



Научная статья

## ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА УРОВНЯ КОНТАМИНАЦИИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ПРИОРИТЕТНЫМИ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Н.А. Долгина, Е.В. Федоренко, С.И. Сычик, Л.Л. Бельшева

Научно-практический центр гигиены, Республика Беларусь, 220012, г. Минск, ул. Академическая, 8

*Полиароматические углеводороды (ПАУ) находятся в среде обитания в виде сложных смесей, при этом канцерогенная и мутагенная активность каждого из конгенов отличаются.*

*Осуществлена интегральная оценка уровней контаминации приоритетными ПАУ отдельных видов пищевой продукции на основе их определения с помощью высокоточных методов. Проведена валидация метода определения указанных веществ и гигиеническая оценка уровней контаминации различных видов пищевой продукции бенз(а)пиреном, а также с использованием канцерогенных и мутагенных эквивалентов ПАУ с учетом низкоконтаминированных проб. Предел количественного определения для бенз(а)антрацена и бенз(а)пирена установлен на уровне 0,01 мкг/кг, бенз(б)флуорантена и хризена – 0,1 мкг/кг, предел обнаружения для бенз(а)антрацена и бенз(а)пирена в данном исследовании составил 0,003 мкг/кг, бенз(б)флуорантена и хризена 0,03 мкг/кг. Методика интегральной оценки уровней контаминации изучаемых соединений позволила рассчитать содержание бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена, бенз(б)флуорантена, хризена в отдельных группах продуктов питания с учетом смеси обсуждаемых веществ, их индивидуального вклада в совокупный уровень загрязнения, различную степень токсической и мутагенной активности. Медианные уровни контаминации пищевой продукции бенз(а)пиреном составили 0,0065–0,42 мкг/кг, ПАУ с учетом канцерогенных эквивалентов – 0,03–0,55 мкг/кг, ПАУ на основе мутагенных эквивалентов – 0,04–0,81 мкг/кг. Максимальные значения содержания бенз(а)пирена и ПАУ на основе канцерогенных и мутагенных эквивалентов обусловлены сочетанием последовательных технологических процессов, способствующих образованию обсуждаемых веществ, и физико-химическими свойствами изученных пищевых продуктов.*

**Ключевые слова:** оценка риска, интегральная оценка, полициклические ароматические углеводороды, контаминация, пищевая продукция, конгены, токсический эквивалент, мутагенный эквивалент.

Безопасность пищевой продукции является одним из ключевых элементов обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия в Республике Беларусь. Контаминация пищевой продукции полиароматическими углеводородами (ПАУ), обладающими канцерогенными и мутагенными свойствами, возможна в результате поверхностной контаминации, а также вследствие их образования в процессе производства пищевой продукции [1, 2].

ПАУ представляют собой токсичные органические соединения с двумя и более конденсированными ароматическими кольцами. Установлены взаимосвязи между экспозицией смесями ПАУ и неблагоприятными исходами при рождении, нейрорепродуктивными эффектами и снижением фертиль-

ности [3, 4]. Проведенные эксперименты на животных показали, что отдельные ПАУ являются канцерогенными и способствуют развитию ряда онкологических заболеваний, в том числе рака молочной железы, легких и дистальных отделов кишечника. Исследовано более 100 конгенов ПАУ, 16 из них определены Агентством по охране окружающей среды США как приоритетные контаминанты из-за токсических свойств и семь ПАУ в качестве потенциально канцерогенных для человека [3]. По классификации Международного агентства по изучению рака бенз(а)пирен относится к 1-й группе канцерогенных веществ для человека, бенз(а)антрацен, хризен и бенз(б)флуорантен – к 2В группе вероятно канцерогенных веществ [4–10].

© Долгина Н.А., Федоренко Е.В., Сычик С.И., Бельшева Л.Л., 2020

Долгина Наталья Алексеевна – младший научный сотрудник (e-mail: dlginan@rambler.ru; тел.: +375 (17) 284-13-84; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4012-2507>).

Федоренко Екатерина Валерьевна – кандидат медицинских наук, доцент, заместитель директора по сопровождению практического санитарно-эпидемиологического надзора и работе с ЕЭК (e-mail: afedorenko71@mail.ru; тел.: +375 (17) 284-13-65; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1240-1234>).

Сычик Сергей Иванович – кандидат медицинских наук, доцент, директор (e-mail: rspch@rspch.by; тел.: +375 (17) 284-13-70; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5493-9799>).

Бельшева Людмила Леонидовна – заведующий лабораторией (e-mail: lbelysheva@gmail.com; тел.: +375 (17) 284-13-80; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7245-3776>).

Природные и антропогенные источники ПАУ в окружающей среде многочисленны. Указанные соединения образуются при сжигании органических веществ и в технологических процессах изготовления продуктов питания [10–13]. Содержание ПАУ в пищевой продукции зависит от методов обработки и приготовления пищевой продукции (копчение, грилирование, применение копильных ароматизаторов, жарка), качественных и количественных характеристик технологического процесса. Загрязнение основных рационаобразующих продуктов (молочных, хлебобулочных) ассоциировано с миграцией ПАУ по пищевым цепям и поверхностной контаминацией зерновых культур [1, 3, 6, 9–11].

При идентификации опасности и характеристике риска, связанного с алиментарным поступлением ПАУ, необходимо учитывать факторы канцерогенной и мутагенной эквивалентности, которые применяются для выражения общей токсичности и мутагенности смеси обсуждаемых химических веществ [3, 4]. Указанное демонстрирует актуальность проведения интегральной оценки загрязнения пищевой продукции ПАУ.

**Цель исследования** – интегральная оценка уровней контаминации ПАУ пищевой продукции на основе их определения с помощью высокопрецизионных методов.

**Материалы и методы.** Определение ПАУ проводилось согласно ГОСТ 31745-2012<sup>1</sup>. В указанной методике предел количественного определения составляет 2,0 мкг/кг, а предел обнаружения – от 0,1 до 5,0 мкг/кг для отдельных ПАУ, причем для бенз(а)антрацена – 1,0 мкг/кг, хризена – 1,0 мкг/кг, бенз(б)флуорантена – 0,25 мкг/кг, бенз(а)пирена – 0,5 мкг/кг. В Европейском союзе в отношении названных соединений установлены аналогичные требования. Однако, согласно законодательству Европейского союза<sup>2</sup>, предел обнаружения для каждого из вышеназванных ПАУ должен быть  $\leq 0,30$  мкг/кг, а предел количественного определения –  $\leq 0,90$  мкг/кг [3, 14, 15]. Указанное обуславливает необходимость проведения валидации методики с целью снижения уровня чувствительности, установления прецизионности и точности измерений по определению содержания бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена. Рассчитаны и сопоставлены

с вышеуказанным «Регламентом Комиссии Европейского союза...» (далее Регламент) линейность, повторяемость, промежуточная прецизионность, точность (степень извлечения), неопределенность, предел обнаружения и предел количественного определения.

Количественное определение контаминантов выполнено методом абсолютной калибровки. Полученные данные обработаны при помощи программы Agilent OpenLAB CDS. Для построения градуировочного графика устанавливалась зависимость площади пиков от соответствующих концентраций бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена в градуировочных растворах. Содержание каждого соединения в смеси ПАУ составило 4 мкг/см<sup>3</sup>. Путем разбавления приготовлены градуировочные растворы концентраций: 0,0004; 0,0008; 0,0040; 0,0100 и 0,0200 мкг/см<sup>3</sup>.

Для расчета градуировочных графиков использован метод наименьших квадратов. Критерием линейности являлся коэффициент корреляции  $R^2$ .

Повторяемость и промежуточная прецизионность, являющиеся показателями прецизионности, определялись в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002, п. 7, СТБ ИСО 5725-3-2002, п. 8.2<sup>3</sup>. Оценивание смещения осуществлялось согласно СТБ ИСО 5725-4-2002, п. 5<sup>4</sup>. Для оценки прецизионности статистические данные получены по результатам анализа образцов рабочих проб рыбных консервов (шпрот), растительных масел, спреда и майонеза.

Точность получаемых по методике результатов изучалась в процессе валидационных исследований в условиях повторяемости путем анализа образцов с содержанием бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена в количестве 0,01 мкг/кг.

Степень извлечения рассчитана как отношение результатов измеренного содержания бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена в пробе с добавкой к расчетному количеству бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена в пробе с добавкой согласно экспериментальным данным.

Уровень контаминации является одной из временных, используемых для оценки экспозиции. При этом ПАУ в продукции могут быть в количестве ниже предела обнаружения или предела количе-

<sup>1</sup> ГОСТ 31745-2012. Продукты пищевые. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Минск: Госстандарт, 2014. – 8 с.

<sup>2</sup> Регламент Комиссии (ЕС) № 836/2011 от 19.08.2011, устанавливающий методы отбора проб и анализа для официального контроля уровней свинца, кадмия, ртути, неорганического олова, 3-MCPD и БП в пищевых продуктах [Электронный ресурс] // EurLex. – URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0836&qid=1574851930841&from=EN> (дата обращения: 27.11.2019).

<sup>3</sup> ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. – М.: Стандартинформ, 2009. – 42 с.; ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. – М.: ГОССТАНДАРТ России, 2002. – 29 с.

<sup>4</sup> ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. – М.: Стандартинформ, 2009. – 24 с.

ственного определения. В таких случаях необходимо использовать замещающие значения. Моделирование применяется при доле низкоконтаминированных проб пищевой продукции более 60 %. В остальных случаях незначимые значения уровней контаминации приравниваются к нулю. Нами использованы модели, в которых оцениваются нижняя и верхняя границы, а также средний уровень. Для нижней границы значения приравниваются к пределу обнаружения, для верхней – к пределу количественного определения, а для среднего уровня они составляют среднеарифметическое указанных показателей<sup>5</sup> [4, 10].

Изучено содержание бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена в 278 образцах пищевой продукции. Уровень ПАУ в готовых кофейных и чайных напитках рассчитан с учетом процента их перехода из исходного кофе и чайных листьев в жидкость [16, 17] (табл. 1).

Статистическая обработка полученных данных выполнена с использованием программы Statistica 12.0. Критерии Шапиро – Уилка и Колмогорова – Смирнова с поправкой Лиллиефорса использовались для оценки нормального распределения. При уровне значимости  $p < 0,05$  распределение данных считалось непараметрическим. Гигиеническая характеристика уровня контаминации ПАУ изученных видов продукции проведена с использованием медианы ( $Me$ ), интерквартильного размаха (25 % ÷ 75 %) и 95-го перцентиля (95P). Достоверность различий между верхней и нижней границами по отношению к среднему уровню конта-

минации продукции по медиане определяли при  $p < 0,05$  по  $U$ -критерию Манна – Уитни.

На основании инструкции по применению № 004-1618 и согласно исследованиям [18, 19] проведена интегральная оценка контаминации пищевой продукции смесью ПАУ<sup>5</sup>.

**Результаты и их обсуждение.** По результатам проведенных валидационных испытаний оценена неопределенность измеренной массовой концентрации бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена, которая включала следующее (табл. 2):

- фактор повторяемости;
- построение и использование градуировочной характеристики;
- подготовку пробы к анализу.

Проведенные исследования позволили установить метрологические характеристики методики определения ПАУ (табл. 3).

Таблица 1

Процент перехода ПАУ из исходного кофе и чайных листьев в жидкость

Вид пищевого продукта	Доля перехода ПАУ, %
Кофе молотый темнообжаренный	7,0
Кофе молотый среднеобжаренный	9,0
Кофе растворимый	0
Чай черный	0,86
Чай зеленый	5,9
Чайный напиток	1,0

Таблица 2

Бюджет неопределенности измерений ПАУ

Источник	Относительная стандартная, %			
	бенз(а)антрацен	бенз(б)флуорантен	хризен	бенз(а)пирен
Повторяемость результатов измерений в образце	5,28	4,20	2,16	6,29
Обработка образца	3,53	3,53	3,53	3,53
Извлечение	2,35	1,72	1,11	2,31
Построение градуировочной характеристики и ее использование	10,3	6,2	8,6	10,8
Суммарная стандартная неопределенность	21,46	15,65	15,4	22,93
Максимальная расширенная неопределенность измерения ( $k = 2$ )	42,92	31,30	30,8	45,86

Таблица 3

Метрологические характеристики методики определения ПАУ

Метрологическая характеристика	Бенз(а)антрацен	Бенз(б)флуорантен	Хризен	Бенз(а)пирен
ПКО, мкг/кг	0,01	0,10	0,10	0,01
Показатель повторяемости, %	5,69	5,94	3,05	8,90
Показатель промежуточной прецизионности, %	6,92	7,11	4,57	9,18
Предел повторяемости, %	20,89	16,63	8,54	24,92
Предел промежуточной прецизионности, %	26,71	19,91	12,80	25,70
Точность определения, %	86,38	90,24	94,24	89,17
Смещение метода, %	2,35	1,72	1,11	2,31
Расширенная неопределенность для диапазона измерений, %	42,92	31,30	30,80	45,86

<sup>5</sup> Метод гигиенической оценки содержания полиароматических углеводородов в пищевой продукции: инструкция по применению № 004-1618 / утв. зам. министра, Гл. гос. сан. врачом 22.06.2018 г. – Минск, 2018. – 14 с.

Уровни бенз(а)пирена в отдельных видах пищевой продукции, мкг/кг

Наименование вида пищевой продукции	n	Me (25 % ÷ 75 %)			95P		
		нижняя граница	средний уровень	верхняя граница	нижняя граница	средний уровень	верхняя граница
Масла и жиры растительные	45	0,20 (0,12 ÷ 0,60)			1,29		
Продукты переработки какао	43	0,003* (0,003 ÷ 0,03)	0,0065 (0,0065 ÷ 0,03)	0,01* (0,01 ÷ 0,03)	0,28		
Рыбные продукты (копченые)	30	0,05 (0,02 ÷ 0,21)			0,58		
Мясопродукты (копченые)	30	0,02 (0,003 ÷ 0,06)	0,02 (0,0065 ÷ 0,06)	0,02 (0,01 ÷ 0,06)	0,99		
Сыры (копченые)	10	0,009 (0,003 ÷ 0,05)	0,011 (0,0065 ÷ 0,05)	0,013 (0,01 ÷ 0,05)	0,61		
Хлебобулочные изделия	30	0,05 (0,003 ÷ 0,20)	0,05 (0,0065 ÷ 0,20)	0,05 (0,01 ÷ 0,20)	0,35		
Молочные продукты	30	0,003* (0,003 ÷ 0,03)	0,0065 (0,0065 ÷ 0,0065)	0,01* (0,01 ÷ 0,01)	0,04		
Чай (в готовом напитке)	30	0,42 (0,08 ÷ 1,64)			4,84		
Кофе (в готовом напитке)	30	0,003* (0,003 ÷ 0,003)	0,0065 (0,0065 ÷ 0,0065)	0,01* (0,01 ÷ 0,01)	0,003	0,0065	0,01

Примечание: \* – достоверность различий между нижней границей, средним уровнем, верхней границей ( $p < 0,05$ ).

Таким образом, по результатам выполненной валидации методики определен предел количественного определения: для бенз(а)антрацена и бенз(а)пирена – 0,01 мкг/кг, для бенз(б)флуорантена и хризена – 0,1 мкг/кг. Европейским агентством по безопасности пищевой продукции рекомендовано, что предел обнаружения к пределу количественного определения должен составлять не менее 3,3, или предел обнаружения – 1/10 стандартного отклонения от фонового сигнала. Следовательно, предел обнаружения для бенз(а)антрацена и бенз(а)пирена в нашем исследовании составил 0,003 мкг/кг, а для бенз(б)флуорантена и хризена – 0,03 мкг/кг, что соответствует требованиям Регламента.

С использованием общепринятой методики с учетом валидации проведено количественное определение бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена в отдельных группах пищевой продукции. Количество проб ниже предела количественного определения составило от 0 до 81,4 % в маслах и жирах растительных, продуктах переработки какао, копченой мясной и рыбной продукции, сырах [20]; в хлебобулочных изделиях – от 0 до 90 %, в молочной продукции – от 36,7 до 93,3 %, в чае – от 0 до 43,3 %, в кофе – от 50 до 100 %.

Моделирование низкоконтаминированных проб с применением замещающих значений взамен уровней контаминации проб ниже предела количественного определения, применение токсического и мутагенного эквивалентных факторов для характеристики уровней бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена [20] позволили для изученных продуктов питания определить диапазоны значений загрязнения как собственно бенз(а)пиреном, так и в эквивалентных для бенз(а)пирена значениях.

Уровни бенз(а)пирена в различных видах пищевой продукции представлены в табл. 4.

Диапазоны уровней загрязнения продуктов какао-переработки, молочных продуктов, кофе (здесь и далее – готовый напиток) бенз(а)пиреном составили 0,003–0,01 мкг/кг, а копченых сыров – 0,009–0,0013 мкг/кг соответственно. Статистическая значимость различий между верхней и нижней границами по отношению к среднему уровню контаминации бенз(а)пиреном установлена в продуктах какао-переработки ( $U = 584$ ,  $Z = -2,94$ ,  $p < 0,05$ ), молочных продуктах ( $U = 58$ ,  $Z = -5,79$ ,  $p < 0,05$ ), кофе ( $U = 29,5$ ,  $Z = -6,21$ ,  $p < 0,05$ ). В остальных группах исследованной пищевой продукции отличий в изучаемых уровнях не выявлено, что связано с малым размером выборок и большим количеством значений выше предела количественного определения используемого метода.

Средние уровни контаминации бенз(а)пиреном по медиане составили для чая (здесь и далее – готовый напиток) 0,42 мкг/кг, для масел и жиров растительных – 0,20 мкг/кг, для копченых рыбных продуктов и хлебобулочных изделий – 0,05 мкг/кг, для копченых мясных продуктов – 0,02 мкг/кг, для копченых сыров – 0,01 мкг/кг, для молочной продукции, кофе и продуктов какао-переработки – 0,0065 мкг/кг соответственно.

Наибольшее (95P) содержание бенз(а)пирена достигало 4,84 мкг/кг в чае и 1,29 мкг/кг в образцах масложировых продуктов.

Уровни смеси ПАУ с учетом канцерогенных эквивалентов в различных видах пищевой продукции представлены в табл. 5.

Значения уровней загрязнения продуктов какао-переработки и молочной продукции, копченой мясной продукции, копченых сыров, кофе ПАУ с использованием канцерогенных эквивалентов составили 0,03–0,04; 0,07–0,08; 0,05–0,06 и 0,01–0,03 мкг/кг соответственно. Статистическая значимость различий

Таблица 5

Уровни смеси ПАУ на основе канцерогенных эквивалентов в отдельных видах пищевой продукции, мкг/кг

Наименование вида пищевой продукции	Me (25 % ÷ 75 %)			95P		
	нижняя граница	средний уровень	верхняя граница	нижняя граница	средний уровень	верхняя граница
Масла и жиры растительные	0,36 (0,22 ÷ 0,73)			1,57		
Продукты переработки какао	0,03* (0,02 ÷ 0,05)	0,03 (0,02 ÷ 0,06)	0,04* (0,03 ÷ 0,06)	0,36	0,38	
Рыбные продукты (копченые)	0,10 (0,04 ÷ 0,31)	0,10 (0,05 ÷ 0,31)		0,87	0,88	
Мясопродукты (копченые)	0,07 (0,04 ÷ 0,15)	0,08 (0,05 ÷ 0,16)		1,68		
Сыры (копченые)	0,05 (0,03 ÷ 0,07)	0,06 (0,03 ÷ 0,08)		0,87	0,88	
Хлебобулочные изделия	0,14 (0,03 ÷ 0,28)			0,64		
Молочная продукция	0,03* (0,01 ÷ 0,06)	0,04 (0,01 ÷ 0,07)	0,04* (0,02 ÷ 0,07)	0,09	0,10	
Чай (в готовом напитке)	0,55 (0,11 ÷ 2,14)			6,06		
Кофе (в готовом напитке)	0,01* (0,01 ÷ 0,03)	0,02 (0,01 ÷ 0,04)	0,03* (0,02 ÷ 0,04)	0,48	0,49	

Примечание: \* – достоверность различий между нижней границей, средним уровнем, верхней границей ( $p < 0,05$ ).

Таблица 6

Уровни смеси ПАУ на основе мутагенных эквивалентов в отдельных группах пищевой продукции, мкг/кг

Наименование вида пищевой продукции	Me (25 % ÷ 75 %)			95P		
	нижняя граница	средний уровень	верхняя граница	нижняя граница	средний уровень	верхняя граница
Масла и жиры растительные	0,44 (0,27 ÷ 0,78)			1,62		
Продукты переработки какао	0,03* (0,02 ÷ 0,05)	0,04 (0,03 ÷ 0,06)	0,05* (0,04 ÷ 0,07)	0,45		
Рыбные продукты (копченые)	0,11 (0,05 ÷ 0,34)	0,12 (0,06 ÷ 0,34)		0,89	0,90	
Мясопродукты (копченые)	0,11 (0,07 ÷ 0,17)		0,11 (0,08 ÷ 0,17)	1,85		
Сыры (копченые)	0,05 (0,03 ÷ 0,08)	0,07 (0,04 ÷ 0,08)	0,07 (0,05 ÷ 0,09)	0,86	0,87	
Хлебобулочные изделия	0,12 (0,03 ÷ 0,28)	0,14 (0,05 ÷ 0,29)	0,15 (0,06 ÷ 0,30)	0,89		
Молочные продукты	0,03* (0,01 ÷ 0,09)	0,04 (0,02 ÷ 0,10)	0,05* (0,04 ÷ 0,11)	0,21	0,22	
Чай (в готовом напитке)	0,81 (0,12 ÷ 2,39)			6,63		
Кофе (в готовом напитке)	0,02* (0,01 ÷ 0,03)	0,03 (0,02 ÷ 0,04)	0,04* (0,04 ÷ 0,06)	1,13		

Примечание: \* – достоверность различий между LB, MB, UB ( $p < 0,05$ ).

между верхней и нижней границами по отношению к среднему уровню контаминации суммой ПАУ с учетом канцерогенных эквивалентов установлена в продуктах какао-переработки ( $U = 636$ ,  $Z = -2,49$ ,  $p < 0,05$ ), молочной продукции ( $U = 311$ ,  $Z = -2,05$ ,  $p < 0,05$ ) и кофе ( $U = 270$ ,  $Z = -2,65$ ,  $p < 0,05$ ).

Средние уровни контаминации (по медиане) смесью ПАУ на основе канцерогенных эквивалентов составили: 0,55 мкг/кг – в чае, 0,36 мкг/кг – в маслах и жирах растительных, 0,14 мкг/кг – в хлебобулочных изделиях, 0,10 мкг/кг – в копченых рыбных продуктах, 0,08 мкг/кг – в копченых мясных продуктах, 0,06 мкг/кг – в копченых сырах, 0,04 мкг/кг – в молочных продуктах, 0,03 мкг/кг – в продуктах какао-переработки и 0,02 мкг/кг – в кофе.

Высокие уровни (95P) загрязнения достигали 6,06 мкг/кг в чае и 1,57 мкг/кг в маслах и жирах растительных.

Уровни смеси ПАУ с использованием мутагенных эквивалентов в различных видах пищевой продукции представлены в табл. 6.

Диапазоны уровней загрязнения ПАУ на основе мутагенных эквивалентов продуктов какао-переработки и молочной продукции составили 0,03–0,05 мкг/кг, копченой рыбной продукции –

0,11–0,12 мкг/кг, копченых сыров – 0,05–0,07 мкг/кг и кофе – 0,02–0,04 мкг/кг. Статистическая значимость различий между верхней и нижней границами по отношению к среднему уровню контаминации бенз(а)пиреном установлена в продуктах какао-переработки ( $U = 418$ ,  $Z = -4,37$ ,  $p < 0,05$ ), молочной продукции ( $U = 278$ ,  $Z = -2,54$ ,  $p < 0,05$ ) и кофе ( $U = 135$ ,  $Z = -4,65$ ,  $p < 0,05$ ). Средние уровни контаминации ПАУ с использованием мутагенных эквивалентов по медиане составили для чая 0,81 мкг/кг, для масел и жиров растительных – 0,44 мкг/кг, для хлебобулочных изделий – 0,14 мкг/кг, для копченых рыбных продуктов – 0,12 мкг/кг, для копченых мясопродуктов – 0,11 мкг/кг, для сыров копченых – 0,07 мкг/кг, для кофе – 0,03 мкг/кг, для молочной продукции и продуктов какао-переработки – 0,04 мкг/кг соответственно.

Максимальное (95P) содержание ПАУ в пересчете на мутагенный эквивалент достигало 6,63 мкг/кг в чае и 1,85 мкг/кг в образцах копченых мясопродуктов.

Превышения максимальных допустимых уровней бенз(а)пирена и суммы бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена, установленных в Республике Беларусь, Евразийском экономическом союзе и Европейском союзе, во

всех исследованных образцах пищевых продуктов, не выявлены<sup>6</sup>.

Полученные нами результаты показали, что наибольшие уровни контаминации бенз(а)пиреном, ПАУ с учетом канцерогенного и мутагенного эквивалентов установлены для масложировой продукции и чая. Указанное обусловлено сочетанием последовательных технологических процессов, способствующих образованию обсуждаемых веществ и физико-химическими свойствами указанных пищевых продуктов. На увеличение уровня загрязнения вышеуказанными веществами масел и жиров растительных могли оказать влияние высокие температуры, применяемые в процессах сушки и дальнейшей обжарки семян масличных культур [1–3, 8]. Эфирные масла, входящие в состав чая, могут действовать как соразтворители для нескольких видов липофильных соединений, в том числе для ПАУ, приводя к увеличению обсуждаемых соединений в чайном напитке [17, 18].

В копченых мясных, рыбных продуктах и сырах более низкое содержание бенз(а)пирена и ПАУ на основе канцерогенного и мутагенного эквивалентов связано с особенностями технологии их производства – применением коптильных ароматизаторов или современных установок, позволяющих контролировать условия приготовления копченых продуктов.

Контаминация хлебобулочных изделий, продуктов какао-переработки и кофе обусловлена технологическими операциями сушки и обжарки сырья. В указанных производственных процессах применяются высокие температуры обжарки [1–2, 8, 16]. Кроме того, бобы какао и зерна кофе контаминируются ПАУ во время хранения и транспортировки в мешках из джута и сизаля, обработанных текстильным маслом [1–2, 8, 16].

Загрязнение молочной продукции ассоциировано с миграцией ПАУ по пищевым цепям и поверхностной контаминацией зерновых культур.

В растворимом кофе изучаемые вещества не выявлены, что связано с гидрофобными свойствами ПАУ, особенностями применяемых технологических процессов: частицы дробленых кофейных зе-

рен обрабатывают горячей водой под давлением 15 атмосфер (паровая обработка), затем извлеченные растворимые вещества сушат горячим воздухом. Следовательно, обсуждаемые соединения, формирующиеся в молотом кофе, на стадии экстракции не переходят в готовый продукт.

**Выводы.** Валидация методики количественного определения ПАУ в пищевых продуктах позволила снизить предел обнаружения для бенз(а)антрацена и бенз(а)пирена до 0,003 мкг/кг, а для бенз(б)флуорантена и хризена до 0,03 мкг/кг. Средние уровни загрязнения бенз(а)пирена по медиане варьировались от 0,0065 мкг/кг в продуктах какао-переработки и молочной продукции до 0,42 мкг/кг в чае, с учетом канцерогенного эквивалента – от 0,03 до 0,55 мкг/кг, на основе мутагенного эквивалента – от 0,04 до 0,81 мкг/кг. Близкие к максимальным уровни загрязнения бенз(а)пирена с учетом канцерогенного и мутагенного эквивалентов (95P) составили 4,84; 6,06 и 6,63 мкг/кг в чае. Максимально допустимые уровни бенз(а)пирена и суммы бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, хризена, бенз(а)пирена во всех образцах исследованной пищевой продукции не установлены. Результаты проведенного исследования показали, что наибольшие уровни контаминации обсуждаемыми веществами характерны для пищевой продукции, изготовленной с использованием технологических процессов копчения, жарки и сушки, а также содержащей жир и эфирные масла. Метод интегральной оценки уровней контаминации пищевой продукции ПАУ позволил оценить содержание смеси обсуждаемых веществ с учетом их индивидуального вклада в общий уровень загрязнения и степени канцерогенной и мутагенной активности.

**Финансирование.** Исследования финансировались за счет средств отраслевой научно-технической программы «Здоровье и среда обитания», гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № M19M-006), проекта COST CA18105.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

1. Wenzl T., Zelinkova Z. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food and Feed // Encyclopedia of Food Chemistry. – 2019. – P. 455–469. DOI: 10.1080/19440049.2015.1087059
2. Singh L., Agarwal T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in diet: Concern for public health // Trends in Food Science & Technology. – 2019. – № 79. – P. 160–170. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.07.017

<sup>6</sup> Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs [Электронный ресурс] // EuroLex. – URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002R0178&qid=%201429076106145> (дата обращения: 29.03.2019); Гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов» [Электронный ресурс] / утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21 июня 2013 г. № 52. – Минск: Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья, 2013. – URL: <http://minzdrav.gov.by/ru/dlya-spetsialistov/normativno-pravovaya-baza/tekhnicheskie-normativnye-pravovye-akty/teksty-tekhnicheskikh-normativnykh-aktov/pishchevye-produkty-i-pishchevye-dobavki.php> (дата обращения: 29.03.2019); ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции от 15.12.2011. – Минск: БелГИСС, 2015. – 160 с.

3. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain [Электронный ресурс] // The EFSA Journal. – URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2008.724/epdf> (дата обращения: 04.03.2019).
4. Principles and Methods for the Risk Assessment of Chemicals in Food. Dietary exposure assessment of chemicals in food [Электронный ресурс] // World Health Organization. – URL: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44065/9/WHO\\_EHC\\_240\\_9\\_eng\\_Chapter6.pdf?ua=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44065/9/WHO_EHC_240_9_eng_Chapter6.pdf?ua=1) (дата обращения: 10.04.2019).
5. Manuscript to be submitted for publication in Food Control Monitoring and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in processed foods and their raw materials / J. Lee, J.-H. Jeong, S. Park, K.-G. Lee // Food Control. – 2018. – Vol. 92. – P. 286–292. DOI: 10.1016/j.foodcont.2018.05.012
6. Tongo I., Ogbeide O., Ezemonye L. Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria // Toxicology Reports. – 2017. – Vol. 30, № 4. – P. 55–61. DOI: 10.1016/j.toxrep.2016.12.006
7. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in various types of raw oilseeds from different regions of China / Y.-Q. Wen, Y.-L. Liu, L.-L. Xu, W.-X. Yu, Y.-X. Ma // Food Additives & Contaminants: Part B. – 2017. – Vol. 10, № 4. – P. 275–283. DOI: 10.1080/19393210.2017.1345993
8. Singh L., Varshney J.G., Agarwal T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation and Occurrence in Processed Food // Food Chemistry. – 2015. – Vol. 199. – P. 768–781. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.12.074
9. Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products / Y.-N. Lee, S. Lee, J.-S. Kim, J.K. Patra, H.-S. Shin // Food Chemistry. – 2019. – Vol. 277. – P. 156–161. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.10.114
10. Долгина Н.А., Федоренко Е.В., Бельшева Л.Л. Анализ содержания полиароматических углеводородов в отдельных группах пищевой продукции (на примере бенз(а)пирена) // Здоровье и окружающая среда: сборник научных трудов. – Минск: РНМБ, 2017. – Вып. 27. – С. 88–91.
11. Kacmaz S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in cereal products on the Turkish market // Food Addit Contam B. – 2016. – Vol. 9, № 3. – P. 191–197. DOI: 10.1080/19393210.2016.1164761
12. A comparison of gas chromatography coupled to tandem quadrupole mass spectrometry and high-resolution sector mass spectrometry for sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cereal products / I. Rozentale, D. Zacs, I. Perkons, V. Bartkevics // Food Chemistry. – 2016. – № 221. – P. 1291–1297. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.11.027
13. Zachara A., Gałkowska D., Juszcak L. Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons // Food Control. – 2017. – № 80. – P. 45–51. DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.04.024
14. Management of left-censored data in dietary exposure assessment of chemical substances [Электронный ресурс] // The EFSA Journal. – URL: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2010.1557> (дата обращения: 29.03.2020).
15. Определение содержания низких концентраций полиароматических углеводородов в пищевых продуктах / Л.Л. Бельшева, Е.И. Поляных, Т.А. Федорова, Е.В. Филатченкова, Т.В. Башун // Здоровье и окружающая среда: сборник научных трудов. – Минск: РНМБ, 2017. – Вып. 27. – С. 223–226.
16. PAH in Some Brands of Tea and Coffee / L. Duedahl-Olesen, M.A. Navaratnam, J. Jewula, A.H. Jensen // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2015. – Vol. 35, № 1. – P. 74–90. DOI: 10.1080/10406638.2014.918554
17. Residue pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons during green tea manufacturing and their transfer rates during tea brewing / G. Gao, H. Chen, P. Liu, Z. Hao, G. Ma, Y. Chai, C. Wang, C. Lu // Food Additives & Contaminants: Part A. – 2017. – Vol. 34, № 6. – P. 990–999. DOI: 10.1080/19440049.2017.1316873
18. Nisbet I.C., Lagoy P.K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) // Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 1992. – Vol. 16, № 3. – P. 290–300. DOI: 10.1016/0273-2300(92)90009-x
19. Mutagenicity of C24H14 PAH in human cells expressing CYP1A1 / J. Durant, A. Lafleur, W. Busby, L. Donhoffner, B. Penman, C. Crespi // Mutat. Res. Genet. Toxicol. – 1999. – Vol. 446, № 1. – P. 1–14. DOI: 10.1016/s1383-5718(99)00135-7
20. Долгина Н.А. Метод гигиенической оценки содержания полиароматических углеводородов в пищевой продукции // Проблемы и перспективы развития современной медицины: сборник научных статей XI Республиканской научно-практической конференции с международным участием студентов и молодых ученых / под ред. А.Н. Лызикова [и др.]. – Гомель: ГомГМУ, 2019. – Т. 2. – С. 153–155.

*Интегральная оценка уровня контаминации пищевой продукции приоритетными полиароматическими углеводородами / Н.А. Долгина, Е.В. Федоренко, С.И. Сычик, Л.Л. Бельшева // Анализ риска здоровью. – 2020. – № 3. – С. 78–86. DOI: 10.21668/health.risk/2020.3.09*

## Research article

**INTEGRAL ASSESSMENT OF FOOD PRODUCTS CONTAMINATION  
WITH PRIORITY POLYAROMATIC HYDROCARBONS****N.A. Dalhina, E.V. Fedorenko, S.I. Sychik, L.L. Belysheva**

Scientific Practical Centre of Hygiene, 8 Akademicheskaya Str., Minsk, 220012, Belarus

*Polyaromatic hydrocarbons (PAH) occur in the environment as complex mixtures and each congener has different carcinogenic and mutagenic activity.*

*Our research goal was to accomplish an integral assessment of food products contamination with priority PAH basing on their determination with high precision procedures.*

*We validated a procedure for determining the said substances and hygienically assessed contamination of certain food products with benzpyrene, as well as with different carcinogenic and mutagenic PAH equivalents taking into account samples with low contamination. Quantitative determination limit for benz(a)anthracene and benzpyrene was fixed at 0.01 µg/kg; benz(b)fluoranthene and chrysene, 0.1 µg/kg. Detection limit for benz(a)anthracene and benzpyrene amounted to 0.003 µg/kg in our research; for benz(b)fluoranthene and chrysene, 0.03 µg/kg. A procedure for integral assessment of contamination with the examined compounds allowed us to calculate benz(a)anthracene, benzpyrene, benz(b)fluoranthene, and chrysene contents in certain food products taking into account mixture of the examined substances, their individual contributions into aggregated contamination, and their different toxic and mutagenic activity. Median food products contamination with benzpyrene amounted to 0.0065–0.42 µg/kg; PAH taking into account carcinogenic equivalents, 0.03–0.55 µg/kg; PAH based on mutagenic equivalents, 0.04–0.81 µg/kg. Maximum concentrations of benzpyrene and PAH based on carcinogenic and mutagenic equivalents are due to a combination of subsequent technological processes that make for occurrence of the examined substances and also due to physical and chemical properties of the examined food products.*

**Key words:** risk assessment, integral assessment, polycyclic aromatic hydrocarbons, contamination, food products, congeners, toxic equivalent, mutagenic equivalent.

**References**

1. Wenzl T., Zelinkova Z. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food and Feed. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 2019, pp. 455–469. DOI: 10.1080/19440049.2015.1087059
2. Singh L., Agarwal T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in diet: Concern for public health. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, no. 79, pp. 160–170. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.07.017
3. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal*. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2008.724/epdf> (04.03.2019).
4. Principles and Methods for the Risk Assessment of Chemicals in Food. Dietary exposure assessment of chemicals in food. *World Health Organization*. Available at: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44065/9/WHO\\_EHC\\_240\\_9\\_eng\\_Chapter6.pdf?ua=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44065/9/WHO_EHC_240_9_eng_Chapter6.pdf?ua=1) (10.04.2019).
5. Lee J., Jeong J.-H., Park S., Lee K.-G. Manuscript to be submitted for publication in Food Control Monitoring and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in processed foods and their raw materials. *Food Control*, 2018, vol. 92, pp. 286–292. DOI: 10.1016/j.foodcont.2018.05.012
6. Tongo I., Ogbeide O., Ezemonye L. Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria. *Toxicology Reports*, 2017, vol. 30, no. 4, pp. 55–61. DOI: 10.1016/j.toxrep.2016.12.006
7. Wen Y.-Q., Liu Y.-L., Xu L.-L., Yu W.-X., Ma Y.-X. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in various types of raw oilseeds from different regions of China. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2017, vol. 10, no. 4, pp. 275–283. DOI: 10.1080/19393210.2017.1345993

© Dalhina N.A., Fedorenko E.V., Sychik S.I., Belysheva L.L., 2020

**Natallia A. Dalhina** – Junior Researcher (e-mail: [dlginan@rambler.ru](mailto:dlginan@rambler.ru); tel.: +375 (17) 284-13-84; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4012-2507>).

**Ekaterina V. Fedorenko** – Candidate of Medical Sciences, Associate Professor, Doctoral Candidate, Deputy Director responsible for support of practical sanitary-epidemiologic surveillance and work with the Eurasian Economic Commission (e-mail: [afedorenko71@mail.ru](mailto:afedorenko71@mail.ru); tel.: +375 (17) 284-13-65; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1240-1234>).

**Sergei I. Sychik** – Candidate of Medical Sciences, Associate Professor, Director (e-mail: [rspch@rspch.by](mailto:rspch@rspch.by); tel.: +375 (17) 284-13-70; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5493-9799>).

**Lyudmila L. Belysheva** – Head of the laboratory (e-mail: [llbelysheva@gmail.com](mailto:llbelysheva@gmail.com); tel.: +375 (17) 284-13-80; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7245-3776>).



8. Singh L., Varshney J.G., Agarwal T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation and Occurrence in Processed Food. *Food Chemistry*, 2015, vol. 199, pp. 768–781. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.12.074
9. Lee Y.-N., Lee S., Kim J.-S., Patra J.K., Shin H.-S. Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products. *Food Chemistry*, 2019, vol. 277, pp. 156–161. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.10.114
10. Dalhina N.A., Fedorenko E.V., Belysheva L.L. Analiz sodержaniya poliaromaticeskikh uglevodorodov v ot del'nykh gruppakh pishchevoi produktsii (na primere benz(a)pirena) [Analysis of polyaromatic hydrocarbons contents in certain food products (exemplified by benzopyrene)]. *Zdorov'e i okruzhayushchaya sreda: sbornik nauchnykh trudov*. Minsk, RNMB Publ., 2017, vol. 27, pp. 88–91 (in Russian).
11. Kacmaz S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in cereal products on the Turkish market. *Food Addit Contam B*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 191–197. DOI: 10.1080/19393210.2016.1164761
12. Rozentale I., Zacs D., Perkons I., Bartkevics V. A comparison of gas chromatography coupled to tandem quadrupole mass spectrometry and high-resolution sector mass spectrometry for sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cereal products. *Food Chemistry*, 2016, no. 221, pp. 1291–1297. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.11.027
13. Zachara A., Galkowska D., Juszcak L. Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Food Control*, 2017, no. 80, pp. 45–51. DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.04.024
14. Management of left-censored data in dietary exposure assessment of chemical substances. *The EFSA Journal*. Available at: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2010.1557> (29.03.2020).
15. Belysheva L.L., Polyanskikh E.I., Fedorova T.A., Filatchenkova E.V., Bashun T.V. Opredelenie sodержaniya nizkikh kontsentratsii poliaromaticeskikh uglevodorodov v pishchevykh produktakh [Determining low concentrations of polyaromatic hydrocarbons in food products]. *Zdorov'e i okruzhayushchaya sreda: sbornik nauchnykh trudov*. Minsk, RNMB Publ., 2017, vol. 27, pp. 223–226 (in Russian).
16. Duedahl-Olesen L., Navaratnam M.A., Jewula J., Jensen A.H. PAH in Some Brands of Tea and Coffee. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, vol. 35, no. 1, pp. 74–90. DOI: 10.1080/10406638.2014.918554
17. Gao G., Chen H., Liu P., Hao Z., Ma G., Chai Y., Wang C., Lu C. Residue pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons during green tea manufacturing and their transfer rates during tea brewing. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2017, vol. 34, no. 6, pp. 990–999. DOI: 10.1080/19440049.2017.1316873
18. Nisbet I.C., Lagoy P.K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, vol. 16, no. 3, pp. 290–300. DOI: 10.1016/0273-2300(92)90009-x
19. Durant J., Lafleur A., Busby W., Donhoffner L., Penman B., Crespi C. Mutagenicity of C24H14 PAH in human cells expressing CYP1A1. *Mutat. Res. Genet. Toxicol*, 1999, vol. 446, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.1016/s1383-5718(99)00135-7
20. Dalhina N.A. Metod gigenicheskoi otsenki sodержaniya poliaromaticeskikh uglevodorodov v pishchevoi produktsii [A procedure for hygienic assessment of polyaromatic hydrocarbons concentrations in food products]. *Problemy i perspektivy razvitiya sovremennoi meditsiny: sbornik nauchnykh statei XI Respublikanskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem studentov i molodykh uchenykh*. In: A.N. Lyzikov eds. Gomel', GomGMU Publ., 2019, vol. 2, pp. 153–155 (in Russian).

*Dalhina N.A., Fedorenko E.V., Sychik S.I., Belysheva L.L. Integral assessment of food products contamination with priority polyaromatic hydrocarbons. Health Risk Analysis, 2020, no. 3, pp. 78–86. DOI: 10.21668/health.risk/2020.3.09.eng*

Получена: 18.02.2020

Принята: 18.08.2020

Опубликована: 30.09.2020