

GIDALARDA BULUNAN POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN FOODS

Pınar Ünal**, Aysel Bayhan*

* Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Besin Analizleri Bilim Dalı ANKARA

** Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Enstitüsü Gıda Bölümü ANKARA

ÖZET: Beslenme ve sağlık birbirinden ayrı düşünülmeyen iki kavramdır. Epidemiyolojik çalışmalar kanser ile beslenme arasında yakın bir ilişkinin olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada çeşitli gıda maddelerinde bulunan polisiklik aromatik hidrokarbonların oluşumları ve sağlık riskleri açıklanmaktadır.

SUMMARY: Nutrition and health are the concept related to each other. The epidemiological researches have exhibited that there is relation between nutrition and health. In this review, health risks and occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons which exist in various food materials are looked over.

GİRİŞ

Günümüzün en önemli sağlık sorunlarından biri olan kanser bir çok ülkede kalp hastalıklarından sonra ikinci sırayı almaktadır. Gıda maddelerinde çeşitli yapıda mutajenik ve kanserojenik bileşikler bulunmaktadır (AKPOYRAZ ve ark, 1989; ERKAN, 1972; FURIHATA ve ark. 1986).

Kanserin oluşmasına ve gelişmesine neden olan çevresel etkenler karsinojen olarak tanımlanır. Çevresel etkenlerden biri olarak nitelenen kimyasal maddelerin neden olduğu kanserleşme olayına kimyasal karsinogenesis, bu tür maddelerde karsinojen maddeler denir (VURAL, 1973; WILLIAMS ve ark. 1986). Kimyasal karsinojenler herhangi bir yolla organizmaya girdikleri zaman iki şekilde etki gösterirler. Birinci grupta kimyasal karsinojenin kendisi tümör oluşturur. Bu gruptaki karsinojenlere "başlatıcı" denir. İkinci gruptakiler kendi başlarına tümör oluşturamaz, bunların metabolitleri kanser yapıcı etki gösterirler. Aromatik hidrokarbonlar, aromatik aminler ve nitrozaminler bu gruba girer (WILLIAMS ve ark. 1988).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), organik maddelerin tam yanmamasından ortaya çıkan çok yaygın görülen ve kirliliğe neden olan maddelerdir. Otuzdan fazla PAH'nın ve yüzlerce PAH türevinin karsinojenik etkileri bilinmektedir (GOULD ve ark, 1986; KWEI ve ark. 1990).

Bu çalışma ile, çeşitli nedenlerle gıda maddelerinde oluşan kanserojen PAH'lar hakkında bilgi vermek, üretici ve tüketiciyi aydınlatmak amaçlanmıştır.

PAH'ların Doğal Kaynakları ve Oluşumları

PAH'ların en önemli kaynağını, kömür katranı, zifti ve ikinci derecede petrol asfaltı oluşturmaktadır (BURGAZ ve ark. 1987). Kömürün koklaştırılması yani kuru kuruya ısıtılması işleminin 600°C'yi aşmayan bir sıcaklıkta yapılması ile elde edilen ilkel katran başlıca parafinleri, alifatik siklik halkaları ve fenollerini içermektedir (ANONYMOUS, 1973, 1983; POLAT, 1989; VURAL, 1973). Bu yüksek derece, aromatisasyonun ve dolayısıyla PAH'ların lehine olduğundan elde edilen katranın karsinojenik etkisi de ısı artması ile artmaktadır. Petroldeki parafin hidrokarbonlarında PAH'lar için iyi bir kaynaktır. Sonuçta PAH'lar selüloz, pektin, nişasta, sakkaroz, glukoz, fruktoz, sitrik asit, malik asit, steroller v. s. gibi karbon içeren maddelerin pirolizi veya havada tam yanmaması ile oluşmaktadır. PAH'ların oluşmasında ısının yanında oksijeninde rolü büyüktür (WILLIAMS ve ark. 1986).

PAH'ların Çevrede Bulunuşu

Havada bulunmaları: Havada bulunan PAH'ların en önemli kaynağı yakıtlardır. Diğer önemli bir kaynak ise egsoz gazlarıdır. Egsoz gazlarındaki PAH'ların miktarı normal kent havası ve sigara dumanındaki miktardan yüksektir (JOE ve ark. 1986; POLAT, 1989; VURAL, 1973). Çeşitli çalışmalarda dizel egzosunun

kanserojen etkisinin en çok 4 ve daha çok halkalı PAH'lerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (GRIMMER ve ark. 1987).

Suda bulunmaları: Sudaki PAH'lar doğrudan doğruya içme ile veya suda yaşayan organizmalar yoluyla, insan sağlığı için tehlikelidirler. PAH'ların sudaki çözünürlükleri düşük olduğu için konsantrasyonları da düşüktür. Denizde yaşayan canlılar PAH'ları sudan absorbe edip organizmalarında toplarlar. Dip tortuları, balıklar, midyeler, yüksek su bitkileri Benzo (a) Pireni (BaP) depolamaktadırlar (ANONYMOUS, 1983; LAWRENCE ve ark. 1984; RAINIO ve ark. 1986).

Toprakta bulunmaları: PAH'ların topraktaki ana kaynağını hava kirliliği oluşturur. Topraktaki PAH konsantrasyonu toprağın kirlilik kaynağına olan uzaklığına bağlıdır. Endüstrilemiş bölgede 0-390 mg/kg olan PAH konsantrasyonu, orman toprağında 1300 µg/kg. BaP oranında bulunmuştur (ANONYMOUS, 1983).

Sigara dumanında bulunmaları: Sigara dumanında bulunan polisiklik bileşiklerin, sigara yanarken sıcaklığın 600-900°C'ye kadar yükselmesinde duman içindeki metan, asetilen, etilen, izopiren gibi alifatik hidrokarbonlardan pirolitik olaylar sonucunda meydana geldiği gösterilmiştir (VURAL, 1973; WILLIAMS, 1986).

Endüstride bulunmaları: Asfalt tamir ve döküm yerlerinde katranın kaynatılması sırasında havaya yayılan katran buharında, kok ve çelik endüstrisinde, garajlardaki egsoz gazlarında ve alüminyum üretiminde kullanılan sodesberg fırını etrafında ve bu sırada oluşan katranda bulunmaktadır (ALAN, 1977, BURGAZ, ve ark. 1988, POLAT, 1989; VURAL, 1973).

Besin maddelerinde bulunmaları: Çevre kirliliği sonucu, sebze meyve ve deniz ürünlerinde, dumanlama ile dumanlanmış gıdalarda pişirme şekline göre, kızartma ve kavurma gibi gıdalarda ve gıda prosesleri sırasında veya gıdaların kendi yapılarında PAH'lar bulunur (AKSOY, 1984; ANONYMOUS, 1983; GRIMMER ve ark. 1987). PAH'ların gıdalarda geniş hacimde bulunmasına piroliz ve dumanlama yardım eder. 1984'de yapılan bir çalışma, dumanlanmış, pişirilmiş ve kızartılmış gıda ürünlerinin %73'ünün BaP içerdiğini kesin olarak ortaya koymuştur (COLMJÖ ve ark. 1984; JOE ve ark. 1981). Çeşitli besin maddelerindeki kanserojenik ve tümörojenik PAH'lar çizelge 1'de gösterilmiştir.

Et ve Et ürünlerinde PAH'lar

Dumanlama, bilinen en eski gıda saklama yöntemlerinden biridir. Dumanlama yöntemi ile pişirme (kömür, odun ızgarası gibi) PAH'ların oluşumuna neden olur. Mangal kömüründe kızartılan etlerdeki PAH düzeyi etin, yağ içeriği ve ısı kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Çeşitli araştırmalarda, mangal kömüründe kızartılan etlerdeki PAH düzeyi, etin yağ içeriği ve ısı kaynağına bağlı olarak izlenmiştir. Isınan etteki eriyen yağlar, sıcak kömürün üzerine düşüp pirolize uğrar. Oluşan PAH'lar duman ile et yüzeyine taşınır. Böylece etin BaP'le kontaminasyonuna neden olur (LARSSON ve ark. 1983; MILLER ve ark. 1986; BARRINGTON, 1990; NEGISHI ve ark. 1988).

Bir çok araştırmacı, mangalda kızartılmış az yağlı et ürünlerinin yağlı etlerden daha az PAH içerdiği konusunda fikir birliği içindedirler. PAH kontaminasyonunun minimum düzeyde olması için ızgaranın elektrikli veya gazlı fırınlarda yapılması gerekir (MILLER ve ark. 1986; BARRINGTON, 1990; DENNIS, 1984; SORIANO ve ark. 1990; LIJINSKY ve ark. 1964; JOE ve ark., 1981).

Kömür alevinde pişirilmiş etten ekstre edilmiş olan hidrokarbonlar karışımı sigara veya kömür karışımı gibi materyallerden elde edilenlerle birbirine çok benzemektedir. 600 sigara dumanının oluşturduğu 8 µg'lık BaP, kömür alevinde kızartılan etlerde saptanmıştır (LIJINSKY ve ark. 1964). Ladin ve cam kozalaklarında kızartılan et ürünleri de PAH içermektedir. Ayrıca kütük alevinde kızartma da PAH miktarını arttırmaktadır. Federal Almanya, Avusturya ve Polonya'da dumanlanmış et ürünleri için izin verilen BaP miktarı 1 µg/kg'dır (LARSSON ve ark. 1983).

Çizelge 1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Adı	Tümörjenik ve Karsinojenik Özelliği	Gıdalardaki Ana Kaynaklar($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Anthanthrene	Deri ve Akciğer Kanseri	Mangalda pişirilmiş biftek (2 adet)
Benz(a)anthracene	Akciğer adenomu, Lösemi Sarkoma, deri papillomu, Safra kesesi karsinomu, Mide papillomu	Ateşte kızartılmış veya Dumanlanmış etler ... 0,2-31 Dumanlanmış balıklar ... 0,02-189 Sebzeler ... 0,3-230 Bitkisel yağlar 0,5-125
Benzo(b)chrysene	İlerletici aktivitesi var (deri papillomu)	Ateşte kızartılmış etler ... 0,5
Benzo(b)fluoranthene	Deri papillomu, deri karsinomu, lokal sarkoma	Ateşte kızarmış veya dumanlanmış balıklar ... 0,1-37 Dumanlanmış etler ... 0,4-15
Benzo(j)fluoranthene	Deri papillomu, deri karsinomu, akciğer karsinomu	Dumanlanmış balık ... 0,5-23 Grillenmiş sosis ... 0,2-15 Margarin ... 2,3-10,5
Benzo(ghi)perylene	Denemeler yetersiz	Mangalda kızartılmış etler...4,5 Yağlar ... 0-18
Benzo(a)pyrene	Mide papillomu, mide karsinomu, deri papillomu, deri karsinomu, lokal sarkoma meme karsinomu, lösemi özofagus papillomu	Dumanlanmış etler ... 0,02-107 Sebzeler ... 0,2-8 Bitkisel yağlar ... 0,9-62
Benzo(e)pyrene	Deri papillomu ve karsinomu	Dumanlanmış balıklar ... 1,9-29 Ateşte kızartılmış veya Dumanlanmış etler ... 0,1-27
Chrysene	Deri papillomu ve deri karsinomu, lokal sarkoma, hepatik tümör	Ateşte kızartılmış etler ... 0,6-25 Dumanlanmış balıklar ... 0,3-172 Bitkisel yağlar ... 5,7-395
Coronene	Denemeler yetersiz	Mangalda pişirilmiş biftek ... 2,3 Yağlar ... 0-2,8
Dibenz(a,h)anthracene	Mide papillomu, Mide karsinomu	Ateşte kızartılmış etler ... 0,2 Bitkisel ve hayvansal yağlar ... 0-4
Fluoranthene	Karsinojenik değil	Mangalda pişirilmiş biftek ... 20
Indenol(1,2,3-cd) pyrene	Deri kanseri, lokal sarkoma	Ateşte pişirilmiş sosisler ... 0,3-9 Margarinler ... 0,2-5,5
2-Methylchrysene	Deri kanseri	Sebzeler ... 0,9-6,2
3-Methylchrysene	Deri kanseri	Sebzeler ... 1,7-20,2
Perylene	Denemeler yetersiz	Ateşte kızartılmış etler ... 2
Phenanthrene	Denemeler yetersiz	Ateşte kızartılmış etler ... 11
Pyrene	Karsinojenik değil	Ateşte kızartılmış etler ... 18

Çeşitli Deniz Ürünlerindeki PAH'lar

Su altı dünyasında PAH'lar geniş bir şekilde yayılmıştır. Denizde yaşayan canlılar PAH'ları sudan absorbe edip organizmalarında toplarlar. Çeşitli çalışmalarda balıklarda dumanlama sürelerine göre BaP oranları saptanmıştır. Örneğin, az dumanlanmış olanlarda PAH daha düşük bulunmuştur (RAINIO ve ark. 1986). Dumanlanmış yağlı balıkta PAH daha yüksektir (AFOLABI ve ark. 1985).

Bitkisel Ürünlerde PAH'lar

Yerleşim bölgelerindeki kirliliğin en önemli kaynağı trafiktir. Trafikten kaynaklanan kirlilikler gıda ürünlerinde birikir. Yol kenarlarındaki sebzelerin kirlilik oranı, trafik artışı, yola uzaklık, maruziyet süresi ve bitki karakterlerine göre değişir. Araştırmalar, salata, marul gibi sebzelerde ayrıca hububatlardaki PAH seviyesinin yoldan uzaklığa göre azaldığını göstermektedir (TOUMIENN ve ark. 1988; VOS ve ark. 1990). Günlük trafik akışı 20 binin üzerinde olan yollardan sebzelerin iyice uzakta yetiştirilmesi önerilmektedir. Taze sebze ve meyvaların satışında izin verilen maksimum kirlilik $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}'\text{dır}$ (LARSSON, 1985).

Süt Ürünlerinde PAH'lar

Süt ürünlerindeki PAH'ların teknolojinin sonucu olduğu belirtilmektedir. Süt tozlarındaki PAH seviyesinin indirekt kurutma veya elektrik kullanarak yapılan kurutma ile azaldığı saptanmıştır (LAWRENCE ve ark. 1984, 1986).

Hollanda'da yapılan 2 yıllık genel bir diyet çalışmasında, günlük PAH tüketim kaynağı olarak hububatlar ilk sırada yer almakta, sonra sırası ile şeker ve tatlılar, sıvı ve katı yağlar gelmektedir. Öte yandan kök sebzeler, balık, bakliyat, meşrubat ve içme suyuna ait değerlerin yüksek olması dikkat çekicidir (VOS ve ark. 1990).

Sonuç olarak, gıda maddelerinin insanlar için önemli bir PAH kaynağı olduğu ve PAH'ların gerek karsinojenik ve gerekse mutajenik etkileri ile önemli kirleticiler olduğu çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır. Pişirilmiş gıda maddelerinde, pişirmenin bir sonucu olarak çok sayıda mutajenik ve karsinojenik aktiviteye sahip kimyasal bileşikler oluşmaktadır. Bu durum özellikle etlerin ızgara, kömür üzerinde veya başka yollarla ateşle doğrudan temasının olduğu durumlarda daha belirgin olmaktadır. Bu yüzden bu tür bir beslenme tarzının ilerde ne gibi zararlara yol açacağı göz önüne alınır ne kadar yanlış olduğu açıktır. Özellikle Ülkemizde gıdaların içerdiği PAH'larla ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Kanımızca çeşitli gıdalarda PAH miktarlarının saptanması ve belirli standartlar getirilmesi halk sağlığı açısından uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- AFOLABI, O.A., E.A., ADESULU, O.L., OKE, 1985. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons In Some Nigerian Preserved Fresh Water Fish Species, J.Agric. Food Chem., 31(5), 1083-1090.
- ALAN, T., 1977. İnsan Sağlığı İçin Çevresindeki Tehlikeler, Dünya Sağlık Örgütü, 536 sayfa.
- AKPOYRAZ, M., L. DURAK, 1989. Pişirilmiş Gıda Maddelerinde Mutajenik ve Karsinojenik Maddelerin Oluşması ve Bunun Sağlık Açısından Önemi, Optimal Tıp Dergisi, 2(4),175-179.
- AKSOY, M., 1984. Beslenme ve Kanser, Çağ Matbaası, Ankara, 177 sayfa.
- ANONYMOUS, 1973. IARC Monographs On the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Vol 3, Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds, Lyon., 45-51, 91-102.
- ANONYMOUS. 1983. IARC Monographs On the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Human Polynuclear Compounds, 32-223, Lyon.
- BARRINGTON, P.J., R.S.U. BAKER, A.S., TRUSWELL, A.M., BONN, A.J., RYAN, A.P., PAULIN, 1990. Mutagenicity of Basic Fractions Derived from Lamb and Beef Cooked By Common Household Method, Fd. Chem. Toxic., 28(3), 141-146.

- BURGAZ, S. A., BAYHAN, A.E., KARAKAYA, 1987. Uninary Thioethers In Cigarette Smokers. *Gazi, Ecz. Fak. Der.*, 4(1), 63-67.
- BURGAZ, S. A., BAYHAN, A.E., KARAKAYA, 1988. Thioether Excretion of Workers Exposed To Bitumen Fumes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, 60, 347-349.
- COLMJO, A.L., Y.U., ZEBURH, C.E., ÖSTMAN, 1984. Polycyclic Aromatic Compounds In Curing Smoke. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 179: 308-310.
- DENNIS, M.J., R.C., MASSEY, D.J., McWEENY, and M.E. KNOWLES, 1984. Estimation of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods. *Food Additives and Contaminants.* 1(1), 29-37.
- ERKAN, C., 1972. İş Sağlığı Ders Kitabı, İkinci Baskı, 264, Ankara. Ankara Üniversitesi Basımevi, 244 sayfa.
- FURUHATA, C., T., MATSUSHIMA, 1986. Mutagens and Carcinogens In Foods, *Ann. Rev. Nutr.*, 6, 67-94.
- GOULD, M.N., D.R., GRAU, L.A., SEIDMAN, C.J., MOORE, 1986. Interspecies Comparison of Human and Rat Mammary Epithelial Cell-mediated Mutagenesis by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Cancer Research.*, 46, 4942-4945.
- GRIMMER, G., H., BRUNE, R., DEUTSCH-WENZEL, G., DETTBARN, J., JACOB, K.W., NAUJACK, U., MORH, H., ERNST, 1987. Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro-Derivatives to the Carcinogenic Impact of Diesel Engine Exhaust Condensate Evaluated by Implantation Into the Lungs of Rats, *Cancer Letters.* 37, 173-180.
- GRIMER, G., J., JACOB, 1987. Recommended Method for the Gas Chromato-graphic Profile Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked food, *Pure Appl. Chem.* 59(12), 1729-1734.
- GÜLEY, M., N., VURAL, 1976. Toksikoloji, 38, Ankara, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları 376 sayfa.
- JOE, F.L., J., SALEMME, T., FAZIO, 1986. Liquid Chromatographic Determination of Basic Nitrogen-Containing Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Smoked Foods, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69(2), 219-222.
- JOE, F.L., J., SALEMME, T., FAZIO, 1981. Liquid Chromatographic Determination of Trace Residues of Polynuclear Aromatic in Smoked Foods, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 67(6), 1076-1082.
- KWEI, G.Y. and L.F., BJELDANES, 1990. Stimulation of Binding of Benzo (a) pyrene Metabolites to DNA by Diet-induced Peroxidative Stress, *Fd. Chem. Toxic.* 28(7), 491-495.
- LARSSON, B.K., G.P., SAHLBERG, A.T., ERIKSSON, L.A., BUSK, 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Grilled Food, *J. Agric. Food. Chem.* 31, 867-873.
- LARSSON, B.K., 1985. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Lead in Roadside Lettuce and Rye Grain, *J. Sci. Food. Agric.* 36, 463-470.
- LAWRENCE, J.F., B.S., DAS, 1986. Determination of Nanogram/Kilogram Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods by HPLC With Fluorescence Detection, *J. Environ. Anal. Chem.* 24, 113-131.
- LAWRENCE, J.F., D.F., WEBER, 1984. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Canadian Commercial fish, Shellfish, and Meat Products by Liquid Chromatography With Confirmation by Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Agric. Food. Chem.* 32(4), 789-794.
- LAWRENCE, J.F., D.F., WEBER, 1984. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Canadian Samples. Of Processed Vegetable and Dairy Products by Liquid Chromatography With Fluorescence Detection, *J.Agric. Food. Chem.*32(4).794-797.
- LIJINSKY, W., P., SHUBIK, 1964. Benzo (a) pyrene and Other Polynuclear Hydrocarbons in Charcoal-Broiled Meat. *Science.* 145, 53-55.
- MILLER, E.C., J.A., MILLER, 1986. Carcinogens and Mutagens That May Occur in Foods, *Cancer.* 58, 1795-1803.
- NEGISHI, T., M., NAKANO, K., YANAI, C.H., KIM, M., FUKUSHIMA, 1988. Isolation and Identification of B-Nitrostyrene from Smoked Chicken, *Environmental Pollution* 50, 279-283.
- POLAT, A., 1986. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Gıdalarda Bulunuşu, Doktora Semineri, Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Besin Hijyeni ve Teknoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- RAINIO, K., R.R., LINKO, L., RUOTSILA, 1986. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mussel and fish from the Finnish Archipelago Sea, *Bull. Environ. Contam.Toxicol.*37,337-343.
- SORIANO, D.S., J.A., DRAEGER, D., ROBBINS, W., CONFER, V., SORIANO, 1990. Benzopyrenes: Correlations Between HMO Theoretical Reactivity Indices and Carcinogenicity, *J. Environ. Sci., Health.* A25(3), 277-289.
- TUOMIEN, J.P., H.S., PYYSALO, M., SAURI, 1988. Cereol Products as a Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Agric. Food. Chem.* 36, 118-120.
- WILLIAMS, G.M., J.H., WEISBURGER, 1986. Chemical Carcinogens in the Basic Science of Poisons(CASSERETT, L., DOULL'S, J., Ed.) Third edition, Macmillan Publishing Company, New York, 99.
- VOS, R.H., W.V., DOKKUM, A., SCHOUTEN, P.D., JONGBERKHOUT, 1990. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Duct Total: Diet Samples, *Fd. Chem. Toxic.* 28(4), 263-268.
- VURAL, N., 1973. Ankara Havaşında ve Sigara Dumanında Benzo (a) Piren ile Benz (a) Antrasen, Piren ve Antrasenin Spektroflorimetrik Metotla Tayini, Türk Kanser Araştırma ve Savaş Kurumu Yayınları Ankara 91 sayfa.