

## EVALUAREA CONȚINUTULUI HIDROCARBURILOR AROMATICE POLICICLICE ÎN PRODUSELE ALIMENTARE

Iurie PÎNZARU<sup>1</sup>, Raisa SÎRCU<sup>1</sup>,  
Oleg BOGDEVICI<sup>2</sup>, Oleg CADOCINICOV<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Centrul Național de Sănătate Publică,

<sup>2</sup> Institutul de Geologie și Seismologie al AȘM RM

### Summary

#### **Content Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food**

*The article presents data about concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in food of home and foreign manufacture (sausage, meat, fish, coffee, chocolate, eggs, dairy produce) sold in shops of Chisinau city. Analytical determination of PAH (18 target analytes) in the samples was done using gas chromatography with mass spectrometry. Finally there were found different PAH concentrations (0,3 till 235,35 µg/kg) in the all studied samples. Most of the samples demonstrated presence of benzo[a]pyrene below maximum acceptable concentration according to the national legislation (5,0 µg/kg).*

**Keywords:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), food, carcinogenicity, public health.

### Резюме

#### **Оценка содержания полициклических ароматических углеводородов в продуктах питания**

*В статье представлены результаты оценки содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пищевых продуктах отечественного и зарубежного производства, реализуемых в магазинах г. Кишинэу (колбаса, мясо, рыба, кофе, шоколад, яйца, молочные продукты). Аналитическое определение ПАУ (18 представителей данной группы) в пробах пищевых продуктов было выполнено методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией. Показано, что во всех исследованных пробах были обнаружены разные представители группы ПАУ в диапазоне концентраций от 0,3 мкг/кг до 235,35 мкг/кг. В большинстве проб был обнаружен бензо[а]пирен в концентрации менее предельно допустимого уровня, предусмотренного национальным законодательством (5,0 мкг/кг).*

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), пробы продуктов питания, канцерогенный фактор, общественное здоровье.

### Introducere

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) includ un grup mare de compuși organici, format în rezultatul proceselor de ardere incompletă a diferitor materiale organice: lemnului, petrolului, gazelor naturale, cărbunilor, resturilor organice și tutunului. Acest grup include peste o sută de substanțe de diferită proveniență.

Expunerea la HAP se face în principal pe cale inhalatoare, dar și prin contact tegumentar sau ingestie de apă și alimente contaminate [15].

Un număr de 16 HAP sunt suspectate de efecte adverse asupra stării de sănătate a populației. Efectele genotoxice și cancerigene pentru om ai acestor compuși chimici au fost demonstrate în mai multe lucrări științifice [1, 6, 7]. Este necesar de menționat că nu există un prag identificabil sub care aceste substanțe nu prezintă risc pentru sănătatea publică. Benzo(a)pirenului este cel mai cunoscut cancerigen din cele 16 HAP și, datorită acestei proprietăți, se folosește ca indicator al incidenței contaminării și efectelor cancerigene ale HAP-urilor în lanțul trofic al produselor alimentare [13].

Consumul produselor alimentare constituie una dintre cele mai frecvente surse de expunere a populației la HAP. Datele științifice demonstrează că HAP sunt prezente în cereale, făină, produse de panificație, legume, fructe, carne, pește, alimente prelucrate sau murături, ceai, cafea. Se consideră că o dietă obișnuită aduce zilnic un aport de HAP de aproximativ 2 mkg/kg. Apa de băut conține HAP în medie între 4 și 24 ng/l de HAP [3, 9, 11, 12, 16].

Situația reală de contaminare a mediului ambiant și a produselor alimentare cu HAP se formează pe baza informației privind concentrația de 16 substanțe prioritare din grupul HAP. Depistarea în probele analizate a indicatorului acestor substanțe – benzo(a)pirenului (BaP) – demonstrează doar faptul contaminării mediului ambiant și a produselor alimentare cu acești compuși.

În anii 2005 și 2008, Comisia Europeană a stabilit nivelul maxim de HAP în diferite produse alimentare (Regulamentul CE 1881/2006). Grupul științific de experți (CONTAM PANEL) al Agenției Europene pentru Siguranța Alimentară (EFSA) a revizuit datele disponibile referitor la incidența și toxicitatea HAP. Experții au concluzionat că benzo(a)pirenului de sine stătător nu este un indicator valid de prezență a HAP în alimente. Pentru protejarea sănătății consumatorilor, experții au propus 4 substanțe din grupa HAP: benzo(a)antracen, benz(a)fluoranten, benzo(a)piren, hrizen sau 8 substanțe din HAP: benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perilen, benzo(a)piren, hrizen, dibenzo(ah)antracen și indeno(1,2,3-cd)

piren, ca fiind cei mai buni indicatori de contaminare a produselor alimentare [13].

În Republica Moldova, B(a)P este reglementat prin Hotărârea de Guvern nr. 520 din 22.06.2010. Cu privire la aprobarea Regulamentului sanitar privind contaminanții din produse alimentare și prin Hotărârea de Guvern nr. 934 din 15.08.2007 cu privire la instituirea Sistemului informațional automatizat *Registrul de stat al apelor minerale naturale, potabile și băuturilor nealcoolice îmbuteliate*, unde CMA pentru B(a)P în diferite produse este stabilită la nivelul de la 1,0 până la 5,0 mkg/kg și în apa – 0,1 mkg/litru [8].

Așadar, substanțele chimice din grupul HAP sunt contaminanți universali ai mediului înconjurător și ai produselor alimentare. Contaminarea produselor alimentare are loc în timpul prelucrării alimentelor și gătirii la temperaturi ridicate în condiții industriale sau casnice, în special în procesele de afumare, coacere, prăjire, uscare. Alimentele de origine vegetală (fructe și legume, cereale) din zonele poluate și din apropierea șoselelor de asemenea conțin HAP [16].

Datele privind contaminarea produselor alimentare cu HAP-uri în Republica Moldova sunt insuficiente, din care motiv *scopul* lucrării constă în evaluarea nivelului de contaminare cu substanțe chimice din grupa HAP a diferitor produse alimentare mai frecvent consumate de populația mun. Chișinău.

## Metode și materiale

În studiul nostru au fost investigate probe medii de:

- *produse din carne*: mușchiuleț de porc afumat, pastrama de Chișinău, salam semiafumat, ceafă de porc, fileu de pui afumat, rulada de pasare, pastrama de curcan;
- *produse lactate*: cașcaval, brânză topită, unt de vacă; margarină;
- *lapte* de la diferiți producători;
- *ouă*;
- *pește*;
- *cafea*;
- *ciocolată*.

Probele provin din diferite unități de comercializare a produselor alimentare.

Mostrele au fost analizate prin contract în laboratorul *Geochimie* al Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM prin utilizarea metodei CG-MS [4]. Pentru analiza diferitor probe de produse alimentare a fost aplicată metodă cromatografică, cu excepția modului de extracție a probelor, corelat cu gradul de recuperare, care a fost calculat diferențiat pentru fiecare tip de mostră analizat.

## Rezultate și discuții

Datele investigațiilor probelor de **carne** demonstrează că concentrația totală de HAP în aceste

produse se află în intervalul 9,58 mkg/kg și 74,96 mkg/kg. Toate probele investigate sunt contaminate cu compuși chimici din grupa HAP. Au fost depistate 10-14 substanțe individuale de HAP. Benz(a)piren a fost detectat în proba de ceafă de porc în concentrație de  $0,41 \pm 0,047$  mkg/kg. Valoarea determinată nu depășește LMA pentru produse afumate (1 mkg/kg) [5]. În afară de benz(a)piren, Comisia Europeană recomandă determinarea în produsele alimentare a hrizenului, benz(a)antracenui, benz(b)fluorantenui. Aceste substanțe au fost depistate în probele de salam semiafumat, ceafă de porc, fileu de pui afumat, ruladă de pasare, pastramă de curcan în diapazonul concentrației de la  $0,14 \pm 0,005$  mkg/kg până la  $1,03 \pm 0,005$  mkg/kg.

Cea mai mare cantitate de HAP-uri a fost înregistrată în probele de mușchiuleț de porc afumat (74,96 mkg/kg); cea mai mică cantitate de HAP-uri – pentru proba salam semiafumat (9,58 mkg/kg).

Din datele expuse în *figura 1*, se constată că aportul de bază în contaminarea produselor de carne cu HAP îl au substanțele din această grupă cu numărul de nuclee aromatice unite 3 și 4 în structura chimică. Aceste substanțe sunt: fenantrenul, antracenui, fluorantenui.

Calcularea raportului dintre fenantren și antracenui ( $> 1$ ) indică faptul că contaminarea produselor investigate poate fi de origine pirogenică (procesele de ardere). Raportul dintre fluorantenui și piren ( $< 1$ ) presupune contaminarea din surse petrogenice, adică are caracter antropogen.

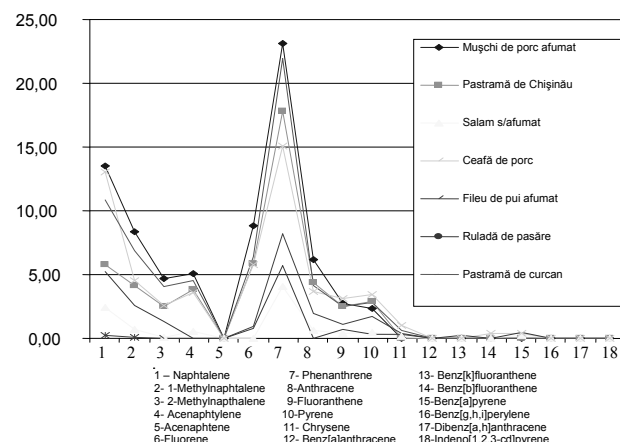


Figura 1. Conținutul HAP în produse din carne, exprimat în mkg/kg

Analiza datelor privind contaminarea **produselor lactate** demonstrează că conținutul total de HAP variază în intervalul valorilor 13,4 mkg/kg și 1,9 mkg/kg. În proba de brânză topită s-a depistat un indice mai mare de fluorantenui ( $9,85 \pm 0,004$   $\mu$ g/kg). Indicatorul HAP – B(a)P a fost determinat aproape în toate probele lactate. În probele de unt și margarină au fost depistate urme de B(a)P (*figura 2*).

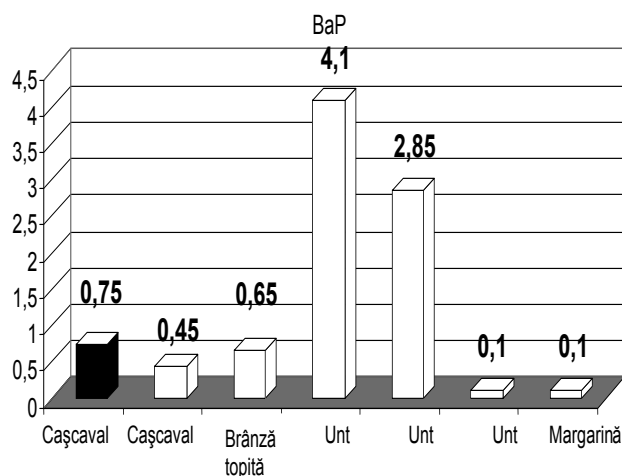


Figura 2. Concentrația B(a)P în probele produselor lactate, µg/kg

Conținutul de HAP în probele de **lapte** este prezentat în figura 3, din care reiese că contribuția principală a contaminării probelor studiate aparține substanțelor cu masa moleculară mică și numărul de nuclee aromatice unite 2, 3 și 4 (naftalen, acenaftilen, fluoren, fenantren, fluoranten, peren). Suma totală a HAP-urilor se află în diapazonul 0,63–1,13 µg/kg. În toate probele este depistat B(a)P cu concentrația 0,01–0,02 µg/kg, care nu depășește concentrația maximă admisibilă. De menționat că laptele cu grăsimea de 3,5% este mai contaminat (HAH total – 1,12 µg/kg), comparativ cu alte probe cu conținutul de grăsimi mai mic.

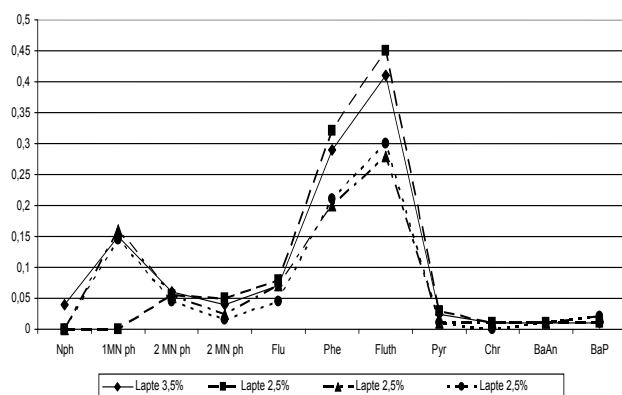


Figura 3. Distribuția contaminanților din probele de lapte, µg/L

Analiza datelor privind contaminarea **ouălor** denotă că aceste produse alimentare sunt poluate la nivel redus. Valorile HAP totale sunt în diapazonul 0,5–0,7 µg/kg. În toate probele investigate a fost depistat fenantrenul în concentrații 0,2±0,005 – 0,5±0,005 µg/kg.

Probele de **pește** investigate la fel se caracterizează prin contaminare scăzută cu HAP. Valorile HAP-urilor totale sunt egale cu 0,3–0,8 µg/kg. În toate probele B(a)P a fost depistat la un nivel mai jos decât nivelul de detectare. Majoritatea probelor

de pește investigate sunt contaminate cu substanța cancerigenă benzo(a)antracen (0,3±0,005 µg/kg – 0,8±0,005 µg/kg).

În probele de **ciocolată**, HAP sunt reprezentate în general de compuși cu masa moleculară mică (*mm mică*), ce constituie: 70,57; 45,18 și 28,91 mkg/kg (figura 4). În probele de ciocolată nr. 3 sunt prezente două din șapte HAP cancerigene – hrizen și benz[a]antracen cu concentrații 0,25±0,005 µg/kg și 0,42±0,005 µg/kg corespunzător. Prezența acestor compuși denotă proveniența pirolitică a acestor hidrocarburi. Benzo(a)pirenul în probele investigate nu a fost depistat.

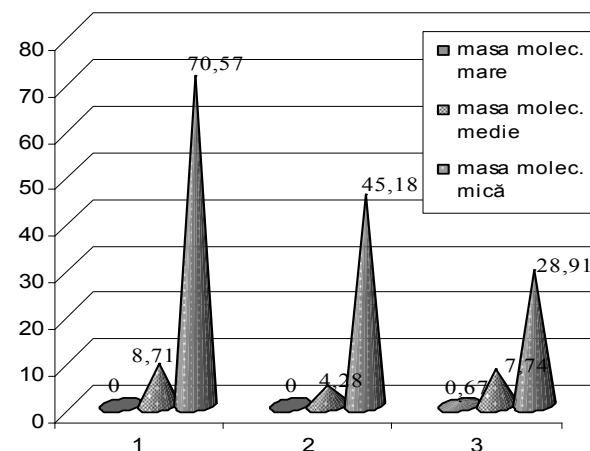


Figura 4. Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP), grupate după masa moleculară, în probele de ciocolată (exprimate în µg/kg)

Evaluarea conținutului de HAP în probele de **cafea** a arătat că cea mai mică sumă totală de HAP-uri a fost înregistrată în probele nr. 4 și constituie 29,85 mkg/kg de produs. O sumă mare de HAP-uri s-a depistat în proba nr. 3 – 235,35 mkg/kg, urmată de cafeaua probelor nr. 1 – 135,81 mkg/kg și nr. 2 – 55,05 mkg/kg. În fond, probele sunt poluate de compuși cu masa moleculară medie sau mică (figura 5). Proba de cafea nr. 3 este poluată cu B(a)P – 8,92±0,047 µg/kg, depășind valoarea CMA (până la 1 mkg/kg) pentru produsele alimentare. În mostra dată sunt prezente trei din cele șapte HAP-uri cancerigene: benz[k]fluoranten (91,33±0,003 µg/kg), benz[b]fluoranten (78,39±0,002 µg/kg), benz[a]piren (8,92±0,047 µg/kg). HAP-urile cancerigene în proba dată constituie 76% din masa totală. În probele de cafea nr. 4 au fost depistate două HAP-uri cancerigene – benz(a)antracen (10,68±0,005 µg/kg) și benz[k]fluoranten (4,24±0,003 µg/kg). Valorile raportului dintre phenantren și antracen indică originea antropogenă a contaminanților HAP în aceste probe.

Prezența HAP cu masa moleculară mare în probe de cafea este un indicator de contaminare precedentă în procesele pirolitice, care au avut loc

la prăjirea cafelei de către producător. Conform datelor EFSA (2002), cele mai cancerigene HAP-uri fac parte din grupul substanțelor cu masa moleculară mare. Conform datelor savanților brazilieni [2], care au studiat conținutul de B(a)P în mostre de boabe de cafea, în cafeaua verde BaP nu a fost înregistrat. Acest fapt confirmă încă o dată originea HAP-urilor din procesele pirolitice, și anume în timpul prăjirii cafelei la temperaturi înalte, când nu se respectă procesele tehnologice.

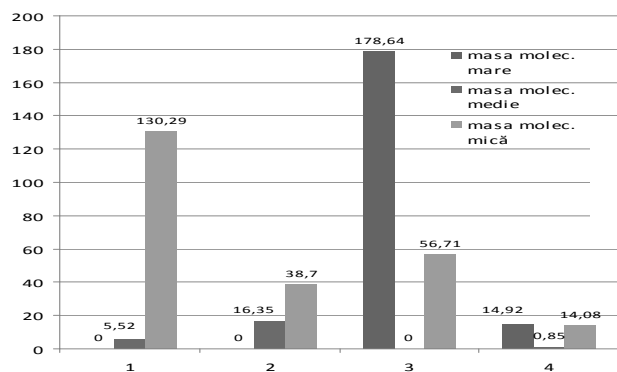


Figura 5. Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP), grupate după masa moleculară, în probele de cafea (µg/kg)

Aşadar, compușii chimici investigați au efect cancerigen în limitele stabilite și pot influența starea de sănătate a populației. HAP-urile cunoscute pentru efectele lor cancerigene sunt: benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perilen, benzo(a)piren, hrizen, dibenzo(ah)antracen și indeno(1,2,3-cd)piren. Datele privind distribuția HAP-urilor cancerigene în diferite produse investigate sunt prezentate în tabelul ce urmează, care se atestă că mai frecvent în probele investigate se înregistrează: benzo(a)antracen (în 6 produse), hrizen (în 5 produse), B(a)P (în 4), benzo(b)fluoranten și benzo(k)fluoranten (în 4 produse). Cele mai contaminate cu substanțele date sunt produsele lactate (cașcavalul, brânză topită) și cafeaua. Valorile raportului dintre suma totală a substanțelor cancerigene și suma totală a HAP-urilor sunt mai mari pentru probele de produse lactate: 42,4% și 47,9%. Contaminarea acestor produse poate fi explicată prin depozitarea pe suprafața lor a HAP-urilor din fumul poluat în timpul procesului tehnologic la preparare.

Datele studiilor epidemiologice au arătat că consumul excesiv de alimente contaminate cu HAP-urile (prăjite, afumate, alimente cu conținut mărit de grăsimi) poate fi asociat cancerului esofagian și gastric [10]. Așa-numitele substanțe cocancerigene (care sunt stimulatoare ale procesului de cancerogeneză) pot favoriza acțiunea oncogenă a substanțelor investigate. Aceste substanțe se consideră alcoolul,

emulgatorii, stabilizatorii și cafeina, la fel excesul de lipide.

*Distribuția HAP-urilor cancerigene din diferite produse investigate (valori medii)*

Denumirea produselor	Denumirea HAP-urilor	Σ HAP cancerigene, µg/kg	Σ HAP total	Σ HAP-canc/ Σ HAP total, %
Produse de carne	hrizen, benzo(k)fluoranten, benzo(b)fluoranten B(a)P	0,59	41,1	1,4
Produse lactate	hrizen, benzo(a)antracen benzo(k)fluoranten benzo(b)fluoranten B(a)P	1,91	3,99	47,9
Lapte	hrizen, benzo(a)antracen benzo(k)fluoranten B(a)P	0,04	0,91	4,4
Pește	benzo(a)antracen	0,36	0,6	0,6
Ouă	hrizen, benzo(a)antracen	0,3	0,5	0,6
Ciocolată	hrizen, benzo(a)antracen	0,22	55,0	0,4
Cafea	benzo(a)antracen benzo(k)fluoranten benzo(b)fluoranten B(a)P	48,4	114,0	42,4

Poluarea alimentelor poate fi prevenită prin neadmiterea poluării mediului înconjurător și supravegherea interzicerii folosirii în alimentația populației a produselor cu consum mare de grăsimi. Reducerea conținutului contaminanților în produsele consumate poate fi efectuată prin procese de depoluare, cum ar fi îndepărtarea stratului de grăsimi, spălarea, comercializarea produselor în magazinele cu conformarea condițiilor igienice și minimizarea comercializării în piață, unde există posibilitatea poluării suplimentare a produselor. Respectarea normelor sanitare privind conținutul de B(a)P în produsele alimentare protejează starea de sănătate a populației de acțiunea nefastă a acestui compus toxic.

## Concluzii

1. Datele prezentate privind contaminarea produselor alimentare demonstrează că toate probele investigate sunt contaminate cu substanțe chimice din grupa HAP.

2. Diapazonul valorilor de contaminare cu HAP variază în limite mari: de la 0,3 µg/kg până la 74,96 µg/kg.

3. Benz(a)pirenului a fost detectat în proba de ceafă de porc în concentrație de 0,41 mkg/kg.

4. În toate probele lactate, B(a)P a fost înregistrat în concentrații 0,4-4,7 µg/kg, în probele de lapte – în concentrații 0,01-0,02 µg/kg.

5. Proba de cafea nr. 3 este poluată cu B(a)P cu depășirea valorilor CMA – 8,92±0,047 µg/kg.

6. Cele mai contaminate cu substanțe cu efect cancerigen sunt produsele lactate (cașcavalul, brânză topită) și cafeaua. Valorile raportului dintre suma totală a substanțelor cancerigene și suma totală a HAP-urilor s-au stabilit în limite mai mari în probele de produse lactate.

### Bibliografie

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Case Studies in Environmental Medicine. Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, 2009.
- Badolato Elza S. G; Maristela S. Martins; Sabria Aued-Pimentel; Janete Alaburda; Edna E. Kumagai; Gisleine G. Baptista; Amaury Rosenthal. *Sistematic study of benzo[a]pyrene in coffee samples*. In: J. Braz. Chem. Soc., vol. 17, no. 5, 2006.
- COT. *PAH in the UK diet: (2000)*. Total diet study samples. [http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/31\\_pah.pdf](http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/31_pah.pdf).
- Ene Antoneta, Bogdevici Oleg, Sion Alina. *Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania*. In: Science of the Total Environment, nr. 439, 2012, p. 76-86.
- European Union, *Commission Regulation (EC) 208/2005*, In: Off. J. Eur. Comm., L34 (2005) 3.
- Grimmer G. *Environmental carcinogens: Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Boca Raton (Florida): CRC Press, p. 27-60.
- Grimmer G. *Sources and occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons*. In: Environmental carcinogens: Selected methods of analysis. 1979, vol. 3, Analysis of polycyclic hydrocarbons in environmental samples. Lyon, International Agency for Research on Cancer, p. 31-54 (IARC Publications nr. 29).
- Hotărârea de Guvern nr. 520 din 22.06.2010 *Cu privire la aprobarea Regulamentului sanitar privind contaminanții din produse alimentare*. În: MO nr. 108-109, art. 607.
- Kazerouni N., Sinha R., Hsu C.H., Greenberg A., Rothman N. *Analysis of 200 food items for benzo(a)pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study*. In: Food Chem. Toxicol., 2001, nr. 39, p. 423-436.
- Ramesh A., Walker S.A. et. al. *Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons*. In: Int. J. Toxicol., 2004, nr. 23, p. 301-333.
- Rey-Salgueiro L., Martines-Caballo E., Garcia-Falcon MS., Simal-Gandara J. *Effects of chemical company fire on occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants food*. In: Food Chem., 2008, nr. 108, p. 347-353.
- Suchanova Marie, Jana Hajslova et. al. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked cheese*. In: Journal of the Science of Food and Agriculture, 2008, p. 22-32.
- Wenzl Thomas, Simon Rupert, Kleiner Juliane, Anklam Elke. *Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union*. In: Trends in Analytical Chemistry, vol. 25, no. 7, 2006, p. 716-725.
- Yong-Hong Chen, En-Qin Xia et al. *Evaluation of Benzo[a]pyrene in Food from China by High-Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection*. In: Int. J. Environ. Res. Public Health, 2012, nr. 9(11), p. 4159-4169.
- Каткова М.Н., Иваницкая М.В. *Оценка химического риска для населения, проживающего в зоне влияния радиационного объекта*. В журнале: Радиация и риск (Бюллетень Национального радиационно-эпидемиологического регистра), 2008, том 17, № 4, с. 67-77.
- Янышева Н.Я., Черниченко И.А., Баленко Н.В. и др. *Онкогигиенические аспекты регламентирования бенз(а)пирена в продуктах питания*. В журнале: Гигиена и Санитария, №2, 2001, с. 67-70.

Prezentat la 04.02.2014

### Raisa Sîrcu,

dr. în biologie, cercet. științ. superior,  
Centrul Național de Sănătate Publică  
tel.: 373 022 574 634

e-mail: rsircu@cnsnp.md, raisasircu@mail.ru