

Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu saturs eļļās The Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oils

Ilze Stumpe-Vīksna, Andris Morozovs

LLU Pārtikas tehnoloģijas fakultāte

Faculty of Food Technology, LLU

e-mail: ilze_St@tvnet.lv

Vadims Bartkevičs, Agnese Kukāre

Nacionālais diagnostikas centrs

The National Diagnostic Centre

e-mail: vadims.bartkevics@ndc.gov.lv

Abstract. The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has been studied in different samples of olive, pumpkin, sunflower and rapeseed oil. The highest benzo(a)pyrene (BaP) concentration was found in sunflower oil, and the highest concentrations of PAHs – in olive oil. The detected concentration of BaP ranged from detection limit to $7.7 \mu\text{g kg}^{-1}$, but the total PAH concentration – from 0.21 to $46 \mu\text{g kg}^{-1}$. The PAH content in refined sunflower oil was generally higher than that of crude sunflower oils. Treatment of the oils with 1.5% activated carbon resulted in reduction of the initial PAH contamination to 96%. Effect of frying on PAH concentrations in oil was studied.

Key words: oil, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), gas chromatography–mass spectrometry.

Ievads

Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO) eļļās galvenokārt nonāk ar atmosfēras piesārņojumu vai piesārņošanu tās ražošanas procesā. Ļoti augstas PAO koncentrācijas atrastas neapstrādātās eļļās no augiem, kuri bijuši pakļauti industriālai darvas kondensāta emisijai, un nedaudz zemākas eļļās, kas iegūtas no augiem, kuri bijuši pakļauti transporta līdzekļu dūmgāzēm (Guillen, Sopelana, 2004). Kaltējot sēklas ar gaisu, kurš satur sadegšanas procesā radušās gāzes, no tām iegūtā neapstrādātā eļļa var saturēt lielas PAO koncentrācijas (Moret et al., 2000). Šķīdinātāji, ko izmanto eļļu ekstrakcijā, var būt iespējamie piesārņojuma ar PAO avoti (Larsson et al., 1987). Pēc citu autoru (Cejpek et al., 1998) uzskatiem šie šķīdinātāji nav uzskatāmi par eļļu piesārņotājiem, kam arī varētu piekrist, jo eļļu ekstrakcijā no sēklām izmanto viegli gaistošus šķīdinātājus. Kā piesārņojuma ar PAO avoti tiek minēti arī re-difūzija no otrreizējās pārstrādes polietilēna pudelēm, kuras izmantotas eļļu iepakojšanā, un piesārņošana no minerāleļļām vai smērvielām (Moreda et al., 2001). Nevar izslēgt arī PAO metabolisko izcelsmi augos (Moret, Conte, 2000).

Kaut arī lielākā uzmanība pievērsta kūpinātiem produktiem, jo tie bieži satur augstas PAO koncentrācijas (Guillen et al., 1997), tomēr vairāki pētījumi par šo piesārņotāju klātbūtni un citu pārtikas grupu izmantošanu dažādās valstīs (Dennis et al.,

1983; 1991; Lodovici et al., 1995) liecina, ka kopējo PAO daudzumu vairāk uzņem ar citām pārtikas grupām, nevis kūpinātiem produktiem. Dennis et al. pētījumos secināts, ka graudaugi, eļļas un tauki dod vislielāko PAO devu uzturā.

Literatūrā aprakstītas dažādas metodes PAO noteikšanai augu eļļās (Koralovič, Traitler, 1982; Menichini et al., 1991; Moret, Conte, 1998; 2000; Van Stijn, 1996). Vairumā metožu paraugu izšķīdina nepolārā šķīdinātājā, piemēram, n-pentānā, n-heksānā vai cikloheksānā, kam seko PAO ekstrakcija ar dimetilformamīda–ūdens šķīdumu (9:1, v/v) (Barranco et al., 2003; Larsson et al., 1987) vai dimetilsulfoksīdu (Menichini et al., 1991). PAO ekstrakcijai var izmantot arī kofeīna kompleksāciju (Koralovič, Traitler, 1982). Vairākās metodēs, lai ekstrahētu PAO no triacilglicerola matricas, pirms šķīduma–šķīduma ekstrakcijas veic eļļu pārziepošanu (Gertz, Kogelheide, 1994; Stijve, Hischenhuber, 1987). Neatkarīgi no tā, kādu ekstrakcijas paņēmieni izmanto, nepieciešama tālāka eļļas ekstrakta attīrīšana, ko parasti veic, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz dažādiem adsorbējošiem materiāliem (Moret, Conte, 2000a).

Šajā darbā veikti pētījumi par dažādu augu eļļu piesārņojumu ar PAO, to izmaiņām, eļļās ceptot dažādus produktus, kā arī samazināšanas iespējām, izmantojot aktivēto ogli. PAO tika identificēti un kvantificēti, izmantojot gāzu hromatogrāfiju–masspektrometriju (GH–MS).

Materiāli un metode

Paraugu pagatavošana

Analīzei izmantojām Latvijas tirgū iegādātas rafinētas un nerafinētas saulespuķu, rapša, olīvu un ķirbju eļļas (kopā 14 paraugi). Katra parauga pagatavošanai 15 g eļļas izšķīdināja 50 ml cikloheksāna (Acros/ECD tested), kam pievienoja noteiktus daudzumus iekšējā standarta benzo(a)pirēna- d_{12} šķīduma (Dr. Ehrenstrofer). Iegūtajam šķīdumam pievienoja 50 ml N,N-dimetilformamīda (Acros/HPLC) – ūdens šķīduma (9:1) un iegūto maisījumu kratīja. Pēc tam N,N-dimetilformamīda – ūdens šķīduma slāni atdalīja un pievienoja 50 ml 1% NaCl (Acros/ACS) šķīduma ūdenī, un PAO ekstrahēja ar 75 ml cikloheksāna. Cikloheksāna slāni atdalīja, filtrēja caur bezūdens nātrija sulfātu (Acros/ACS) un ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā 40 °C temperatūrā, vakuumā 235 mbar. Sauso atlikumu izšķīdināja 3 ml cikloheksāna un uznesa uz silikagela kolonnas (500 mg, Phenomenex), kuru kondicionēja ar 5 ml cikloheksāna, un PAO eluēja ar 6 ml (3 ml $\times$ 2) cikloheksāna. PAO cikloheksāna šķīdumu ietvaicēja līdz sausam atlikumam slāpekļa plūsmā 40 °C temperatūrā un atlikumu izšķīdināja 50 μ l cikloheksāna. Cikloheksāna šķīdumu pārnesa automātiskās parauga padeves pudeļu ieliktņos un izmantoja noteikšanai ar GH-MS metodi.

Mērījumu apstākļi un izmantotās iekārtas

PAO un benzo(a)pirēna noteikšana veikta, izmantojot firmas Hewlett Packard 6890 gāzu hromatogrāfu ar Hewlett Packard maselektīvo detektoru HP 5973 N un automātisku paraugu ievadīšanas iekārtu HP 7683. Gāzu hromatogrāfijas kolonna: Varian Factor Four, 30 m $\times$ 0.25 mm (nekustīgās fāzes slāņa biezums – 0.25 μ m). Gāzhromatogrāfiskās analīzes parametri: nesējgāze – hēlijs ar plūsmas ātrumu 1 cm³ min⁻¹, inžektora un detektora temperatūra – 280 °C, parauga tilpums – 1 μ l. Kolonnas temperatūras programma: 120 °C (1 min); 120 °C $\rightarrow$ 250 °C (15 °C min⁻¹); 250 °C (13 min); 250 °C $\rightarrow$ 280 °C (20 °C min⁻¹); 280 °C (1 min) 280 $\rightarrow$ 300 °C (35 °C min⁻¹), 300 °C (20 min). Kopējais analīzes laiks – 45.74 min. Gāzu hromatogrāfa – masspektrometra pārejas temperatūra – 280 °C. Elektronu enerģija – 70 eV, spriegums uz elektrodiem – 1941 V. MS detektora parametrus skatīt 1. tabulā. Izmantojot šo metodi, nebija iespējams atdalīt B_jF un B_bF, tāpēc tie noteikti kā summa.

Eļļas attīrīšana ar aktivēto ogli

100 ml saulespuķu eļļas pievienoja attiecīgi 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 vai 1.5 g aktivētās ogles, maisīja 30 min istabas temperatūrā, filtrēja un analizēja kā aprakstīts iepriekš.

PAO satura noteikšana eļļā pēc to izmantošanas cepšanā

Olas (2 gab., 115 g), nomizotus kartupeļus (sagrieztus garenos kubiciņos: 35 $\times$ 7 $\times$ 7 mm; 250 g), papriku (sagrieztu kubiciņos: 10 $\times$ 5 $\times$ 5; 210 g), smalki sagrieztu liesu gaļu (200 g) un smalki sagrieztu treknu gaļu (speķa saturs 40%, 250 g) uz pannas katru cepa 45 ml saulespuķu eļļas, kurai iepriekš bija noteikts PAO saturs. Produktus cepa, līdz tie bija gatavi lietošanai uzturā: olas – 15 min, papriku – 20 min, kartupeļus – 35 min, lieso gaļu – 20 min, trekno gaļu – 20 min. Eļļu nolēja un noteica PAO saturu.

Rezultātu izteiksmes veidi

PAO satura salīdzināšanai dažādās eļļās izmantota normēšana pret lielāko atrasto kopējo PAO saturu olīvu eļļai. Aprēķini veikti, izmantojot vienādojumu (1):

$$NPAO = \frac{C_{PAO}^i}{C_{PAO}^{max}} \cdot 100, \quad (1)$$

kur

$NPAO$ – anormētais PAO saturs, %;

C_{PAO}^i – AO saturs dotajā eļļā, μ g kg⁻¹;

C_{PAO}^{max} – maksimālais summārais PAO saturs eļļā ar lielāko kopējo PAO saturu, μ g kg⁻¹.

Kopējā PAO satura novērtēšanai dažādās eļļās normēšanai izmantojām kopējo PAO saturu olīvu eļļā. Rafinētas un nerafinētas saulespuķu eļļas PAO satura salīdzināšanai normēšanai pēc formulas (1) izmantojām kopējo PAO saturu nerafinētā saulespuķu eļļā. Savukārt rezultātu izvērtēšanā, izmantojot toksiskās ekvivalences faktoros, PAO saturs dažādās augu eļļās normēts pēc lielākā atrastā kopējā PAO satura.

Pētījuma rezultāti un diskusija

Četriem dažādiem Latvijas tirgū iegādātiem eļļu veidiem analizējām Eiropas Komisijas rekomendācijā (Commission Recommendation 2005/108/EC) minētos 15 PAO, kuri ieteikti turpmākiem pētījumiem. Benzo(a)pirēna saturs eļļu paraugos bija sākot no nosakāmās robežkoncentrācijas (0.1 μ g kg⁻¹) līdz 7.7 μ g kg⁻¹, bet PAO kopējais saturs – no 0.21 līdz 46 μ g kg⁻¹. Analizētajos rapšu un saulespuķu eļļu paraugos atradām visus analizētos PAO (1. att.).

Vislielākais vidējais BaP saturs analizētajos paraugos bija saulespuķu eļļās, bet vislielākais kopējais PAO saturs bija olīvu eļļai. Saulespuķu eļļai

1. tabula / Table 1

PAO masspektrometriskie raksturlielumi
PAO masspectrometrical parameters

Savienojums / Compound	Saīsinājums / Abbreviation	Masspektra bāzes smaile / MS base peak, Da	Aiztures laiks / Retention time, min
Ciklopenta(c,d)pirēns / Cyclopenta(c,d) pyrene	CPP	226	15.24
Benz(a)antracēns / Benz(a)anthracene	BaA	228	15.26
Hrizēns / Chrysene	CHR	228	15.43
5-metilhrizēns / 5-methylchrysene	5MC	242	17.94
Benzo(b)fluorantēns / Benzo(b) fluoranthene	BbF	252	22.60
Benzo(k)fluorantēns / Benzo(k) fluoranthene	BkF	252	22.60
Benzo(j)fluorantēns / Benzo(j) fluoranthene	BjF	252	22.79
Benzo(a)pirēns / Benzo(a)pyrene	BaP	252	24.57
Indeno(1,2,3-c,d)pirēns / Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IcdP	276	28.94
Dibenz(a,h)antracēns / Dibenz(a,h) anthracene	DahA	278	29.11
Benzo(g,h,i)perilēns / Benzo(g,h,i) perylene	BghiP	276	30.00
Dibenzo(a,l)pirēns / Dibenzo(a,l)pyrene	DalP	302	36.10
Dibenzo(a,e)pirēns / Dibenzo(a,e)pyrene	DaeP	302	38.49
Dibenzo(a,i)pirēns / Dibenzo(a,i)pyrene	DaiP	302	39.42
Dibenzo(a,h)pirēns / Dibenzo(a,h) pyrene	DahP	302	39.93

tas bija 83.2%, ķirbju eļļai – 45.2%, un rapša – 24% no BAP satura olīvu eļļā, kas atšķīrās no spāņu zinātnieču pētījuma rezultātiem (Guillen, Sopelana, 2004), kur sēklu eļļas saturēja augstākas PAO koncentrācijas nekā olīveļļas. Tomēr olīveļļās galvenokārt sastopami PAO ar mazāku molekulmasu (CPP, BaA, CHR un 5MC), kas dzīvīem organismiem ir mazāk kaitīgi. Salīdzinoši rapšu eļļās šo PAO bija maz, toties atradām arī dibenzpirēnus un dibenz(a,h)antracēnu, kas olīveļļā un ķirbju eļļā netika atrasti (1. att.).

Analizējot viena tipa (nerafinētas un rafinētas) eļļas, atrastas ļoti dažādas PAO koncentrācijas, līdz ar to būtu vēlams regulāra kontrole. Iespējami daži uztura faktori, kas var daļēji aizsargāt no PAO kancerogenitātes. Visas augu eļļas, bet it īpaši olīveļļas, satur dabiskos antioksidantus, kuri var kavēt PAO toksisko ietekmi (Huang et al., 2002). Līdz ar to

olīveļļa izpelnījies īpašu uzmanību un ir plaši pētīta vairākos darbos (Barranco et al., 2003; Menichini et al., 1991; Moret et al., 1997; Bogusz et al., 2004).

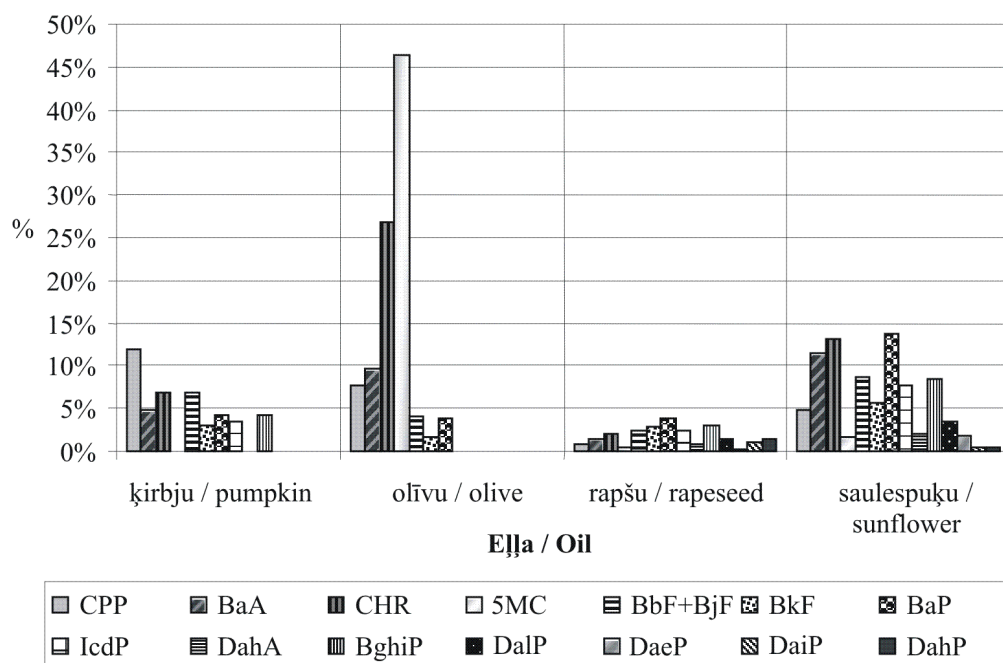
Literatūrā samērā bieži minēti pētījumi par PAO saturu olīveļļās, saulespuķu un citās eļļās (Speer et al., 1990; Moret et al., 1997; Barranco et al., 2004; Pandey et al., 2004), tomēr tie galvenokārt ietver ierobežota skaita PAO analīzi, vai arī daļā pētījumu analizēts tikai benzo(a)pirēns. Iegūtos PAO rezultātus ir grūti salīdzināt ar citu autoru publicētajiem pētījumiem, jo atšķiras ne tikai noteikto PAO skaits, bet arī tas, ka agrākajos darbos PAO summā ietverti arī „vieglie” (satur līdz četriem benzola cikliem) PAO, kuri nav kancerogēni un bieži ir ievērojami augstākās koncentrācijās.

Apskatot literatūras datus par PAO saturu olīveļļā, augstākais PAO saturs konstatēts spiedpalieku eļļām.

Apvienotās Karalistes Pārtikas Standartu Aģentūra (2001) ziņoja, ka analizētajās olīvu spiedpalieku eļļās no Grieķijas, Spānijas un Itālijas benzo(a)pirēna saturs robežojās no 9 līdz 43 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Van der Wielen et al., 2006). Mūsu iegūtie rezultāti (1. att.) par BaP saturu olīvēļļā, saulespuķu un rapšu eļļā saskan ar vairāku autoru (Barranco et al., 2004; Moret et al.,

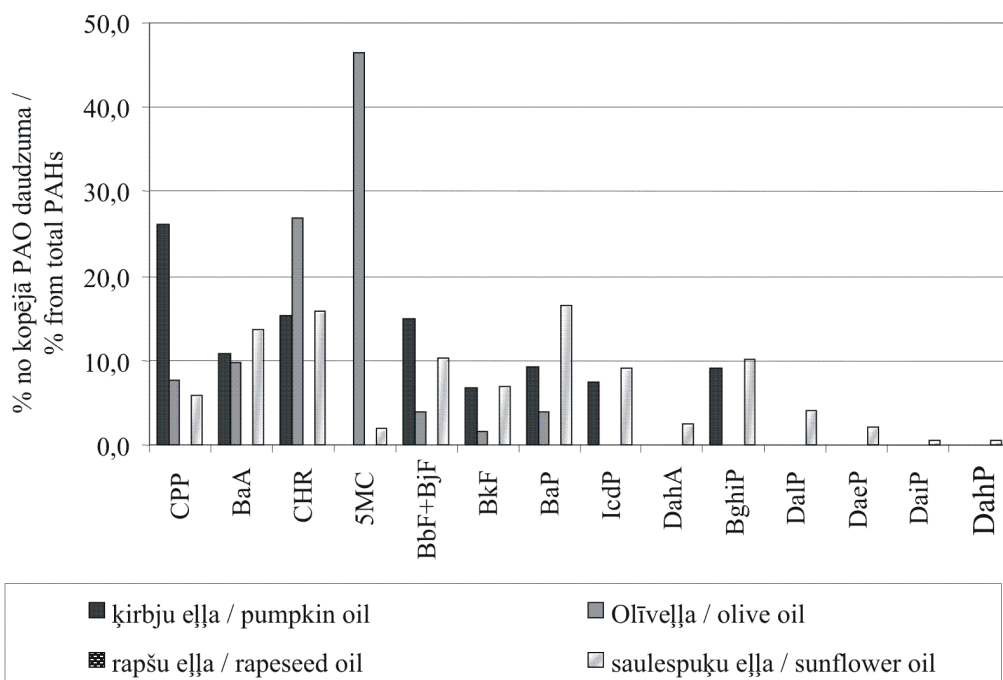
1997; Larsson et al., 1987) iegūtajām vērtībām, bet ir zemākas nekā citu autoru (Pupin, Toledo, 1996; Koralovič, Traitler, 1982) publicētās koncentrācijas.

Izvērtējot konstatēto individuālu PAO relatīvo saturu dažādās eļļās (2. att.), redzams, ka CPP daudz vairāk sastopams ķirbju eļļā nekā citās analizētajās eļļās. Kaut gan lielākoties visaugstākās individuālo



1. att. PAO saturs dažādās augu eļļās, kas normēts pēc olīvēļļas kopējā PAO satura.

Fig. 1. Content of PAHs in different vegetable oils calculated according to total content of PAHs in olive oil.



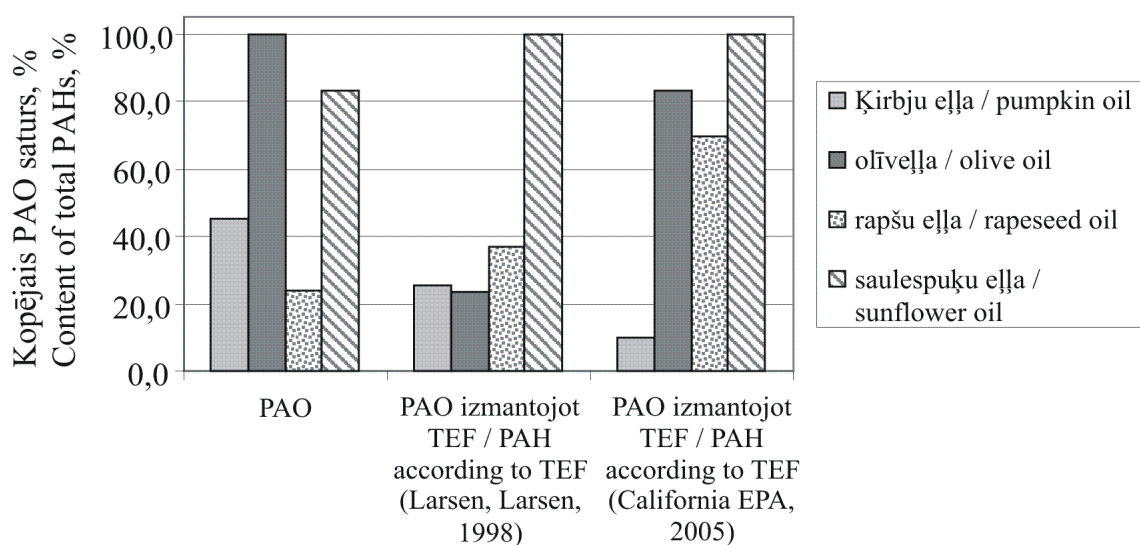
2. att. Individuālo PAO relatīvais saturs dažādās augu eļļās.

Fig. 2. Relative content of PAHs in samples of different vegetable oils.

PAO koncentrācijas tika konstatētas saulespuķu eļļā (1. att.), tomēr procentuāli CPP un BbF+BjF visvairāk bija ķirbju eļļā, bet BkF, IcdP, DahA, BghiP, DalP DaiP un DahP – rapšu eļļā. Savukārt 5MC olīveļļās bija gandrīz puse no kopējā PAO satura, bet ķirbju eļļā tas netika atrasts vispār. Salīdzinājumā ar citām eļļām olīvu eļļā atšķīrās arī citu PAO attiecība, piemēram, benzo(a)pirēns bija daudz mazāk un PAO ar lielāku molekulmasu nebija vispār. Salīdzinoši mazākas atšķirības varēja novērot starp PAO procentuālo saturu rapšu un saulespuķu eļļās. Ja salīdzina atrastās BaP koncentrācijas (1. att.), tad redzams, ka saulespuķu eļļā BaP saturs ir vairāk nekā uz pusi lielāks salīdzinājumā ar citām eļļām. Lai gan procentuālais BaP saturs arī saulespuķu eļļā ir vislielākais, tomēr praktiski tas ir vienāds ar rapšu eļļā noteikto relatīvo saturu (2. att.).

Izmantojot toksiskās ekvivalences faktoros (TEF), mēģinājām objektīvi salīdzināt kopējo PAO daudzumu mūsu analizētajās eļļās un reālo risku cilvēku veselībai. Pēc Larsen, Larsen (1998) publicētajiem toksiskās ekvivalences faktoriem redzams, ka būtiski mainās PAO piesārņojuma risks olīveļļās, kur tas ir tikai 23% no saulespuķu eļļas kopējā PAO daudzuma, kas aprēķināts, izmantojot TEF (3. att.). Savukārt, izmantojot California EPA (Technical..., 2005) toksiskās ekvivalences faktoros, būtiski izmainās piesārņojuma risks ar PAO ķirbju eļļai un rapšu eļļai. Ķirbju eļļai tas ir tikai 9.7% no saulespuķu eļļas, bet rapšu eļļai sasniedz 69% no saulespuķu eļļas PAO daudzuma, kas aprēķināts, izmantojot TEF.

Kā redzams no minētajiem piemēriem un izvērtējot zinātniskajā literatūrā sastopamos datus,



3. att. PAO saturs dažādās augu eļļās, kas normēts pēc lielākā atrastā kopējā PAO satura.

Fig. 3. Content of PAHs in different vegetable oils calculated according to higher total content of PAHs in oil.

2. tabula / Table 2

Iegūtās potenciālās TEF vidējās vērtības
Acquired potencial average values of TEF

PAO / PAH	Savienojumi / Compounds														
	CPP	BaA	CHR	5MC	BbF	BkF	BjF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	DalP	DaeP	DaiP	DahP
n	1	15	15	3	12	12	6	15	12	12	5	5	6	6	6
TEF	0.02	0.20	0.04	1.0	0.1	0.07	0.1	1.0	0.14	1.08	0.02	8.20	0.82	6.86	6.99
s	0	0.29	0.09	0	0.01	0.04	0.02	0	0.07	1.31	0.01	4.02	0.33	4.88	4.66

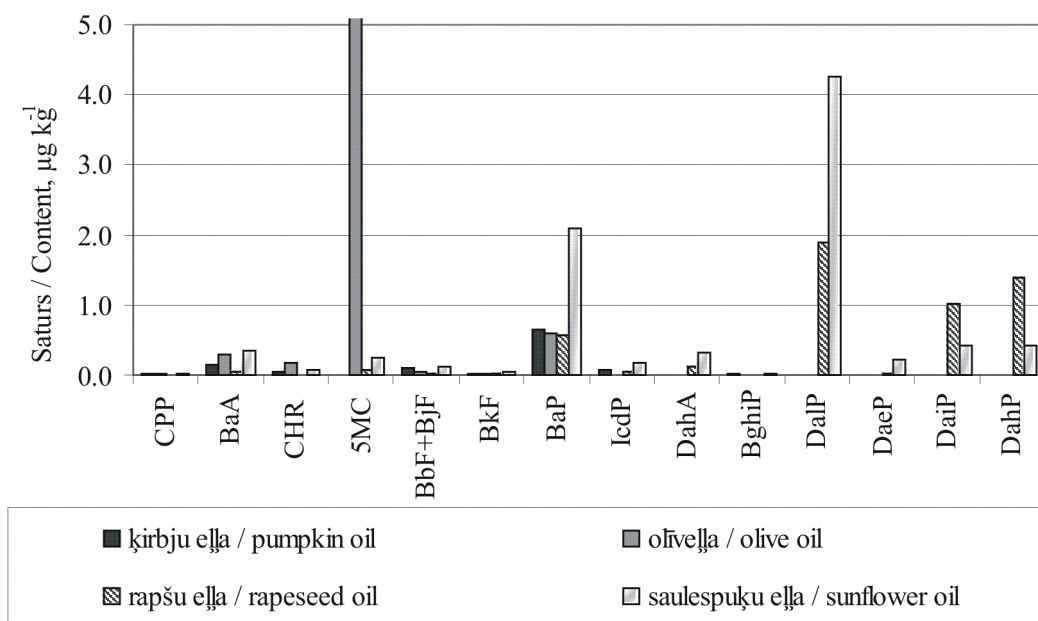
n – aprēķinos izmantotais literatūras datu skaits / the number of literature data used in calculation

s – standartnovirze / standard deviation

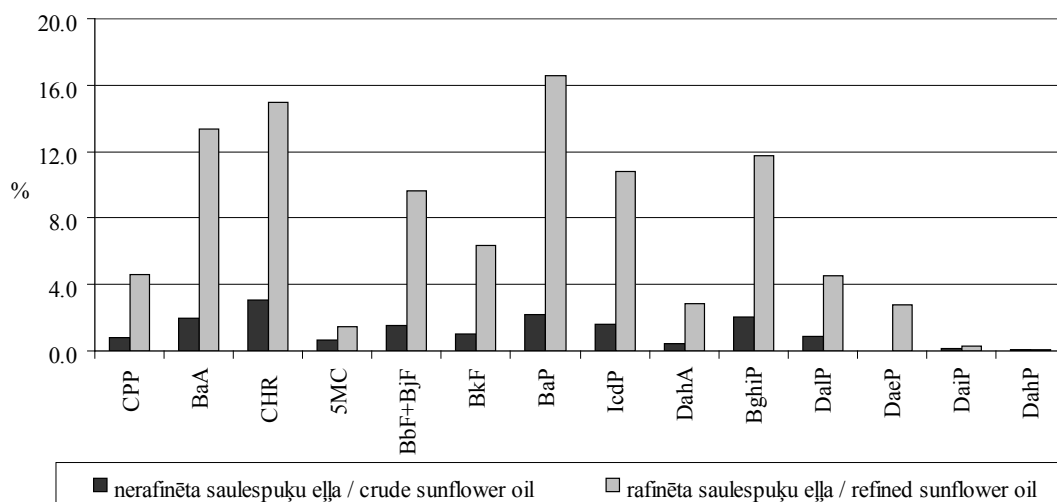
secinājām, ka PAO savienojumiem dažādi autori (Deshpande, 2002; Guillen et al., 2000; Jira, 2004; Thorslund, Farrer, 1991; Traag et al., 2002; Bolger et al., 1996; Al-Yakoob et al., 1994; Benzo(a)pyrene ..., 1994; Provisional Guidance ..., 1993; Nisbet, LaGoy, 1992; Collins et al., 1998; Larsen, Larsen, 1998; Mumtaz et al., 2007) piešķirūši ļoti dažādus TEF. Līdz ar to, apkopojot literatūras datus, izveidojām kopēju vidējo potenciālo TEF skalu (skat. 2. tabulu). Aprēķinot mūsu analizēto eļļu potenciālo toksiskumu pēc mūsu izveidotās TEF skalas, ieguvām, ka

vislielākais piesārņojuma risks ir saulespuķu eļļai, bet vismazākais – ķirbju eļļai. Izmantojot TEF, redzams, ka vislielāko toksisko vielu devu eļļu piesārņošanā izraisa dibenzopirēni, kā arī benzo(a)pirēns (4. att.).

Kaut arī rafinētas eļļas parasti satur mazākas PAO koncentrācijas, jo rafinēšanas procesā ir iespējams samazināt PAO saturu (Cejpek et al., 1998; Dennis et al., 1991; Larsson et al., 1987; Moret et al., 1997), tomēr pēc mūsu analīžu rezultātiem tirdzniecībā sastopamā rafinētā saulespuķu eļļa saturēja daudz augstākas PAO koncentrācijas (5. att.). Līdz ar to



4. att. PAO saturs dažādās augu eļļās, kas aprēķināts, izmantojot iegūto TEF skalu.
Fig. 4. Content of PAHs in different vegetable oils calculated according to acquired scale of TEFs.



5. att. PAO saturs rafinētā un nerafinētā saulespuķu eļļā, kas normēts pēc rafinētas saulespuķu eļļas kopējā PAO satura.

Fig. 5. Content of PAHs in refined and crude sunflower oil calculated according to total content of PAHs in refined sunflower oil.

pieņēmums, ka patērētāji, kas iecienījuši nerafinētas eļļas, varētu būt vairāk neaizsargāti no kaitīgu vielu uzņemšanas (Cejpek et al., 1998), neatbilst patiesībai. Arī spāņu zinātnieču pētījumā rafinētās eļļās atrastas augstas PAO koncentrācijas, kas lielākas par nerafinētās eļļās sastopamajām (Guillen, Sopelana, 2004). Augstākas PAO koncentrācijas, kas konstatētas rafinētās eļļās, varētu izskaidrot ar piesārņotu izejvielu izmantošanu vai eļļu iegūšanas tehnoloģiju, jo rafinēšanas procesā var tikt izmantotas dažādu metožu, piemēram, deodorācijas, balināšanas, apstrādes ar bāzēm un skābēm kombinācijas, kā arī iespējama eļļu piesārņošana rafinēšanas gaitā, ja reaģenti satur PAO.

Ar deodorizāciju iespējams samazināt galvenokārt „vieglus” PAO (satur līdz četriem benzola cikliem) (Cejpek et al., 1998; Dennis et al., 1991), savukārt, apstrādājot ar aktivēto ogli, iespējams samazināt „smagos” PAO (satur piecus vai vairāk benzola ciklus) (Larsson et al., 1987), bet hidroģenēšanas procesa laikā – gan „vieglus”, gan „smagos” (Barranco et al., 2004).

Tā kā nav zināms mūsu pētījumā analizētās rafinētās eļļas ražošanā izmantotie tehnoloģiskie procesi, tad grūti noteikt iespējamās piesārņojuma avotus. Augstās PAO koncentrācijas (vidēji 6.1 reizi), iespējams, iegūtas arī stipri piesārņotas izejvielas nepietiekamas rafinēšanas vai arī vēlākas piesārņošanas dēļ. Visbiežāk piesārņošana ar PAO notiek sēklu žāvēšanas procesā, ja produkts nonāk saskarsmē ar dūmgāzu sastāvā esošiem PAO, kā arī ja eļļu ražošanā izmantotās izejvielas tiek pakļautas piesārņošanai ar smogu. Viens no iespējamām

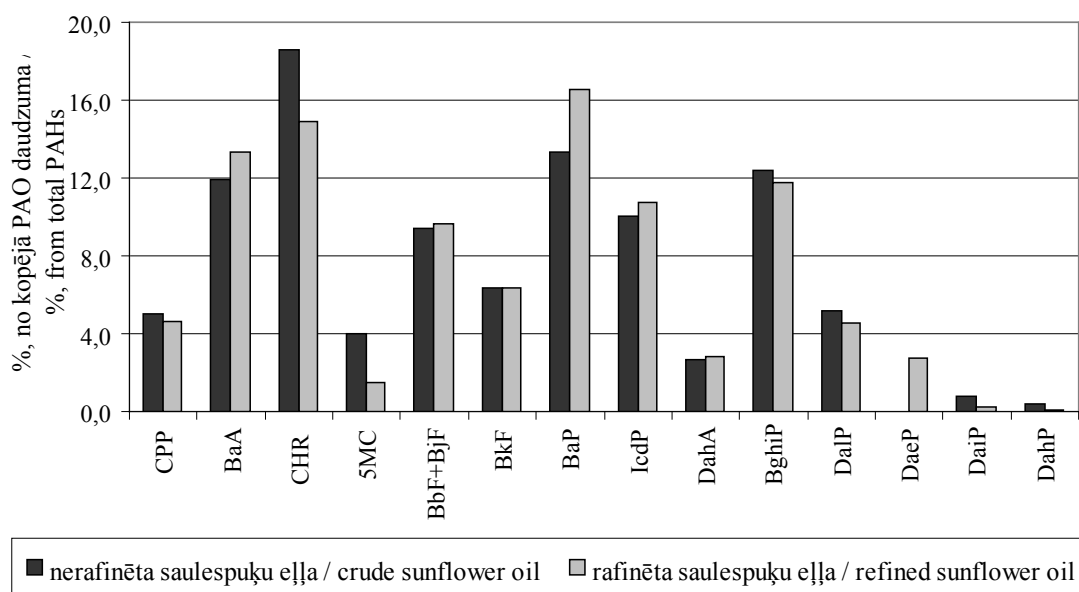
riskiem eļļu piesārņošanai ar PAO ir arī ražošanas iekārtu ieeļļošanai izmantotās minerāleļļas (Moret, Conte, 2000).

Eļļu piesārņošana ar PAO galvenokārt saistīta ar to iegūšanas tehnoloģiskajiem procesiem, kā, piemēram, piesārņota šķīdinātāja izmantošana eļļu ekstrakcijā no sēklām, produkta piesārņošana ar naftas produktu izplūdes gāzēm, kā arī šķīdinātāja ietvaicēšanas laikā (Bogusz et al., 2004). Tāpēc, lai izvairītos no eļļu piesārņošanas, būtu nepieciešama PAO kontrole arī eļļu ražošanas procesā – gan pirms, gan to iegūšanas laikā.

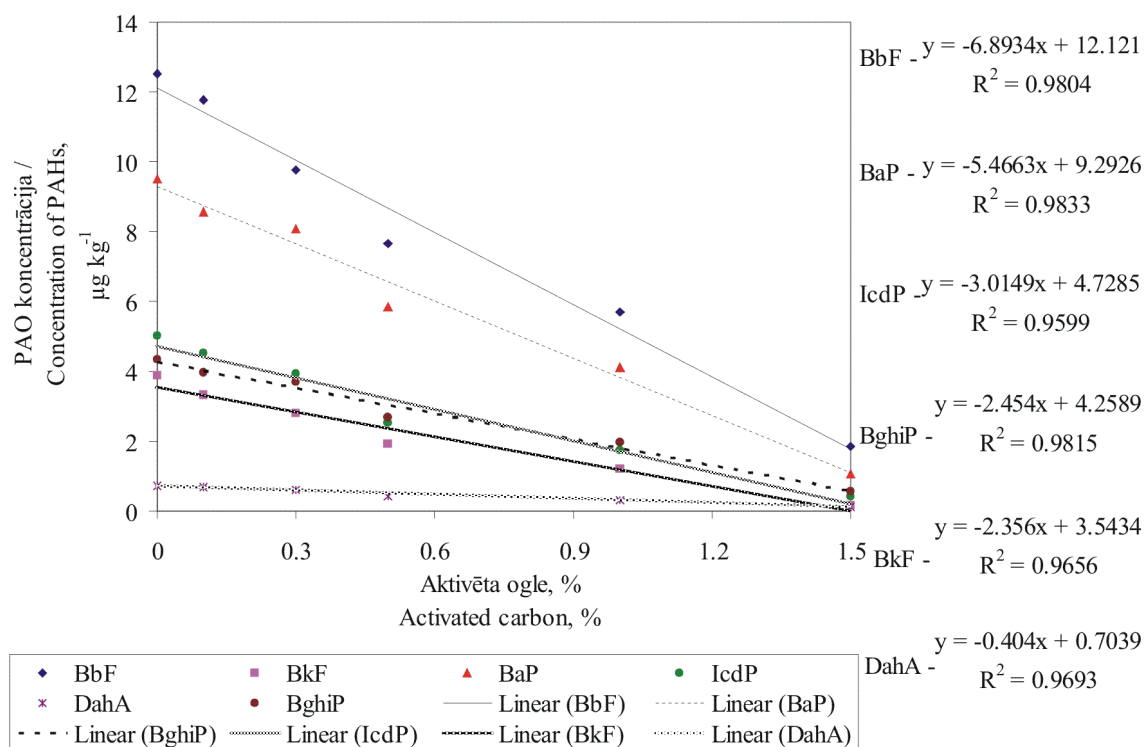
Salīdzinot individuālo PAO relatīvo saturu rafinētā un nerafinētā saulespuķu eļļā (6. att.), redzams, ka lielākajai daļai PAO procentuālās attiecības abās eļļās ir samērā līdzīgas; vienīgi CHR, 5MC, DaiP un DahP relatīvais saturs ir lielāks nerafinētā saulespuķu eļļā. Savukārt atrastais BaA un BaP relatīvais saturs bija lielāks rafinētā saulespuķu eļļā, un DaeP bija tikai rafinētā saulespuķu eļļā.

Mēs pārbaudījām PAO samazināšanas iespējas saulespuķu eļļā, izmantojot aktivēto ogli. Novērojām visu PAO ievērojamu samazināšanos. Eļļu apstrādājot ar 1.5% aktivēto ogli, visi PAO samazinājās par 85 līdz 96% (7. att.). Procentuālā ziņā visvairāk samazinājās BkF, kam jau pēc apstrādes ar 0.1% aktivēto ogli novērojām samazināšanos par 14%. Pirms apstrādes ar aktīvo ogli eļļa 4 reizes pārsniedza maksimāli pieļaujamo BaP līmeni – $2.0 \mu\text{g kg}^{-1}$, bet pēc apstrādes BaP saturs eļļā bija vairs tikai $1.1 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Iegūtie rezultāti arī liecina, ka lai eļļās samazinātu individuālo PAO saturu ar lielāku molekulasu,



6. att. Individuālo PAO relatīvais saturs rafinētā un nerafinētā saulespuķu eļļā.
Fig. 6. Relative content of individual PAHs in samples of refined and crude sunflower oil.



7. att. PAO samazināšana eļļā, apstrādājot ar aktivētu ogli.
Fig. 7. Decrease in PAHs in oil by treatment with activated carbon.

nepieciešams lielāks aktīvās ogles daudzums. Iegūtā korelācija starp molekulas masu un slīpuma koeficientu bija 0.71, kaut gan ļoti būtiska loma absorbcijā ar ogli ir arī molekulas struktūrai, ko pierāda BbF, BkF un BaP koncentrācijas lineārās regresijas vienādojumu koeficientu krasās atšķirības.

Ar mērķi pārliecināties, vai cepšanas procesā eļļās veidojas vai nonāk papildu PAO no cepamā produkta, mēs veicām arī pētījumu par PAO saturu eļļās pēc to izmantošanas cepšanā. Cepšana ir viens no visbiežāk izmantotajiem termiskās apstrādes veidiem dažādu produktu pagatavošanā. Ir zināms, ka PAO veidojas pārtikas produktos cepšanas procesā (Janoszka et al., 2004), kā arī emisijas rezultātā sastopami cepšanas izgarojumos virtuves gaisā (Li et al., 2003; To et al., 2007).

Tā kā policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži ir lipofili savienojumi un tiem ir tendence difundēt uz nepolāru vidi, tad, ja cepšanas procesa laikā produktā rodas PAO, tie, visticamāk, migrācijas rezultātā nonāk arī eļļā.

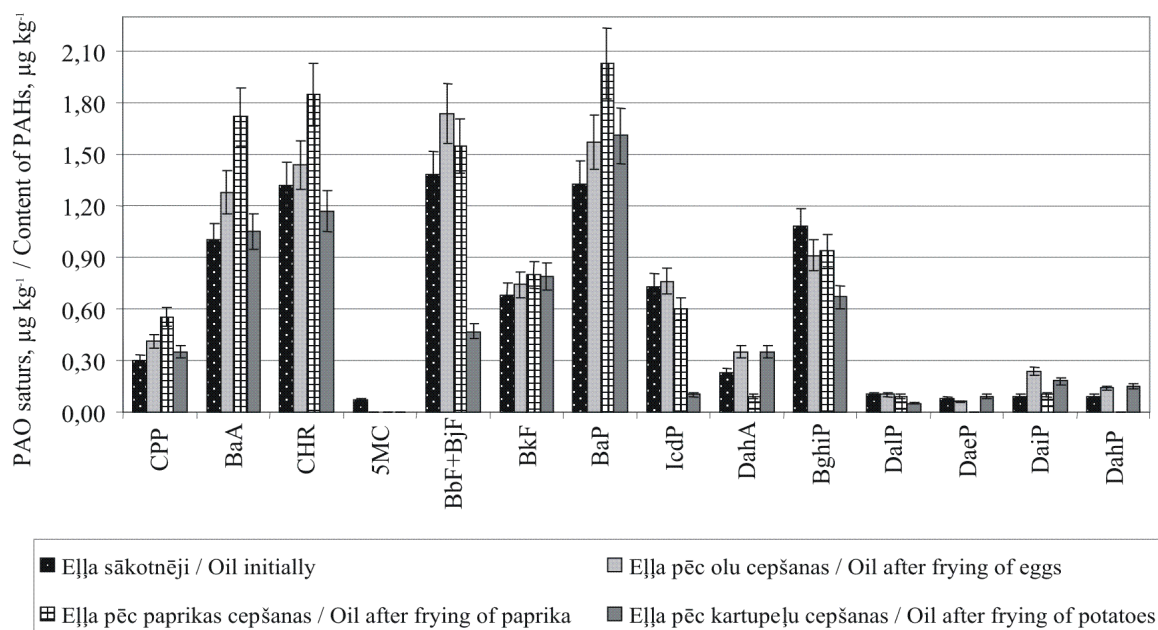
Cepot olas, novērojām nelielu PAO koncentrāciju palielināšanos eļļā (8. att.), ko varētu izskaidrot ar olās esošā holesterīna pārvērtībām (Barranco et al., 2004).

Cepot papriku, eļļā palielinājās PAO ar mazāku molekulas masu koncentrācijas. Iespējams, ka paprika bija piesārņota ar PAO. Pateicoties adsorbcijai, uz

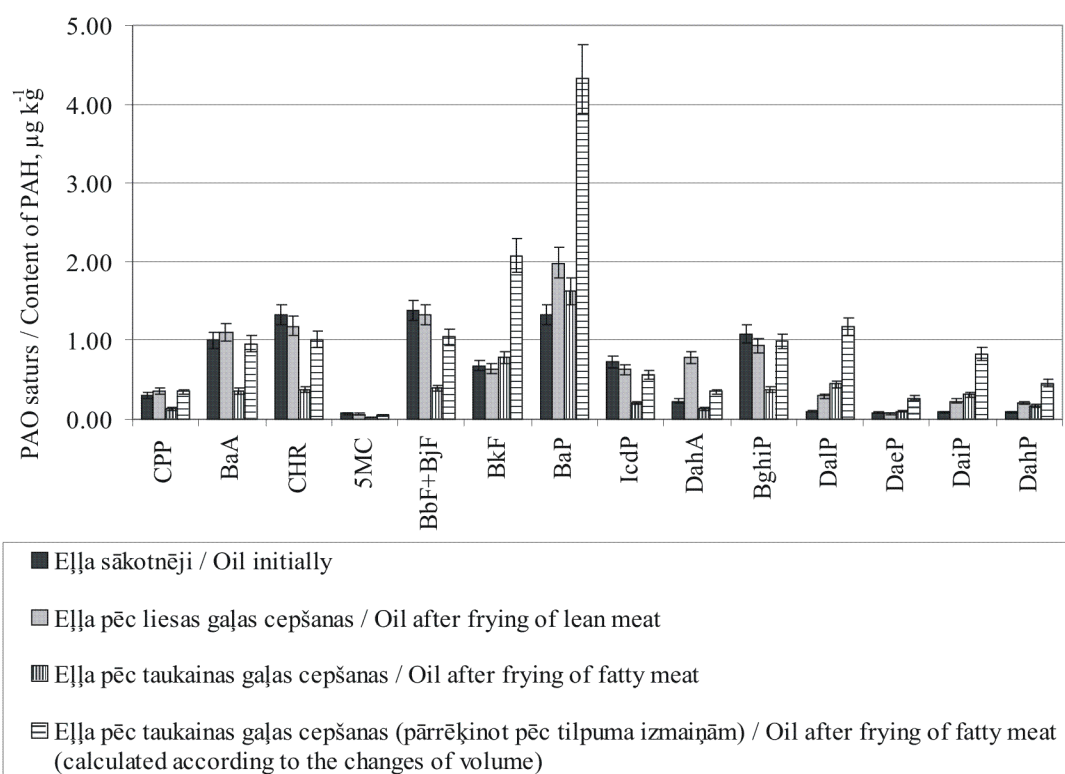
augu un dārzeņu vaskotās virskārtas var koncentrēties „vieglie” PAO (Nielsen et al., 1996). Līdz ar to cepšanas procesa laikā iespējama to resorbcija eļļā. Savukārt PAO ar lielāku molekulas masu par 252 nemainījās vai samazinājās, kas, iespējams, varētu būt to migrācijas vai daļējas sadalīšanās rezultāts un varētu veicināt vieglo PAO koncentrāciju relatīvo palielinājumu.

Kartupeļu cepšanas rezultātā pārsvarā novērojām nemainīgas PAO koncentrācijas vai to samazināšanos eļļā, izņemot BaP un DahA satura palielināšanos. Kartupeļi bija audzēti bioloģiskā saimniecībā, kuras tuvumā neatrodas iespējamie vides piesārņojuma avoti (piem., lielceļš, rūpniecības uzņēmumi), kas varētu radīt PAO piesārņojumu. Cepot kartupeļus, tie uzsūc eļļu samērā lielos daudzumos, kā rezultātā ievērojami samazinās ne tikai eļļas daudzums, bet acīmredzot migrācijas rezultātā arī nedaudz samazinās PAO saturs eļļas pārpalikumā.

Cepot liesu gaļu, PAO saturs eļļā palika praktiski nemainīgs (9. att.), vienīgi BaP un DahA saturs nedaudz palielinājās. Analizējot eļļu pēc taukainas gaļas cepšanas, PAO saturs bija mazāks nekā sākotnēji, jo, tā kā nebija iespējams atdalīt tauku un eļļas fāzi, taukiem izšķīstot eļļā, tās kopējais tilpums bija stipri palielinājies. Līdz ar to absolūtais PAO saturs varētu būt savādāks. Pārēķinot PAO saturu, ievērojot eļļas fāzes tilpuma izmaiņas pēc formulas



8. att. PAO saturs izmaiņas saulespuķu eļļā, cepot dārzeņus un olas.
Fig. 8. Changes in PAHs content in sunflower oil after frying of vegetables and eggs.



9. att. PAO saturs izmaiņas saulespuķu eļļā, cepot gaļu.
Fig. 9. Changes in PAHs in sunflower oil after frying of meat.

2, redzams, ka lielākā daļa PAO koncentrāciju pēc cepšanas nemainās, bet cepšanas rezultātā palielinās BkF, BaP, DalP un DaiP saturs (9. att.):

$$C_{PAO}^{kor} = C_{PAO} \cdot \frac{V_b}{V_s}, \quad (2)$$

kur

C_{PAO}^{kor} – koriģēta PAO koncentrācija eļļā pēc cepšanas, ievērojot atšķaidīšanos ar taukiem, $\mu\text{g kg}^{-1}$;

C_{PAO} – eļļas analīzē noteiktā PAO koncentrācija, $\mu\text{g kg}^{-1}$;

V_b – eļļas un tauku kopējais tilpums pēc cepšanas, ml;

V_s – eļļas sākotnējais tilpums, ml.

Tomēr jāatzīmē, ka, novērtējot PAO izmaiņas cepšanas procesā, iespējamās kļūdas gan eļļas tilpuma samazināšanās vai palielināšanās rezultātā, gan arī tāpēc, ka PAO koncentrācijas jau sākumā vairākiem PAO ir zemas vai tuvu nosakāmai robežkoncentrācijai, kas palielina relatīvo kļūdu.

Kaut arī PAO satura izmaiņas eļļā norāda uz iespējamo PAO rašanos produktos cepšanas laikā, tomēr no PAO satura eļļā pēc cepšanas nevar viennozīmīgi spriest par PAO rašanos produktos cepšanas procesā, jo PAO difūzija eļļā var būt ļoti atšķirīga atkarībā no produkta veida un apstākļiem.

Kaut arī PAO izmaiņas eļļā pēc to izmantošanas pārbaudīto produktu cepšanā nav lielas, tomēr nebūtu ieteicams eļļu izmantot atkārtotai cepšanai, jo gan migrācijas, gan citu procesu rezultātā novērojām dažu PAO koncentrācijas palielināšanos eļļā.

Par PAO rašanos eļļās un taukos liecina arī citu zinātnieku pētījumi, kuros konstatēts, ka sakarsētu cepamo eļļu izgarojumu tvaiki satur PAO (Chiang et al., 1997). Kaut arī PAO galvenokārt rodas, cepot gaļas produktus uz atklātas liesmas, tie var rasties arī augstā temperatūrā eļļās un taukos, ko izmanto cepšanas procesā.

Secinājumi

Analizējot PAO saturu pārdošanā esošo olīvu, saulespuķu, rapšu un ķirbju eļļās, benzo(a)pirēna saturs eļļu paraugos bija sākot no nosakāmās robežkoncentrācijas ($0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$) līdz $7.7 \mu\text{g kg}^{-1}$, bet PAO kopējais saturs bija no 0.21 līdz $46 \mu\text{g kg}^{-1}$. Rafinēta saulespuķu eļļa saturēja augstākas PAO koncentrācijas nekā nerafinēta. Eļļu apstrādājot ar 1.5% aktivēto ogli, visi PAO samazinājās par 85 līdz 96%. Iespējamās PAO rašanās dēļ nav ieteicams eļļu atkārtoti izmantot pārtikas produktu cepšanai.

Literatūra

1. Al-Yakoob, S.N., Saeed, T., Hashash, H.A.I. (1994) Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: exposure assessment for Kuwait consumers after the Gulf oil spill of 1991. *Environ. Int.*, Vol. 20, pp. 221-227.
2. Barranco, A., Alonso-Salces, R.M., Bakkah, A., Berrueta, L.A., Gallo, B., Vicente, F., Sarobe, M. (2003) Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils. *J. Chromatography A*, Vol. 988, pp. 33-40.
3. Barranco, A., Alonso-Salces, R.M., Crespo, I., Berrueta, A., Gallo, B., Vicente, F., Sarobe, M. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods. *Journal of Food Protection*, Vol. 67, pp. 2786-2791.
4. *Benzo(a)pyrene as a Toxic Air Contaminant, Part B. Health Effects of Benzo(a)pyrene*. (1994) Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA), Air Resources Board and Office of Environmental Health Hazard assessment, California Environmental Protection Agency, Berkeley, 23 pp.
5. Bogusz, M.J., Hajj, S.A.E., Ehaideb, Z., Hassan, H., Al-Tufail, M. (2004) Rapid determination of benzo(a)pyrene in olive oil samples with solid-phase extraction and low-pressure, wide-bore gas chromatography–mass spectrometry and fast liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1026, pp. 1-7.
6. Bolger, M., Henry, S.H., Carrington, C.D. (1996) Hazard and risk assessment of crude oil contaminants in subsistence seafood samples from Prince Williams Sound. *American Fisheries Symposium*, Vol. 18, pp. 837-843.
7. Cejpek, K., Hajšlova, J., Kocourek, V., Tomaniova, M., Čmolík, J. (1998) Changes in PAH levels during production of rapeseed oil. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 15, No. 5, pp. 563-574.
8. Chiang, T.A., Wu, P.F., Wang, L.F., Lee, H., Lee, C.H., Ko, Y.C. (1997) Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbon content of fumes from heated cooking oils produced in Taiwan. *Mutation Research*, Vol. 381, pp. 157-161.
9. Collins, F.P., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G. (1998) Potency Equivalence Factors for some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derivatives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 28, pp. 45-54.
10. Commission Recommendation 2005/108/EC of 4 February 2005 on the further investigation

- into levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. (2005) *Official Journal of European Union*, L 34/43 - L 34/44.
11. Dennis, M.J., Massey, R.C., Cripps, G., Venn, I., Howarthand, N., Lee, G. (1991) Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other products. *Food Addit. Contam.*, Vol. 8, pp. 517-530.
 12. Dennis, M.J., Massey, R.C., McWeeny, D.J., Knowles, M.E., Watson, D. (1983) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in UK total diets. *Food Chemical Toxicology*, Vol. 21, No. 5, pp. 569-574.
 13. Deshpande, S.S. (2002) Probable Human Carcinogens and Estimated Relative potencies. In: *Handbook of toxicology*. New York; Basel: Marcel Dekker, 852 pp.
 14. Gertz, A., Kogelheide, H. (1994) Untersuchung und Beurteilung von PAK in Speisefetten und Olen. *Fat Sci. Technol.*, Vol. 96. pp. 175-180.
 15. Guillen, M.D., Sopelana, P., Partearroyo, M.A. (1997) Food as source of polycyclic aromatic carcinogens. *Rev. Environ. Health*, Vol. 12, pp. 133-146.
 16. Guillen, M.D., Sopelana, P., Partearroyo, M.A. (2000) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Commercial Liquid Smoke Flavours of Different Compositions by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agr. Food Chem.* Vol. 48, pp. 128-131.
 17. Guillen, M.D., Sopelana, P. (2004) Load of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils: importance of alkylated derivatives. *Journal of Food Protection*, Vol. 67, No. 9, pp. 1904-1913.
 18. Huang, C.Y., Huang, J.Li., Hu, W., Aziz, R., Tang, M.S., Sun, N., Cassady, J., Stoner, G.D. (2002) Inhibition of benzo(a)pyrene diolepoxide-induced transactivation of activated protein 1 and nuclear factor kappa B by black raspberry extracts. *Cancer Research*, Vol. 62, pp. 6857-6863.
 19. Janoszka, B., Warzecha, I., Blaszczyk, U., Bodzek, D. (2004) Organic compounds formed in thermally treated high-protein food. Part I. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Acta Chromatographica*, Vol. 14, pp. 115-128.
 20. Jira, W. (2004) A GC/MS method for the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in smoked meat products and liquid smokes. *Eur. Food Res. Technol.*, Vol. 218, pp. 208-212.
 21. Koralović, L., Traitler, H. (1982) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by caffeine complexation and glass capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography*, Vol. 237, pp. 263-272.
 22. Larsen, J.C., Larsen, P.B. (1998) Chemical carcinogens. In: *Air Pollution and Health*. Eds.: Hester R.E., Harrison R.M. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, pp. 33-56.
 23. Larsson, B.K., Eriksson, A.T., Cervenka, M. (1987) Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude and deodorized vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol. 64, pp. 365-370.
 24. Li, C.T., Lin, Y.C., Lee, W.J., Tsai, P.J. (2003) Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Carcinogenic Potencies from Cooking Sources to the Urban. *Atmosphere Environmental Health Perspectives*, Vol. 111, pp. 483-487.
 25. Lodovici, M., Dolara, P., Casalini, C., Ciappellano, S., Testolin, G. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Italian diet. *Food Addit. Contam.*, Vol. 12, pp. 703-713.
 26. Menichini, E., Domenico, A.D., Bonanni, L., Corradetti, E., Mazzanti, L., Zucchetti, G. (1991) Reliability assessment of a gas chromatographic method for polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oil. *Journal of Chromatography*, Vol. 555, pp. 211-220.
 27. Moreda, W., Perez-Camino, M.C., Cert, A. (2001) Gas and liquid chromatography of hydrocarbons in edible vegetable oils. *J. Chromatography A*, Vol. 936, pp. 159-171.
 28. Moret, S., Conte, L.S. (1998) Off-line LC-LC determination of PAHs in edible oils and lipidic extracts. *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 21, pp. 253-257.
 29. Moret, S., Conte, L.S. (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *Journal of Chromatography*, Vol. 882, pp. 245-253.
 30. Moret, S., Dudine, A., Conte, L.S. (2000) Processing effects on the polyaromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 77, No. 12, pp. 1289-1292.
 31. Moret, S., Piani, B., Bortolomeazzi, R., Conte, L.S. (1997) HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, Band 205, S. 116-120.
 32. Mumtaz, M.M., Ruiz, P., De Rosa, C.T. (2007) Toxicity assessment of unintentional exposure to multiple chemicals. *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 23, pp. 104-113.
 33. Nielsen, T., Jorgensen, H.E., Larsen, J.C., Poulsen, M. (1996) City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens:

- occurrence, sources and health effects. *Science of The Total Environment*, Vol. 189, pp. 41-49.
34. Nisbet, I.T.C., LaGoy, P.K. (1992) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 16, pp. 290-300.
35. Pandey, M.K., Mishra, K. K., Khanna, S. K., Das, M. (2004) Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in commonly consumed edible oils and their likely intake in the Indian population. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 81, pp. 1131-1136.
36. *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, EPA/600/R-93/089. (1993) United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, 20 pp.
37. Pupin, A.M., Toledo, M.C.F. (1996) Benzo(a) pyrene in olive oils on Brazilian market. *Food Chem.*, Vol. 55, pp. 185-188.
38. Speer, K., Steeg, E., Horstmann, P., Kuhn, Th., Montg, A. (1990) Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *Journal of the High Resolution Chromatography*, Vol. 13, 104-111.
39. Stijve, T., Hischenhuber, C. (1987) Simplified determination of benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in various food materials by HPLC and TLC. *Deut. Lebensm. Rundsch.*, Vol. 83, pp. 276-282.
40. *Technical Support Document for Describing Available Cancer Potency Factors*. (2005) Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines, Part II. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency (EPA), pp. B 77-B 97.
41. Thorslund, T., Farrer, D. (1991) *Development of relative potency estimated for PAHs end hydrocarbon combustion product fractions compared to benzo(a)pyrene and their use in carcinogenic risk assessments*. Washington DC: US. Environmental Protection Administration.
42. To, W.M., Lau, Y.K., Yeung, L.L. (2007) Emission of Carcinogenic Components from Commercial Kitchens in Hong Kong. *Indoor and Built Environment*, Vol. 16, pp. 29-38.
43. Traag, R.J., Kelly, C., Baker, K., Jones, J., McIntosh, A.D., Modffat, C.F. (2002) Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in selfish pollution monitoring studies. *J. Environ. Monit.*, Vol. 4, pp. 383-388.
44. Van der Wielen, J.C.A., Jansen, J.T.A., Martena, M.J., De Grot, H.N., In't Veld, P.H. (2006) Determination of the level of benzo(a)pyrene in fatty foods and food supplements. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 23, No. 7, pp. 709-714.
45. Van Stijn, F., Kerkhoff, M.A.T., Vandeginste, B.G. (1996) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fats by on-line donor-acceptor complex chromatography and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 750, pp. 263-273.