ich pobieranie przez system korzeniowy roślin jest ograniczone. Czas półtrwania w powietrzu wynosi do kilku dni, w glebie do kilku lat, w środowisku wodnym występują przede wszystkim w osadach dennych [11, 35].

WWA stanowią bardzo zróżnicowaną grupę zanieczyszczeń, do której obecnie zalicza się kilkaset związków chemicznych. Amerykański Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii (*National Instytute of Standards and Technology*) w NIST Spe-

cial Publication 922/2011 pn. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index* zamieścił 660 wzorów strukturalnych WWA.

Działanie toksyczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

WWA to grupa związków, które zawierają od dwóch do kilkunastu pierścieni benzenowych połączonych ze sobą, co decyduje o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i toksycznych. Wiele z nich, szczególnie ciężkie WWA, jest genotoksycznymi kancerogenami [16, 20, 35]. Duża liczba WWA wykazuje także silne efekty mutacji biologicznych. Część związków, mimo nieudowodnionych właściwości kancerogennych, może wykazywać działanie synergistyczne. Po dostaniu się do wnętrza komórek ulegają one metabolicznej aktywacji do toksycznych reaktywnych pośrednich metabolitów, które mogą nieodwracalnie uszkadzać makrocząsteczki komórkowe (DNA, lipidy oraz białka). Aktywowane głównie przez cytochrom P450 metabolity WWA tworzą addukty z DNA oraz albuminą i hemoglobiną. Poliareny reprezentuję klasę związków o zróżnicowanej toksyczności, które mogą wywoływać niebezpieczne efekty *in vivo*, w tym działanie cytotoksyczne, genotoksyczne, immunotoksyczne, teratogenne i kancerogenne. Stwierdzono, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują toksyczność układową, co potwierdziły badania przeprowadzone na zwierzętach (uszkodzenie układu oddechowego i krwiotwórczego). W niektórych cząsteczkach WWA występuje tzw. *bay region* – obszar o zwiększonej gęstości elektronowej umożliwiający tworzenie się np. adduktów z DNA, przez co związki te mogą oddziaływać na replikację komórki. W cząsteczce benzo(a)pirenu *bay-region* występuje pomiędzy 10. i 11. węglem [20, 44]. WWA i ich metabolity identyfikuje się m.in. w mięśniach, mózgu, a nawet łożyskach kobiet. Związki te mogą być przekształcane przez mikroorganizmy jelitowe do równie niebezpiecznych pochodnych. WWA występują zawsze w postaci mieszanin, dlatego bardzo trudno ocenić, jakie zagrożenie dla człowieka mogą powodować poszczególne związki. Niemniej jednak wskazuje się na korelacje między narażeniem na poszczególne WWA a występowaniem zmian nowotworowych oraz niekorzystnym wpływem na zdrowie noworodków [21, 25, 41].

Przez ostatnie kilkanaście lat wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne podlegały ocenie Międzynarodowego Programu Bezpieczeństwa Chemicznego przy Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), Komitetu Naukowego ds. Żywności przy Komisji Europejskiej oraz Wspólnego Komitetu Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności [9, 43]. W 2002 r. Komitet Naukowy ds. Żywności (SCF) wydał opinię, zgodnie z którą zalecił oprócz badania zawartości benzo(a)piranu, traktowanego jako marker obecności i działania rakotwórczego WWA w żywności, przeprowadzanie dalszych analiz WWA w żywności oraz kolejną ocenę przydatności benzo(a)pirenu jako jedynego markera. Zgodnie z zaleceniami Komisji Europejskiej z 2005 r. [43] w państwach

członkowskich wykonywane były czteroletnie badania monitoringowe mające na celu oznaczanie zawartości 15 związków z grupy WWA z tzw. Listy Komisji Europejskiej, wraz z benzo(c)fluorenem wskazanym dodatkowo przez JECFA (*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive*s). W wyniku tych badań Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) stwierdził, że benzo(a)piren nie jest wystarczającym markerem do oceny zanieczyszczenia żywności przez WWA, ponieważ stanowił tylko 8 % zawartości badanych WWA, natomiast nie stwierdzono go w 33 % środków spożywczych, w których wykryto inne związki z grupy WWA [9].

Zanieczyszczenie żywności wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi – wymagania prawne

Wyniki badań dowodzące rakotwórczego oddziaływania WWA na człowieka oraz dostępne dane o poziomie zanieczyszczenia żywności tymi związkami były powodem ustanowienia Rozporządzenia Komisji UE nr 208/2005 [29], a następnie Rozporządzenia (WE) nr 1881/2006 [28], w których ustalono maksymalne dopuszczalne poziomy benzo(a)pirenu w olejach i tłuszczach (2 μg/kg), produktach dla niemowląt i małych dzieci (1 μg/kg), w wędzonych: mięsie, rybach (z wyłączeniami) i ich produktach (5 μg/kg), w mięsie ryb niewędzonych (2 μg/kg), skorupiakach, głowonogach niewędzonych (5 μg/kg) oraz w małżach (10 μg/kg). Nie ustalono dopuszczalnego poziomu B(a)P w maśle kakaowym. Przegląd tej derogacji zaplanowano w 2007 r. po zakończeniu badań na obecność benzo(a)pirenu w maśle kakaowym. Podjęte w rozporządzeniu środki miały na celu zapewnienie pełnej harmonizacji dopuszczalnych poziomów WWA w wyszczególnionej żywności we wszystkich państwach członkowskich. W Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 835/2011 [30] zmieniającym Rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 [28] wprowadzono zmianę dotychczasowego markera wskazującego na obecność WWA w żywności, którym był benzo(a)piren i zgodnie z opinią EFSA ustalono limity zawartości sumy czterech WWA: benz(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(a)pirenu i chryzenu. Stwierdzono, że związki te występują w środkach spożywczych w zróżnicowanych ilościach, ale ich suma pokrywa ok. 60 % zawartości kancerogennych 15 WWA (według listy Komisji Europejskiej) [30]. System taki ma gwarantować utrzymanie zawartości WWA w żywności na poziomie niezagrażającym zdrowiu konsumentów oraz umożliwiać kontrolę próbek, w których nie jest wykrywalny benzo(a)piren, a w których obecne są inne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Odrębny najwyższy dopuszczalny poziom benzo(a)pirenu został zachowany w celu możliwości porównywania zgromadzonych danych z danymi uzyskiwanymi w przyszłości. Ustalono najwyższy dopuszczalny poziom BaP oraz sumy czterech WWA w ziarnie kakaowym i produktach pochodnych oraz w oleju kokosowym. Wprowadzono najwyższe dopuszczalne poziomy WWA w mięsie i produktach mięsnych, które poddawane są pieczeniu na ruszcie (grillu). Zrezygnowano

z utrzymywania dopuszczalnego poziomu BaP w „mięsie ryb innych niż wędzone", ponieważ wykazano, że poliareny w komórkach świeżych ryb szybko ulegają reakcjom metabolicznym, w związku z czym nie dochodzi do ich odłożenia w mięśniach. W rozporządzeniu 835/2011 [30] wprowadzono więc dwie istotne zmiany dotyczące przemysłu mięsnego. Nowe wymagania wprowadzono dwuetapowo, z dwuletnim okresem przejściowym.

Tabela 1. Najwyższe dopuszczalne poziomy WWA w mięsie wędzonym i produktach mięsnych wędzonych

Table 1. Maximum permissible levels of PAH in smoked meat and smoked meat products

Środek spożywczy Foodstuff	Nazwa związku Name of compound	Rozporządzenie Komisji (UE) nr 835/2011 Commission Regulation (EU) No 835/2011		Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1327/2014 / Commission Regulation (EU) No 1327/2014	
		NDP MRL [µg/kg]	Okres obowiązywania Period of validity	NDP MRL [µg/kg]	Okres obowiązywania Period of validity
Mięso wędzone i produkty mięsne wędzone Smoked meat and smoked meat products	Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	5,0	do 31 sierpnia 2014 r. / to 31 August 2014	5,0	Stosuje się od 1.09.2014 r. dla mięsa i produktów mięsnych wędzonych tradycyjnie na swoim terytorium i przeznaczonych do spożycia na swoim terytorium Shall apply from 1 Sep 2014 for meat and meat products smoked traditionally on EU territory and intended for consumption on EU territory
		2,0	od 1 września 2014 r. / from 1 September 2014		
	Suma: benzo(a)pirenu, benz(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu chryzenu Total of: benzo(a)pyrene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene and chrysene	30,0	od 1 września 2012 r. do 31 sierpnia 2014 r./ from 1 September 2012 to 31 August 2014	30,0	
		12,0	od 1 września 2014 r. / from 1 September 2014		

Na podstawie danych zebranych przez Komisję Europejską stwierdzono, że możliwe jest obniżenie najwyższych dopuszczalnych poziomów (NDP) BaP i sumy czterech WWA, zakładając, że w niektórych przypadkach może zachodzić potrzeba dostosowania aktualnie stosowanej technologii wędzenia. W przeprowadzonych w 2014 roku badaniach monitoringowych wykazano, że w wielu państwach członkowskich nie jest możliwe osiągniecie niższych poziomów WWA bez dużej zmiany praktyk wędzarniczych powodujących w efekcie zmianę cech sensorycznych produktu. W Rozpo-

rządzeniu Komisji (UE) nr 1327/2014 [27] ustanowiono trzyletnie odstępstwo od stosowania obniżonych najwyższych dopuszczalnych poziomów WWA (tab. 1), natomiast w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [32] zostały określone zasady stosowania tej derogacji.

W ww. rozporządzeniu przyjęto, że przez produkty mięsne wędzone tradycyjne rozumie się produkty wędzone bez udziału środków aromatyzujących dymu wędzarniczego. W przypadku wędzenia z użyciem aromatów dymnych lub preparatów dymu wędzarniczego regulacje UE limitują zawartość benzo(a)pirenu – B(a)P i benz(a)antracenu – B(a)A dla produktów początkowych na poziomie odpowiednio 10 μg·kg B(a)P i 20 μg·kg B(a)A [26]. Również woda używana do produkcji żywności powinna spełniać wymagania odnoszące się do wody pitnej. W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [33] wśród podstawowych wymagań chemicznych dotyczących wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określono najwyższe dopuszczalne stężenie sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu na poziomie 0,10 μg/l.

Występowanie WWA w żywności

Ilość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, na którą narażony jest człowiek zależna jest od prowadzonego stylu życia, sposobu odżywiania się oraz od tego, czy pali się papierosy. W przypadku palaczy to narażenie dodatkowo zwiększa się o 2 - 5 μg/dzień [21]. WHO szacuje, że narażenie na WWA jest w 99 % wynikiem konsumpcji żywności: jedynie ok. 0,9 % tych związków dostaje się do organizmu wskutek wdychania, zaś 0,1 ÷ 0,3 % – z wodą pitną. Żywność może być zanieczyszczona przez WWA występujące w powietrzu, w glebie, w wodzie oraz w czasie przetwarzania żywności (wędzenie, pieczenie, smażenie, grillowanie, suszenie). Produktami wnoszącymi WWA do diety są produkty mięsne i rybne poddane obróbce termicznej (wędzenie, smażenie), produkty zbożowe, owoce morza, tłuszcze roślinne i zwierzęce, warzywa, orzechy i rośliny strączkowe, a także kakao, herbata, kawa. W wyniku oszacowania wielkości pobrania poliarenów na podstawie średniego dziennego spożycia artykułów żywnościowych stwierdzono, że najwięcej WWA uznanych przez CONTAM Panel za indykatory potencjału kancerogennego [9] wnoszą produkty zbożowe, przetwory mięsne oraz oleje roślinne [40]. Wzrost zawartości WWA w żywności związany jest ze stosowanymi parametrami termicznej obróbki technologicznej. Im wyższa temperatura i dłuższy czas procesu tym większa zawartość policyklicznych pochodnych benzenu w gotowym produkcie. Owoce morza oraz ryby narażone są na związki z grupy WWA obecne w wodzie oraz osadach dennych. Zawartość WWA jest ściśle powiązana ze zdolnościami organizmów wodnych do ich metabolizowania. Skorupiaki i mięczaki kumulują większe ilości WWA niż ryby, które wykazują zdolność

stosunkowo intensywnego metabolizowania i usuwania WWA z organizmu – w rezultacie rzadko dochodzi do ich znacznego zanieczyszczenia. Mechanizm ten nie działa tak sprawnie u bezkręgowców [14].

Zawartość WWA w produkcie jest w dużej mierze zależna od zawartości tłuszczu w środku spożywczym oraz od rodzaju źródła ciepła i jego usytuowania względem środka spożywczego poddawanego obróbce. Zróżnicowane zawartości poliarenów w kawach naturalnych, herbatach, owocach suszonych lub nasionach mogą wynikać z różnego stopnia zanieczyszczenia środowiska a także z prowadzonego sposobu suszenia (przeponowe, bezprzeponowe). Parametry prażenia kaw (temperatura, czas, technika palenia) mogą przyczyniać się do istotnie różnych poziomów zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [3].

Tworzenie się WWA podczas produkcji i przetwarzania żywności

W wielu pracach badawczych stwierdzono, że ze względu na powszechną obecność WWA w środowisku oraz ich lipofilny charakter oleje i tłuszcze jadalne mogą zawierać znaczne ilości tych związków. W przypadku olejów roślinnych jako źródła skażenia produktu wymienia się: bezpośrednie suszenie materiału roślinnego dymem, jak również użycie zanieczyszczonych rozpuszczalników do ekstrakcji, natomiast w mniejszym stopniu zanieczyszczenia atmosferyczne materiału roślinnego czy też zanieczyszczenia pobierane przez rośliny z gleby. Wykazano, że oleje tłoczone zawierają znacznie więcej WWA od olejów poddanych procesowi rafinacji. Zabiegi technologiczne, takie jak bielenie (dodatek węgla aktywnego) oraz rafinacja zmniejszają zawartość zanieczyszczeń, w tym WWA. Zabieg dezodoryzacji redukuje tzw. lekkie WWA, natomiast na skutek bielenia zmniejszeniu ulega zawartość tzw. ciężkich WWA [5, 18, 38]. Ciecierska i Obiedziński [5] w wyniku przeprowadzonych badań stwierdzili, że oliwa z wytłoków oliwnych typu Pomace może stanowić istotne źródło pobierania WWA z żywnością. Wśród zbadanych olejów (tłoczone, rafinowane) oraz oliw z oliwek, największą zawartość benzo(a)pirenu – 61 μg/kg – oznaczono w oliwie z wytłoków oliwnych typu Pomace. Zawartość ta 30-krotnie przekraczała dopuszczalne limity, natomiast suma 15 WWA wyniosła ponad 230 μg/kg. Według badaczy duża ilość tego związku w oliwie typu Pomace to wynik zastosowanego procesu produkcyjnego, podczas którego redukowana jest zawartość wody w miazdze przed procesem ekstrakcji oleju, a więc ilość ta jest wynikiem bezprzeponowego suszenia miazgi jako zabiegu wstępnego do pozyskania pozostałej oliwy [5]. Również po przeprowadzeniu badań suplementów diety przez Food and Consumer Product Safety Authority (VWA) w Holandii stwierdzono, że zawartość benzo(a)pirenu w ponad 30 % przebadanych próbek zawierających w swoim składzie surowe oleje przekracza obowiązujące wymagania prawne [37].

Starski i Jędra [35] zaobserwowali, że istnieją różnice zawartości WWA w olejach wytwarzanych przez różnych producentów, co może wynikać z rejonizacji upraw rzepaku dostarczanego do zakładów tłuszczowych. Oznaczone zanieczyszczenie krajowych olejów rzepakowych sumą węglowodorów – benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluoroantenu i chryzenu było zbliżone do średniego poziomu tych zanieczyszczeń występujących w tłuszczach i olejach badanych w krajach UE. Stwierdzono również istnienie zależności między zawartością benzo(a)pirenu a łączną zawartością 4 WWA – wraz ze wzrostem zawartości benzo(a)pirenu w próbkach olejów obserwowano wzrost zawartości sumy 4 WWA [35].

Jesionek i wsp. [13] przeprowadzili badania tłuszczu surowego oraz smażonego (masło extra, smalec oraz mieszanina masła z margaryną). W tłuszczu uważanym powszechnie za mniej wartościowy pod względem żywieniowym (smalec) stwierdzono najmniejszą zawartość związków z grupy WWA, co potwierdzają również badania przeprowadzone przez Znamirowską i wsp. [14].

W przypadku przetworów rybnych wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mogą znajdować się w produkcie na skutek użycia ryb z zanieczyszczonych akwenów oraz/lub w wyniku przeprowadzonych procesów przetwórczych – zwłaszcza wędzenia. Ciemniak i Witczak [8] przeprowadzili badanie zawartości 23 WWA w konserwach ze szprota w oleju. Sprawdzono poziom WWA w próbkach otrzymanych na bazie szprota wędzonego oraz parowanego. Oznaczono zawartość poliarenów w oleju i mięsie ryb (cała tuszka, skóra, mięso) bezpośrednio po wyprodukowaniu oraz po przechowywaniu przez 4 tygodnie w temperaturze pokojowej. Autorzy wykazali, że w czasie przechowywania doszło do migracji WWA ze szprota wędzonego do oleju, natomiast w przypadku konserw ze szprota parowanego (surowiec zawierał śladowe ilości WWA) zaobserwowano odmienną tendencję. Stężenie B(a)P w mięsie szprota wędzonego nie przekraczało dopuszczalnych limitów, jednak w przypadku spożywania przez konsumentów ryby wędzonej wraz ze skórą, co jest dość powszechnym zwyczajem ze względu na niewielkie rozmiary szprotek, spożywane mogą być ilości poliarenów przekraczające najwyższe dopuszczalne poziomy (w zależności od stopnia zanieczyszczenia wędzonego produktu wyjściowego). Zauważono również, że w zalewach olejowych pochodzących z konserwy ryby wędzonej dochodzi do wielokrotnego przekroczenia dopuszczalnych ilości B(a)P [8].

W wyrobach mięsnych wędzonych metodami tradycyjnymi zawartość WWA w produkcie gotowym zależy od gatunku i wilgotności drewna, temperatury spalania oraz utleniania, sposobu przepływu dymu przez komorę oraz czasu i sposobu wędzenia, a także stopnia obsuszenia wyrobów. Zaobserwowano, że zawartość tłuszczu w wyrobie oraz rodzaj wędliny (grubość i skład surowcowy) w znacznym stopniu wpływają na zawartość WWA w wyrobie gotowym. W wędlinach drobiowych stwierdzano mniejsze zawartości B(a)P i sumy 4 WWA niż w wędlinach wieprzowych. Za-

obserwowano, że im większa jest powierzchnia wędzonego wyrobu przy małej masie (np. kabanosy), tym większa jest zawartość badanych poliarenów – zarówno B(a)P (do 9,1 μg/kg) i sumy 4WWA (do 70 μg/kg) [20]. W ramach przeprowadzonych urzędowych kontroli wędzonego mięsa i ryb w Szwecji wykazano, że w wyniku wędzenia wyrobów bezpośrednio nad paleniskiem występowały w nich większe zawartości benzo(a)pirenu niż w przypadku wędzenia techniką pośrednią, z zastosowaniem zewnętrznego dymogeneratora [42].

Przetwory zbożowe zawierają niewielkie ilości poliarenów, ale ze względu na ich duże spożycie szacuje się, że dostarczają one od ok. 30 ÷ 35 % do nawet 52,9 % sumarycznego dziennego pobrania z żywnością WWA uznanych za indykator potencjału kancerogennego [40]. Ciemniak i Chrąchol [7] przeprowadzili badania zbożowych produktów śniadaniowych (musli, płatki kukurydziane, jęczmienne, i owsiane, crunchy) oraz różnych rodzajów chleba. Zawartość 16 WWA kształtowała się na poziomie 4,2 ÷ 169 μg/kg, wyjątek stanowiły zbyt silnie wypieczone, przypalone fragmenty chleba, w których zawartość sumy 16 WWA wynosiła 1793 μg/kg [7].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykrywane są również w herbatach oraz w ich naparach. Szczególnie wysokie wartości stwierdzono w herbatach, które w trakcie procesu technologicznego poddawane są prażeniu lub wędzeniu, w herbatach czarnych lub niektórych gatunkach herbat zielonych [6]. Analiza zanieczyszczenia kaw naturalnych poliarenami dowodzi, że ich ilość może być uzależniona od stopnia zanieczyszczenia środowiska, od sposobu suszenia ziarna po zbiorach a także od parametrów procesu prażenia kawy [3].

W nasionach fasoli, grochu i bobu, zakupionych w krajowych przedsiębiorstwach nasiennych, oznaczono zawartość 15 związków z grupy WWA. W większości badanych nasion roślin strączkowych stwierdzono obecność WWA w zróżnicowanych ilościach. Duże różnice zawartości WWA w poszczególnych odmianach fasoli (od 34 ÷ 89 μg/kg w nasionach odmiany ‘Madera’ do 160,47 μg/kg w odmianie ‘Polka’), grochu (od 65,33 μg/kg w nasionach odmiany ‘Jowisz’ do 97,42 μg/kg w odmianie ‘Cud Kelwedonu’) oraz bobu (od 78,19 μg/kg w nasionach odmiany ‘Jankiel Biały’ do 189,34 μg/kg w odmianie ‘Hangdown Biały’) [1]. Warzywa i owoce uprawiane w rejonach zurbanizowanych i uprzemysłowionych zawierają więcej WWA niż te uprawiane w rejonach czystych ekologicznie. WWA atmosferyczne, występujące w fazie gazowej oraz zaadsorbowane na powierzchni pyłów, osiadają na powierzchni roślin i rozpuszczają się w woskowej kutikuli pokrywającej ich powierzchnię. Wieczorek i Wieczorek [40] stwierdzili, że poza produktami zbożowymi i olejami roślinnymi pozostałe produkty pochodzenia roślinnego w niewielkim stopniu wpływają na wielkość pobrania kancerogennych WWA z żywnością. Warzywa badane po umyciu i obraniu wnosiły do dziennej porcji żywności 0,20 μg kancerogennych WWA (6,6 %),

w tym B(a)P – 0,021 μg, natomiast największy ich udział zaobserwowano w grupie tzw. warzyw pozostałych (w tym w warzywach liściowych).

Bardzo ważna jest kontrola jakości produktów przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci ze względu na szczególną wrażliwość tej grupy konsumentów. W badaniach mleka początkowego i następnego dla niemowląt Ciecierska i Obiedziński [4] stwierdzili, że 4 związki z grupy „lekkich" WWA według EPA stanowiły 100 % sumarycznej zawartości poliarenów, natomiast w żywności dla małych dzieci (obiady i zupki) występowały niewielkie ilości chryzenu, 5-metylochryzenu, benzo(b)fluoroantenu, benzo(k)fluoroantenu, benzo(a)pirenu oraz śladowe ilości benzo(a)antracenu. W żadnej z analizowanych próbek nie został przekroczony najwyższy dopuszczalny poziomu benzo(a)pirenu [4]. Natomiast w mleku w proszku pochodzącym z Argentyny i Brazylii ustalono przekroczenie dopuszczalnego w UE poziomu sumy 4 WWA w 65 % przebadanych próbek [12].

W raporcie opublikowanym przez EFSA zestawiono wyniki analiz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykonane przez 17 państw członkowskich, obejmujące prawie 10 tysięcy próbek środków spożywczych z różnych kategorii [10]. W 13,4 % próbek stwierdzono zawartość benzo(a)pirenu powyżej 1 μg/kg, natomiast w 2,3 % próbek – powyżej 10 μg/kg. Poziom B(a)P przekraczający 10 μg/kg oznaczono w próbkach konserw rybnych, owoców morza, w tłuszczach roślinnych (łącznie z masłem kakaowym), w mięsie poddanym obróbce termicznej, suplementach diety, herbacie, kawie oraz ziołach i przyprawach. W przypadku pozostałych 14 priorytetowych WWA i benzo(c)fluorenu średnia zawartość oznaczanych związków wynosiła w granicach od 0,08 μg/kg (dibenzo[a,h]piren) do 3,23 μg/kg (chryzen). Maksymalny poziom benzo(a)antracenu – 1064 μg/kg – oznaczono w próbce szprotek w oleju w konserwie, natomiast w próbce suplementu diety oznaczono 690 μg/kg benzo(b)fluorantenu [10].

Z raportu ekspertów FAO/WHO dotyczącego oceny niektórych zanieczyszczeń występujących w żywności, w tym oceny szacunkowego spożycia żywności zanieczyszczonej wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, wynika, że głównymi czynnikami przyczyniającymi się do spożycia WWA (ze względu na wielkość spożycia) są zboża i produkty zbożowe oraz tłuszcze i oleje roślinne (z uwagi na większą zawartość WWA w tej grupie żywności) [39]. Największą zawartość benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(a)pirenu i chryzenu oznaczono w mięsie i produktach mięsnych poddanych obróbce termicznej (tab. 2).

Tabela 2. Zakres zawartości WWA w wybranych grupach środków spożywczych [µg/kg]
Table 2. Range of PAH concentrations in selected groups of foodstuffs [µg/kg]

WWA PAH	Mięso i produkty mięsne Meat and meat products (a)	Ryby i owoce morza Fish and seafood (a)	Oleje I tłuszcze Oils and fats	Warzywa Vegetables	Zboża i produkty zbożowe Cereal and cereal products (b)
BaP	ND - 212	ND - 173	ND - 164	ND - 25	ND - 5,4
BaA	ND - 144	ND - 86	ND - 79	0,05 - 15	0,03 - 4,2
BbFA (c)	ND - 197	ND - 134	ND - 91	ND - 28,7	0,03 - 1,3
CHR (d)	ND - 140	ND - 49	ND - 76	ND - 62	ND - 2,8

Objaśnienia / Explanatory notes:
BaP – benzo(a)piren / benzo(a)pyrene; BaA – benzo(a)antracen / benzo(a)anthracene; BbFA – benzo(b)fluoranten / benzo(b)fluoranthene; CHR – chryzen / chrysene; (a) – obejmuje żywność grilowaną, wędzoną oraz wędzoną z dodatkiem preparatów dymu wędzarniczego / includes grilled and smoked foods and smoke flavouring food additives; (b) – obejmuje herbatniki, chleb, otręby i płatki śniadaniowe / includes biscuits, bread, bran, and breakfast cereals; (c) – w niektórych publikacjach raportowany jako suma z benzo(j + b + k)fluorantenem / reported as a total of benzo(j + b + k)fluoranthenes in some publications; (d) – w niektórych publikacjach raportowany łącznie z trifenylenem / reported inclusive triphenylene in some publications; ND – nie wykryto / not detected.
Źródło: [39] / Source: [39]

Aspekty metodyczne oznaczania zawartości WWA

Oznaczenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykonuje się w żywności głównie metodami chromatografii cieczowej lub gazowej. Zależnie od rodzaju wykrywanych związków używa się detektorów uniwersalnych i selektywnych. W celu ilościowego oznaczania poliarenów laboratoria europejskie stosują: wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją fluorescencyjną (HPLC-FLD lub HPLC-FLD/UV), chromatografię gazową w sprzężeniu ze spektrometrią mas (GC/MS, GC-MS/MS, GC-TOFMS) lub dwuwymiarową chromatografię gazową z detektorem mas (GCxGC-MS) [15, 36]. Bardzo ważnym etapem procesu analitycznego jest ekstrakcja analitu z matrycy. Możliwa jest ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja do fazy stałej lub w stanie nadkrytycznym. Większość próbek (oprócz tłuszczów) poddaje się alkalicznej hydrolizie (zmydlanie estrów kwasów tłuszczowych), a WWA ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym niepolarnym (np. cykloheksanem lub cykloheksanem/DCM). Wiele laboratoriów prowadzi ekstrakcję techniką Soxhleta lub metodą QuEChERS (wytrząsanie z wodą i mieszaniną odpowiednich rozpuszczalników oraz soli). Do oczyszczania ekstraktów stosuje się najczęściej kolumny chromatograficzne z odpowiednim wypełnieniem (np. z tlenkiem

glinu) lub ekstrakcję do fazy stałej SPE (*Solid Phase Extraction*), kolumny C18 i silica żel [8, 22, 23, 36]. Oczyszczanie próbek może być prowadzone przy użyciu chromatografii GPC-SEC – niskociśnieniowej chromatografii z zastosowaniem kolumn szklanych/stalowych, gotowych lub samodzielnie wypełnianych. Innymi technikami służącymi do oczyszczania próbek są techniki sprzężone SPE-HPLC lub DACC-HPLC. Europejskie Laboratorium Referencyjne nie planuje przeprowadzenia harmonizacji metod oznaczania WWA [36]. Zarówno metody chromatografii cieczowej (zdecydowanie powszechniejsze, wystarczające do kontroli związków limitowanych prawem UE), jak i metody chromatografii gazowej (bardziej powszechne w pracach naukowych w przypadku oznaczania różnego rodzaju związków) są odpowiednie do oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, jeśli spełniają wymogi zawarte w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 836/2011 [31]. Ważnymi czynnikami, które mają wpływ na wynik analizy są: reprezentatywny pobór próbki do badań, odpowiednie przygotowanie szkła laboratoryjnego, walidacja metody dla badanej matrycy, potwierdzanie kompetencji poprzez stosowanie odpowiednich materiałów odniesienia oraz udział w badaniach biegłości [24, 31].

Podsumowanie

Najwyższe dopuszczalne poziomy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środkach spożywczych (oleje roślinne, w tym olej kokosowy i tłuszcze, wędzone mięso i przetwory mięsne, ryby i produkty rybołówstwa, małże oraz żywność dla niemowląt i małych dzieci, ziarno kakaowe i produkty pochodne) reguluje Rozporządzenie Komisji (UE) nr 835/2011 z 19.08.2011 r. oraz nr 1327/2014 z 12 grudnia 2014 r. W ostatnich ocenach rozważano konieczność limitowania zawartości WWA w produktach, takich jak: herbata i kawa, zboża i środki spożywcze wytwarzane na bazie zbóż oraz warzywa. Poziomy zanieczyszczenia tej żywności będą monitorowane i w przyszłości mogą być wprowadzone limity do obowiązujących aktów prawnych. Komisja Europejska uważa, że system taki gwarantuje utrzymanie zawartości WWA w żywności na poziomie niezagrażającym zdrowiu konsumentów oraz umożliwia kontrolę w próbkach, w których nie jest obecny benzo(a)piren, a które zawierają inne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. W związku z brakiem progowej dawki dla substancji genotoksycznych zawartości WWA muszą być określone na najniższym możliwym do osiągnięcia poziomie – zgodnie z zasadą ALARA (ang. *As Low As Resonally Achievable*), z zastosowaniem dobrych praktyk produkcyjnych. Dlatego tak ważne jest stałe monitorowanie zanieczyszczeń występujących w środkach spożywczych, opracowywanie sposobów ograniczania powstawania WWA w żywności i w środowisku poprzez współpracę producentów z przedstawicielami inspekcji kontrolujących bezpieczeństwo żywności oraz z instytutami naukowymi.

Literatura

[1] Bałdyga 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.

[2] Ciecierska M., Obiedziński M.: Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons' content in meat products. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment., 2007, **6 (4)**, 17-28.

[3] Ciecierska M., Obiedziński M.: Oznaczenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w kawach naturalnych palonych metodą HPLC-FLD/DAD. Bromat. Chem. Toksykol., 2011, **XLIV (3)**, 732-737.

[4] Ciecierska M., Obiedziński M.: Występowanie WWA w preparatach do początkowego i dalszego żywienia niemowląt oraz w żywności dla małych dzieci w odniesieniu do wymagań prawa żywnościowego Unii Europejskiej. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2009, **1 (62)**, 37-45.

[5] Ciecierska M., Obiedziński M.: Zanieczyszczenie olejów roślinnych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2006, **2 (47) Supl.**, 48-55.

[6] Ciemniak A., Mocek K.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w herbatach i ich naparach. Roczn. PZH, 2010, **61 (3)**, 243-248.

[7] Ciemniak A., Chrąchol L.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w zbożowych produktach śniadaniowych. Roczn. PZH, 2008, **59 (3)**, 301-307.

[8] Ciemniak A., Witczak A.: Zmiany zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) podczas przechowywania konserw ze szprota w oleju. Bromat. Chem. Toksykol., 2010, **XLIII (1)**, 86-92.

[9] European Food Safety Authority: Polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain (Question N° EFSA-Q-2007-136). The EFSA Journal, 2008, **724**, 1-114.

[10] European Food Safety Authority: Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. [on line]. Dostęp w Internecie [15.04.2015]: http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/33r.pdf

[11] Fismes J., Perrin-Ganier C., Empereur-Bissonet P., Morel J.L.: Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. J. Environ. Qual., 2002, **31 (5)**, 1649-56.

[12] Garcia Londoño V., Garcia L., Scussel V., Resnik S.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powders marketed in Argentina and Brazil. Food Addit. Contam., 2013, **30 (9)**, 1573-1580.

[13] Jesionek M., Odzimek J., Wlazło A.: Badanie obecności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w tłuszczach po procesie smażenia. Proceedings of ECOpole, 2007, **1 (1/2)**, 147-151.

[14] Johnsson G., Bechmann R.K., Bamber S.D., Baussant T.: Bioconcentration, biotransformation, and elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*) exposed to contaminated seawater. Environ. Toxicol. Chem., 2004, **23 (6)**,1538-1548.

[15] Juszczak L.: Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania – cz. II. Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski, 2008, **4**, 28-31.

[16] Kubiak M.S.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności. Prob. Hig. Epidemiol., 2013, **94 (1)**, 31-36.

[17] Kuna P.: Zanieczyszczenie wybranych komponentów środowiska przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w Dąbrowie Górniczej. Nauka Przyr. Technol., 2011, **5 (4), #38**, 1-9.

[18] Lage Yusty M.A., Cortizo Daviña J.L.: Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for PAHs investigation in vegetable oils. Food Cont., 2005, **16**, 59-64.

[19] McGrath T.E., Chan W.G., Hajaligol R.: Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, **66**, 51-57.

[20] Migdał W., Dudek R., Kapinos F., Kluska W.: Wędliny wędzone tradycyjnie – zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W: Właściwości produktów i surowców żywnościowych. Wybrane zagadnienia. Red. T. Tarko, A. Duda-Chodak, M. Witczak, D. Najgebauer-Lejko, Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków 2014, ss. 75-87.
[21] Nowak A., Libudzisz Z.: Karcynogeny w przewodzie pokarmowym człowieka. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, **4 (59)**, 9-25.
[22] PN-EN ISO 15302:2010. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie benzo[a]pirenu. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z odwróconą fazą.
[23] PN-EN ISO 15753:2016-05. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.
[24] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
[25] Polanska K., Dettbarn G., Jurewicz J., Sobala W., Magnus P., Seidel A., Hanke W.: Effect of prenatal polycyclic aromatic hydrocarbons exposure on birth outcomes: the Polish mother and child cohort study. Biomed. Res. Int., 2014, Article ID:408939.
[26] Rozporządzenie (WE) Nr 2065/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 10 listopada 2003 w sprawie środków aromatyzujących dymu wędzarniczego używanych lub przeznaczonych do użycia w środkach spożywczych lub na ich powierzchni. Dz. Urz. UE L 309, s. 1, z dn. 26.11.2003.
[27] Rozporządzenie Komisji (UE) Nr 1327/2014 z dnia 12 grudnia 2014 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w mięsie wędzonym tradycyjnie i produktach mięsnych wędzonych tradycyjnie oraz w rybach i produktach rybołówstwa wędzonych tradycyjnie. Dz. Urz. UE L 358, s.13, z dn. 13.12.2014.
[28] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Dz. Urz. UE L 364, s. 5, z dnia 20.12.2006 z późn. zm.
[29] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 208/2005 z dnia 4 lutego 2005 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Dz. Urz. UE L 34, s. 3, z dn. 8.02.2005.
[30] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 835/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 odnośnie do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środkach spożywczych. Dz. Urz. UE L 215, s.4, z dn. 20.08.2011.
[31] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 836/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie Nr 333/2007 z dnia 28 marca 2007 r. ustanawiające metody pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów ołowiu, kadmu, rtęci, cyny nieorganicznej, 3-MCPD i benzo[a]pirenu w środkach spożywczych. Dz. Urz. UE L 215, s. 9, z dn. 20.08.2011.
[32] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 15 grudnia 2014 r. w sprawie wymagań weterynaryjnych przy produkcji produktów mięsnych wędzonych w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA). Dz. U. 2014 r., poz. 1845.
[33] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. 2015, poz. 1989.
[34] Samsoe-Petersen L., Larsen E.H., Larsen P.B., Bruun P.: Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. Environ. Sci. Technol., 2002, **36 (14)**, 3057-3063.
[35] Starski A., Jędra M.: Ocena zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w oleju rzepakowym produkowanym w Polsce. Bromat. Chem. Toksykol., 2011, **XLIV (4)**, 1054-1060.
[36] Starski A.: Działalność Krajowego Laboratorium Referencyjnego ds. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w żywności. Spotkanie Krajowego Laboratorium Referencyjnego z Laboratoriami Państwowej Inspekcji Sanitarnej, Warszawa 2014.
[37] Van Der Wielen J.C., Jansen J.T., Martena M.J., De Groot H.N., In't Veld P.H.: Determination of the level of benzo[a]pyrene in fatty foods and food supplements. Food Addit. Contam., 2006, **23 (7)**, 709-714.

[38] Węgrzyn E., Grześkiewicz S., Popławska W., Głód B.K.: Udoskonalona metoda oznaczania ośmiu WWA w olejach jadalnych przy zastosowaniu RP-HPLC-FLD oraz preparatywnej SEC. Acta Chromatogr., 2005, 11.
[39] World Health Organization Technical Report Series, 930: Evaluation of certain food contaminants. Sixty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Genewa 2006.
[40] Wieczorek J., Wieczorek Z.: Pobranie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z żywnością. Bromat. Chem. Toksykol., 2011, **XLIV (3)**, 725-731.
[41] World Health Organization, International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Lyon 2010, 92.
[42] Wretling S., Eriksson A., Eskhult G.A., Larsson B.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. J. Food Compos. Anal., 2010, **23(3)**, 264-272.
[43] Zalecenie Komisji Nr 2005/108/WE z dnia 4 lutego 2005 r. w sprawie dalszego badania poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w niektórych środkach spożywczych. Dz. Urz. UE L 34, s. 43 z 8.02.2005.
[44] Zasadowski A., Wysocki A.: Niektóre aspekty toksycznego działania WWA. Roczn. PZH, 2002, **53**, 1.
[45] Znamirowska A., Zachara A., Jarzyna M., Rudy M., Duma P.: Benzo(a)piren w wędzonych produktach mięsnych i smalcu. Postępy Nauki Technol. Przem. Rolno-Spoż., 2011, **1**, 137-140.

CONTAMINATION OF FOOD WITH POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS – LEGAL REQUIREMENTS AND MONITORING

S u m m a r y

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) commonly occur in the environment, and the development of civilization and technology causes the exposure of man to those contaminants to increase. PAHs are chemically stable compounds with strong lipophilic properties. The amount of benzene rings, which PAHs may contain, is between two and several tens; those benzene rings are bound to one another and this determines their differentiated physical-chemical and toxic properties. PAHs are compounds with proven mutagenic and carcinogenic effects. In the paper, the issues were discussed that related to the formation and properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Particular attention was paid to the results of tests for PAHs in food and to changes in the legal requirements in force. Many researchers have reported the presence of PAHs in meat and fish products subjected to heat treatment (smoking, frying, grilling), cereal products, seafood, vegetable and animal fats, vegetables, legumes as well as foods for infants and young children, diet supplements, tea and coffee. In food, polycyclic aromatic hydrocarbons are determined using, principally, liquid or gas chromatography and applying test methods that meet the criteria set out in Commission Regulation (EU) No 836/2011. According to the assessment by the European Commission, it is indispensable to monitor PAHs in foods for the purpose of permanent risk control.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), benzo(a)pyrene (B(a)P), food contaminants, carcinogens