

POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH): GIDALARDA OLUŞUMU VE SAĞLIK AÇISINDAN ÖNEMİ

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs): The Occurrence in Foods and its Importance For Health

Doç. Dr. Seyda Şahin

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Veteriner Fak., Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Sivas
ORCID: 0000-0002-8173-7818

ÖZET

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), gıda ve çevre kontaminantları arasında yer alan, iki veya daha fazla aromatik halka içeren organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. PAH bileşikleri gıdaların yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle oluşabilmektedir. PAH'lar, çevrede oldukça yaygın olarak bulunurlar ve bazılarının toksik, karsinojenik ve mutajenik özellikleri kanıtlanmıştır. Bu bileşiklerden Benzo[a]piren (BaP) en iyi bilinen PAH bileşiği olup, gıdalarda varlığı ile Benzo[b]fluoranthen (BbF), Benzo[a]anthrasen (BaA) ve Krisen (CHR) karsinojenik PAH seviyeleri açısından iyi bir belirteç olarak kabul edilmektedir. Gıda yoluyla en önemli PAH bileşiklerinin alım kaynağı et ve et ürünleri olup bu ürünlerin PAH bileşikleri içeriği temel olarak ürünün yağ içeriğine, uygulanan ısı işlem yöntemi (ızgara, kızartma ve kavurma) ve süresine göre değişebilmektedir. Bu bölümde PAH bileşiklerinin genel özellikleri, gıdalarda ve özellikle et ve et ürünlerinde bu bileşiklerin oluşumunu etkileyen faktörler ve PAH bileşiklerinin insan sağlığı üzerine etkilerinden bahsedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), benzo[a]piren, gıda, et ve et ürünleri, sağlık

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)s are a large group of organic compounds containing two or more aromatic rings which are among food and environmental contaminants. PAH's are dangerous chemical compounds that can be formed by cooking foods at high temperatures. PAHs are quite common in the environment, and some have been proven to have toxic, carcinogenic and mutagenic properties. Benzo [a] pyrene (BaP) is the best-known PAH compound and Benzo [a] pyrene (BaP) in the presence of Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benz[a]anthracene (BaA) and Crisen (CHR) is considered to be a good marker of carcinogenic PAH levels. The most important source of PAH compounds through food intake is meat and meat products, content of PAH compounds of these products mainly depending on their fat content, applied heat treatment's method (grilling, frying and roasting) and time. in this book chapter, the general characteristics of PAH compounds, the factors influencing formation of

these compounds in food particularly meat and meat products and the effects on the human health of PAH compounds were mentioned.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)s, benzo[a]pyrene, food, meat and meat products, health

GİRİŞ

Polisiklik aromatik hidrokarbon'lar (PAH), gıda ve çevre kontaminantları arasında yer alan, iki veya daha fazla aromatik halka içeren hidrofobik karakterli organik bileşiklerdir. PAH'ların mutajenik, toksik ve kanserojenik oldukları bilinmektedir. Bu tehlikelerden dolayı çevre, yiyecek ve içeceklerde bulunan miktarları insan sağlığı açısından önemlidir. PAH'lar endüstriyel işlemler, araç emisyonları, fosil yakıtlar, evsel yakıt tüketiminin yanı sıra; volkanik patlamalar, yangınlar, asfalt üretimi, ağaç işleme ve karbonlaştırma ile sigara dumanı gibi çok değişik aktiviteler esnasında organik materyalin pirolizi ya da tam yanmaması sonucu oluşmaktadır. Bu grupta 200 farklı organik madde bulunmaktadır. PAH'ların çoğu lipofilik karakterde olup, suda çözünürlükleri düşüktür. PAH'lar genelde renksiz, beyaz veya açık sarı-yeşil renktedirler (1, 2).

PAH bileşikleri Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA-European Food Safety Authority), Gıda Bilimsel Komitesi (SCF-Scientific Committee on Food) ve Gıda Katkı Maddeleri Uzmanlar Komitesi (JECFA-Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) tarafından değerlendirilmektedir. Bunlardan 16 PAH bileşiğinin öncelikli olduğu kabul edilmektedir. Bu bileşikler; Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Ace), Acenaphthylene (Acy), Fluorene (Fle), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benzo [b] fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[a]pyrene (BaP), Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene (IcdP), Dibenzo[a, h]anthracene (DahA) ve Benzo[ghi]perylene (BghiP)'dir (3, 4). Bu bileşiklerin *in vivo* olarak deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda somatik hücrelerde mutajenik, toksik ve kanserojenik oldukları bilinmektedir (1, 3). Ayrıca, bu bileşiklerin insanlar üzerinde de mutajenik, toksik ve kanserojenik etkili olabileceği bildirilmektedir (3, 5).

PAH'ların kanserle ilişkilendirilmesi Percival Pott'un 1775 yılında baca temizliğinde çalışan işçilerin derilerindeki isten dolayı scrotum kanserine yakalandıklarının tespiti ile olmuştur (6). Deney hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan çalışmalar ile yağ, is, duman ve katran gibi bazı kimyasal maddelerin Benzo[a]piren (BaP) içeren PAH kaynağı oldukları bildirilmiştir (2). Tütsülenmiş, ızgarada veya mangalda açık ateşte pişirilmiş ette ortaya çıkan PAH'lar DNA'ya hasar vererek kanser riskini artırabilmektedir (7, 8). Et tüketiminin doğrudan bu mekanizmayı tetikleyip tetiklemediği konusunda doğrudan bir kanıt bulunmamaktadır. Dolayısıyla en güvenli et pişirme yönteminin hangisi olduğu konusunda ispatlanmış bir bilgi bulunmamaktadır. Bunun yanı sıra mangal (ateşle doğrudan temas), ızgara ve barbekü gibi pişirme yöntemleri kırmızı ette PAH gibi kanserojenik bileşikler daha fazla ortaya çıkarılmaktadır (7).

PAH'ların Çevrede Bulunuşu ve Döngüsü

PAH'lar başta hava, su, toprak ve tortular olmak üzere çevrede yaygın olarak bulunurlar. Doğada atmosferin tanecik fazında bulunan PAH'ların asıl kaynağını atmosferde meydana gelen fotokimyasal oksidasyonlar oluşturur. Oksidasyon sonucunda PAH'lar toprak ve suya geçer. Su yüzeyine taşınan PAH'ların bir kısmı buharlaşarak atmosfere geri döner, bir kısmı fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyona uğrar, bir kısmı canlı bünyesine alınır, bir kısmı da suda askıda kalır, geri kalan kısmı ise sedimentte birikir. Sedimentte biriken PAH'ların bir kısmı biyolojik olarak bozulur, kalan kısmı da suda yaşayan canlıların bünyesine alınır. Toprakta bulunan PAH'ların bir kısmı buharlaşır, bir kısmı biyolojik bozulmaya uğrar, geri kalan kısmı yeraltı sularına karışır (9). Orman yangınları, volkanik patlamalar, fosil yakıtlar, petrol rafineleri, makine endüstrisi, fabrikalar, fırınlar, sigara dumanı, petrol ve petrol ürünleri, motorlu taşıtların egzozları PAH kaynaklarını oluşturmaktadır (2, 6, 10).

PAH'ların Gıdalarda Bulunuşu

PAH'lar katı-sıvı yağ, meyve-sebze, deniz ürünleri, bebek maması, hububatlar, çay, kahve, tütülenmiş ve ızgara yapılmış gıdalar olmak üzere birçok farklı gıdada bulunabilmektedir (11). PAH'ların gıdalara bulaşması iki şekilde gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi çevresel yolla hava, su ve topraktan kaynaklanan bulaşma, diğeri ise gıdaların işlenmesi ve pişirilmesi esnasında ortaya çıkan bulaşmalardır. Gıdaların işlenme süreci (tütüleme ve kurutma), yüksek sıcaklıkta pişirilmesi (kızartma, ızgara ve kavurma) PAH'ların oluşmasının esas nedenidir (12). Yüksek sıcaklık (200 °C'nin üzerinde) derecelerinde pişirilen gıdalarda yağın aleve damlaması sonucu piroliz meydana gelmekte ve oluşan dumanla birlikte PAH'lar gıdalara bulaşmaktadır. Kömür alevinde pişirilen ızgara etlerde, etin içerdiği yağ miktarı, oksijen konsantrasyonu, pişirme sıcaklığı ve süresi ile etin ısı kaynağına olan uzaklığa bağlı olarak PAH'ların miktarı değişmektedir (13).

Endüstriyel uygulamalarda tütüleme gıdaların dayanıklılığının artırılmasının yanı sıra aroma ve renk vermek amacıyla yapılan en eski yöntemlerden biridir. Balık, et ürünleri ve bazı peynir çeşitlerinin üretiminde yaygın bir kullanım alanı bulmuştur (14). PAH'ların tütülenmiş gıdalarda bulunuşu farklılık göstermektedir. Bunun temel nedeni gıdaların tütülenmesinde farklı yöntemlerin uygulanmasıdır. Tütülemede kullanılan odun çeşidi, tütüleme yöntemi ve sıcaklık derecelerine göre PAH miktarı önemli ölçüde değişebilmektedir (15). Soğuk tütüleme 12-25°C, ılık tütüleme 25-50°C, sıcak tütüleme ise 50-80°C'de yapılmaktadır. Tütülemede kullanılan odunun 200-260°C'de hemiselüloz tabakası, 260-310°C'de selüloz tabakası ve 310-500°C'de lignin tabakası yanmaktadır. Bu dekompozisyon ürünleri maksimum 900°C'de oksidasyona uğramaktadır (14, 16). Geleneksel fırınlarda tütülenen gıdalarda ortalama Benzo[a]piren (BaP) konsantrasyonu 1.2 µg/kg iken, modern fırınlarda tütülenen gıdalarda bu değer 0.1 µg/kg olduğu bildirilmiştir (17).

Etin yağ miktarı fazla olduğunda, pişirme sırasında açığa çıkan yağın aleve birleşmesi sonucu daha fazla PAH oluşmaktadır. Etin pişirilme tekniği PAH oluşumu açısından farklılık meydana getirmektedir. Yapılan bir çalışmada, gaz alevinde pişirilen et ve balık örneklerinde iki farklı geometrik pişirme yöntemi karşılaştırılmıştır. Yatay konumda pişirilen ette ya-

ğın doğrudan ateş kaynağına damlaması sonucu oluşan PAH miktarının, dikey konumda pişirilene göre 10-30 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir (18). Benzo[a]pirenin (BaP) ızgarada çok iyi pişmiş biftek, hamburger ve tavuk derisinde en yüksek düzeyde (4 ng BaP/g) bulunduğu, ızgarada orta derecede pişmiş et ve tavada kızarmış et örneklerinde ise en düşük düzeyde olduğu bildirilmiştir (19).

Farhadian ve ark. (20), yaptıkları çalışmada dana eti, balık ve tavuk eti örneklerini kömür ateşinde, gaz alevinde ve fırın ızgara yöntemleri ile pişirmiş ve örneklerdeki Floranten(Flu), benzo[b]floranten (BbF) ve Benzo[a]piren (BaP) içeriklerini karşılaştırmışlardır. En yüksek PAH içeriği kömür ateşinde pişirilen dana eti örneklerinde (max 132 ng/g) belirlenmiş, bunu gaz alevinde pişirilen tavuk eti örnekleri (max 37.6 ng/g) takip etmiştir. En düşük PAH içeriğini ise fırında pişirilen tavuk etinde 3, 51 ng/g olarak saptamışlardır.

Sahin ve ark. (21) yaptıkları çalışmada ısıtma işlemi uygulanmış et döner, tavuk döner, köfte, tavuk ızgara ve balık ızgara örnekleri üzerinde PAH bileşiklerinin kontaminasyon düzeyi, maruziyet durumu ve olası sağlık riskini değerlendirmişlerdir. Isıtma işlemi uygulanmış et örneklerinde (et döner, tavuk döner, köfte ve tavuk ızgara ve balık eti) toplam PAH (Σ 16PAH) kontaminasyon düzeyi sırasıyla 6.08, 4.42, 4.45, 4.91 ve 7.26 μ g/kg olarak bulunmuştur. Benzo[a]piren (BaP) köfte ve balık ızgara örneklerindeki düzeyi 0.70 ile 0.73 μ g/kg⁻¹ arasında saptanmıştır. Analiz edilen örneklerin tamamının BaP yönünden Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği ve Avrupa Birliği tarafından izin verilen (5 μ g/kg) limitin altında kaldığı tespit edilmiştir. Örneklerde risk değerlendirmesi toksik eşdeğerlik faktörü (TEQ) ve maruz kalma limiti (MOE) yaklaşımı ile belirlenmiştir. 16PAH bileşiği için hesaplanan ortalama TEQ değeri ısıtma işlemi görmüş et döner, tavuk döner, tavuk ızgara, köfte ve balık eti örneklerinde sırasıyla 328.46, 570.90, 1.746, 48, 310.46 ve 1.116, 42 ng/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışmada hesaplanan ortalama MOE değeri BaP ve PAH4 için 179.487 ve 425.000 aralığında tespit edilmiştir. EFSA risk değerlendirmesinde <10.000 sınır değerine kabul etmekte olup, çalışmadan elde edilen verilerin bu kritik limitlerin üzerinde bulunması da risk değerlendirmesine göre sonuçların güvenilir aralıkta olduğunu göstermiştir.

PAH'larla İlgili Yasal Limitler

PAH bileşiklerinin hem çok çeşitlilik göstermesi hem de örneklerdeki miktarlarının değişkenlik göstermesi sebebiyle kantitatif olarak belirlenmesi oldukça güçtür. Bu yüzden en kuvvetli kanserojenik olarak bilinen ve en önemli PAH bileşiği olan BaP (Group 1 Kanserojen) saptanmasına gidilmiştir (13). Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi tarafından BaP analizlerinin tek başına yeterli olmadığı, bunun yerine ya dörtlü PAH (PAH4) sisteminin (BaA, BaP, BbF ve Chr) ya da sekizli PAH (PAH8) sisteminin (BaA, BaP, Chr, BkF, BbF, IcdP, Dah ve Bgip) kullanılması gerektiği belirtilmiştir (3). İnsan sağlığı üzerine olan bu etkilerinden dolayı gıda maddelerinde BaP ve dörtlü PAH bileşiklerinin maksimum görülme düzeyi, Türkiye dâhil birçok ülkede, insanların bu bileşiklere maruz kalmasını kontrol etmek amacıyla belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi (TGK) Bulaşanlar Yönetmeliği ve Avrupa Birliği (AB) Direktifine göre, PAH bileşiklerinden BaP için maksimum limit 5 μ g/kg ve dörtlü PAH toplamı ise 30 μ g/kg olarak verilmiştir (Tablo 1)(22, 23).

Tablo 1. Farklı gıdalara ait maksimum PAH limit değerleri

Gıda	Maksimum Limit ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
	BaP		BaP, BaF, BaA ve Krisen Toplamı	
	TGK	AB	TGK	AB
Katı-sıvı yağlar (kakao ve hindistan cevizi yağı hariç)	2	2	10	10
Kakao çekirdekleri ve ürünleri	5	5	35	35
Hindistan cevizi yağı	2	2	20	20
Tütsülenmiş et ve et ürünleri	2	2	12	12
Tütsülenmiş balıketi ve tütsülenmiş balıkçılık ürünleri	2	2	12	12
Tütsülenmiş çift kabuklu yumuşakçalar	6	6	35	35
Tütsülenmiş çaça balığı ve tütsülenmiş konserve çaça balığı, ısıtılmış işlem görmüş et ve et ürünleri	5	5	30	30
Bebek ve küçük çocuk ek gıdaları	1	1	1	1
Bebek formülleri ve devam formülleri	1	1	1	1

SONUÇ

PAH bileşiklerinin gıdalara bulaşması çevresel kontaminasyon yoluyla ve gıdaların yüksek sıcaklıkta pişirilmesi esnasında oluşabilmektedir. PAH bileşiklerinin et, tavuk ve balık gibi ürünlerde etin içerdiği yağ miktarı, pişirme yöntemi, sıcaklığı ve süresine bağlı olarak miktarı da değişebilmektedir. Farklı pişirme teknikleri uygulanarak elde edilen gıdaların PAH içerikleri de farklılık gösterebilmektedir. Bu nedenle, gıdaların mangalda pişirme yerine haşlama, buhar ve/veya fırında pişirilmesi önerilmektedir. Ayrıca, gıdaların üretim ve işleme alanlarının da çevresel olarak kirlenmemesine özen gösterilmesi gerekmektedir. Halk sağlığının korunması amacıyla gıdalarda oluşan PAH bileşiklerinin kontaminasyon düzeyi, bu bileşiklere maruziyet durumu ve olası sağlık riskleri de değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta (GA): Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA.
2. Singh, L., Varshney, J. G., & Agarwal, T. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons formation and occurrence in processed food. *Food Chem*, 199, 768-81.
3. European Food Safety Authority (EFSA), (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in food scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *The EFSA J*, 724:1-114.
4. Singh, L., & Agarwal, T. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in diet: Concern for public health. *Trends In Food Sci Technol*, 79:160-70.
5. Domingo, J. L., & Nadal, M. (2015). Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature. *Food Chem Toxicol*, 86:144-53.
6. Simko, P. (2002). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *J Chromatogr B*, 770:3-18.
7. International Agency for Research on Cancer (IARC), (2015). Q&A on the carcinogenicity of the consumption of red meat and processed meat. Erişim Adresi: www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/Monographs-Q&A-Vol114.pdf. Erişim Tarihi:12.04.2020

8. Lee, J. G., Kim, S. Y., Moon, J. S., Kim, S. H., Kang, D. H., & Yoon, H. J. (2016). Effects of grilling procedures on levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats. *Food Chem*, 199: 632-38.
9. Köseler, M. D. (2008). Büyükçekmece Gölü'nde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonunun belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
10. Veiga, L. L. A., Amorim, H., Moraes, J., Silva, M. C., Raices, R. S. L., Quiterio, S. L. (2014). Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted guaraná (*Paullinia cupana*) by high-performance liquid chromatography with a fluorescence detector. *Food Chem*, 152:612-18.
11. Keskin, F. İ., & Kaya, S. (2004). Et ve ürünlerinin pişirilmesi sırasında oluşan zararlı maddeler: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar. Erişim adresi: www.mitos.tagem.gov.tr/browse/129/ErişimTarihi:25.02.2016.
12. Ceylan, Z., & Şengör Ünal, G.F. (2015). Tütsülenmiş su ürünleri ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH's). *Gıda ve Yem Bilimi -Tekn Derg*, 15:27-33.
13. Tayar, M., & Yarsan, E. (2014). Gıda Kaynaklı Tehlikeler, Tayar M, Yarsan, E. Editörler. Veteriner Halk Sağlığı. 1. Baskı. Bursa: Dora Basım-Yayım Dağıtım Ltd.Şti. s. 67-129.
14. Anar, Ş. (2010). Et Ürünleri Üretiminde Kullanılan Makineler, Temel İşlemler Hammadde ve Katkı Maddeleri. Anar Ş. Editör. Et ve Et Ürünleri Teknolojisi. 1. Baskı. Bursa: Dora Basım-Yayım Dağıtım Ltd.Şti. s.110-231.
15. Hitzel, A., Pöhlmann, M., Schwägele, F., Speer, K., & Jira, W. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices. *Food Chem*, 139:955-62.
16. Stolyhwo, A., & Sikorski, Z. E. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish- a critical review. *Food Chem*, 91:303-11.
17. Karl, K., & Leinemann, M. (1996). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fishery products from different smoking kilns. *Z Lebensm Unters Forsch*, 202:458-64.
18. Saint-Aubert, B., Cooper, J. F., Astre, C., Spiliotis, J., & Joyeux, H. (1992). Evaluation of the induction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by cooking on two geometrically different types of barbecue. *J Food Compos Anal*, 5(3):257-63.
19. Kazerouni, N., Sinha, R., Hsu, C. H., Greenberg, A., & Rothman, N. (2001). Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem Toxicol*, 39: 423-36.
20. Farhadian, A., Jinap, S., Abas, F., & Sakar, Z. I. (2010). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food Control*, 21:606-10.
21. Sahin, S., Ulusoy, H. I., Alemdar, S., Erdogan, S., Agaoglu, S. (2020). The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled beef, chicken and fish by considering dietary exposure and risk assessment. *Food Sci Anim Resour*, 40(5):675-88.
22. Türk Gıda Kodeksi (TGK) Bulaşanlar Yönetmeliği. Sayı: 28157, Tarih: 29.11.2011, Resmi Gazete, Ankara.
23. European Union, 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. Official Journal of the European Union. L215, 4-8.