

Oznaka poročila: ARRS-CRP-ZP-2014-01/4



ZAKLJUČNO POROČILO CILJNEGA RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

A. PODATKI O RAZISKOVALNEM PROJEKTU

1.Osnovni podatki o raziskovalnem projektu

Šifra projekta	V4-1109
Naslov projekta	Analiza onesnaženosti in možnosti za zmanjšanje policikličnih aromatskih ogljikovodikov v živilih
Vodja projekta	3100 Božidar Žlender
Naziv težišča v okviru CRP	1.03.03 Onesnaženje živil s policikličnimi aromatskimi ogljikovodiki (PAH)
Obseg raziskovalnih ur	1000
Cenovni razred	D
Trajanje projekta	10.2011 - 09.2013
Nosilna raziskovalna organizacija	481 Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta
Raziskovalne organizacije - soizvajalke	377 Zavod za zdravstveno varstvo Maribor
Raziskovalno področje po šifrantu ARRS	4 BIOTEHNIKA 4.02 Živalska produkcija in predelava
Družbeno-ekonomski cilj	08. Kmetijstvo
Raziskovalno področje po šifrantu FOS	4 Kmetijske vede 4.01 Kmetijstvo, gozdarstvo in ribištvo

2.Sofinancerji

	Sofinancerji		
1.	Naziv	Ministrstvo za kmetijstvo in okolje RS	
	Naslov	Dunajska 22, 1000 Ljubljana	

B. REZULTATI IN DOSEŽKI RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

3.Povzetek raziskovalnega projekta¹

SLO

Namen raziskave je bil analizirati stanje vsebnosti PAH v domačem suhem sadju, prekajenih mesnih izdelkih, suhih dišavnicah in začimbah, bučnem olju, ki se trži v Sloveniji in razviti analize metode za ugotavljanje PAH. Poskusi so bili opravljeni na štirih skupinah živil in začimbah: bučno olje, suha jabolka, začimbe in mesnine.

Predpisane so mejne vrednosti za benzo(a)piren (BaP) in vsoto PAH za olja in masti (2,0 µg/kg oz. 10,0 µg/kg), prekajeno meso in izdelke (5,0 µg/kg oz. 30,0 µg/kg).

Rezultati analiz so pokazali, da vsebnosti benzo(a)pirena in vsote PAH (BaA, Kri, BbF, BaP) v treh vzorcih bučnega olja presegajo mejno vrednost (2,0 µg/kg in 10,0 µg/kg).

Nobeden vzorec mesnin iz trga ni presegel mejne vrednosti za PAH. V suhem sadju so vsebnosti PAH pod mejo določanja. Rožmarin, nabran ob cesti, vsebuje skupnih PAH 36,8 µg/kg, lovor iz trgovine 15,1 µg/kg, lovor, nabran ob cesti, 10,4 µg/kg in majaron iz trgovine 9,8 µg/kg. Analiza PAH v dimljenih mesninah je pokazala najmanjšo vsebnost vsote PAH v hrenovkah (1,1-1,4 µg/kg), največjo pa v prekmurski šunki (33,5 µg/kg).

Opravljen je bila **validacija analitske metode** za določanje PAH. Način priprave vzorcev je odvisen od vsebnosti maščobe in od matriksa posamezne skupine živil in začimb.

V nadaljevanju je bil raziskan **vpliv različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja štirih skupin živil** na vsebnost PAH. Ključni rezultati so naslednji:

Mesnine: (1) podaljšani čas dimljenja kranjskih klobas (12 vs. 24 min) ni pokazal prekoračenja mejne vrednosti benzo(a)pirena in vsote PAH; (2) vrsta dima je vplivala na vsebnost PAH, največ PAH je bilo v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci (5,1 ± 0,9 µg/kg), najmanj pa v hrenovkah dimljenih z bukovimi sekanci in brinovim lesom ali lesom jablane (2,6 ± 0,4 µg/kg) ter slive (2,3 ± 1,2 µg/kg); (3) dva načina toplotne obdelave piščančjih sekljancev nista vplivala na koncentracijo PAH.

Bučno olje: (1) vzorec, pražen pri 150 °C, je vseboval največ skupnih PAH, vendar pod dovoljeno mejo 10 mg/kg; (2) vzorca, pražena pri 90 in 120 °C, sta vsebovala manjšo vsoto PAH, 0,7 oz. 0,6 mg/kg.

Suho sadje: (1) ni onesnaženo s PAH, saj vsebnost benzo(a)pirena v nobenem vzorcu ne presega mejne vrednosti 2,0 µg/kg, vsota PAH pa ne 8,0 µg/kg; (2) tudi poskusi sušenja jabolčnih krehljev pri različnih temperaturah (55 in 85 °C), prekajevanja pred in po sušenju, uporaba antioksidantov kažejo, da so sušeno sadje ni rizična skupina živil.

Začimbe: (1) ugotovljene so povečane koncentracije vsote PAH v majaronu (9,8 µg/kg) in lovorju (15,1 µg/kg); (2) lovor in rožmarin iz čistejšega okolja vsebujeta manj PAH.

Podali smo tudi **predloge ukrepov** za zmanjšanje vsebnosti PAH v živilih.

ANG

The purpose of this study was to determine the PAH content in the home-made dried fruit, smoked meat products, dry seasonings and spices, pumpkin seed oil, selling in Slovenia and to develop analytical methods for the determination of PAH content. Experiments were carried out on four groups of foods and spices: pumpkin seed oil, dried apples, spices and meat products. Prescribed are limits of PAH for benzo(a)pyrene (BaP) and the sum of PAH for oils and fats (2.0 µg/kg and 10.0 µg/kg, respectively) and smoked meats (5.0 µg/kg and 30.0 µg/kg, respectively).

The **results** showed that the proven contribution of BaP and sum of PAH in samples of pumpkin seed oil exceeding the limit (2.0 µg/kg and 10.0 µg/kg). None of the meat products samples exceed the maximum levels for PAH. In dried fruit the content of total PAH was below the limit of quantification. Rosemary picked near road contained a sum of PAH 36.8 µg/kg, laurel purchased in shop 15.1 µg/kg, laurel picked near road 10.4 µg/kg and marjoram purchased in shop 9.8 µg/kg. Analysis of PAH in smoked meats showed the lowest content of total PAH in Frankfurter sausages (1.1-1.4 µg/kg) and the highest in the Prekmurje ham (33.5 µg/kg).

It was carried out also **validation** of analytical methods for the determination of PAHs. Sample preparation depends on the fat content and matrix of each group of food and spices.

In this study the **effects of different techniques of smoking, cooking and drying** on the content of PAHs in four food groups were investigated. Key results were as follows:

Meat products: (1) in Kranjska sausage prolonged smoking time (12 vs. 24 min) showed no exceeding the limit for BaP or sum of PAH; (2) type of smoke affected the content of PAH, the highest content of PAH was determined in frankfurters smoked with beech wood chips ($5.1 \pm 0.9 \mu\text{g/kg}$) and oppositely, lower in frankfurters smoked with beech and juniper or apple chips ($2.6 \pm 0.4 \mu\text{g/kg}$), and plum wood chips ($2.3 \pm 1.2 \mu\text{g/kg}$); (3) two ways of heat treatment of chicken patties did not influence the content of PAH.

Pumpkin seed oil: (1) the sample roasted at 150°C showed the highest sum of PAH, but still below the limit $10 \mu\text{g/kg}$; (2) samples roasted at 90°C and 120°C have lower levels of sum PAH, $0.7 \mu\text{g/kg}$ and $0.6 \mu\text{g/kg}$.

Dried fruits: (1) there the contamination with PAH is low, content of PAH in any sample does not exceed the limit for BaP ($2.0 \mu\text{g/kg}$) or sum of PAH ($8.0 \mu\text{g/kg}$); (2) drying apples at different temperatures (55°C and 85°C), smoking apple slices before and after the drying as well as drying using a variety of anti-oxidants have demonstrated low levels of PAH – dried fruit is not hazardous food group.

Spices: (1) increased content of sum PAH in marjoram ($9.8 \mu\text{g/kg}$) and laurel ($15.1 \mu\text{g/kg}$) were observed; (2) laurel and rosemary from a cleaner environment contained lower amounts of PAH compared with polluted environments (close to the road).

Suggestions to reduce the levels of PAH in foods we proposed.

4. Poročilo o realizaciji predloženega programa dela na raziskovalnem projektu²

Problem in cilji projekta

Policiklični aromatski ogljikovodiki (v nadaljevanju PAH) so skupina organskih spojin z enim ali več med seboj povezanimi obroči. PAH se v naravnem okolju nahajajo v fosilnih gorivih, prav tako nastajajo kot stranski produkt pri zgorevanju fosilnih goriv in drugih organskih snovi. PAH najdemo tudi v toplotno obdelani hrani in v dimljenih živilih. PAH so lipofilne organske spojine.

Za PAH je značilno, da v procesu toplotne obdelave živil nastajajo v različnih medsebojnih razmerjih. Količine in medsebojna razmerja spojin PAH so odvisni od vrste živila oz. njegove primarne sestave, vsebnosti drugih snovi (lahko tudi aditivov), stopnje pred-obdelave, temperature in trajanja toplotne obdelave oz. dimljenja. Ne glede na opredeljene toksične profile prevladuje naslednja razvrstitev spojin PAH glede njihove toksičnosti:

- (1) spojine karcinogene za živali (benz(a)antracen, BaP, benzo(b)fluoranten, dibenzo(a,h)piren in indeno(1,2,3-cd)piren),
- (2) utemeljena ocena o karcinogenosti označenih spojin za človeka (benz(a)antracen, BaP in dibenzo(a,h)piren),
- (3) velika verjetnost, da sta spojini karcinogeni za človeka (benzo(b)fluoranten in benzo(k)fluoranten),
- (4) za navedene spojine (antantren, benzo(e)piren, benzo(ghi)perilen, dibenz(a,c)antracen, fenantren, fluoranten, fluoren, krizen in piren) ni zanesljivih podatkov o njihovi karcinogenosti za človeka.

Pragmatičnost pravnega reda ES se kaže v opredelitvi mejnih vrednosti za BaP, kazalnik prisotnosti PAH (Uredba Komisije (ES) št. 1881/2006), citirano: »Benzo(a)piren, za katerega so navedene mejne vrednosti, se uporablja kot kazalnik prisotnosti in vpliva rakotvornih policikličnih aromatskih ogljikovodikov«. Evropska komisija priporoča spremljanje prisotnosti širšega nabora spojin (benz(a)antracen, BaP, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perilen, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, ciklopenta(cd)piren, dibenz(a,h)antracen, dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,h)piren, dibenzo(a,i)piren, dibenzo(a,l)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, krizen, naftalen in 5-metilkrizen).

Opredelitev problema

Povečan vnos PAH v človeški organizem je bil v preteklosti poleg kajenja in vdihavanja onesnaženega zraka v glavnem povezan z uživanjem mesnih in ribjih izdelkov, pri katerih so zaradi tehnoloških procesov sušenja, prekajevanja in specifičnih načinov priprave (pečenje na žaru), živila direktno izpostavljena produktom gorenja, ki predstavljajo najpomembnejši vir PAH. PAH lahko najdemo v okolju, vodi, atmosferi in sedimentih (zemlja). Hrana pa je lahko kontaminirana preko različnih poti: z direktnim izpostavljanjem PAH iz atmosfere kot ekološki

onesnaževalec, predvsem za različno sadje in zelenjavo, onesnaženjem preko embalažnega materiala in produkcijo PAH med toplotno obdelavo živil in prekajevanjem, predvsem živil živalskega izvora pa tudi pri praženju semen oljarič.

Cilji

- Analizirati stanje vsebnosti PAH v domačem suhem sadju, prekajenih mesnih izdelkih, suhih dišavnicah in začimbah, bučnem olju
- Razviti analizne metode za ugotavljanje PAH.
- Primerjati različne tehnike prekajevanja-dimljenja, segrevanja in sušenja navedenih živil in njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih.
- Primerjati vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih.
- Pripraviti predlog ukrepov za zmanjševanje vsebnosti PAH v navedenih živilih.

Načrt raziskave in metode dela

Načrt raziskave je bil postavljen skladno s postavljenimi cilji in izveden v okviru petih načrtovanih delavnih sklopov (DS). Projekt smo izvajali partnerji iz Univerze v Ljubljani, Biotehniške fakultete ter Zavoda za zdravstveno varstvo Maribor (ZZV Mb) – analitika PAH.

DS1 Analiza vsebnosti PAH v vzorcih izbranih živil kupljenih na slovenskem trgu

Izbranih je skupaj 90 živil različnih domačih in tujih proizvajalcev (47 mesnih izdelkov petih skupin, 29 vzorcev suhega sadja, 4 začimbe/dišavnice in 10 vzorcev bučnega olja. Vzorci so bili dani na analizo PAH.

DS2 Razvoj analitskih metod za ugotavljanje vsebnosti PAH

Analitske metode določanja vsebnosti PAH so bile usklajene z uredbami (ES): 333/2007, 1881/2006 in 835/2011. Uredbi navajata izvedbena merila za analitske metode za PAH (LOD, LOQ, izkoristek,...). Meje vrednosti so predpisane za BaP in vsoto PAH: benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten in BaP.

Mejne vrednosti so različne glede na vrsto živila:

Vrsta živila	BaP (µg/kg)	vsota PAH (µg/kg)
olja, masti	2,0	10,0
prekajeno meso in izdelki 5,0 (do 31.08.2014)		30,0
	2,0 (od 01.09.2014)	12,0
otroška hrana	1,0	1,0

Določenih je bilo 16 PAH: benzo(c)fluoren, benzo(a)antracen, ciklopenta(cd)piren, krizen, 5-metilkrizen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(a)piren, indeno (1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perilen, dibenzo(a,l)piren, dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,i)piren, dibenzo(a,h)piren, in vsota – BaA, Kri, BbF in BaP. Metoda je bila v drugi fazi izpopolnjena, točneje njena občutljivost je bila povečana.

DS3: Primerjava različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja živil ter njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih

Opravljenih je bilo več modelnih laboratorijskih poskusov in proizvodnih poskusov:

Bučno olje: toplotna obdelava bučnih semen do treh različnih temperatur, pridobivanje olja po enaki metodi.

Suha jabolka:

- suha jabolka netretirana ali tretirana s SO₂ ali z vitaminom C, lupljena/nelupljena, sušena in dimljena pri 55 in 85 °C
- jabolka z lupino, netretirana (kontrola), 1 min 20 °C ali 1 min 40 °C, brisana, dimljena.

Začimbe: nabrali smo lovor in rožmarin na čistih lokacijah in ob cesti (onesnaženje).

Mesnine: testirali smo vpliv različnih metod dimljenja (čas, temperatura, vrsta lesa za proizvodnjo dima, metoda toplotne obdelave) v izdelkih: kranjska klobasa, hrenovke, perutninske sekljanine.

DS4: Primerjava vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih

Na izbranih skupinah izdelkov, kjer je potencialno večja verjetnost prisotnosti PAH, je bila narejena primerjalna analiza (Tabeli 1a, 2a).

DS5: Priprava predlogov ukrepov za zmanjševanje vsebnosti PAH v živilih

Iz podatkov o vsebnosti PAH v poskusnih laboratorijski proizvodih so pripravljene predlogi ukrepov in tudi nadaljnjih raziskav s ciljem zmanjšanja vsebnosti PAH.

Rezultati raziskave

Vsebnost PAH v živilih na slovenskem trgu (DS1)

Rezultati analiz PAH v živilih na slovenskem trgu (Tabele 1-3) so pokazali, da dokazane vsebnosti BaP in vsote PAH (BaA, Kri, BbF, BaP) v treh vzorcih **bučnega olja** presegajo mejno vrednost. Nobeden vzorec **mesnin** ni presegel mejnih vrednosti za vsoto PAH ali BaP (Tabela 1). V **suhem sadju** so bile dokazane vsebnosti PAH pod mejo določanja uporabljene analize metode za PAH: vsota PAH 8 µg/kg oz. 2 µg/kg za BaP. Za **suhe dišavnice** je bilo potrebno metodo za določanje PAH na novo postaviti. Med začimbami (Tabela 5) je bil pozitiven vzorec rožmarina, nabran ob cesti, z vsoto PAH 36,8 µg/kg. Povečano vsoto PAH smo ugotovili tudi za lovor iz trgovine (15,1 µg/kg), lovor, nabran ob cesti, 10,4 µg/kg in majaron iz trgovine 9,8 µg/kg. Vrednost BaP ni v nobenem vzorcu presegla vrednosti 2 µg/kg.

V drugi fazi analiz je bila uporabljena metoda (SPE), s katero je mogoče določiti koncentracije PAH pod 1 µg/kg. Na dimljenih mesninah so bile opravljene ponovne analize (Tabela 1a). Najmanjša vsota PAH je v hrenovkah (1,1-1,4 µg/kg), pršutu 1,3 µg/kg, nekoliko večja v prekajeni slanini (1,1-8 µg/kg), panceti (3,9-4,2 µg/kg), suhih rebrih (6,9 µg/kg) in največja v prekmurski šunki (33,5 µg/kg).

Razvoj analitskih metod za ugotavljanje vsebnosti PAH (DS2)

Opravljen je bil validacija metode za določanje PAH. V vseh vzorcih smo kemijsko analizirali 16 spojin iz skupine PAH, ki so v dokumentih ES opredeljene za relevantne. Način priprave vzorcev je odvisen od vsebnosti maščobe.

Osnovne značilnosti metode so naslednje: spodnja meja zaznavanja/LOD (podatek velja za matriks živil živalskega izvora – mesnine) 0,5 µg/kg (selektivno za posamezno spojino), spodnja meja določanja/LOQ 1 µg/kg. Izkoristki metode so 50-70%, za validacijo so uporabljeni devterirani standardi. Na enak način je bila opravljena tudi validacija metod za določanje PAH v drugih skupinah živil.

Primerjava različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja živil ter njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih (DS3)

Mesnine

Podaljšanje časa dimljenja kranjskih klobas ni pokazalo prekoračenje meje za BaP in vsote PAH (Tabela 7). Vrsta dima (Tabela 8) je vplivala na vsebnost PAH, največ smo jih določili v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci, značilno manjša je vsota PAH v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci in brinovim lesom, lesom jablane ter slivovim lesom. Dva načina toplotne obdelave piščančjih pleskavic (Tabela 9), pečenje na žaru z ogljem in pečenje na dvoploščnem žaru, ne vplivata na vsebnost PAH.

Bučno olje

V poskusu kontrolirane proizvodnje bučnega olja pri treh različnih temperaturah praženja (90, 120 in 150 °C) je imel vzorec pražen pri 150 °C največjo vsoto PAH (1,5 µg/kg), a pod dovoljeno mejo (Tabela 4). Koncentracija BaP ni presegala dovoljene meje.

Suho sadje

Za suho sadje in začimbe po Uredbi komisije (ES) št. 1881/2006 niso postavljene dovoljene mejne vrednosti za vsoto PAH niti za BaP. Vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivem suhem sadju kažejo, da je onesnaženje majhno, saj vsebnost BaP v nobenem vzorcu ne presega 2,0 µg/kg, vsota PAH pa ne 8,0 µg/kg (Tabela 2 in 2a) in je zaradi tega suho sadje neproblematično živilo. Tudi poskusi sušenja jabolčnih krehljev pri različnih temperaturah, prekajevanje krehljev pred in po sušenju in sušenja z uporabo različnih antioksidantov (askorbinska kislina in SO₂) so pokazali, da so vsebnosti PAH majhne in da sušeno sadje ni rizična skupina živil (Tabela 6).

Začimbe

V začimbah iz trga so bile povečane koncentracije vsote PAH v majaronu (9,8 µg/kg) in lovruju (15,1 µg/kg), vsebnost BaP v nobenem primeru ni dosegla koncentracije 1 µg/kg (Tabela 5). Pod drobnogledom sta bila lovor in rožmarin. Ugotovili smo, da v naravi nabrane začimbe iz čistejšega okolja vsebujejo manj PAH v primerjavi z začimbami iz onesnaženega okolja. Povečana vsebnost PAH v začimbah ne predstavlja velikega tveganja zaradi majhnih uporabljenih količin v praksi.

Primerjava vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih (DS4)

Vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih ne kažejo pomembnih razlik, vsa živila izpolnjujejo veljavne predpise o dovoljenih mejnih koncentracijah PAH. V kolikor bi se predpisi spremenili v smislu zmanjšanja dovoljenih mejnih koncentracij PAH, kar pa se že kaže v spremembi uredbe o vsebnosti PAH v prekajenem mesu in izdelkih, pa bi lahko nekatere skupine prekajenega suhega mesa pomenile tveganje. Morda bi postali problematični tudi nekateri drugi izdelki, kot so bučno olje in začimbe. V tej smeri pa bi bile potrebne še nadaljnje raziskave.

Predlogi ukrepov za zmanjševanje vsebnosti PAH v živilih (DS5)

Na podlagi rezultatov raziskav opravljenih v okviru tega projekta podajamo naslednji predlog ukrepov za zmanjšanje vsebnosti PAH v živilih:

- primaren namen dimljenja naj bo senzorična kakovost živil, nikakor pa ne namen konzerviranja; zato naj bo ta postopek opravljen v čim krajšem času in pri čim nižjih temperaturah;
- uporabijo naj se nižje temperature obdelave bučnih semen (do 120 °C) za proizvodnjo bučnega olja;
- pri začimbah z večjim tveganjem za povišano vsebnost PAH (lovor, rožmarin, majaron) poskrbeti za kontrolo kakovosti surovin, da bo njihovo poreklo kontrolirano oz. iz manj onesnaženega okolja;
- pri prekajenih mesninah je potrebno poskrbeti za uporabo dima iz najbolj primerne lesa (bukev, bukev+brin); večje tveganje za povečano koncentracijo PAH je uporaba drugih trdih vrst lesa, še bolj pa mehkih vrst lesa z večjo vsebnostjo smol; če zaradi senzorične kakovosti nekaterih mesnin dimljenje ni nujno potrebno, potem priporočamo ta postopek opustiti;
- kljub majhnim koncentracijam PAH v suhem sadju, se s ciljem njihovega zmanjšanja ne priporoča uporaba dimljenja kot tradicionalne metode v pridobivanju sušenega sadja.

5. Ocena stopnje realizacije programa dela na raziskovalnem projektu in zastavljenih raziskovalnih ciljev³

Prvotno zastavljeni raziskovalni cilji so bili vsled nepričakovanih rezultatov v začetni fazi analiz živil na slovenskem trgu na dveh skupinah živil (bučno olje, začimbe) dodatno razširjeni v točki 3:

1. Analizirati stanje vsebnosti PAH v domačem suhem sadju, prekajenih mesnih izdelkih, suhih dišavnicah in začimbah, jedilnih oljih (bučno olje)
2. Razviti analize metode za ugotavljanje PAH.
3. Primerjati različne tehnike prekajevanja-dimljenja, segrevanja in sušenja navedenih živil in njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih.
4. Primerjati vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih.
5. Pripraviti predlog ukrepov dobre kmetijske prakse za zmanjševanje vsebnosti PAH v navedenih živilih.

Program raziskave je bil v celoti realiziran in cilji v povečanem obsegu realizirani. Niso pa bili rezultati objavljeni v obliki znanstvenih člankov v revijah z IF, ker je bila raziskava opravljena predvsem kot monitoring stanja kontaminiranosti živil s poliaromatskimi ogljikovodiki na slovenskem tržišču in je bilo raziskano predvsem stanje varnosti živil pri nas. Za objavo znanstvenih člankov bi bilo potrebno na novo zastaviti eksperimente na podlagi rezultatov dosedanje raziskave, kar bi zahtevalo novo financiranje projekta.

6. Utemeljitev morebitnih sprememb programa raziskovalnega projekta oziroma sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave projektne skupine⁴

Cilji raziskave so se delno spremenili oz. dopolnili (dogovor na 5. sestanku projektne skupine, zapisnik z dne 20. sept. 2012). Glede na presežene dovoljene meje vsebnosti PAH v nekaterih vzorcih bučnega olja kupljenih na slovenskem trgu, je bil dodatno opravljen poskus vpliva različne toplotne obdelave bučnih semen na vsebnost PAH v olju. Prav tako sta na podlagi rezultatov začetnih analiz začimb (koncentracije PAH pod mejo detekcije) črtana iz nadaljnjih raziskav sušeni origano in peteršilj, razširjena pa je raziskava vpliva izvora/lokacije rasti oz. kontaminiranosti okolja na vsebnost PAH v lovorju in rožmarinu.

7. Najpomembnejši znanstveni rezultati projektne skupine⁵

	Znanstveni dosežek		
1.	COBISS ID		
	Naslov	SLO	
		ANG	
	Opis	SLO	
		ANG	
	Objavljeno v		
	Tipologija		

8. Najpomembnejši družbeno-ekonomski rezultati projektne skupine⁶

	Družbeno-ekonomski dosežek		
1.	COBISS ID		
	Naslov	SLO	
		ANG	
	Opis	SLO	
		ANG	
	Šifra		
	Objavljeno v		
	Tipologija		

9. Drugi pomembni rezultati projektne skupine⁷

Do zaključka projekta (30. 09. 2013) je bilo sofinancerju Ministrstvu za kmetijstvo in okolje oddano zaključno poročilo o rezultatih opravljenega dela na projektu "Analiza onesnaženosti in možnosti za zmanjšanje policikličnih aromatskih ogljikovodikov v živilih" (26. 09. 2013). Na Biotehniški fakulteti je bila tudi javna predstavitev rezultatov projekta (28. oktobra 2013) v prisotnosti nadzornikov izvajanja projekta in drugih predstavnikov MKO, ki so predstavljali interese živilske stroke, ki jo problematika PAH v živilih zadeva. Z določenimi predlogi po dopolnitvi poročila, je le-to bilo sprejeto in ocenjeno kot pozitivno. Dana je bila naslednja ocena realizacije projekta in predlogi bodočih aktivnosti:

1. To je bila ena prvih raziskav stanja kontaminiranosti izbranih skupin živil s poliaromatskimi ogljikovodiki (PAH) na slovenskem trgu in prva raziskava pri nas o vplivu različnih okoljskih in tehnoloških dejavnikov na pojavnost PAH v izbranih skupinah živil (bučno olje, mesni izdelki, suho sadje, začimbe/dišavnice).
2. Spodnja meja zaznavanja/LOD 0,5 µg/kg (selektivno za posamezno spojino) in spodnja meja določanja /LOQ 1 µg/kg je za inspekcijske preglede (uradni monitoring) ustrezna
3. Pridobljeni rezultati niso primerni za statistično obdelavo in težko uporabni za pripravo znanstvenih objav.
4. Občutljivost metode za določanje PAH v živilih bi bilo potrebno v primeru spremembe zakonodaje v smeri znižanja mej dovoljenih koncentracij PAH še izboljšati, prav tako za namen raziskovalnega dela in znanstvenih objav s področja kemijske varnosti hrane.

Dan je bil tudi izvleček vsebinskega poročila o realizaciji predloženega programa in rezultati v prilogi k zaključnemu poročilu vsebinsko podrobno predstavljeni z priloženimi tabelami (9).

10. Pomen raziskovalnih rezultatov projektne skupine⁸

10.1.Pomen za razvoj znanosti⁹

SLO

Razvite in validirane so bile metode za določanje PAH v različnih kompleksnih matriksih (animalna in rastlinska živila), ki so bolj natančne in točne za vrednotenje vsebnosti šestnajstih najpomembnejših PAH (benzo(c)fluoren, benzo(a)antracen, ciklopenta(cd)piren, krizen, 5-metilkrizen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perilen, dibenzo(a,l)piren, dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,i)piren, dibenzo(a,h)piren, vsota-BaA, Kri, BbF, BaP).

Analitske metode določanja vsebnosti PAH so bile usklajene z uredbami: Uredba komisije (ES) št. 333/2007 (s spremembami) in Uredba komisije (ES) št. 1881/2006 (s spremembami za PAH: Uredba komisije (ES) št. 835/2011). Uredbi navajata izvedbena merila za analitske metode za PAH (LOD, LOQ, izkoristek,...), razlago rezultatov in poročanje rezultatov ter mejne vrednosti PAH v živilih. Mejne vrednosti so predpisane za benzo(a)piren in vsoto PAH: benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten in benzo(a)piren.

Rezultati bodo dostopni strokovnemu in znanstvenemu krogu prek objav v strokovnih in znanstvenih revijah in znanstvenih/strokovnih srečanjih.

ANG

The methods for the determination of PAHs in various complex matrices (animal and plant foods) that are more precise and accurate for evaluating the content of the sixteen most important PAHs (benzo(c)fluorene, benzo(a)anthracene, cyclopenta(c,d)pyrene, chrysene, 5-methylchrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(j) fluoranthene, benzo(a) pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene, dibenzo(a,l) pyrene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene, and the sum – BaA, Kri, BbF, BaP) were developed and validated.

Analytical methods for the determination of PAH were consistent with the Commission Regulation (EC) No 333/2007 (as amended) and Commission Regulation (EC) No 1881/2006 (as amended PAH: Commission Regulation (EC) No 835/2011). Regulations specify the criteria for analytical methods for PAH (LOD, LOQ, recovery...), interpretation and reporting of results as well as limits of PAH in foods. Limits are prescribed for benzo(a)pyrene and the sum of PAH: benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene.

Results will be available for technical and scientific society through publications in scientific journals and scientific/professional meetings.

10.2.Pomen za razvoj Slovenije¹⁰

SLO

Rezultati so dali vpogled v stanje o vsebnosti PAH v živilih na slovenskem trgu, ki pa, z redkimi izjemami pri bučnem olju in nekaterih suhih začimbah (lovor, rožmarin), ni problematično in ne zahteva poostrenih ukrepov.

Rezultati modelnih in industrijskih poskusov o vplivu različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja živil na vsebnost PAH v teh živilih bodo omogočili neposreden prenos ukrepov/znanja v živilsko industrijo, kar sovпада z interesom tako industrije kot potrošnikov, ki iščejo živila s preprosto pripravo, varna in zdravju prijazna. Rezultati bodo izboljšali prehransko varnost živil po toplotni obdelavi, s tem pa zagotovili velik vpliv na družbo (zaščita pred boleznimi) in gospodarstvo (prilagoditev tehnologij).

Za industrijo bomo v sodelovanju z GIZ-om Meso-izdelki in Direktoratom za varno hrano pripravili strokovne članke in seminar. Rezultati so direktno uporabni v živilski industriji, vplivali pa bodo tako na kakovost kot tudi varnost živil, in bodo v skladu s priporočili EFSA.

ANG

The results give insight into the state of PAH in foods on the Slovenian market, but with rare exceptions (pumpkin seed oil and some dried spices, such as bay leaves and rosemary) isn't

problematic and there is not need to stricter measures.

The results of model and industrial experiments on the effects of different smoking techniques, cooking and drying food on the PAH content in these foods will allow direct transfer of actions/knowledge in the food industry, which coincides with the interests of both industry and consumers who are looking for a simple preparation of food, safe and health-friendly. The results will improve food safety after heat treatment, thus ensuring a great impact on society (protection against diseases) as well as economy (adaptation technologies).

In collaboration with GIZ Meat Products and Food Safety Directorate (MKO) professional articles and seminars will be prepared. The results are directly applicable in the food industry, and will affect both the quality and safety of food, and in line with the recommendations of the EFSA.

11. Vpetost raziskovalnih rezultatov projektne skupine.

11.1. Vpetost raziskave v domače okolje

Kje obstaja verjetnost, da bodo vaša znanstvena spoznanja deležna zaznavnega odziva?

- ☒ v domačih znanstvenih krogih
- ☒ pri domačih uporabnikih

Kdo (poleg sofinancerjev) že izraža interes po vaših spoznanjih oziroma rezultatih?¹¹

GZS-Zbornica kmetijskih in živilskih podjetij, GIZ Meso-izdelki, Direktorat za varno hrano.

11.2. Vpetost raziskave v tuje okolje

Kje obstaja verjetnost, da bodo vaša znanstvena spoznanja deležna zaznavnega odziva?

- ☐ v mednarodnih znanstvenih krogih
- ☐ pri mednarodnih uporabnikih

Navedite število in obliko formalnega raziskovalnega sodelovanja s tujini raziskovalnimi inštitucijami:¹²

Na tem projektu formalnega sodelovanja s tujimi raziskovalnimi institucijami ni bilo.

Kateri so rezultati tovrstnega sodelovanja:¹³

12. Izjemni dosežek v letu 2013¹⁴

12.1. Izjemni znanstveni dosežek

Opravljen je bila validacija analitske metode za določanje šestnajst spojin iz skupine PAH in na novo postavljena spodnja meja zaznavanja/LOD 0,5 µg/kg (selektivno za posamezno spojino), spodnja meja določanja/LOQ 1 µg/kg, izkoristki metode 50-70 %. Definirani so bili postopki metod (ekstrakcija vzorca, koncentriranje, SPE čiščenje, pogoji GC/MS) za posamezne skupine izdelkov: prekajeno meso, sadje, začimbe, bučno olje. Raziskan je bil vpliv različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja živil na vsebnost PAH v štirih skupinah živil: A) Bučno olje, B) Mesnine, C) Suho sadje, D) Začimbe. Podani so predlogi ukrepov za zmanjšanje vsebnosti PAH v živilih.

12.2. Izjemni družbeno-ekonomski dosežek

Rezultati raziskave imajo aplikativno vrednost, ki jo po šifrantu razvrstimo na naslednje:

- pridobitev novih praktičnih znanj, informacij in veščin
- pridobitev novih znanstvenih spoznanj
- dvig tehnološke ravni
- izboljšanje obstoječega tehnološkega procesa oz. tehnologije
- razvoj novih proizvodnih metod in instrumentov oz. proizvodnih procesov
- izboljšanje obstoječih proizvodnih metod in instrumentov oz. proizvodnih procesov
- izboljšanje obstoječega informacijskega sistema/podatkovnih baz
- prenos obstoječih tehnologij, znanj, metod in postopkov v prakso
- razvoj standardov
- svetovalna dejavnost

Učinki aplikativnih rezultatov pa so naslednji:

- razširitev ponudbe novih izdelkov/storitev na trgu
- tehnološko prestrukturiranje dejavnosti
- uvajanje novih tehnologij
- dvig kvalitete življenja
- varovanje okolja in trajnostni razvoj
- varovanje zdravja in razvoj zdravstvenega varstva

C. IZJAVE

Podpisani izjavljam/o, da:

- so vsi podatki, ki jih navajamo v poročilu, resnični in točni
- se strinjamo z obdelavo podatkov v skladu z zakonodajo o varstvu osebnih podatkov za potrebe ocenjevanja in obdelavo teh podatkov za evidence ARRS
- so vsi podatki v obrazcu v elektronski obliki identični podatkom v obrazcu v pisni obliki
- so z vsebino zaključnega poročila seznanjeni in se strinjajo vsi soizvajalci projekta
- bomo sofinancerjem istočasno z zaključnim poročilom predložili tudi elaborat na zgoščenki (CD), ki ga bomo posredovali po pošti, skladno z zahtevami sofinancerjev.

Podpisi:

*zastopnik oz. pooblaščen oseba
raziskovalne organizacije:*

in

vodja raziskovalnega projekta:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška
fakulteta

Božidar Žlender

ŽIG

Kraj in datum: Ljubljana 14.3.2014

Oznaka prijave: ARRS-CRP-ZP-2014-01/4

¹ Napišite povzetek raziskovalnega projekta (največ 3.000 znakov v slovenskem in angleškem jeziku). [Nazaj](#)

² Napišite kratko vsebinsko poročilo, kjer boste predstavili raziskovalno hipotezo in opis raziskovanja. Navedite ključne ugotovitve, znanstvena spoznanja, rezultate in učinke raziskovalnega projekta in njihovo uporabo ter sodelovanje s tujimi partnerji. Največ 12.000 znakov vključno s presledki (približno dve strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

³ Realizacija raziskovalne hipoteze. Največ 3.000 znakov vključno s presledki (približno pol strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

⁴ V primeru bistvenih odstopanj in sprememb od predvidenega programa raziskovalnega projekta, kot je bil zapisan v predlogu raziskovalnega projekta oziroma v primeru sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave projektne skupine v zadnjem letu izvajanja projekta, napišite obrazložitev. V primeru, da sprememb ni bilo, to navedite. Največ 6.000 znakov vključno s presledki (približno ena stran, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

⁵ Navedite znanstvene dosežke, ki so nastali v okviru tega projekta.
Raziskovalni dosežek iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) vpišete tako, da izpolnite COBISS

kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A'' ali A'. [Nazaj](#)

⁶ Navedite družbeno-ekonomske dosežke, ki so nastali v okviru tega projekta.

Družbeno-ekonomski rezultat iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A'' ali A'.

Družbeno-ekonomski dosežek je po svoji strukturi drugačen kot znanstveni dosežek. Povzetek znanstvenega dosežka je praviloma povzetek bibliografske enote (članka, knjige), v kateri je dosežek objavljen.

Povzetek družbeno-ekonomskega dosežka praviloma ni povzetek bibliografske enote, ki ta dosežek dokumentira, ker je dosežek sklop več rezultatov raziskovanja, ki je lahko dokumentiran v različnih bibliografskih enotah. COBISS ID zato ni enoznačen izjemoma pa ga lahko tudi ni (npr. prehod mlajših sodelavcev v gospodarstvo na pomembnih raziskovalnih nalogah, ali ustanovitev podjetja kot rezultat projekta ... - v obeh primerih ni COBISS ID). [Nazaj](#)

⁷ Navedite rezultate raziskovalnega projekta iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) v primeru, da katerega od rezultatov ni mogoče navesti v točkah 7 in 8 (npr. ni voden v sistemu COBISS). Največ 2.000 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

⁸ Pomen raziskovalnih rezultatov za razvoj znanosti in za razvoj Slovenije bo objavljen na spletni strani: <http://sicris.izum.si/> za posamezen projekt, ki je predmet poročanja. [Nazaj](#)

⁹ Največ 4.000 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

¹⁰ Največ 4.000 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

¹¹ Največ 500 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

¹² Največ 500 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

¹³ Največ 1.000 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

¹⁴ Navedite en izjemni znanstveni dosežek in/ali en izjemni družbeno-ekonomski dosežek raziskovalnega projekta v letu 2013 (največ 1000 znakov, vključno s presledki). Za dosežek pripravite diapozitiv, ki vsebuje sliko ali drugo slikovno gradivo v zvezi z izjemnim dosežkom (velikost pisave najmanj 16, približno pol strani) in opis izjemnega dosežka (velikost pisave 12, približno pol strani). Diapozitiv/-a priložite kot priponko/-i k temu poročilu. Vzorec diapozitiva je objavljen na spletni strani ARRS <http://www.arrs.gov.si/sl/gradivo/>, predstavitev dosežkov za pretekla leta pa so objavljena na spletni strani <http://www.arrs.gov.si/sl/analize/dosez/> [Nazaj](#)

Obrazec: ARRS-CRP-ZP/2014-01 v1.00

B3-E3-9C-C7-85-F6-B3-40-F2-33-C6-93-EE-15-6B-EC-E8-55-6F-D1

PRILOGA k zaključnemu poročilu – vsebinsko poročilo

CRP Zagotovimo si hrano za jutri

Projekt: Analiza onesnaženosti in možnosti za zmanjšanje policikličnih aromatskih ogljikovodikov v živilih

Povzetek

Vnos policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH) v človeški organizem je posledica kajenja in vdihavanja onesnaženega zraka, ter uživanja živil, pri katerih obstaja tveganje za povečano vsebnost PAH zaradi tehnoloških procesov sušenja, prekajevanja in specifičnih načinov toplotne priprave živil, ki so direktno izpostavljena produktom gorenja. Namen raziskave je bil analizirati stanje vsebnosti PAH v domačem suhem sadju, prekajenih mesnih izdelkih, suhih dišavnicah in začimbah, bučnem olju, ki se trži v Sloveniji, razviti analizne metode za ugotavljanje PAH, primerjati vplive različnih tehnik dimljenja, toplotne obdelave in sušenja izbranih skupin živil na vsebnost PAH ter pripraviti predloge ukrepov dobre kmetijske in tehnološke prakse za zmanjševanje vsebnosti PAH v živilih.

Modelni laboratorijski poskusi so bili opravljeni na treh skupinah živil in začimbah: A – bučno olje (toplotna obdelava bučnih semen pred stiskanjem do treh različnih temperatur (90 °C, 120 °C in 150 °C), B – suha jabolka (olupljena/neolupljena, tretiranje z SO₂, vitaminom C, sušenje ter dimljenje pri 55 °C in 85 °C), C – začimbe (lovor in rožmarin iz čistega in onesnaženega okolja) in D – mesnine (različen čas dimljenja (kranjska klobasa), različne vrste lesa za proizvodnjo dima (hrenovke) in različna postopka toplotne priprave perutninskih sekljancev (pleskavic) – odprti žar, dvoplošni žar. Po Uredbi komisije (ES) št 835/2011) so predpisane mejne vrednosti PAH v živilih predpisane za benzo(a) piren (BaP) in vsoto PAH: (benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren in sicer: olja in masti (2,0 ug/kg BaP, 10,0 ug/kg vsota PAH), prekajeno meso in izdelki (5,0 ug/kg BaP, 30,0 ug/kg vsota PAH). Za suho sadje in dišavnice meje za PAH niso določene.

Rezultati analiz so pokazali, da dokazane vsebnosti benzo(a)pirena in vsote PAH (BaA, Kri, BbF, BaP) v treh vzorcih bučnega olja presegajo mejno vrednost (2,0 ug/kg in 10,0 ug/kg).

Nobeden vzorec mesnin iz trga ni presegel mejne vrednosti za PAH(vsota) 30 µg/kg ,oz. 5 µg/kg za benzo (a) piren. Uredba Komisije 1881/2006 ne predpisuje mejnih vrednosti za PAH v suhem sadju in so dokazane vsebnosti PAH pod mejo določanja uporabljene analizne metode za PAH: PAH- vsota 8 µg/kg ,oz. 2 µg/kg za benzo (a) piren.

Med začimbami je bil pozitiven vzorec rožmarina-cesta s vsebnostjo skupnih PAH 36,8 µg/kg. Povečane vrednosti za skupne PAH smo ugotovili tudi za lovor iz trgovine (15,1 µg/kg), lovor-cesta (10,4 µg/kg) in majaron trgovina (9,8 µg/kg). Vrednost benzo(a)piren ni v nobenem vzorcu presegla vrednosti 2 µg/kg.

V drugi fazi je bolj natančna analiza PAH na izbranih vzorcih dimljenih mesnin pokazala najnižjo vsebnost PAH(vsota) v hrenovkah (1,1-1,4 µg/kg), pršutu 1,3 µg/kg, nekoliko višje v prekajeni slanini (1,1-8 µg/kg), panceti (3,9-4,2 µg/kg), suhih rebrih (6,9 µg/kg) in najvišjo v prekmurski šunki (33,5 µg/kg). V vzorcu prekmurske šunke dokazana vsebnost benzo(a)pirena ne presega mejne vrednosti (5 µg/kg) in tudi vrednost PAH vsota še ne presega mejne vrednosti.

Niso bile ugotovljene značilne razlike v vsebnosti PAH med slovenskimi in tujimi izdelki.

Opravljen je bila validacija analitske metode za določanje PAH. Način priprave vzorcev je odvisen od vsebnosti maščobe in od matriksa posamezne skupine živil in začimb. Osnovne

značilnosti metode so naslednje: spodnja meja zaznavanja/LOD (podatek velja za matriks živil živalskega izvora - "mesnine") 0,5 µg/kg (selektivno za posamezno spojino), spodnja meja določanja /LOQ 1 µg/kg. Izkoristki metode so 50 - 70%, za validacijo so uporabljeni devterirani standardi benzo(a)antracen-D12, krizen-D12, benzo(b)fluranten-D12, benzo(a)piren-D12, dibenzo(a,h)antracen-D14 in dibenzo(a,i)piren-D14. Definirani so bili tudi postopki metod (ekstrakcija vzorca, koncentriranje, SPE čiščenje, snemanje GC/MS) za posamezne skupine izdelkov: prekajeno meso, sadje, začimbe in bučno olje.

Raziskana je bila primerjava različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja živil ter njihov vpliv na vsebnost PAH v štirih skupinah živil

Mesnine: podaljšan čas dimljenja kranjskih klobas iz običajnih 12 minut na 24 minut v nobenem vzorcu ni pokazal prekoračenje mejne vrednosti benzo(a)pirena (2,0 µg/kg) in vsote PAH (30,0 µg/kg). Vrsta dima je vplivala na vsebnost PAH. Največ PAH je bilo v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci, kjer je bila vsota PAH $5,1 \pm 0,9$ µg/kg, sledijo hrenovke s podobno vsebnostjo vsote PAH, in sicer dimljene s slivovim 1 ($5,0 \pm 0,5$ µg/kg), brezovim ($4,1 \pm 1,4$ µg/kg) in češnjevim lesom ($3,9 \pm 0,6$ µg/kg), značilno manjša pa je vsota PAH v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci in brinovim lesom ($2,6 \pm 0,4$ µg/kg), lesom jablane ($2,6 \pm 0,5$ µg/kg) ter slivovim lesom 2 ($2,3 \pm 1,2$ µg/kg). Koncentracija benzo(a)pirena v nobenem primeru ni presegala vrednosti 1 µg/kg. Dva načina toplotne obdelave piščančjih pleskavic nista vplivala na vsebnost PAH. V vseh primerih je bila vsota PAH pod 2 µg/kg, benzo(a)pirena pa pod 0,5 µg/kg

Bučno olje: vzorec pražen pri 150 °C je imel najvišjo vrednost skupnih PAH (1,5 µg/kg), vendar še vedno precej pod dovoljeno mejo 10 µg/kg. Vzorca olja, ki sta bila proizvedena iz semen praženih pri 90 in 120 °C imata podobne vsebnosti vsote PAH, 0,7 µg/kg in 0,6 µg/kg. V nobenem od treh primerov koncentracija benzo(a)pirena ni presegala 0,5 µg/kg in je tudi pod dovoljeno mejno vrednostjo 2,0 µg/kg. Lahko zaključimo, da nastane več PAH pri višji temperaturi, vendar mejne vrednosti za benzo(a)piren in vsoto PAH v nobenem primeru niso dosežene.

Suho sadje: Vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih suhega sadja kažejo, da je nivo onesnaženja nizek, saj vsebnost benzo(a)pirena v nobenem vzorcu ne presega vrednosti 2,0 µg/kg, vsota PAH pa ne 8,0 µg/kg in je zaradi tega suho sadje neproblematično živilo. Tudi poskusi sušenja jabolčnih krehljev pri različnih temperaturah (55 in 85 °C), prekajevanje krehljev v komori za obdelavo z dimom pred in po sušenju in sušenja z uporabo različnih antioksidantov (askorbinska kislina in SO₂) so dokazali, da so vsebnosti PAH nizke, saj vsota PAH ne presega vrednosti 3,2 µg/kg in benzo(a)pirena je do 0,8 µg/kg, kar pomeni, da so sušeno sadje ni rizična skupina živil.

Začimbe

V začimbah kupljenih na trgu so bile analizirane povečane koncentracije vsote PAH v majaronu (9,8 µg/kg) in lovorju (15,1 µg/kg), medtem ko vsebnost benzo(a)pirena v nobenem primeru (tudi origano in peteršilj) ni dosegla koncentracije 1 µg/kg. Analiza lovorja in rožmarina je pokazala, da v naravi nabrane začimbe iz čistejšega okolja vsebujejo manj PAH v primerjavi z začimbami nabranimi v bolj onesnaženem okolju (ob cesti). Tako je bila vsota PAH v rožmarinu 5 µg/kg (čisto okolje) oz. 36,8 µg/kg (onesnaženo okolje), tudi benzo(a)pirena je bilo več iz onesnaženega okolja (1,6 µg/kg) v primerjavi z rožmarinom iz čistega okolja (<0,5 µg/kg). Podobno je tudi pri lovorju, kjer pa so koncentracije nekoliko nižje: vsota PAH 3,8 µg/kg vs. 10,4 µg/kg, benzo(a)piren <0,5 µg/kg. Razloga za kopičenje PAH v začimbah sta: visoko razmerje med površino rastlinskih delov in maso rastlinskega tkiva in povečana vsebnost maščob v katerih se PAH raztaplja.

Podani so predlogi ukrepov za zmanjšanje vsebnosti PAH v živilih: primaren senzorični ne pa konzervirajoč pomen dimljenja v bodoči praksi, uporaba nižjih temperatur obdelave bučnih

semen, izbira začimb z večjim tveganjem za povišane PAH iz manj onesnaženega okolja, prekajevanje mesnin z dimom pridobljenim iz ustreznega lesa (bukev), opuščanje dimljenja kot tradicionalne metode v pridobivanju sušenega sadja.

Analysis of contamination and possibilities for lowering of polycyclic aromatic hydrocarbons in food

Summary

Intake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the human body is the result of smoking and inhalation of contaminated air as well as consumption of food in which a risk of an increased PAH concentration exist due to technological processes of drying, smoking and specific heat food preparation methods – when food is directly exposed to the products of combustion. The purpose of this study was to determine the PAH content in the home-made dried fruit, smoked meat products, dry seasonings and spices, pumpkin seed oil, selling in Slovenia, to develop analytical methods for the determination of PAH content, to evaluate the effects of different techniques of smoking, heat treatment and drying on selected groups of PAH in the food, as well as to prepare guidelines for good agricultural and technological practices to reduce the levels of PAH in food. Model laboratory experiments were carried out on three groups of foods and spices: A – pumpkin seed oil (heat treatment to three different temperatures (90 °C, 120 °C, and 150 °C) of pumpkin seeds was applied before pressing them), B – dried apples (peeled/ unpeeled, treatment with SO₂, vitamin C, drying and smoking at 55 °C and 85 °C), C – spices (bay leaves and rosemary originated from pure and polluted environment), and D – meat products (different smoking time (Kranjska klobasa), various types of wood to produce smoke in smoking process (frankfurters), and different type of heat treatment – open grill or two plated grill (poultry patties)).

According to Commission Regulation (EC) No 835/2011 are prescribed limits of PAH in foods for benzo(a)pyrene (BaP) and the sum of PAH (benzo(a) anthracene, chrysene, benzo (b) fluoranthene, benzo (a) pyrene as follows: oils and fats (2.0 ug / kg BaP , 10.0 ug / kg total PAH) , smoked meat products (5.0 ug / kg BaP , 30.0 ug / kg sum of PAH) . For dried fruit and spices limits for PAH have not been established .The results showed that the proven contribution of benzo (a) pyrene and sum of PAH in three samples of pumpkin seed oil exceeding the limit (2.0 ug / kg and 10.0 ug / kg). None of the sample of meat products did not exceed the maximum levels for PAH (sum) 30 µg / kg , or . 5 µg / kg for benzo (a) pyrene . Commission Regulation 1881/2006 does not prescribe limits for PAHs in dried fruit and are proven PAH below the limit of quantification of the analytical method for PAH : sum PAH of 8 µg / kg , or . 2 µg / kg for benzo (a) pyrene. Among the spices was positive sample rosemary - road with a sum PAH 36.8 µg / kg. Elevated levels of sum PAHs were found for laurel in trade (15.1 µg / kg) , laurel - road (10.4 µg / kg) and marjoram trade (9.8 µg / kg) . The value of benzo (a) pyrene in no sample exceeded the value of 2 µg / kg.

In the second phase, a more detailed analysis of PAH in selected samples of smoked meat products showed the lowest content of PAH (sum) in Frankfurter sausages (1.1-1.4 µg / kg), dry cured ham 1.3 µg / kg, slightly higher in smoked bacon (1 0.1 to 8 µg / kg), pancetta (3.9 to 4.2 µg / kg), dry ribs (6.9 µg / kg) and the highest in the Prekmurje ham (33.5 µg / kg). In a sample of Prekmurje ham demonstrated the presence of benzo (a) pyrene does not exceed the limit value (5 µg / kg) and sum of PAH does not exceed the limit 10 µg/kg.. There were not found significant differences in the levels of PAH between Slovenian and foreign products.

It was carried out validation of analytical methods for the determination of PAHs. The method of sample preparation is dependent on the fat content of the matrix and each of the foods and spices. The basic characteristics of the method are as follows: the lower limit of detection / LOD (data applies to the matrix of foods of animal origin - "meat"), 0.5 µg / kg (selective for each compound), the lower limit of quantification / LOQ, 1 µg / kg. The recoveries of the method were 50 - 70%, are used to validate the deuterated standards of benzo (a) anthracene-D12, D12-chrysene, benzo (b) fluranten-D12, benzo (a) pyrene-D12, dibenzo (a, h) anthracene-D14 and dibenzo (a, i) pyrene-D14. Defined were procedures for methods (sample extraction, concentration, SPE clean record GC / MS) for individual groups of products: smoked meat, fruits, spices and pumpkin seed oil.

Studied was the comparison of different techniques of smoking , cooking and drying of foods and their impact on the content of PAHs in the four food groups Meat products: smoking time of Kranjska sausage was extended from usual 12 minutes to 24 minutes and in any of these samples showed no exceeding of the threshold of benzo (a) pyrene (2.0 µg / kg) and sum of PAH (30.0 µg / kg) . Type of smoke affected the content of PAH. Most PAH was determined in frankfurthers smoked with beech wood chips , where the sum of the PAH was 5.1 ± 0.9 µg / kg , followed by frankfurters with a similar content of total PAH , namely smoked plum with 1 (5.0 ± 0.5 µg / kg) , birch (4.1 ± 1.4 µg / kg) and cherry wood (3.9 ± 0.6 µg / kg) significantly lower content of the total PAH was in the Frankfurter sausages , smoked with beech wood chips and juniper wood (2.6 ± 0.4 µg / kg) , wood apple (2.6 ± 0.5 µg / kg) and plum wood 2 (2.3 ± 1.2 µg / kg) . The concentration of benzo (a) pyrene in no case exceed the limit of 1 µg / kg. Two ways of heat treatment of chicken patties did not influence the content of PAH. In all cases, the sum of PAH was below 2 µg / kg and benzo (a) pyrene less than 0.5 µg / kg.

Pumpkin seed oil: the sample roasted at 150 ° C had the highest value of sum PAH (1.5 µg / kg), but still well below the permissible limit of 10 µ g / kg. Samples of oils produced from the seeds roasted at 90 and 120 ° C have similar levels of sum PAH, 0.7 µg / kg and 0.6 µ g / kg. In all three cases the concentration of benzo (a) pyrene did not exceed 0.5 µg / kg and was also below the threshold of 2.0 µg / kg. It can be concluded that there are several PAH in oils produced at a higher temperature, but the limited levels for benzo (a) pyrene and sum of PAH in any case, are not achieved.

Dried fruits: PAH in commercially available samples of dried fruits show that the level of contamination is low, since the presence of benzo (a) pyrene in any sample does not exceed 2.0 µg / kg, and sum of PAH not 8.0 µg / kg. Therefore dried fruits are not problematic. Even attempts drying apples at different temperatures (55 and 85 ° C), smoking apple slices before and after the drying and drying using a variety of anti-oxidants (ascorbic acid and SO₂) have demonstrated low levels of PAHs, the sum of HPA does not exceed 3.2 µg / kg and of benzo (a) pyrene not exceed 0.8 µg / kg. That means the dried fruit is not hazardous food group.

Spices:

The spices purchased on the market showed increased concentrations of sum PAHs in marjoram (9.8 µg / kg) and laurel (15.1 µg / kg), while the presence of benzo (a) pyrene in any way (including oregano and parsley) failed to achieve a concentration of 1 µg / kg. Analysis of laurel and rosemary showed that wild-crafted herbs from a cleaner environment contain less PAH compared with spices from more polluted environments (close to the road). Thus, the sum of PAH in rosemary was 5 µg / kg (clean environment) or. 36.8 µg / kg (polluted environment), including benzo (a) pyrene was higher in samples from more polluted environment (1.6 µg / kg) in comparison with rosemary from a clean environment (<0.5 µg / kg). Similarly, the laurel, where the concentrations of PAHs are slightly lower: the sum of PAH 3.8 µg / kg vs. 10.4 µg / kg and benzo (a) pyrene <0.5 µg / kg. The reasons for the

accumulation of PAHs in spices are: high ratio between surface area of plant parts and plant-tissue mass and increased lipid content in which PAH dissolves.

The following are suggestions to reduce the levels of PAH in foods: importance of smoking in future practice have been primary in sensory quality and not conservation, the use of lower temperature for processing pumpkin seeds, selection of spices with an increased risk for PAH from less polluted environment, smoking meat with the smoke generated by the corresponding timber (beech), to give up smoking as a method for obtaining traditionally dried fruits.

Problem in cilji projekta

Policiklični aromatski ogljikovodiki (v nadaljevanju PAH) so skupina organskih spojin z enim ali več med seboj povezanimi obroči. Ne vsebujejo hetero-atomov. PAH se v naravnem okolju nahajajo v fosilnih gorivih (premog, nafta, oljni škrlavci), prav tako nastajajo kot stranski produkt pri zgorevanju fosilnih goriv in drugih organskih snovi. PAH najdemo tudi v toplotno obdelani hrani, predvsem v živilih, pripravljenih na žaru, in živilih, pripravljenih s klasičnim načinom dimljenja. PAH so lipofilne organske spojine, kar pomeni, da se dobro mešajo in raztapljajo v maščobnih matriksih, kot sta olje in mast.

PAH, ki vsebujejo do šest obročev, se poenostavljeno imenujejo lahki PAH, PAH z več kot šestimi obroči pa težki PAH. Praviloma so preiskave in posledično tudi pravni red, ki opredeljuje vsebnosti PAH v živilih, usmerjene v skupino lahkih PAH. Težki PAH nastajajo predvsem pri zgorevanju fosilnih goriv in drugih organskih snovi, praviloma v bistveno manjših količinah kot lahki PAH.

Za PAH je značilno, da v procesu toplotne obdelave živil nastajajo v različnih medsebojnih razmerjih. Količine in medsebojna razmerja spojin PAH so odvisni od vrste živila oz. njegove primarne sestave, vsebnosti drugih snovi (lahko tudi aditivov), stopnje pred-obdelave, temperature in trajanja toplotne obdelave oz. dimljenja, časa in načina (pogojev) skladiščenja in transporta. Ne glede na opredeljene toksične profile prevladuje naslednja razvrstitev spojin PAH glede njihove toksičnosti (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in olivenöhlhaltigen Fischereierzeugnissen Stellungnahme des BgVV vom 26. April 2002): (1) na osnovi obstoječih podatkov so navedene spojine karcinogene za živali (benz[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[b]fluoranten, dibenzo[a,h]piren in indeno[1,2,3-cd]piren), (2) na osnovi obstoječih podatkov obstaja utemeljena ocena o karcinogenosti označenih spojin za človeka (benz[a]antracen, benzo[a]piren in dibenzo[a,h]piren), (3) na osnovi obstoječih podatkov obstaja velika verjetnost, da sta označeni spojini karcinogeni za človeka (benzo[b]fluoranten in benzo[k]fluoranten), (4) za navedene spojine (antantren, benzo[e]piren, benzo[ghi]perilen, dibenz[a,c]antracen, fenantren, fluoranten, fluoren, krizen in piren) ni zanesljivih podatkov o njihovi karcinogenosti za človeka.

Pragmatičnost oz. previdnost pravnega reda ES se kaže v opredelitvi mejnih vrednosti za benz(a)piren, kazalnik prisotnosti PAH (Uredba Komisije (ES) št. 1881/2006), citirano: »Benzo(a)piren, za katerega so navedene mejne vrednosti, se uporablja kot kazalnik prisotnosti in vpliva rakotvornih policikličnih aromatskih ogljikovodikov«. Glede na številne spojine PAH, ki nastajajo v toplotno obdelanih živilih oz. dimljenih živilih, Evropska komisija priporoča (COMMISSION RECOMMENDATION of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods (notified under document number C(2005) 256) (Text with EEA relevance)(2005/108/EC))

spremljanje prisotnosti širšega nabora spojin (benz[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[ghi]perilen, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten, ciklopenta[cd]piren, dibenz[a,h]antracen, dibenzo[a,e]piren, dibenzo[a,h]piren, dibenzo[a,i]piren, dibenzo[a,l]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, krizen, naftalen in 5-metilkrizen).

Opredelitev problema

Povečan vnos PAH v človeški organizem je bil v preteklosti poleg kajenja in vdihavanja onesnaženega zraka v glavnem povezan z uživanjem mesnih in ribjih izdelkov, pri katerih so zaradi tehnoloških procesov sušenja, prekajevanja in specifičnih načinov priprave (pečenje na žaru), živila direktno izpostavljena produktom gorenja, ki predstavljajo najpomembnejši vir PAH. PAH lahko najdemo v okolju, vodi, atmosferi in sedimentih (zemlja), Hrana pa je lahko kontaminirana preko različnih poti: z direktnim izpostavljanjem PAH iz atmosfere kot ekološki onesnaževalec predvsem za različno sadje in zelenjavo, onesnaženjem preko embalažnega materiala in produkcijo PAH med toplotno obdelavo živil, kot je pečenje, pečenje na žaru in prekajevanje predvsem živil živalskega izvora pa tudi pri praženju semen oljarič, kot sta riček in buče.

Cilji

- Analizirati stanje vsebnosti PAH v domačem suhem sadju, prekajenih izdelkih, suhih dišavnicah in začimbah, jedilnih oljih (bučno olje)
- Razviti analizne metode za ugotavljanje PAH.
- Primerjati različne tehnike prekajevanja-dimljenja, segrevanja in sušenja navedenih živil in njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih.
- Primerjati vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih.
- Pripraviti predlog ukrepov dobre kmetijske prakse za zmanjševanje vsebnosti PAH v navedenih živilih.

Ključne ugotovitve iz literature

Splošno o policikličnih aromatskih ogljikovodikih

PAH, policiklični aromatski ogljikovodiki, so velika skupina spojin, ki imajo v svoji kemijski strukturi enega ali več aromatskih obročev. Nastajajo pri nepopolni razgradnji oz. sežigu organskega materiala. Naravni viri so gozdni požari ali vulkanski izbruhi, antropogeni viri pa so nepopolni sežig fosilnih goriv. PAH so biorazgradljivi v površinskih plasteh, v prisotnosti kisika V vodi se PAH adsorbirajo na sedimente in suspendirane snovi. Pravilnik o pitni vodi (2004) določa normativno vrednost za benzo(a)piren 0,010 µg/L in za vsoto PAH 0,10 µg/l (Bregar, 2006).

Dim je bogat vir *N*-nitrozo spojin, poleg tega pa med nepopolnim izgorevanjem lesa nastajajo tudi policiklični aromatski ogljikovodiki. PAH so mutagene spojine, ki se oblikujejo v živilih, zlasti v mesu in ribah, med prekajevanjem, pa tudi med toplotno obdelavo, zlasti med pečenjem na žaru. Ko meso pečemo nad žerjavico ali na plošči, se v žerjavico oz. na ploščo izcejata mesni sok in maščoba in tvorijo se PAH, ki se nato oprimejo površine mesa (Cross in Sinha, 2006).

Najpogosteje se v toplotno obdelanih živilih pojavlja najbolj karcinogen PAH benzo(a)piren (B(a)P). PAH nastajajo iz organskih spojin s kondenziranjem manjših enot pri visokih temperaturah, pri čemer se tvorijo stabilne polinuklearne aromatske spojine. V mehanizmu tvorbe PAH sta verjetno vključeni piroliza in pirosinteza. Pri visokih temperaturah se

organske spojine cepijo na manjše spojine, večinoma proste radikale, ki se nato znova spajajo in oblikujejo številne razmeroma stabilne PAH. Pri temperaturah pod 400 °C se tvorijo majhne količine PAH, v temperaturnem območju od 400 °C do 1000 °C pa vsebnost PAH narašča linearno (Lijinsky, 1991).

Različni postopki pečenja dajejo različne vsebnosti karcinogenih PAH. Tako so npr. pri pečenju v pečici, kjer meso ni v direktnem kontaktu z izcejo, vsebnosti PAH v mesu mnogo manjše kot pri pečenju na plošči (Jägerstad in Skog, 2005). PAH so prisotni v mesu in ribah, pečenih na žaru, v zelo različnih količinah (0-130 ng/g). Vsebnost B(a)P v teh živilih se giblje med 0,2 in 50 ng/g. Na žaru pečeno meso vsebuje okrog 10,5 ng/g B(a)P, njegova koncentracija pa narašča z večanjem stopnje pečenosti (Cross in Sinha, 2006).

Raziskave so pokazale, da so zaradi velikega deleža živil rastlinskega izvora v humani prehrani, tudi ta pomemben vir karcinogenih PAH. Izvor PAH, ki jih najdemo v rastlinskih živilih, je poleg tehnoloških procesov kot so industrijsko dimljenje, segrevanje in sušenje lahko tudi onesnaženje zraka ali kontaminacije pridelovalne zemlje (EFSA, 2008). Študije so dokazale, da je pomemben del PAH v rastlinskih živilih posledica usedanja toksičnih onesnaževalcev iz zraka na žita, čaje, kavo, sadje in zelenjavo oz. pridelovanje rastlinskih surovin na onesnaženi zemlji (Samsoe-Petersen s sod., 2002, EFSA 2008, Ziegenhals s sod., 2008, Salinas s sod., 2010). Biokemijski procesi penetracije PAH v rastlinska tkiva so povezani z lipofilnimi kemijskimi lastnostmi PAH, ki se dobro akumulirajo predvsem v lipidnih komponentah sadja in zelenjave. Te so sestavni del kutikul, ki prekrivajo zunanje površine rastlinskih tkiv. Kutikule vsebujejo različne lipidne komponente kot so voski, kutin in selektivno vežejo različne PAH, ki prihajajo z njimi v kontakt (Li in Chen, 2009). Poleg tega se v voščenih rastlinskih površinah lahki PAH lahko tudi koncentrirajo, težki PAH pa se vežejo na delce in usedajo na rastlinska tkiva (EFSA, 2008). EFSA (2008) je namenila posebno pozornost med drugimi živilni rastlinskega izvora tudi suhemu sadju, ki se je v preteklosti pogosto sušilo nad kurišči in je bilo tako direktno izpostavljeno dimu kot enemu od najpomembnejših virov onesnaženja s PAH. Literaturni podatki o vsebnostih PAH v sušenem sadju so skopi in marsikdaj tudi kontradiktorni. EFSA (2008) v istem poročilu izpostavlja, da vsebuje suho sadje bistveno nižje koncentracije PAH v primerjavi z drugimi skupinami živil in da obstajajo moderne tehnologije, ki omogočajo proizvodnjo suhega sadja brez povišanih vsebnosti PAH, nato pa izpostavlja suho sadje kot enega od najpomembnejših virov PAH v človeški prehrani. Poleg tega je težko ugotoviti, od kod PAH v suhem sadju izvirajo, saj so lahko tudi posledica kontaminacije med pridelavo in ne samo posledica predelave (Salinas s sod., 2010). Povišano vsebnost PAH v rastlinah so dokazali tudi v raziskavi, kjer so v polovici analiziranih prehranskih nadomestkov pretežno rastlinskega izvora našli vsebnosti enega ali več PAH večje od 2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Danyi s sod., 2009). V Sloveniji predstavlja sušenje sadja enega od tradicionalnih načinov predelave sadja na kmetijah. Predelujejo se predvsem jabolka, slive, hruške in tudi marelice. Načini sušenja so zelo različni od starih, klasičnih, kjer sadje prihaja v direkten kontakt z dimom, do modernih sušilnic, kjer je možno proizvesti suho sadje brez bistvenega povečanja vsebnosti PAH. Tehnološki proces sušenja suhega sadja najpomembneje vpliva na vsebnost PAH v suhem sadju, poleg tega pa je zelo pomembna tudi lokacija pridelave sadja, saj lahko bližina urbanih središč pomembno vpliva na povišano vsebnost PAH v svežem sadju. Pri sušenju so pomembni dejavniki akumulacije PAH količina in razporeditev komponent dima, ki prihajajo v kontakt s sadjem, čas izpostavljenosti, vrste lesa za kurjenje in druge. Pri rastlinskih materialih je pomembna tudi selektivna vezava PAH, saj se v kutikulah intenzivneje akumulirajo predvsem PAH z nižjo molekulsko maso.

Rak

Dodajanje PAH v prehrano glodalcev povzroča rak želodca, dojke in pri nekaterih limfome. Na osnovi podatkov laboratorijskih poskusov na živalih je enajst PAH spojin opredeljenih kot karcinogenih (IARC, 1983, 1985). Vendar se v živilih pojavljajo le trije PAH, ki so karcinogeni za živali po oralnem dodajanju: BaP, benz(a)antracen in dibenz(a)antracen. Ti trije se uvrščajo v skupino verjetnih karcinogenov za ljudi (skupina 2A). Posledice izpostavljenosti ljudi PAH so se v glavnem proučevale v povezavi s kajenjem ali pa poklicno izpostavljenostjo, ker so se kot tarčni organi pokazali pljuča, grelo in žrelo, dojke, gastrointestinalni trakt ter ledvica in mehur. Zelo malo je podatkov o izpostavljenosti PAH prek živil v povezavi z rakom. Nekaj raziskav kaže na povezavo med povečano pogostnostjo raka želodca in pogostim uživanjem dimljene hrane (Chu in sod., 1985). Prekajena živila (ki so večinoma tudi razsoljena) običajno vsebujejo tudi druge potencialno karcinogene snovi (npr. nitrite in nitrozamine), zato rakotvornega učinka prekajenega mesa ni mogoče pripisovati samo PAH.

Raziskave na živalih in ljudeh kažejo, da so PAH iz hrane direktno izpostavljena določena lokalna tkiva, vendar pa se te spojine razporejajo tudi v nekatere druge organe, zato je verjetno, da PAH iz živil prispevajo tudi k nastanku raka na pljučih in prsih. Čeprav je prehranska obremenitev človeka s PAH precejšnja, pa hkratna prisotnost PAH v okolju ter prisotnost drugih karcinogenih snovi v hrani otežujeta postavitve zanesljive povezave med PAH v živilih in nastankom raka (Jägerstad in Skog, 2005).

Izpostavljenost

Vnos PAH s hrano je v Evropi, ZDA in na Japonskem ocenjen okrog 1 mg na osebo na leto. Večina podatkov se nanaša na BaP, ki se giblje med 0,01 in 0,61 mg na osebo na leto. To pomeni dnevno 2-3 mikro grame na osebo; od tega je 0,5 do 5 % BaP. Povprečen vnos s hrano je primerljiv z vnosom pri kajenju enega zavojčka cigaret dnevno. Pomemben vir PAH so tudi živila rastlinskega izvora, v katerih so PAH prisotni predvsem zaradi onesnaženega zraka (Alomirah in sod., 2011). Tudi požiganje trsnih nasadov (Brazilija) prispeva k povečanju PAH v prehrani okoliških prebivalcev (Silva in sod., 2011). Raziskave so pokazale tudi, da mnoga sveža rastlinska živila, predvsem žita in zelenjava ter rastlinska olja lahko vsebujejo enako ali celo več PAH kot pečeno meso. Večina vnosa PAH je posledica onesnaženja okolja, le 20-30 % izvira iz kuhane, pečene ali dimljene hrane (Skog in Jägerstad, 1998). V nekaterih deželah (npr. v Nemčiji, na Poljskem, v Avstriji, na Češkem, na Slovaškem, v Italiji, Belgiji, Španiji, Grčiji in na Švedskem) je predpisana maksimalna dovoljena koncentracija BaP v določenih živilih 1 mg/kg pri dimljenem mesu, v drugih pa ne (VB, F, Irska, Ciper, Luksemburg, Danska) (Wenzl in sod., 2006).

Priporočila, povzeta iz literature

Vnos mutagenih snovi, ki so odvisne od pogojev toplotne obdelave in nekaterih postopkov predelave živil, lahko prispeva k povečanemu tveganju za nastanek raka, zato strokovnjaki v večini zahodnih držav priporočajo njihovo zmanjšanje v živilih.

Vsebnost PAH v prekajenem mesu in nad žerjavico pečenem mesu, je med drugim odvisna tudi od vrste uporabljenega lesa. Trd les, npr. hrast, gori bolj čisto, nekatere druge vrste lesa in storži pa dajejo dim, ki vsebuje večje količine PAH. Med pečenjem nad žerjavico se je potrebno izogibati direktnemu kontaktu živila s plameni (povečanje vsebnosti za 10-krat; Wretling in sod., 2010), po možnosti pa tudi daljšemu kontaktu živila z dimom. Z uporabo posebnih žarov, ki onemogočajo kapljanje maščobe na vir toplote, se kontaminacija mesa s PAH značilno zmanjša (pečenje na žerjavici v primerjavi s pečenjem nad plinom ali v

električni pečici; Farhadian in sod., 2010). Pri prekajevanju je potrebna večja kontrola temperature pirolize lesa (Chung in sod., 2011). Smoter dimljenja naj bo zgolj senzorični (barva, aroma) in ne konzervirajoč, kar pomeni bolj blago dimljenje. V postopku prekajevanja je priporočljiva tudi uporaba prečiščenega dima, iz katerega so PAH odstranjeni (tekoči dim; Simon in sod., 2010).

Načrt raziskave in metode dela

Načrt raziskave je bil postavljen skladno s postavljenimi cilji in izveden v okviru petih načrtovanih delavnih sklopov (DS).

Projekt smo izvajali partnerji iz Univerze v Ljubljani, Biotehniške fakultete, Oddelka za živilstvo, in sicer Katedre za tehnologijo mesa (BF-animalna) in Katedre za tehnologijo rastlinskih živil (BF-rastlinska) – zbiranje vzorcev živil na slovenskem trgu in modelni laboratorijski poskusi ter Zavoda za zdravstveno varstvo Maribor (ZZV Mb)-analitika PAH.

DS1 Analiza vsebnosti PAH v vzorcih izbranih živil kupljenih na slovenskem trgu

BF je v slovenski trgovinah izbral skupaj 90 izdelkov, od tega 47 mesnih izdelkov petih skupin mesnin (hrenovke, kranjske klobase, sušena mesna slanina – panceta, pršut, suha vratina – zašink) različnih domačih in tujih proizvajalcev, 29 vzorcev suhega sadja (hruške – cele, krlji; jabolka – cela, krlji, rezine/čips; marelice, slive), 4 začimbe/dišavnice (majaron, lovor, origano, peteršilj) in 10 vzorcev bučnega olja. Ustrezno pripravljene in shranjene vzorce so bili dani na analizo PAH (ZZV Maribor).

DS2 Razvoj analitskih metod za ugotavljanje vsebnosti PAH

Analitske metode določanja vsebnosti PAH so bile usklajene z uredbami: Uredba komisije (ES) št 333/2007 (s spremembami) in Uredba komisije (ES) št 1881/2006 (s spremembami za PAH: Uredba komisije (ES) št 835/2011). Uredbi navajata izvedbena merila za analitske metode za PAH (LOD, LOQ, izkoristek,...), razlago rezultatov in poročanje rezultatov ter mejne vrednosti PAH v živilih. Meje vrednosti so predpisane za benzo(a) piren in vsoto PAH: (benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren.

Mejne vrednosti so različne glede na vrsto živila :

VRSTA ŽIVILA	benzo(a)piren (ug/kg)	vsota PAH (ig/kg)
olja, masti	2,0	10,0
prekajeno meso in izdelki	5,0 (do 31.08.2014)	30,0
	2,0 (od 01.09.2014)	12,0
otroška hrana	1,0	1,0

Analiza je bila opravljena v ZZV Maribor. Določenih je bilo 16 PAH: benzo(c)fluoren, benzo(a)antracen, ciklopenta(cd)piren, krizen, 5-Metilkrizen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perilen, dibenzo(a,l)piren, dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,i)piren, dibenzo(a,h)piren, vsota-BaA, Kri, BbF, BaP.

Metoda je bila v drugi fazi izpopolnjena, to je njena občutljivost povečana in so bili izbrani vzorci ponovno analizirani, ter podatki predstavljeni v tabelah 1, 2 in 3.

DS3: Primerjava različnih tehnik prekajevanja, toplotne obdelave in sušenja živil ter njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih

Opravljenih je bilo več modelnih laboratorijskih poskusov in proizvodnih poskusov toplotne obdelave, dimljenja in sušenja različnih skupin živil s potencialnim tveganjem za pojav PAH v izdelkih.

Poskus A – bučno olje: toplotna obdelava bučnih semen do treh različnih temperatur (90 °C, 120 °C, 150 °C), pridobivanje olja po enaki metodi, analiza PAH

Poskus B – suha jabolka:

- suha jabolka netretirana lupljena/nelupljena, sušena pri 55 °C in 85 °C
- suha jabolka tretirana s SO₂ lupljena/nelupljena, sušena pri 55 °C in 85 °C
- suha jabolka tretirana z vitaminom C, lupljena/nelupljena, sušena pri 55 °C in 85 °C
- suha jabolka netretirana, lupljena/nelupljena, sušena in dimljena pri 55 °C in 85 °C
- suha jabolka tretirana s SO₂, lupljena/nelupljena, sušena in dimljena pri 55 °C in 85 °C
- suha jabolka tretirana z vitaminom C, lupljena/nelupljena, sušena in dimljena pri 55 °C in 85 °C
- jabolka z lupino, netretirana, kontrola
- jabolka z lupino, brisana, dimljena
- jabolka z lupino, 1 min 20°C ali 1 min 40°C, dimljena

Poskus C – začimbe: odvzeti so bili vzorci lovorja in rožmarina, nabranih iz okoljsko čistih lokacij in lokacije ob cesti (onesnaženje)

Poskus D – mesnine: testirali smo vpliv različnih metod dimljenja (čas, temperatura, vrsta lesa za proizvodnjo dima, metoda toplotne obdelave) na vsebnost PAH v izdelkih:

- kranjska klobasa: različen čas dimljenja (0, 6, 9, 12, 15, 24 min), različna relativna vlažnost med dimljenjem
- hrenovke: različne vrste lesa za proizvodnjo dima (bukev, breza, sliva, jablana, češnja, bukev + brin)
- sekljanine (perutninske pleskavice) pripravljene na odprtem žaru (oglju) ali na dvoploščnem žaru do $T_s = 80\text{ °C}$.

DS4: Primerjava vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih

Na izbranih skupinah izdelkov kjer je potencialno večja verjetnost prisotnosti PAH je bila narejena primerjalna analiza (Tabeli 1a in 2a).

DS5: Priprava predlogov ukrepov za zmanjševanje vsebnosti PAH v živilih

Iz podatkov o vsebnosti PAH v poskusnih laboratorijski proizvodih so pripravljeni predlogi ukrepov in tudi nadaljnjih raziskav s ciljem zmanjšanja vsebnosti PAH.

Rezultati raziskave

Vsebnost PAH v živilih na slovenskem trgu (DS1)

V okviru DS1 je bila opravljena analiza poliaromatskih ogljikovodikov (PAH) v 47 vzorcih prekajenih mesnih izdelkov, 34 vzorcih suhega sadja, suhih dišavnic in začimb ter 10 vzorcih bučnega olja, ki so na slovenskem trgu (Tabele 1, 2, 3).

Za oceno rezultatov smo uporabili mejne vrednosti, za benzo(a) piren in za vsoto PAH, kot jih določa Uredba komisije 1881/2006 s spremembami.

Rezultati analiz so pokazali, da dokazane vsebnosti benzo(a)pirena in vsote PAH (BaA, Kri, BbF, BaP) v treh vzorcih bučnega olja presegajo mejno vrednost (2,0 µg/kg in 10,0 µg/kg). Pri oceni rezultatov merilna negotovost ni bila upoštevana, če pa bi, pri navedenih vzorcih, za oceno rezultatov upoštevali merilno negotovost mejne vrednosti ne bi bile presežene.

(Tabela 3).

Noben vzorec mesnin ni presegel mejne vrednosti za PAH(vsota) 30 µg/kg ,oz. 5 µg/kg za benzo (a) piren.(Tabela 1).

Uredba Komisije 1881/2006 ne predpisuje mejnih vrednosti za PAH v suhem sadju. Sicer so bile v suhem sadju dokazane vsebnosti PAH pod mejo določanja uporabljene analizne metode za PAH: PAH- vsota 8 µg/kg ,oz. 2 µg/kg za benzo (a) piren.

(Tabela 2).

Za suhe dišavnice je bilo potrebno najprej metodo za določanje PAH na novo postaviti. Med začimbami (Tabela 5) je bil pozitiven vzorec rožmarina-cesta s vsebnostjo skupnih PAH 36,8 µg/kg. Povečane vrednosti za skupne PAH smo ugotovili tudi za lovor iz trgovine (15,1 µg/kg), lovor-cesta (10,4 µg/kg) in majaron trgovina (9,8 µg/kg). Vrednost benzo(a)piren ni v nobenem vzorcu presegla vrednosti 2 µg/kg.

V drugi fazi analiz PAH je bila uporabljena metoda (uporaba SPE), s katero je mogoče določiti koncentracije pod 1 µg/kg . Na izbranem številu vzorcev dimljenih mesnin so bile opravljene ponovne analize PAH s ciljem, določiti njihove konkretne koncentracije (Tabela 1a). Tako smo najnižjo vsebnost PAH(vsota) določili v hrenovkah (1,1-1,4 µg/kg), pršutu 1,3 µg/kg, nekoliko višje v prekajeni slanini (1,1-8 µg/kg), panceti (3,9-4,2 µg/kg), suhih rebrih (6,9 µg/kg) in najvišjo v prekmurski šunki (33,5 µg/kg). V vzorcu prekmurske šunke dokazana vsebnost benzo(a) pirena ne presega mejne vrednosti (5 µg/kg) in tudi vrednost PAH vsota še ne presega mejne vrednosti (ob upoštevanju merilne negotovosti).

Razvoj analitskih metod za ugotavljanje vsebnosti PAH (DS2)

V okviru DS2 je bila opravljena validacija analitske metode za določanje PAH. V vseh vzorcih smo kemijsko analizirali šestnajst spojin iz skupine PAH benzo(c)fluoren, benzo(a)antracen, ciklopenta(cd)piren, krizen, 5-Metilkrizen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perilen, dibenzo(a,l)piren, dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,i)piren, dibenzo(a,h)piren, ki so v dokumentih ES opredeljene za relevantne.

V okviru DS2 je bila opravljena validacija analitske metode za določanje PAH. Način priprave vzorcev je odvisen od vsebnosti maščobe. Analizna metoda določanja posameznih spojin iz skupine PAH je bila optimizirana za namene projekta z namenom določanja prisotnosti spojin v sledovih.

Osnovne značilnosti metode so naslednje: spodnja meja zaznavanja/LOD (podatek velja za matriks živil živalskega izvora - "mesnine") 0,5 µg/kg (selektivno za posamezno spojino),

spodnja meja določanja /LOQ 1 µg/kg. Izkoristki metode so 50 - 70%, za validacijo so uporabljeni devterirani standardi benzo(a)antracen-D12, krizen-D12, benzo(b)fluranten-D12, benzo(a)piren-D12, dibenzo(a,h)antracen-D14 in dibenzo(a,i)piren-D14.

Postopek metode za prekajeno meso je naslednji: ekstrakcija vzorca v etilacetatu/koncentriranje na 1ml/nanos ekstrakta na GPC kolono/koncentriranje/SPE čiščenje/koncentriranje/snemanje GC/MS. Validacija je izvedena na celotnem delovnem območju od 1 - 40 µg/kg, na cepljenem slepem vzorcu prekajenega mesa (prekajeno meso je bilo izbrano za validacijo zaradi težavnosti maktriksa). S tako optimizirano metodo so bili ponovno analizirani vzorci posameznih vzorcev mesnin.

Prav tako je bila v okviru DS2 uvedena metoda za suho sadje in začimbe. Značilnosti metode za suho sadje so naslednje: LOD = 0,5 µg/kg, LOQ = 1 µg/kg, izkoristki metode so 50-70%, uporabljeni so isti devterirani interni standardi kot pri mesu. Postopek metode za suho sadje: ekstrakcija vzorca v etilacetatu/koncentriranje/GPC kolona/koncentriranje/SPE čiščenje/koncentriranje/snemanje GC/MS.

Značilnosti metode za začimbe so naslednje: LOD = 0,5 µg/kg, LOQ = 1 µg/kg, izkoristki metode so 50-70%, uporabljeni so isti devterirani interni standardi kot pri mesu in suhem sadju. Postopek metode za začimbe: ekstrakcija vzorca v heksanu/koncentriranje/čiščenje na Al₂O₃+SiO₂ koloni/koncentriranje/GPC kolona/koncentriranje/SPE čiščenje/koncentriranje/snemanje GC/MS.

Analize vzorcev bučnega olja so bili opravljene po validiranem postopku. Značilnosti metode za olja so naslednje: LOD = 0,5 µg/kg, LOQ = 1 µg/kg, izkoristki metode so 50-70%, uporabljeni so isti devterirani interni standardi kot pri mesu, suhem sadju in začimbah. Postopek metode za olja: ekstrakcija tekoče-tekoče v cikloheksanu/koncentriranje/GPC kolona/koncentriranje/SPE čiščenje/koncentriranje/snemanje GC/MS.

Sestavni del preskušanja so postopki zagotavljanja in kontrole kakovosti. Za te namene uporabljamo interne standarde, markirane PAH, kot so benzo(a)antracen-D12, krizen-D12, benzo(b)fluranten-D12, benzo(a)piren-D12, dibenzo(a,h)antracen-D14 in dibenzo(a,i)piren-D14. Izvajalec analiz ZZV Mb se redno udeležuje mednarodnih primerjalnih testov. Kot nacionalni referenčni laboratorij (NRL) za PAH v živilih zavod sodeluje pri primerjalnih testih, med drugim tudi tistih, ki jih organizira EU referenčni laboratorij JRC-IRMM iz Belgije. Strokovno sodelovanje med ZZV Mb in JRC-IRMM iz Belgije je stalno.

Primerjava različnih tehnik prekaževanja, toplotne obdelave in sušenja živil ter njihov vpliv na vsebnost PAH v teh živilih (DS3)

Mesnina

Kljub temu, da smo čas dimljenja kranjskih klobas iz običajnih 12 minut povečali na 24 minut in so bile tudi na površini zelo temne barve, pa kemijska analiza v nobenem vzorcu ni pokazala prekoračenja mejne vrednosti benzo(a)pirena (2,0 µg/kg) in vsote PAH (30,0 µg/kg) (Tabela 7).

Vrsta dima (Tabela 8) je vplivala na vsebnost PAH. Največjo vsebnost PAH smo določili v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci, kjer je bila vsota PAH $5,1 \pm 0,9$ µg/kg, sledijo hrenovke s podobno vsebnostjo vsote PAH, in sicer dimljene s slivovim 1 ($5,0 \pm 0,5$ µg/kg), brezovim ($4,1 \pm 1,4$ µg/kg) in češnjevim lesom ($3,9 \pm 0,6$ µg/kg), značilno manjša pa je vsota

PAH v hrenovkah, dimljenih z bukovimi sekanci in brinovim lesom ($2,6 \pm 0,4 \mu\text{g/kg}$), lesom jablane ($2,6 \pm 0,5 \mu\text{g/kg}$) ter slivovim lesom 2 ($2,3 \pm 1,2 \mu\text{g/kg}$). Koncentracija benzo(a)pirena v nobenem primeru ni presegala vrednosti $1 \mu\text{g/kg}$.

Iz tabele 9 je razvidno, da dva načina toplotne obdelave piščančjih pleskavic, pečenje na žaru z ogljem in pečenje na dvoploščnem žaru, ne vplivata na vsebnost PAH v pleskavicah. V vseh primerih je bila vsota PAH pod $2 \mu\text{g/kg}$, benzo(a)pirena pa pod $0,5 \mu\text{g/kg}$.

Bučno olje

V poskusu kontrolirane proizvodnje bučnega olja pri treh različnih temperaturah praženja (90°C , 120°C in 150°C) je imel vzorec pražen pri 150°C sicer najvišjo vrednost skupnih PAH ($1,5 \mu\text{g/kg}$) skupnih PAH, vendar še vedno precej pod dovoljeno mejo $10 \mu\text{g/kg}$ (Tabela 4). Vzorca olja, ki sta bila proizvedena iz semen praženih pri 90°C in 120°C imata podobne vsebnosti vsote PAH, $0,7 \mu\text{g/kg}$ in $0,6 \mu\text{g/kg}$. V nobenem od treh primerov koncentracija benzo(a)pirena ni presegala $0,5 \mu\text{g/kg}$ in je tudi pod dovoljeno mejno vrednostjo $2,0 \mu\text{g/kg}$. Glede na rezultate lahko zaključimo, da nastane več PAH pri višji temperaturi, vendar mejne vrednosti za benzo(a)piren in vsoto PAH v nobenem primeru niso dosežene.

Suho sadje

Za suho sadje in začimbe po Uredbi komisije (ES) št. 1881/2006 niso postavljene dovoljene mejne vrednosti za vsoto PAH niti za benzo(a)piren. Vendar so rezultati monitoringa suhega sadja dali določene zanimive odgovore. Vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih suhega sadja kažejo, da je nivo onesnaženja nizek, saj vsebnost benzo(a)pirena v nobenem vzorcu ne presega vrednosti $2,0 \mu\text{g/kg}$, vsota PAH pa ne $8,0 \mu\text{g/kg}$. (Tabeli 2 in 2a) in je zaradi tega suho sadje neproblematično živilo. Tudi poskusi sušenja jabolčnih krehljcev pri različnih temperaturah (55°C in 85°C), prekajevanje krehljcev v komori za obdelavo z dimom pred in po sušenju in sušenja z uporabo različnih antioksidantov (askorbinska kislina in SO_2) so dokazali, da so vsebnosti PAH nizke, saj vsota PAH ne presega vrednosti $3,2 \mu\text{g/kg}$ in benzo(a)pirena je do $0,8 \mu\text{g/kg}$, kar pomeni, da so sušeno sadje ni rizična skupina živil (Tabela 6).

Začimbe

V začimbah kupljenih na trgu so bile analizirane povečane koncentracije vsote PAH v majaronu ($9,8 \mu\text{g/kg}$) in lovorju ($15,1 \mu\text{g/kg}$), medtem ko vsebnost benzo(a)pirena v nobenem primeru (tudi origano in peteršilj) ni dosegla koncentracije $1 \mu\text{g/kg}$ (tabela 5). Pod drobnogled smo zato dali lovor in rožmarin in ugotovili, da v naravi nabrane začimbe iz čistejšega okolja vsebujejo manj PAH v primerjavi z začimbami nabranimi v bolj onesnaženem okolju (ob cesti). Tako je bila vsota PAH v rožmarinu $5 \mu\text{g/kg}$ (čisto okolje) oz. $36,8 \mu\text{g/kg}$ (onesnaženo okolje), tudi benzo(a)pirena je bilo več iz onesnaženega okolja ($1,6 \mu\text{g/kg}$) v primerjavi z rožmarinom iz čistega okolja ($<0,5 \mu\text{g/kg}$). Podobno je tudi pri lovorju, kjer pa so koncentracije nekoliko nižje: vsota PAH $3,8 \mu\text{g/kg}$ vs. $10,4 \mu\text{g/kg}$, benzo(a)piren $<0,5 \mu\text{g/kg}$ (tabela 5).

Tudi literaturni podatki navajajo onesnažen zrak kot enega glavnih virov PAH pri kontaminaciji živil rastlinskega izvora. Menimo, da so nekatere začimbe v primerjavi z ostalimi živili rastlinskega izvora nekoliko bolj problematične z vidika kopičenja PAH iz dveh razlogov:

- razmerje med površino rastlinskih delov in maso rastlinskega tkiva je pri začimbah bistveno večje kot pri drugih rastlinskih živilih (odvisno od vrste začimbe),
- vsebnost maščob (npr. eteričnih olj), v katerih se PAH raztaplja, je v začimbah večja kot pri drugih rastlinskih živilih (razen pri oljnicah).

Kljub temu tudi povečana vsebnost PAH v začimbah ne predstavlja velikega tveganja, saj je količina uporabljenih začimb v človeški prehrani zelo majhna. Najpomembnejši ukrep za zmanjšanje vsebnosti PAH v začimbah je zagotavljanje ustrezne kakovosti surovin.

Primerjava vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih (DS4)

Analizirane vsebnosti PAH v domačih in uvoženih izbranih živilih ne kažejo pomembnih razlik med obema skupinama izdelkov, ki vsi po vrsti izpolnjujejo veljavne predpise o dovoljenih mejnih koncentracijah PAH v živilih. V kolikor bi se predpisi spremenili v smislu znižanja dovoljenih mejnih koncentracij PAH, kar pa se že kaže v spremembi uredbe o vsebnosti PAH v prekajenem mesu in izdelkih, pa bi lahko nekatere skupine prekajenega suhega mesa pomenile tveganje. Morda bi postali problematični tudi nekateri drugi izdelki, kot so bučno olje in začimbe. V tej smeri pa bi bile potrebne še nadaljnje raziskave.

Predlogi ukrepov za zmanjševanje vsebnosti PAH v živilih (DS5)

Na podlagi rezultatov raziskav opravljenih v okviru tega projekta podajamo naslednji predlog ukrepov za zmanjšanje vsebnosti PAH v živilih:

- primaren namen dimljenja naj bo senzorična kakovost živil, nikakor pa ne namen konzerviranja; zato naj bo ta postopek opravljen v čim krajšem času in pri čim nižjih temperaturah;
- uporabijo naj se nižje temperature obdelave bučnih semen (do 120 °C) za proizvodnjo bučnega olja;
- pri začimbah z večjim tveganjem za povišano vsebnost PAH (lovor, rožmarin, majaron) poskrbeti za kontrolo kakovosti surovin, da bo njihovo poreklo kontrolirano oz. iz manj onesnaženega okolja;
- pri prekajenih mesninah je potrebno poskrbeti za uporabo dima iz najbolj primerne lesa (bukev, bukev+brin); večje tveganje za povečano koncentracijo PAH je uporaba drugih trdih vrst lesa, še bolj pa mehkih vrst lesa z večjo vsebnostjo smol; če zaradi senzorične kakovosti nekaterih mesnin dimljenje ni nujno potrebno, potem priporočamo ta postopek opustiti;
- kljub majhnim koncentracijam PAH v suhem sadju, se s ciljem njihovega zmanjšanja ne priporoča uporaba dimljenja kot tradicionalne metoda v pridobivanju sušenega sadja.

Literatura:

- Alomirah H., Al-Zenki S., Al-Hooti S., Zaghoul S., Sawaya W., Ahmed N., Kannan K. 2011. Concentrations and dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from grilled and smoked foods. Food Control, 22: 2028-2035.
- Bregar R. 2006. Karcinogene snovi v pitni vodi. V: Gašperlin L., Žlender B. (ur.). Karcinogene in antikarcinogene komponente v živilih. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 53-61.
- Chu M.M.L., Chen C.W. 1985. The Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH). United States Environmental Protection Agency Research and Development:1-29.

- Chung S.Y., Yettella R.R., Kim J.S., Kwon K., Kim M.C., Min D.B. 2011. Effects of grilling and roasting on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in beef and pork. *Food Chemistry*, In Press, Corrected Proof, Available online 26 May 2011.
- Cross A. J., Sinha R. 2006. Impact of Food Preservation, Processing, and Cooking on Cancer Risk. V: Carcinogenic and Anticarcinogenic Food Components. Baer-Dubowska W., Bartoszek A., Malejka – Giganti D. (ur.). CRC Press, Taylor & Francis Group, ZDA: 97-112.
- Danyi S., Brose F., Brasseur C., Schneider Y.-J., Larondelle Y., Pussemier L., Robbens J., De Saegere S., Maguin-Rogister G., Scippo M.-L. 2009. Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. *Analytica Chimica Acta* 633, str: 293–299.
- EFSA. 2008. A Report from the Unit of Data Collection and Exposure on a Request from the European Commission. Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food First issued on 29 June 2007 and revised on 31 July 2008. EFSA/DATEX/002 (revision 1). European Food Safety Authority: 55 str.
- Farhadian A., Jinap S., Abas F., Sakar Z.I. 2010. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food Control*, 21: 606-610.
- Goldman R., Shields P.G., 2003. Food mutagens. *The Journal Of Nutrition*, 133: 965S-973S.
- IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical Environmental and Experimental Data, International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, France, 1983.
- IARC, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Tobacco Habits other than Smoking: Betel-quid and Areca-nut chewing; and Some Related Nitrosamines, vol. 37, International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, France, 1985.
- Ilett K.F., David B.M., Detchon P., Castleden W.-M., Kwa R. 1987. Acetylation phenotype in colorectal carcinoma. *Cancer Research*, 47: 1466-1469.
- Jägerstad, M., Skog, K. 2005. Genotoxicity of heat-processed foods. *Mutation Research* 574: 156-172.
- Larsson B.K., 1986. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Swedish Foods. Aspects on Analysis, Occurrence and Intake. Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences.
- Li Y., Chen B. 2009. Phenanthrene sorption by fruit cuticles and potato periderm with different compositional characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, str: 637–644.
- Lijinsky W., 1991. The formation and occurrence of polynuclear aromatic hydrocarbons associated with food. *Mutation Research*, 259: 251-261.
- Pravilnik o pitni vodi. 2004. Uradni list republike Slovenije, št. 19/2004.
- Rajar A., Gašperlin L., Žlender B. 2006. Karcinogene komponente v predelanih in toplotno obdelanih živilih = Carcinogenic components in heat-treated and processed foods. V: Gašperlin L., Žlender B. (ur.). Karcinogene in antikarcinogene komponente v živilih. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, 2006, str. 89-101.
- Salinas R. O., Gonzalez G. D., Bermudez B. S., Tolentino R. G., Vega y Leon S. 2010. Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Apple in Rural Terrains from Mexico City. *Bull Environ Contam Toxicol* 85: str. 179–183.

- Samsoe-Petersen L., Larsen E. H., Larsen P. B., Bruun P. 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 36, str:3057-3063.
- Silva F.S., Cristale J., Ribeiro M.L., Rodrigues de Marchi M.R. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw cane sugar (rapadura) in Brazil..*Journal of Food Composition and Analysis*, 24: 346-350.
- Simon R., Gómez-Ruiz J.A., Wenzl T. 2010. Results of an European inter-laboratory comparison study on the determination of the 15 + 1 EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in liquid smoke condensates. *Food Chemistry*, 123: Pages 819-826.
- Skog K., Jagerstad M. 1998. Toxicants in food: generated during cooking. V: Ioannides C. (ur), *Nutrition and Chemical Toxicity*, Wiley: 59-79.
- Wenzl T., Simon R., Anklam E., Kleiner J. 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25: 716-725.
- Wretling S., Eriksson A., Eskhult G.A., Larsson B. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 264-272.
- Ziegenhals K., Jira W., Speer K. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in various types of tea. *European Food Research and Technology*, 228: 83-91.

Tabela 1. Vsebnost ($\mu\text{g/kg}$) PAH v mesninah na slovenskem trgu.

Vzorec	Skupina mesnih izdelkov	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
	Hrenovka domača	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovka telečja	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovka telečja	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Slimfike- vitke piščančje hrenovke	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Piščančje hrenovke brez ovoja	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Piščančja hrenovka brez ovoja	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Piščančja hrenovka z ovomem	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovka	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovke v naravnem ovitku	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovke TWINNER *	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovke *	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Bela hrenovka- zdravo življenje	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovke Lumpi	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Perutninska hrenovka	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Piščančje hrenovke brez ovoja, omega-3, NJAMI	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Piščančje hrenovke hot dog M (generic)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Hrenovka R	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Kranjska klobasa	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Kranjska klobasa	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Kranjska klobasa	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Kranjska klobasa	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Kranjska klobasa	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Suha panceta	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Panceta	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20
	Kraška panceta – nedimljena	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<20

Tabela 1a. Vsebnost ($\mu\text{g/kg}$) PAH, določena z izboljšano metodo, v izbranih mesninah.

Vzorec	Skupina mesnih izdelkov	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
Hrenovka domača	Hrenovka	1,1	0,6	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1
Hrenovka telečja	Hrenovka	<0,5	0,5	<0,5	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,4
Slimfike – vitke piščančje hrenovke	Hrenovka	<0,5	0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,3
Suha panceta	Panceta	1	1,1	<0,5	1,4	<0,5	1,7	0,8	0,6	<0,5	1,4	<0,5	1,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4,2
Dalmatinska panceta *	Panceta	1,7	1,2	<0,5	1,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,9
Dalmatinski pršut *	Pršut	<0,5	0,6	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,3
Prekajena slanina	Slanina	<0,5	0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1
Prekajena slanina	Slanina	2,5	1	<0,5	1,4	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,4
Prekajena slanina	Slanina	1,2	1,4	<0,5	1,6	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,7
Pečena domača slanina	Slanina	1,4	1,6	<0,5	1,7	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4,8
Hamburger slanina	Slanina	0,8	0,8	<0,5	1,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,1
Schwarzwaldska prekajena mesnata slanina *	Slanina	<0,5	3,4	<0,5	3,1	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	8
Suha rebra	Suha rebra	1,9	2	<0,5	2,7	<0,5	1,4	0,5	0,7	0,8	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	6,9
Prekmurska šunka	Šunka	13,6	13,2	<0,5	11,2	<0,5	4,5	1,8	2,9	4,6	2,4	0,7	1,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	33,5

* tuji (uvoženi) izdelki na trgu

Tabela 2. Vsebnost ($\mu\text{g/kg}$) PAH v suhem sadju na slovenskem trgu

Vzorec		Benzo(c)fluoren	Benzo(a)anthracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsoa-BaA, Krl, BbF, BaP
	Hruškovi krlji Vilko																	8
	Suhe hruške																	8
	Jabolčni čips																	8
	Jabolčni krlji TUŠ																	8
	Jabolčni krlji																	8
	Suhi jabolčni krlji																	8
	Krlji iz jabolk																	8
	Suha jabolka																	8
	SPAR suha jabolka																	8
	Crispy Apples original*																	8
	Eko suhe sadje, jabolka																	8
	Suha jabolka Mercator																	8
	Suha jabolka																	8
	Aprikosen *																	8
	Suhe marelice TUŠ																	8
	ALESTO soft apricots*																	8
	Aprikosen Natur Pur-Bio*																	8
	Marelice BIMED																	8
	Sparvital Aprikosen*																	8
	Marelice BIMED*																	8
	Suhe marelice *																	8
	Suhe slive (odlično)																	8
	Suhe slive (TUŠ)																	8
	Plaumen ensteint*																	8
	Prunstav suhe slive*																	8
	ALESTO Prunes*																	8

Tabela 3. Vsebnost ($\mu\text{g/kg}$) PAH v bučnem olju na slovenskem trgu

Vzorec	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	S-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,j)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
Bučno olje 1	2,2	3,4	2,5	4,1	<1,0	2,3	1	1,2	2,9	1,5	<1,0	1,7	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	12,7
Bučno olje 2	1,6	3,6	16,2	5,4	<1,0	2,2	1	1,6	3,3	2	<1,0	4,1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	14,5
Bučno olje 3	1,4	1,1	1,8	2,2	<1,0	0,6	<1,0	0,5	1,1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5
Bučno olje 4	2,2	1,1	0,6	2,4	<1,0	0,9	0,4	0,6	0,7	0,7	<1,0	0,9	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,1
Bučno olje 5	0,9	1,1	0,9	2,1	<1,0	0,6	<1,0	0,5	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	3,8
Bučno olje 6	0,8	0,7	<1,0	0,9	<1,0	0,6	<1,0	0,4	0,6	0,4	<1,0	0,4	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	2,8
Bučno olje 7	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<5,0
Bučno olje 8	0,9	2,6	1,3	3,7	<1,0	1,6	0,8	1,2	2,5	0,7	<1,0	0,7	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	10,4
Bučno olje 9	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<5,0
Bučno olje 10	1,2	0,7	<1,0	2	<1,0	0,4	<1,0	0,3	1,3	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,4

Tabela 4. Vsebnost ($\mu\text{g/kg}$) PAH v bučnem olju po različni temperaturi obdelave bučnih semen

Vzorec	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	S-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
Bučno olje - 90 °C	<0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7
Bučno olje - 120 °C	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6
Bučno olje - 150 °C	<0,5	0,5	<0,5	1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,5

Tabela 5. Vsebnost ($\mu\text{g/kg}$) PAH v izbranih začimbah – dišavnicah na slovenskem trgu

Začimba	Odvzem	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(f)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
majaron	trgovina	<1	1,3	<1	6,8	<1	1,7	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9,8
lovor	trgovina	<1	3,3	<1	9	<1	2,8	1,5	1,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	15,1
origano	trgovina	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<4
petersilj	trgovina	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<4
lovor čisti	narava	<0,5	0,5	<0,5	2,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,8
lovor cesta	narava	<0,5	2,6	<0,5	6,5	<0,5	1,3	0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10,4
rožmarin čisti	narava	<0,5	0,7	<0,5	3,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5
rožmarin cesta	narava	<0,5	7,7	<0,5	21,2	<0,5	6,3	1,8	2,8	1,6	2	<0,5	6,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	36,8

Tabela 6. Vsebnost PAH ($\mu\text{g/kg}$) v suhih jabolkih po različni tehnološki obdelavi

Jabolka	Skupina	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(i)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
Suha jabolka netretirana lupljena 55	nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka netretirana lupljena 85	nedimljene	<0,5	0,9	<0,5	0,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,9
Suha jabolka netretirana nelupljena 55	nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka netretirana nelupljena 85	nedimljene	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1
Suha jabolka SO ₂ lupljena 55	nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka SO ₂ lupljena 85	nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka SO ₂ nelupljena 55	nedimljene	<0,5	0,7	<0,5	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Suha jabolka SO ₂ nelupljena 85	nedimljene	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1
Suha jabolka vit.C lupljena 55	nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka vit.C lupljena 85	nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka vit.C nelupljena 55	nedimljene	<0,5	0,7	<0,5	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Suha jabolka vit.C nelupljena 85	nedimljene	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1
Suha jabolka netretirana lupljena 55	dimljene - sušene	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka netretirana lupljena 85	dimljene - sušene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka netretirana nelupljena 55	dimljene - sušene	<0,5	0,7	<0,5	0,8	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Suha jabolka netretirana nelupljena 85	dimljene - sušene	<0,5	0,8	<0,5	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,7
Suha jabolka SO ₂ lupljena 55	dimljene - sušene	<0,5	0,7	<0,5	0,6	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Suha jabolka SO ₂ lupljena 85	dimljene - sušene	<0,5	0,8	<0,5	0,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,9
Suha jabolka SO ₂ nelupljena 55	dimljene - sušene	<0,5	0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1
Suha jabolka SO ₂ nelupljena 85	dimljene - sušene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka vit.C lupljena 55	dimljene - sušene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka vit.C lupljena 85	dimljene - sušene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,2
Suha jabolka vit.C nelupljena 55	dimljene - sušene	<0,5	0,9	<0,5	0,8	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,2
Suha jabolka vit.C nelupljena 85	dimljene - sušene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka netretirana lupljena 55	sušene - dimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Suha jabolka netretirana lupljena 85	sušene - dimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2

[illegible]

* Analize se ponavljajo zaradi dvoma v točnost rezultatov

Tabela 7. Vpliv časa dimljenja na vsebnost PAH ($\mu\text{g/kg}$) v kranjskih klobasah

Čas dimljenja (min)	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
dim (0 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dim (6 min)	<0,5	0,6	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,2
dim (9 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dim (12 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dim (15 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dim (24 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2

Tabela 8. Vpliv vrste dima na vsebnost PAH ($\mu\text{g/kg}$) v hrenovkah

Vrsta dima	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,l)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
breza	1,2	1,7	<1	1,4	<1	0,6	<1	<1	0,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,4
breza	1,4	1,5	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,6
breza	2,3	2,3	<1	1,7	<1	0,5	<1	<1	0,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,3
bukev (kontrola)	1,8	2,5	<1	2,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,6
bukev (kontrola)	1,5	2,5	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,5
bukev (kontrola)	1,8	2,9	<1	2,2	<1	0,5	<1	<1	0,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6,1
bukev + brin	0,9	1,3	<1	0,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2
bukev + brin	1,4	1,6	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,9
bukev + brin	1,2	1,6	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,8
češnja	1,5	1,8	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,3
češnja	1,4	2,2	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4
češnja	1,6	2,5	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,4
jabolko	1,6	1,7	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3
jabolko	0,9	1,1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,1
jabolko	1,2	1,6	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,8
sliva 1	1,5	1,3	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,3
sliva 1	0,9	1	<1	0,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,8
sliva 1	1,8	1,6	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,8
sliva 2	1,8	2,3	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,1
sliva 2	2,2	2,5	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,5
sliva 2	2	3,1	<1	2,3	<1	0,5	<1	<1	0,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6,4

Tabela 9. Vpliv načina toplotne obdelave (oglje vs. dvoplošni žar) na vsebnost PAH ($\mu\text{g/kg}$) v perutninskih pleskavicah

Način toplotne obdelave	Benzo(c)fluoren	Benzo(a)antracen	Ciklopenta(c,d)piren	Krizen	5-Metilkrizen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(a)piren	Indeno(1,2,3-cd)piren	Dibenzo(a,h)antracen	Benzo(ghi)perilen	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,e)piren	Dibenzo(a,i)piren	Dibenzo(a,h)piren	Vsota-BaA, Kri, BbF, BaP
	<0,5	0,5	<0,5	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1
	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
žar - oglje (8,50 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
žar - oglje (8,30 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
žar - oglje (8,30 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dvoplošni žar ($T_s = 80^\circ\text{C}$; 5,20 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dvoplošni žar ($T_s = 80^\circ\text{C}$; 4,50 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
dvoplošni žar ($T_s = 80^\circ\text{C}$; 4,00 min)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2