

Hazai gabonafélék karcinogén poliaromás szénhidrogén szennyezettségének vizsgálata

SOÓS KATALIN

Technikai munkatárs: Kostyál Kálmáné
Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1973. szeptember 4.

Irodalmi áttekintés

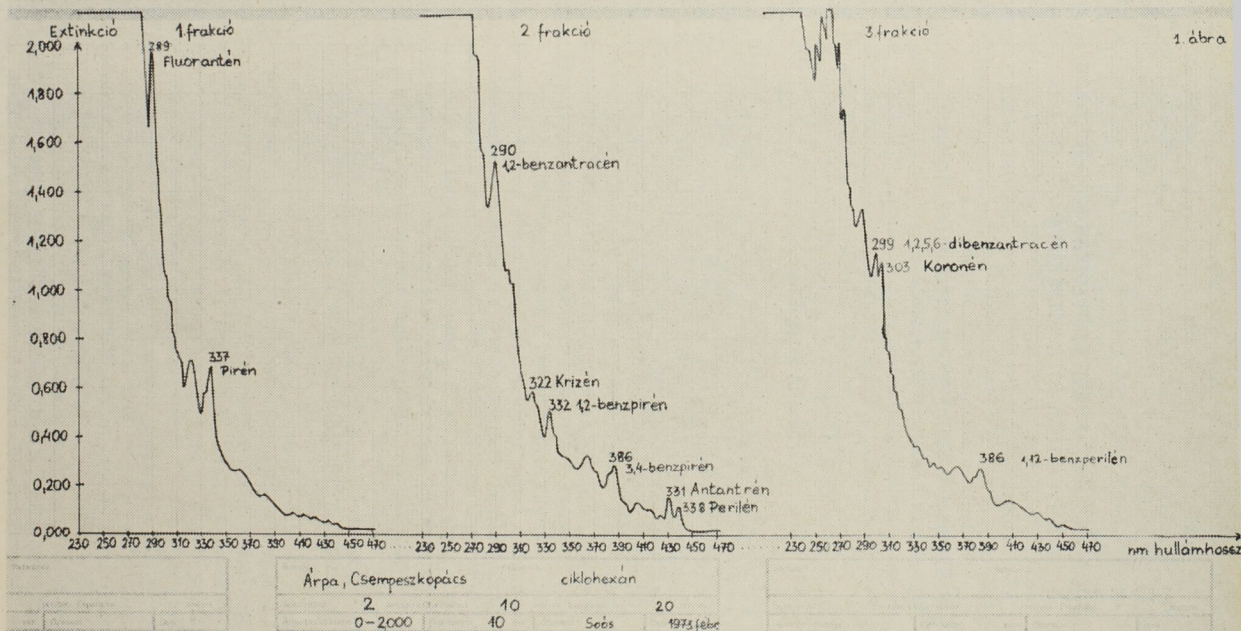
Több, mint két évtizede ismeretes, hogy a karcinogén policiklusos aromás szénhidrogének (a továbbiakban poliaromás szénhidrogének, vagy csak röviden poliaromások) az ember környezetében a levegőn, talajon és élővizeken kívül élelmiszereinkben is jelen vannak. Az élelmiszerek közül a növényi eredetű élelmiszerek egyrészt szabadföldön a vegetációs időszakban a levegőből veszik fel a poliaromás szénhidrogéneket, másrészt a feldolgozási technológia során szennyeződhetnek poliaromásokkal. Mivel a melegvérűek szervezetében a poliaromás szénhidrogének az eddigi tapasztalatok alapján lebomlanak (nem halmozódnak fel), az állati eredetű termékek kizárólag a későbbi feldolgozás során szennyeződhetnek bizonyos körülmények közt ezekkel a vegyületekkel (5).

Jelen munkánkban a hazai gabonafélék poliaromás szénhidrogén szennyezettségével kapcsolatos eddigi vizsgálatainkról szeretnénk tájékoztatást adni.

A rendelkezésünkre álló irodalomban mindössze három kutatócsoport közül számszerű adatokat a gabonafélék ilyen irányú vizsgálatáról (1, 2, 3, 11, 12).

A gabonafélék poliaromás szénhidrogénekekkel egyrészt termelésük folyamán, a levegő pora, a füstgázok, kipufogógázok stb. révén szennyeződhetnek. A szennyezett levegőjű ipari centrumok közelében termelt gabonafélék *Grimmer* és *Hildebrandt* adatai szerint 1–4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3,4-benzpirént és közel 10–50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ négy, ill. annál nagyobb gyűrűszámú poliaromás szénhidrogéneket tartalmazhatnak, átlag 2–3-szor többet, mint a tiszta levegőjű, ipari centrumoktól távol fekvő mezőgazdasági területen termelt gabonafélék (1).

A gabonafélék másik szennyeződési forrása a szárítás. A 15%-nál nagyobb víztartalmú gabonaféléket mesterségesen szárítják. A szárítók legnagyobb része direktgázos melegítéssel működik. Az elégetett kokszt (ill. újabban gázolaj) forró füstgázait hideg levegővel keverik, s ezzel a gázzal közvetlenül szárítják a futószalagon haladó gabonát. A gabona eközben max. 80 °C-ig melegszik fel. *Bolling* adatai szerint (3) a szárítási hőmérséklet növekedésével párhuzamosan a gabona 3,4-benzpirén tartalma is növekszik. A régebbi berendezésekben alkalmazott koksztüzelésű szárítók alkalmazása esetén ez a növekedés nagyobb mérvű, mint olajtüzelés esetén. *Fritz* (11) vizsgálatai alapján a búza poliaromás szénhidrogén tartalma városi gázzal való szárítás esetén nem növekszik, olajtüzelés esetén a növekedés számottevő, széntüzelés esetén pedig ennek 5–10-szerese is lehet. Füstszűrők alkalmazásával a szennyeződést csökkenteni lehet. Teljesen



1. ábra. Árpaminta-kivonat elutum-frakcióinak UV-spektrumai

kiküszöbölni azonban csak néhány nyugat-európai országban alkalmazott drága, indirekt fűtésű, ill. elektromos fűtésű szárítóval lehetséges.

A gabonafélék poliaromás szénhidrogén szennyezettsége kelet- és nyugat-német irodalmi adatok szerint, a gabona liszté, majd kenyérré történő feldolgozása során gyakorlatilag nem változik, tehát nem pusztán a gabona felületén jelenlevő szennyeződéssel van dolgunk, amely a korpával eltávozik. Erre mutatunk be néhány irodalmi adatot az 1. táblázatban (1,2). Az adatok szárazanyag-tartalomra vonatkoztatva értendőek.

1. táblázat

Gabonák és gabonatermékek 3,4-benzpirén tartalma
($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Gabona		Liszt	Kenyérbél	Irodalmi hivatkozás
Búza	0,68	0,80	0,97	1
	1,16	1,27	1,30	1
		0,2	0,2	2
Rozs	1,44	1,60	1,63	1
	1,34	1,32	1,30	1

A táblázatban azért tüntettük fel csak a kenyérbelet, mert ezen a sütés poliaromásokat növelő hatása viszonylag kevésbé észlelhető. A kenyérhéj *Fritz* adatai szerint kb. másfél-kétszer annyi poliaromás szénhidrogént tartalmaz, mint a kenyérbél; a „túlsütött” kenyér héja pedig még ennél is többet (2).

Saját vizsgálatok

Mintavétel

Vizsgálatainkhoz 1972 augusztusától kezdve gyűjtöttük a mintákat, és pedig 16 búza-, 1 rozs-, 11 árpa- és 6 zabmintát; összesen 34 gabonamintát vizsgáltunk meg. Mivel rozsmintához hozzájutni a késő-nyári mintavétel miatt jóformán lehetetlen volt, így a kiválasztott gazdaságokban árpa-, ill. zabmintákat vettünk, amelyek ugyan emberi fogyasztás szempontjából kevésbé jelentősek (árpagyöngye, zabpely), de az adott terület szennyezettségére jellemzőek, és így „indikátorgabonának” tekinthetjük őket. (Az árpa és a zab takarmánynövények, s rajtuk keresztül e szennyeződések esetleges felhalmozódása az állati, majd az emberi szervezetben még nincs kellően tisztázva.)

A minták egy részét igyekeztünk exponált helyekről: ipartelepek és főközlekedési útvonalak közeléből, ill. azok max. 7 km-es körzetéből venni. Ennek a szempontnak megfelelően mintákat vettünk két frekvencián Székesfehérvári TSZ-ben (amelyeken az M 7-es műúton kívül még három fontos közlekedési útvonal és 3 vasútvonal megy keresztül, továbbá Székesfehérvár hat nagyüzeme fekszik a közelükben), azonkívül az M 7-es műút, a balatoni vasútvonal és a régi balatoni műút közelében fekvő négy TSZ-ből (Balatonszabadi, Agárd, Kápolnásnyék, Pettend), továbbá két érdi TSZ-ből, amelyeknek gabonátáblái a Százhalombattai Erőmű közelében fekszenek.

A minták másik részét nem exponált („tisztá”) területekről: Vas, Szatmár, és Bács-Kiskun megye tíz TSZ-éből vettük, ipartelepektől és fő közlekedési útvonalaktól távoli, „eldugott” községekből (Vép, Bébic, Turistvándi, Fülöp-szállás stb.)

A gabonamintákból a poliaromás szénhidrogéneket *Grimmer* és *Hildebrandt* nyomán (1) visszafolyó hűtő alkalmazásával kétszer benzollal, majd egyszer metanollal extraháltuk az oldószerek forráshőmérsékletén. Az egyesített kivonatokat rotációs vákuumdesztillálón bepároltunk, és a maradékot 10% víztartalmú metanolban oldottuk fel. Ebből az oldatból a poliaromás szénhidrogéneket kétszeres ciklohexános extrakcióval vontuk ki. Az egyesített, desztillált vízzel mosott ciklohexános kivonatokat először az Intézetünkben kialakított eljárás (6, 7, 8) szerint tisztítottuk (folyadék) folyadék megoszlás izooktán és dimetilszulfoxid között, oszlopkromatográfia florizil töltetlennel) majd további papírkromatográfiás tisztítást alkalmaztunk (9). A tisztított kivonatban a poliaromás szénhidrogéneket aktivált alumíniumoxid oszlopon választottuk szét, ciklohexános elúcióval (10), majd mennyiségüket UV-spektrofotometriás eljárással határoztuk meg (8).

2. táblázat

Hazai gabonaminták poliaromás szénhidrogén szennyezettsége
($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Búza n = 16	Árpa n = 11	Zab n = 6
Pirén	1,25 (0–9,2)	1,67 (0–4,32)	1,90 (0,59–3,84)
Fluorantén	0,87 (0–3,0)	2,05 (0–4,2)	2,29 (1,4–3,15)
1,2-benzantracén*	0,21 (0–1,5)	0,5 (0–3,0)	0,53 (0–1,09)
Krizén*	0,16 (0–1,78)	0,45 (0–2,1)	0,19 (0–0,58)
1,2-benzpirén*	0,16 (0–0,9)	0,34 (0–1,06)	0,22 (0–0,64)
3,4-benzpirén***	0,23 (0–0,92)	0,82 (0–3,4)	0,87 (0,08–2,18)
1,2,5,6-dibenzantracén***	0,02 (0–0,23)	0,05 (0–0,3)	0,01 (0–0,22)
1,12-benzperilén*	0,21 (0–3,6)	0,16 (0–1,31)	0,14 (0–0,87)
Perilén	–	– (0–0,05)	–
Antantrén	–	– (0–0,08)	–
Koronén	–	0,03 (0–0,36)	0,09 (0–0,54)

* gyengén karcinogén

*** erősen karcinogén

Egy árpaminta kivonatának alumíniumoxid oszlopról történt elúciójakor nyert három egymást követő frakció UV-spektrumait tájékoztatóképpen az 1. ábrán mutatjuk be.

Eredmények és megbeszélés

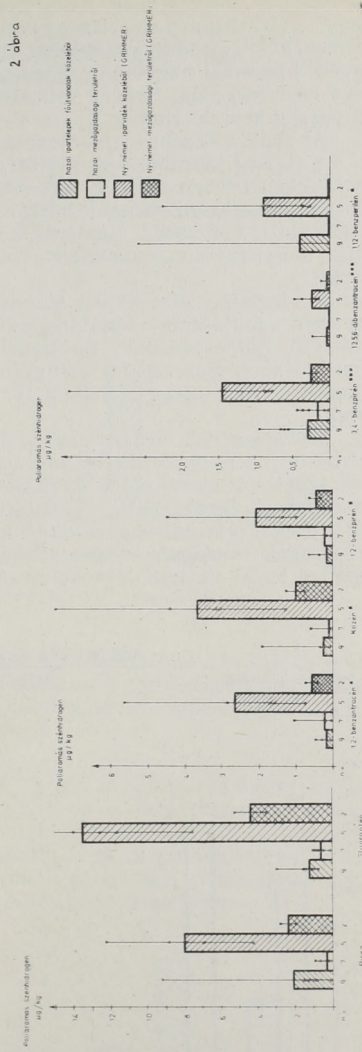
Az első táblázatban számadatokban foglaltuk össze a búzára, árpára és zabra vonatkozó valamennyi vizsgálati adatunkat a középértékek és a szélső értékek feltüntetésével. A táblázatban a különböző szennyezettségű területekről származó mintákat nem választottuk külön, így egy-egy gabonafajtáról átlagos hazai képet kaphatunk.

Hazai adatainkat a búza esetében összehasonlítottuk a nyugatnémet búzára vonatkozó adatokkal (lásd: 2. ábra).

Az ábrából kitűnik, hogy a hazai exponált területekről származó minták 3,4-benzpirén-, 1, 2, 5, 6-dibenzantracén- és egyéb karcinogén és kokarcinogén poliaromás szénhidrogén szennyezettsége meghaladja a nem exponált területekről származó minták effajta szennyezettségét, de lényegesen kisebb, mint a nyugatnémet búzáké. A hazai ipartelep-ek és főútvonalak közeléből vett búzamintáink szennyezettségi szintje kb. a nyugatnémet mezőgazdasági területek átlag-szintjének felel meg.

Mivel a búzával párhuzamosan levegőszennyezettségi vizsgálat sem a nyugatnémet, sem a hazai mintáink esetében nem történt, feltételezhetjük, hogy a Ruhr-vidék (Dortmund stb.) közelében a levegőből több szennyeződés jutott a gabonára, mint hazánkban, a vizsgált exponált területeken. Megjegyezzük, hogy a keletnémet búzában *Fritz* (12) ipartávolban $0,73 \mu\text{g}/\text{kg}$, ipar-közelben $2,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 3,4-benzpirént határozott meg, vagyis kb. 5–6-szorosát a hazai szintjeinknek. Mindent összevetve hazai búzamintáink poliaromás szénhidrogén szennyezettsége kisebb mind a kelet-, mind pedig a nyugatnémet búzákénál.

Fritz (12) szerint táplálékunkban a poliaromás szénhidrogéneket legnagyobb mennyiségben a zöldségfélékből vesszük fel, második helyen viszont szorosan a



2. ábra. Búzaminták poliaromás szénhidrogén szennyezettsége

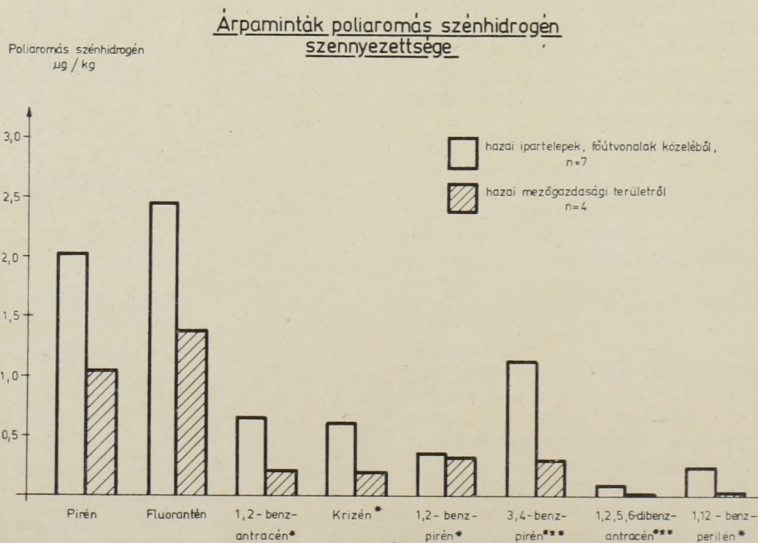
hogy – figyelemmel az átlagos hazai fogyasztási adatokra – hazánkban a búza-termékekkel egy fő egy év alatt megközelítőleg $45 \mu\text{g}$ 3,4-benzpirént és $540 \mu\text{g}$ egyéb, háromnál nagyobb gyűrűszámú poliaromás szénhidrogént vesz fel (feltéve ha elfogadjuk, hogy e termékek a feldolgozás során szennyezettségükből lényegileg nem veszítenek.)

Az árpára és zabra vonatkozó adatainkat a 3. és 4. ábrán mutatjuk be.

A 3. és 4. ábrából még a búzamintáknál is élesebben kitűnik az exponált területeken termelt árpa- és zabminták és a szennyeződéseknek kevésbé kitett mezőgazdasági területeken termelt minták poliaromás szénhidrogén szennyezettsége közötti különbség. Mindezek a szintek azonban ismét lényegesen kisebbek, mint a nyugatnémet exponált területeken termelt árpára és zabra vonatkozóak (1).

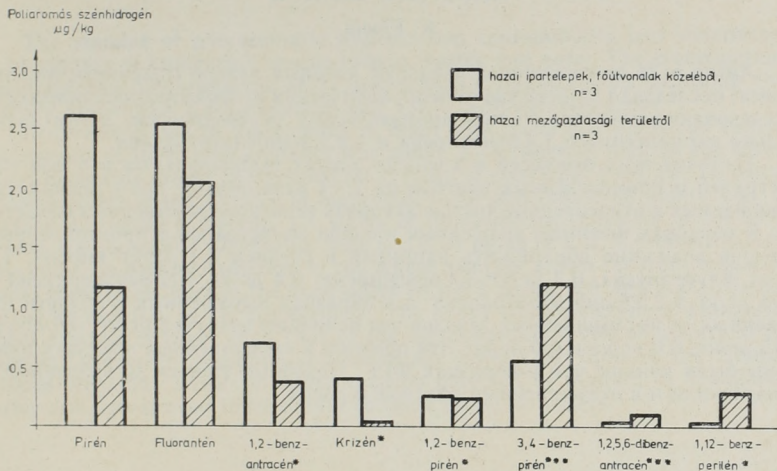
A vizsgálati adatokkal kapcsolatban megjegyezzük, hogy két búza- és egy árpaminta poliaromás szénhidrogénekre negatívnak bizonyult. E minták a tiszta levegőjű Fülöpszállásról, és Szabadszállásról származnak. Egy fülöpszállási roszmintában igen csekély mennyiségben lehetett poliaromás szénhidrogéneket kimutatni ($0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ pirén $0,23 \mu\text{g}/\text{kg}$ fluorantén és $0,14 \mu\text{g}/\text{kg}$ 3,4-benzpirén).

Szükséges még néhány szót szólnunk a minták szárított, ill. nem szárított mivoltáról. A mintákat szolgáltató gazdaságok nagyobbik felében 1972-ben nem volt szükséges mesterséges szárítást alkalmazni. Mesterséges szárítást hét gazdaságban alkalmaztak, de a szárított és a szárítatlan gabonát nem tárolták külön, s ezeket már mintavételünknel különválasztani nem lehetett. A szóban forgó gazdaságok mindegyike folyamatos működésű, olajfűtésű, direktgázos szárítókat használ, hazai, ill. külföldi modern típusokat.



3. ábra. Hazai árpaminták poliaromás szénhidrogén szennyezettsége

Zabminták poliaromás szénhidrogén
szennyezettsége



4. ábra. Hazai zabminták poliaromás szénhidrogén szennyezettsége

Annyit mindenesetre megállapíthatunk, hogy a szárítást egyáltalán nem alkalmazó és a szárítást adott gabonaféltre alkalmazó gazdaságok gabonamin-tái közt semmi, még csak tendencia jellegű különbséget sem tapasztaltunk.

*

Jelen munkánk egy részét képezi annak az átfogó jellegű adatgyűjtésnek, amelynek célja megállapítani, hogy a hazai lakosság az élelmiszerekkel mennyi és milyen karcinogén hatású poliaromás szénhidrogént fogyaszt. A gabona-félék területén további célunk annak vizsgálata, hogy a gabonafélékből őrölt liszt, majd az abból készített kenyér és pékáruk poliaromás szénhidrogén tartalma a technológiai folyamatok során mennyit és hogyan változik.

IRODALOM

- (1) Grimmer, G. és Hildebrandt, A.: Zeitschrift für Krebsforschung 67, 272, 1965.
- (2) Fritz, W.: Die Nahrung 12, 805, 1968.
- (3) Bolling, H.: Mühle 101, 759, 1964.
- (4) Souci, S. W.: D. L. R. 93, 235, 1968.
- (5) Schmidt, F. és Fritz, W.: GBK-Mitteilungsdienst 5, 15, 1968.
- (6) Cielešky, V. és Soós, K.: Egészségtudomány 13, 218, 1969.
- (7) Soós, K.: Előadás a Higiénikusok Vándorgyűlésén, Szegeden, 1972.
- (8) Soós, K.: ÉVIKE 13, 45, 1972.
- (9) Howard, J. W. és munkatársai: J. A. O. A. C. 49, 595, 1966.
- (10) Grimmer, G. és Hildebrandt, A.: J. A. O. A. C. 55, 631, 1972.
- (11) Fritz, W.: Arch. Geschwulstforsch. 40, 81, 1972.
- (12) Fitz, W.: Ernährungsforschung 16, 547, 1971.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРЦИНОГЕННОЙ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ХЛЕБНЫХ ЗЛАКОВ

К. Шош

Автор в 34 отечественных образцах хлебных злаков (пшеницы, ячменя и овса) исследовал количество полиароматических углеводородных примесей. Исследования касались 11 полиароматических углеводородов, в том числе сильно карциногенного 3,4-бензпирена и 1,2,5,6-дибензантрацена.

Наличие этих примесей в хлебных злаках выращиваемых вблизи магистралей и промышленных центров на 2–4 раза больше чем в зернах выращиваемых в относительно чистовоздушных сельскохозяйственных областях. В образцах пшеницы выращенных вблизи магистралей и промышленных центров возможно обнаружить например в среднем 2,1 $\mu\text{Г}/\text{кг}$ пирена, 1,1 $\mu\text{Г}/\text{кг}$ флуорантена, 0,3 $\mu\text{Г}/\text{кг}$ 3,4-бензпирена, 0,4 $\mu\text{Г}/\text{кг}$ 1,12-бензперилена и 0,03 $\mu\text{Г}/\text{кг}$ 1,2,5,6-дибензантрацена, а в образцах выращенных в области отдаленных от промышленных заводов эти величины всего 0,2 $\mu\text{Г}/\text{кг}$, 0,6 $\mu\text{Г}/\text{кг}$, 0,15 $\mu\text{Г}/\text{кг}$, 0,0 $\mu\text{Г}/\text{кг}$ и 0,0 $\mu\text{Г}/\text{кг}$. Эти примеси в отечественных образцах пшеницы были меньше чем в образцах ФРГ. Подобные уровни загрязненности обнаружили и в отечественных ячменях и овсях.

UNTERSUCHUNG DER VERUNREINIGUNG VON EINHEIMISCHEN GETREIDEARTEN MIT CARCINOGENEN, POLYAROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

К. Соос

Die Verfasserin untersuchte die Menge der Beschmutzung mit polyaromatischem Kohlenwasserstoff in 34 einheimischen Getreideproben (Weizen, Gerste und Hafer). Die Untersuchung erstreckte sich auf 11 polyaromatische Kohlenwasserstoffe, unter diesen auf das stark carcinogene 2,4-Benzpyren und auf das 1,2,5, 6-Dibenzanthracen.

In den in der Nähe von Hauptverkehrsstrassen und industriellen Zentralen angebauten Getreidearten betragen diese Verunreinigungen ungefähr das 2–4-fache der in-auf landwirtschaftlichen Gebieten mit verhältnismässig reiner Luft angebauten – Getreidearten bestimmten Werte. In den aus der Nähe von Hauptverkehrsstrassen und Industrieanlagen stammenden Weizenproben z. B. konnte durchschnittlich 2,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pyren, 1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fluoranthen, 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3,4-Benzpyren, 0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 1,12 Benzperilen, und 0,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 1,2,5, 6-Dibenzanthracen nachgewiesen werden, in den aus weitliegenden Gebieten stammenden Weizenproben hingegen betragen diese Werte nur 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -, 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -, 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -, 0,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, bzw. 0,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Die diesbezüglichen Verunreinigungen unserer einheimischer Weizenproben erwiesen sich geringer als diejenigen der ostdeutschen und wesentlich geringer als die der westdeutschen Weizen. Den Weizen ähnliche Beschmutzungsniveaus konnten auch in einheimischen Gersten- und Haferproben nachgewiesen werden.

INVESTIGATION OF THE CONTAMINATION OF HUNGARIAN CEREALS BY CARCINOGEN POLYAROMATIC HYDROCARBONS

K. Soós

The amount of polyaromatic hydrocarbon contaminants was determined in 34 samples of Hungarian cereals (wheat, barley and oats). The investigations comprised the determination of 11 polyaromatic hydrocarbons including the strongly carcinogen 3,4-benzpyrene and 1,2,5, 6-dibenzanthracene.

In cereals grown in the vicinity of main high roads and industrial centres the amount of these contaminants was about 2–4 times as high as the levels found in cereals grown in agricultural regions of relatively pure air. In wheat samples grown in the vicinity of main high roads and industrial plants e.g. on average 2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of pyrene, 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of fluoranthene, 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of 3,4 benzpyrene, 0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of 1,12-benzperylene and 0,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of 1, 2, 5, 6-dibenzanthracene could be detected whereas in the wheat samples grown far from industrial plants these levels were in the same order only 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The above contamination of Hungarian wheat samples is lower than that of the corresponding levels of wheats in the German Democratic Republic and essentially lower than those in the German Federal Republic. Levels of contamination detected in samples of Hungarian barley and oats proved to be similar to those found in wheats.

ETUDE DE LA CONTAMINATION DES CÉRÉALES DOMESTIQUES PAR DES HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES CARCINOGENES

K. Soós

L'auteur a effectué le dosage des contaminations de hydrocarbures polyaromatiques dans 34 échantillons domestiques de céréales (froment, orge et avoine). Les examens s'étendaient sur 11 hydrocarbures polyaromatiques dont le 3,4-benzpyrène et le 1,2,5,6-dibenzanthracène, produits fort carcinogènes.

Dans les céréales cultivées dans le voisinage des routes de transport principales et des centres industriels le taux de la contamination montait à une valeur à-peu-près 2,4 fois plus élevée que les niveaux déterminées dans les céréales produites dans des régions agricoles à atmosphère relativement pure. On a pu déceler, p.e., dans les échantillons de froment cultivé à proximité des routes principales et des établissements industriels les taux moyens de 2,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de pyrène, 1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de fluoranthène, 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 3,4-benzpyrène, 0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 1,12-benzperylene et 0,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 1,2,5,6-dibenzanthracène, tandis que les valeurs respectives ne montaient, dans les échantillons de froment produits loin des établissements industriels, qu'à 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et 0,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Les contaminations de ce genre se montraient plus faibles dans les froments domestiques que dans ceux de la RDA et beaucoup plus faibles que dans ceux de la RFA. Des niveaux de contamination similaires à ceux du froment se sont fait déceler aussi dans les échantillons d'orge et d'avoine du pays.