

# НАГАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ ВИЗНАЧЕННЯ ПАВ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ ЗГІДНО З НОРМАТИВАМИ ЄС

В.Д. Чміль, О.В. Голохова, Д.Ю. Видрін, В.І. Крук

ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», м. Київ, Україна

**РЕЗЮМЕ.** *Мета* – аналітичний огляд літератури щодо сучасного стану проблеми визначення поліциклічних і ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у харчових продуктах, обговорення шляхів впровадження нормативів ЄС у практику вітчизняних лабораторій, які контролюють вміст ПАВ у харчових продуктах.

**Ключові слова:** поліциклічні ароматичні вуглеводні, бензо[а]пірен, харчові продукти, дисперсійна твердофазна екстракція, метод КЕТЧЕРС.

**Вступ.** Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) утворюють групу, яка містить близько 10 000 органічних сполук, деякі з яких зустрічаються в значних кількостях у навколишньому середовищі та харчових продуктах. ПАУ містять конденсовані ароматичні (бензолні) кільця і не мають гетеро-атомів або замісників. У кожному ПАВ є два або більше бензолних кільця. ПАВ, які містять до чотирьох конденсованих бензолних кілець відомі як легкі ПАВ, а ті, що понад чотири конденсованих бензолних кільця називаються важкими ПАВ. Важкі ПАВ більш стабільні та більш токсичні, ніж легкі ПАВ. ПАВ є ліпофільними сполуками, але деякі з них (особливо легкі) можуть досить добре розчинятися у воді і зазвичай класифікуються як стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) довкілля [1,2,].

ПАВ у навколишньому середовищі утворюються внаслідок природних і антропогенних процесів, більшість з яких за різних термічних процесів у результаті неповного згорання матеріалів, які містять вуглець, таких як нафта і нафтопродукти, вугілля, природний газ, дерево або сміття [3]. Максимальна кількість ПАВ утворюється, коли такі матеріали згорають за температури в діапазоні 500-700 °С, наприклад, при горінні деревини через лісові пожежі або при курінні цигарок [3]. Значні кількості ПАВ вивільняються при виробництві коксу, заліза, алюмінію і сталі, з вихлопними газами двигунів транспортних засобів та при використанні моторних мастил. Наведені дані

показують, що утворення ПАВ відбувається в результаті тих же процесів, які призводять і до виникнення діоксинів [4].

Люди підпадають під вплив ПАВ різними шляхами. Для некурців основне джерело впливу ПАВ – це споживання харчових продуктів [5], води і повітря, яким вони дихають; для курців шкода від куріння може бути значною. Харчові продукти можуть забруднюватися як від джерел довкілля (природних і в основному антропогенних), так і в результаті промислової обробки харчової сировини (сушіння, копчення, обсмажування) і деяких домашніх практик приготування їжі (гриль, смаження на деревному вугіллі, барбекю) [1, 6]. Риба і морепродукти можуть бути забрудненими ПАВ, які присутні у воді або в атмосфері, а також через розливи нафти [7]. Деякі морські організми: двостулкові молюски, мідії та устриці, як відомо, поглинають і накопичують ПАВ із забрудненої води.

**Токсичність ПАВ.** Токсичність ПАВ та їхнє знаходження в харчових продуктах досліджено багатьма організаціями: Агентством з охорони навколишнього середовища США (US EPA) [8], Міжнародним агентством з вивчення раку (МАВР, IACR) [9], Науковим комітетом з продуктів харчування ЄС (SCF) [10], Об'єднаним Комітетом експертів ФАО / ВООЗ з харчових добавок (JECFA)[11], Міжнародною програмою з хімічної безпеки (JPSCS) [12] та Європейським органом з безпеки харчових продуктів (EFSA)[13].

US EPA вибрало 16 ПАВ, які найчастіше зустрічаються в пробах при моніторингу навколишнього середовища, а саме аценафтен, аценафтилен, антрацен, флуорантен, флуорен, нафталін, фенантрен, пірен, бенз[а]антрацен, бензо[б]флюорантен, бензо[к]флюорантен, бензо[ghi]перилен, бензо[а]пірен, хризен, дибензо[а, h]антрацен і індено [1,2,3-cd]пірен [7,14]. Цей список не перелік «найбільш токсичних» речовин», а скоріше пріоритеризація речовин на основі поєднання частоти того як вони зустрічаються, токсичності та потенціалу для впливу (експозиції) на людину [7].

Дослідження індивідуальних ПАВ на тваринах, в основному бензо[а]пірену, показали різні токсикологічні ефекти, такі як гепатотоксичність, репродуктивну токсичність, токсичність розвитку та імунотоксичність. Ряд ПАВ мають канцерогенні ефекти щодо експериментальних тварин і генотоксичність і мутагенність у досліджах *in vitro* та *in vivo*. МАВР у 2012 році дійшло висновку, що один з найбільш з'ясованих з групи ПАВ – бензо[а]пірен, є канцерогеном для людини [15]. Деякі інші ПАВ також були ідентифіковані як канцерогени з можливими генотоксичними властивостями. Хоча подібно до діоксинів і поліхлорованих біфенілів ПАВ є ліпофільними хімічними речовинами, вони піддаються метаболізму і руйнуються швидше в організмі людини та довкіллі [16].

Науковий Комітет з продуктів харчування ЄС оцінив токсичність 33 ПАВ [17]. Для більшості ПАВ їхній канцерогенний і генотоксичний потенціал є критичним фактором для характеристики небезпеки і ризику. У своїх оцінках ПАВ у продуктах харчування SCF скористався оцінками, виконаними різними міжнародними групами експертів і пріоритезацією сполук, яку засновано скоріше через ризик для здоров'я, а не на їхнім знаходженні у харчових продуктах [7]. SCF рекомендував моніторинг 15 ПАВ у 2002 році, включаючи 8 ПАВ з високою молекулярною масою, які також є частиною списку US EPA. Було запропоновано використовувати бензо[а]пірен в якості маркера наявності канцерогенних ПАВ у харчових продуктах.

Оцінка даних, яку зробили держави-члени ЄС і EFSA в 2008 році, показала, що певні ПАВ, такі як хризен, були виявлені в деяких пробах харчових продуктів, в яких бензо[а]пірен не

був виявлен. У цих випадках бензо[а]пірен не може бути індикатором забруднення ПАВ харчових продуктів [7]. В якості найбільш прийнятних індикаторів наявності ПАВ у харчових продуктах було обрано вісім сполук (ПАВ 8): бензо[а]антрацен, бензо[б]флюорантен, бензо[к]флюорантен, бензо[ghi]перилен, бензо[а]пірен, хризен, дибензо[а, h]антрацен і індено[1,2,3-cd]пірен. Але у порівнянні з набором з чотирьох сполук (ПАВ4), який включає бензо [а]антрацен, бензо[б]флюорантен, бензо[а]пірен і хризен, набір ПАВ 8 суттєво не впливає на остаточну оцінку.

*Нормативні обмеження вмісту ПАВ у харчових продуктах і об'єктах навколишнього середовища. Незважаючи на те, що 16 ПАВ EPA і 15 ПАВ ЄС є дуже актуальними для програм моніторингу навколишнього середовища, регламентування їхнього вмісту в харчових продуктах на основі повних переліків, не увійшло до харчового законодавства [7].*

### **Законодавство США**

Федеральний уряд США встановив нормативні стандарти та керівні принципи для захисту людей від можливих наслідків для здоров'я, викликаних споживанням ПАВ з їжею і водою або з повітрям.

Відповідно до Закону про безпечну питну воду EPA встановила юридичну максимальну межу для рівня бензо[а]пірену в питній воді – 0,2 мкг/л.

Інша межа була встановлена Національним інститутом з безпеки праці та здоров'я (NIOSH) і Управлінням охорони праці та здоров'я (OSHA), яка заснована на оцінці професійного впливу вугільної продукції. OSHA встановив юридично закріплене ГДК у повітрі – 0,2 мг/м<sup>3</sup> повітря, усереднене протягом 8-годинної експозиції на робочому місці.

Межі впливу були запроваджені й для туману мінерального масла по OSHA і NIOSH на рівні 5 мг/м<sup>3</sup> усереднені протягом 8-годинного періоду впливу і 5 мг/м<sup>3</sup> протягом 10-годинного робочого дня, відповідно.

Авторам не вдалося знайти відомості в літературі про встановлення МДУ будь-яких ПАВ у харчових продуктах у законодавстві США.

### **Законодавство ЄС**

Європейська Комісія встановила максимальні рівні для бензо[а]пірену вперше в 2005

році Постановою (ЄС) № 208/2005, що вносила зміни до Постанови (ЄС) № 466/2001. Пізніше максимальні рівні для бензо[а]пірену були викладені в Постанові (ЄС) №1881/2006, яка встановлювала максимальні рівні для деяких забруднюючих речовин у харчових продуктах. Максимальні рівні для суми чотирьох ПАВ (бензо[а]пірену, бенз[а]антрацену, бензо[б]флюорантену і хризену) були включені до Постанови (ЄС) № 835/2011[18], що внесла зміни до Постанови (ЄС) № 1881/2006. Нові максимальні рівні для суми ПАВ 4 були введені при збереженні окремих

максимальних рівнів для бензо[а]пірену.

Підхід Європейської Комісії при встановленні максимальних рівнів маркерних ПАВ у ключових харчових продуктах (копчене м'ясо і копченості, копчена риба та копчені рибні продукти, масла і жири, продукти для дитячого харчування) спрямований на забезпечення того, аби рівні ПАВ у харчових продуктах підтримувалися на межі, яка не викликала б проблем зі здоров'ям і для запобігання потрапляння на ринок тих харчових продуктів, в яких бензо[а]пірен невиявлений, але де інші ПАВ присутні [7]. В Україні для цих же маркерних

Таблиця

**Максимальні рівні для бензо[а]пірену і суми бензо[а]пірену, бенз[а]антрацену, бензо[б]флюорантену і хризену в харчових продуктах (Постанова (ЄС) №835/2011). Розділ 6**

Харчові продукти		Максимальні рівні (мкг/кг)	
6.1	Бензо[а]пірен, бенз[а]антрацен, бензо[б]флюорантен і хризен	Бензо[а]пірен,	Сума бензо[а]пірену, бенз[а]антрацену, бензо[б]флюорантену і хризену
6.1.1	Олії і жири (крім масла какао і кокосового масла), призначені для безпосереднього споживання в їжі людиною або для використання як компоненту продуктів харчування	2,0	10,0
6.1.2	Какао-боби і продукти їх переробки	5,0 мкг/кг жиру	30,0 мкг/кг жиру
6.1.3	Кокосова олія, призначена для безпосереднього споживання в їжі людиною або використання в якості інгредієнту в їжі	2,0	20,0
6.1.4	Копчене м'ясо і копчена м'ясна продукція	2,0	12,0
6.1.5	М'язове м'ясо копченої риби і копчених рибних продуктів, крім рибних продуктів, зазначених у пунктах 6.1.6 і 6.1.7. Максимальний рівень для копчених ракоподібних (м'язове м'ясо з придатків і живота)	2,0	12,0
6.1.6	Копчена кілька і консервована копчена кілька (шпроти) ( <i>sprattus sprattus</i> ); двостулкові молюски (свіжі, охолоджені або заморожені); термічно оброблене м'ясо і термічно оброблені м'ясні продукти, що продаються кінцевому споживачеві	5,0	30,0
6.1.7	Двостулкові молюски (копчені)	6,0	35,0
6.1.8	Продукти на основі обробки зернових і продукти дитячого харчування для немовлят і дітей молодшого віку	1,0	1,0
6.1.9	Дитячі суміші і модифіковані дитячі суміші, у тому числі молоко для немовлят і модифіковане молоко	1,0	1,0
6.1.10	Дієтичні продукти спеціального медичного призначення, а також для дітей	1,0	1,0

ПАВ в тих же харчових продуктах встановлені подібні максимально допустимі рівні (МДР) Наказом МОЗ України №368 від 13.05.2013.

Директива Ради 98/83/ЄС [19] щодо якості води, призначеної для споживання людиною, встановила максимальну межу для бензо[а]пірену 0,010 мкг/л і для суми бензо[б]флюорантену, бензо[к]флюорантену, бензо[ghi]перилену та індено[1,2,3-сd]пірену 0,10 мкг/л.

*Методи аналізу ПАВ.* У Регулюваннях Комісії(ЄС) №333/2007 і №2016/582 викладено вимоги до методів відбору проб і методів аналізу для ПАВ у продуктах харчування [20,21], які відповідають вимогам Регламенту (ЄС) № 1881/2006 (див. розділ 6). Регулювання також встановлює вимоги для лабораторій, які виконують аналіз. Основні вимоги для аналітичних лабораторій – це акредитація для аналізу ПАВ щодо визнаних міжнародних стандартів, компетентність у конкретних аналізах і постійна участь у міжлабораторних випробуваннях. Регулювання також включає процедуру відбору проб, яка повинна дотримуватися уповноважена особа за відбір проб.

*Екстракція.* Методи, що використовуються для екстракції ПАВ з харчових продуктів, значною мірою залежать від природи харчової матриці [7]. Загальний підхід для екстракції ПАВ з жирних продуктів, в основному з проб харчових масел, включає омилення ліпідів метанольним розчином КОН або NaOH з подальшим вилученням неомиленої фракції, яка містить ПАВ, за допомогою екстракції н-гексаном. У даний час більше використовуються автоматизовані та ефективні методи екстракції, зокрема екстракція під тиском (PLE) [22] і мікрохвильова екстракція (MAE) [23].

*Очищення екстрактів.* Екстрагенти, які використовуються в автоматизованих установках для вилучення ПАВ, наприклад в PLE, такі ж, як і для класичних методів екстракції (екстракція Сокслета), тому PLE по суті не є селективним методом екстракції [7]. Ефективна процедура очищення для видалення коекстрактивних речовин, таким чином, має вирішальне значення для визначення ПАВ, які присутні на рівні слідів у неочищених екстрактах. Гель-проникаюча хроматографія (ГПХ), забезпечуючи поділ відповідно до відмінностей в розмірі молекул разом з адсорбційною хроматографією і твердофазною екстракцією (ТФЕ, SPE) з використанням силікагелю [24], оксиду

алюмінію [25], флоризилу [26], С18 [27] або сополімеру стиролу з дивінілбензолу [28], призводить до отримання відносно чистих екстрактів з матриць харчових продуктів, уникаючи проблем з хроматографічними перешкодами для більшості ПАВ. Але багатоступенева підготовка проб зазвичай призводить до високого споживання шкідливих органічних розчинників, високої вартості, тривалого часу аналізу і може збільшити ризик втрат аналіту, низької прецизійності аналізу і низької точності [7]. Об'єднання в одній стадії процесів екстракції й очищення, яке досягається шляхом додавання стаціонарної фази, наприклад силікагелю або оксиду алюмінію, безпосередньо в екстракційний осередок PLE дозволяє отримати як знежирені екстракти, так і високий процент повернення для всіх ПАВ.

*Методи ідентифікації та кількісного визначення ПАВ.* Два основних інструментальних методи аналізу використовуються для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у харчових продуктах – ВЕРХ-ФЛД (HPLC-FLD) і ГХ-МС. Мас-спектрометричні методи стали популярними через високу селективність цього детектора, що забезпечує підтвердження ідентичності аналізованих ПАВ на підставі мас-спектрів аналітів і можливості використання стабільних ізотопів мічених ПАВ в якості внутрішніх стандартів. Основними методами є тандемна мас-спектрометрія (ГХ/МС / МС) і мас-спектрометрія високої роздільної здатності (ГХ / ВРМС).

Як відзначалося вище, під час вилучення ПАВ у ході аналізу з таких складних матриць, якими є харчові продукти, значна кількість інших компонентів матриці неминуче спільно екстрагується разом з цільовими аналітами. Масла, віск, ефірні масла і природні пігменти такі як каротиноїди і хлорофіли є найбільш типовими матричними компонентами, які знаходяться в екстрактах проб рослинного походження. У тканинах тварин ліпіди є основним класом коекстрактивних речовин. Ефективне відділення цих речовин, які можуть негативно вплинути на ідентифікацію та/або кількісну оцінку ПАВ, є необхідною умовою для отримання надійних результатів.

Звичайні методи для аналізу ПАВ у пробах харчових продуктів з високим вмістом жирів включають трудомісткі та час-витратні процедури очищення. Крім того, існують відомі аналітичні проблеми, пов'язані з ліпідами, що

екстрагуються, які заважають хроматографічному розділенню ПАВ та їхньому виявленню за допомогою мас-спектрометрії, внаслідок чого ідентифікація ПАВ стає досить проблематичною. У зв'язку з цим завжди існувала потреба в наявності відповідних способів підготовки проб для визначення залишків різних ксенобіотиків. Вони мають бути позбавлені недоліків, властивих традиційним методам, бути швидкісними і простими у виконанні, з низькою вартістю, вони потребують мінімальних обсягів розчинників та забезпечують високу селективність без складних процедур очищення. Для досягнення поставлених цілей і був введений КЕТЧЕРС (QuEChERS) як швидкий (Quick), простий (Easy), дешевий (Cheap), ефективний (Effective), міцний (Rugged) і безпечний (Safe) аналітичний метод пробопідготовки для визначення різних класів пестицидів [29]. Проте, в останні роки він знайшов широке застосування при аналізі не тільки пестицидів, а й інших сполук у великій різноманітності харчових продуктів і матриць. Кілька модифікацій методу КЕТЧЕРС були запропоновані для аналізу ПАВ у морепродуктах таких, як креветки, гребінці, мідії, риба і в м'ясі [30]. Через відмінності матричного ефекту при аналізі різних харчових продуктів застосування методів QuEChERS повинно бути ретельно оцінено.

Нижче як приклад подаємо результати проведеної нами валідації методу аналізу індикаторних ПАВ – бензо[а]пірену, бенз[а]антрацену, бензо[б]флюорантену і хризену на

основі ГХ/МС у поєднанні з процедурою QuEChERS у зразках риби (мінтай).

#### *Матеріали і методи*

##### *Реактиви*

Ацетонітрил, analytical grade (HPLC)

Сульфат магнію безводний, analytical grade (Merck)

NaCl, ACS-grade (Merck)

Первинний вторинний амін (ПВА), сорбент для твердофазної екстракції (Supelclean PSA)

Сорбент для твердофазної екстракції (C18), Bondesil C18 Bulk Sorbent, 40 µm, Varian

##### *Матеріали і апаратура*

Центрифужні пробірки, 50 мл

Центрифужні пробірки, 10 мл

Центрифуга (Universal 320 Hettich Centrifugen to 4000 ref)

Газовий хроматограф (Finnigan Trace GC Ultra) з ЕЗД і капілярною колонкою DB-5 (0.53 mm x 60 m)

Побутовий холодильник

##### *Визначення ГХ*

Розділення за допомогою ГХ проводили на капілярній колонці DB-5 (60 м, 0,53 мм вн.д., товщина плівки 0,5 мкм) при наступних умовах: постійний потік азоту 4,0 мл/хв; температура на вході, 270°C; температура детектора (ЕЗД), 300°C; об'єм ін'єкції, 1 мкл (безроздільний); початкову температуру печі 60°C витримують протягом 1,0 хв, потім 100 °C/хв до 210 °C, витримують протягом 1,0 хв, потім 5 °C/хв.

#### *Процедура екстракції і очистки*

#### **Схема основних етапів методу QuEChERS для визначення ПАВ у рибі (мінтай)**

Розрізають 10 г зразка на шматки 3 x 3 см
Заморожують зразок у холодильнику при -20°C
Гомогенізують зразок із сухим льодом
Зважують 3 г гомогенізованого зразка в 50 мл центрифужну пробірку з кришкою, що загвинчується
Додають 12 мл води і 10 мл ацетонітрилу
Енергійно струшують протягом 1 хв.
Додають 6 г MgSO <sub>4</sub> і 1,5 г NaCl, швидко струшують пробірку відразу після додавання солі
Енергійно струшують протягом 1 хв.
Центрифугують протягом 5 хв при 4000 об./хв.
8 мл екстракту переносять до поліпропіленової центрифужної пробірки одноразового використання, яка містить 25 мг ПВА, 25 мг C18 і 150 мг MgSO <sub>4</sub>
Струшують 30 с
Центрифугують протягом 5 хв при 4000 об./ хв
0,5 мл супернатанту переносять до віали для визначення ПАВ за допомогою ГХ/МС

### Результати та їх обговорення

Рисунки 1-3 показують типові хроматограми.

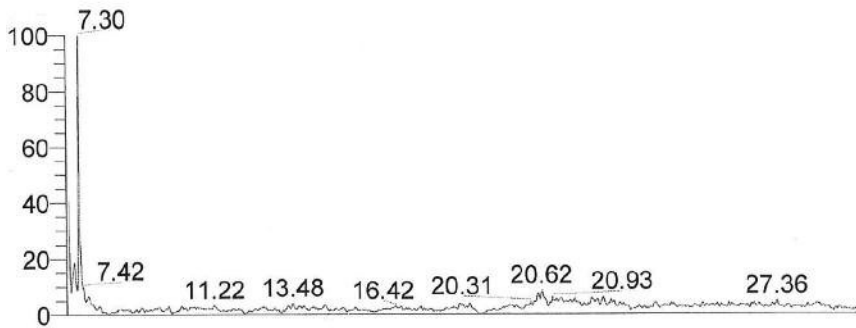


Рис. 1. Хроматограма порожніх реагентів

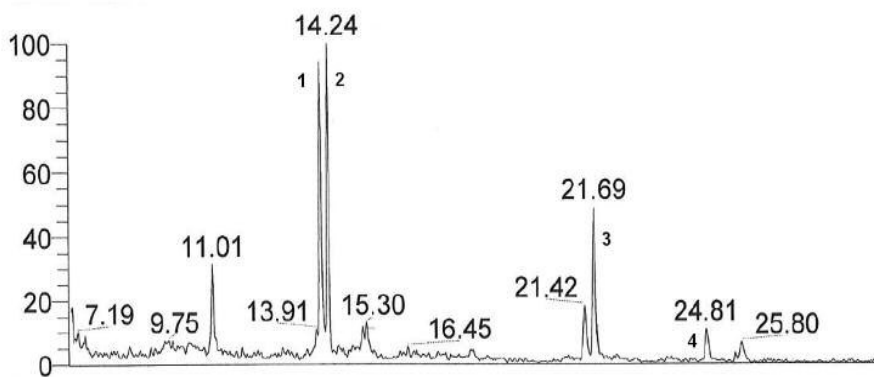


Рис. 2. Хроматограма стандартного розчину ПАВ, 25 ppb  
1-бенз [a] антрацен, 2-хризен, 3-бензо [b] флуорантен, 4-бензо [a] пірен

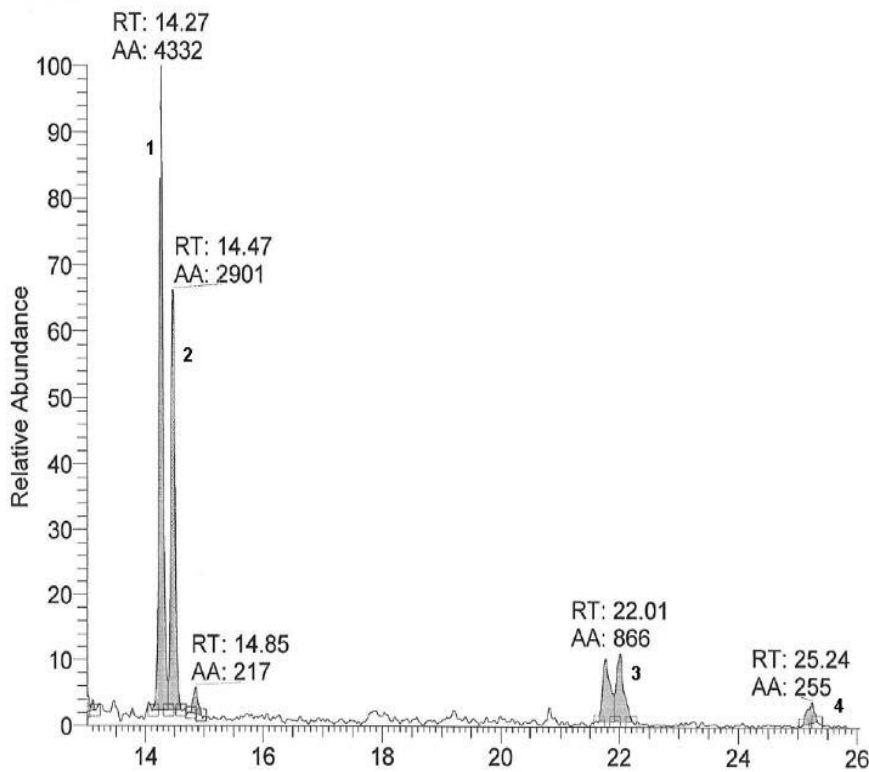


Рис. 3. Хроматограма контрольного зразка риби з додаванням стандартної суміші ПАВ, 25 ppb  
1-бенз [a] антрацен, 2-хризен, 3-бензо [b] флуорантен, 4-бензо [a] пірен

Для екстракції ПАВ зі зразків харчових продуктів використовують не буферний метод QuEChERS з ацетонітрилом, безводним сульфатом магнію і хлоридом натрію. Органічний розчинник ацетонітрил у цьому випадку забезпечує високий рівень екстракції ПАВ з мінімальними кількостями коекстрактивних речовин. Крім того, ацетонітрил є придатним розчинником для аналізу за допомогою ГХ. Для очищення отриманого екстракту використовують суміш безводного сульфату магнію і сорбентів ПВА і С18. Безводний сульфат магнію видаляє воду з органічної фази. Сорбент С18 видаляє довголанцюгові жирні сполуки, стероли та інші неполярні речовини. Сорбент ПВА використовують для видалення цукрів і жирних кислот, органічних кислот, ліпідів, деяких пігментів. Коли ПВА використовується в комбінації з С18, можуть бути видалені додаткові кількості ліпідів і стеринів.

*Межа кількісного визначення ПАВ.* Межа кількісного визначення кожного ПАВ визнача-

ли з обробки зразків мінтаю стандартним розчином досліджуваних ПАВ. Межа кількісного визначення (LOQ) в основному знаходилася в діапазоні від 0,1 до 0,8 нг/г сирової маси.

*Параметри повернення (Recovery test).* Параметри повернення визначали шляхом додавання досліджуваних ПАВ до контрольних зразків риби, аналітичний метод використовували для аналізу цих зразків, як описано вище. Відсоток повернення випробуваних ПАВ коливався від 65 до 105 %.

*Повторюваність.* Досліди повторюваності проводили шляхом укріплення досліджуваних ПАВ шести зразків мінтаю на рівні від 0,1 до 2,0 мкг/г. Всі повторювані ( $n = 6$ ) зразки виконувалися і для кожного ПАВ розраховувалося значення RSD%. Метод виявився точним, RSDr% (CV%) для всіх досліджених ПАВ був менше 20 %.

*Дослідження матричних ефектів.* Не існує ефектів матриці для всіх досліджених ПАВ.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Harvey R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbon / R.G. Harvey. Wiley-VCH, New York. – 1997. – 667р.
2. ATSDR, Chemical and Physical Information, in: Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs), ATSDR, Atlanta, Georgia, USA. – 1995. – P.209–221.
3. Wenzl T. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union / T. Wenzl, R. Simon, J. Kleiner, E. Anklam // Trends in Analytical Chemistry. – 2006. – V.25. – № 7. – P.716–725.
4. Чмиль В.Д. Организация и осуществление в Украине контроля за содержанием диоксинов и полихлорированных бифенилов в продовольственном сырье, пищевых продуктах и кормах в соответствии с нормативами Европейского Союза / В.Д. Чмиль // Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. – 2015. – №3(71). – С.87–103.
5. [EFSA] European Food Safety Authority. 2008. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food // EFSA Journal. – № 724. – P. 1–114.
6. Howsam M. Sources of PAHs in the environment. In: Neilson A., editor. PAHs and related compounds / M. Howsam, K. Jones // Heidelberg (Germany): Springer. – 1998. – P.137–174.
7. Zelinkova Z. The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food / Z. Zelinkova, T. Wenzl // A Review In: Polycyclic Aromatic Compounds, 35:248-284, 2015.
8. United States Environmental Protection Agency (EU EPA). Електронний ресурс. – Режим доступу: <http://www.epa.gov/>.
9. International Agency for Research on Cancer (IARC). Електронний ресурс. – Режим доступу: <http://www.iarc.fr/>.
10. Scientific Committee on Food (SCF). Електронний ресурс. – Режим доступу: <http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports.en.html>.
11. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Електронний ресурс. – Режим доступу: <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/en/>.
12. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Електронний ресурс. – Режим доступу: <http://www.who.int/ipcs/en/>.
13. European Food Safety Authority (EFSA). Електронний ресурс. – Режим доступу: <http://www.efsa.europa.eu/>.

14. Mumtaz M. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In Public Health Service, US Department of Health and Human Services / M. Mumtaz, J. George // Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – 1995. – P.487.
15. JARC Monograph 92, 100F,2012. Електронний ресурс. – Режим доступу:<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-14.pdf>
16. Food Safety Authority of Ireland. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food// Toxicology Factsheet Series, Issue № 2. – June, 2015. – P.1–10.
17. SCF (2002) Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final. Електронний ресурс.- Режим доступу:[http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out\\_153\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out_153_en.pdf)
18. 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. – 2011. – L 215. – P.4–8.
19. European Union. Council Directive 98/83 EC// Official Journal of the European Union. – 1998. – L330/32.
20. Commission Regulation (EC) No 333/2007 of 28 March 2007 laying down the method of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs // Official Journal of the European Union. – 2007. – L 88. – P.29–38.
21. Commission Regulation (EU) 2016/582 of 15 April 2016 amending Regulation (EC) No 333/2007 as regards the analysis of inorganic arsenic, lead and polycyclic aromatic hydrocarbons and certain performance criteria for analysis// Official Journal of the European Union. – 2016. – L 101. – P.3–6.
22. Lund M. “Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Smoked Fish using Pressurized Liquid Extraction with Integrated Fat Removal / M. Lund, L. Duedahl-Olesen, J.H. Christensen // Talanta – 2009. – V.79. – P. 10–15.
23. Purcaro G. Optimisation of Microwave Assisted Extraction (MAE) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Determination in Smoked Meat / G. Purcaro, S. Moret, L.S. Conte // Meat Science – 2009. – V.81. – P. 275–280.
24. Optimization and Validation of an Extraction Method for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Chocolate Candies / R. Kumari, P. Chaturvedi, N.G. Ansar [et al.] // Journal of Food Science. – 2012. – V.77. – T34–T40.
25. A Comparison of the Extraction Procedures and Quantification Methods for the Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Charcoal Grilled Meat and Fish / O. Viegas, P. Novo, O. Pinho [et al.] // Talanta –2012. – V.88. – P. 677–683.
26. Accelerated Solvent Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Determination of Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Food Samples // G. Wang, A.S. Lee, M. Lewis [et al.]// Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1999. – V.47. – P. 1062–1066.
27. Mottier P. Quantitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Barbecued Meat Sausages by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry / P. Mottier, V. Parisod, R.J. Turesky // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2000. – V.48. – P. 1160–1166.
28. Determination of PAH Profiles by GC–MS/MS in Salmon Processed by Four Cold-Smoking Techniques / V. Varlet, T. Serot, F. Monteau [et al.]// Food Additives & Contaminants. – 2007. – V.24. – P.744–757..
29. Lehotay S.J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticides residue analysis in fatty food matrix Y(2005) / S.J. Lehotay // Journal of AOAC Int. –2005. – V.88(2). – P.630–638.
30. Forsberg N.D., Wilson G.R., Anderson K.A. (2011) // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – V.59. – P.8108–8116.

## REFERENCES

1. Harvey R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbon / R.G. Harvey. Wiley-VCH, New York. – 1997. – 667p.
2. ATSDR, Chemical and Physical Information, in: Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs), ATSDR, Atlanta, Georgia, USA. – 1995. – P.209–221.



3. Wenzl T. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union / T. Wenzl, R. Simon, J. Kleiner, E. Anklam // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2006. – V.25. – № 7. – P.716–725.
4. Čmil' V.D. Organizaciã i osuřestvlenie v Ukraine kontrolã za soderžaniem dioksinov i polihlorirovannyh bifenilov v prodovol'stvennom syr'e, piřevykh produktah i kormah v sootvetstvii s normativami Evropejskogo Soũza / V.D. Čmil' // *Suchasni problemy toksykologhii, kharchovoi ta khimichnoi bezpeky*. – 2015. – №3(71). – C.87–103.
5. [EFSA] European Food Safety Authority. 2008. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food // *EFSA Journal*. – № 724. – P. 1–114.
6. Howsam M. Sources of PAHs in the environment. In: Neilson A., editor. *PAHs and related compounds* / M. Howsam, K. Jones // Heidelberg (Germany): Springer. – 1998. – P.137–174.
7. Zelinkova Z. The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food / Z. Zelinkova, T. Wenzl // *A Review In: Polycyclic Aromatic Compounds*, 35:248-284, 2015.
8. United States Environmental Protection Agency (EU EPA). Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://www.epa.gov/>.
9. International Agency for Research on Cancer (IARC). Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://www.iarc.fr/>.
10. Scientific Committee on Food (SCF). Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports.en.html>.
11. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/en/>.
12. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://www.who.int/ipcs/en/>.
13. European Food Safety Authority (EFSA). Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://www.efsa.europa.eu/>.
14. Mumtaz M. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In *Public Health Service, US Department of Health and Human Services* / M. Mumtaz, J. George // Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – 1995. – P.487.
15. IARC Monograph 92, 100F, 2012. Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-14.pdf>
16. Food Safety Authority of Ireland. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food* // Toxicology Factsheet Series, Issue № 2. – June, 2015. – P.1–10.
17. SCF (2002) Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final. Elektronnyi resurs. – Rezhym dostupu: [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out\\_153\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out_153_en.pdf)
18. 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*. – 2011. – L 215. – P.4–8.
19. European Union. Council Directive 98/83 EC // *Official Journal of the European Union*. – 1998. – L330/32.
20. Commission Regulation (EC) No 333/2007 of 28 March 2007 laying down the method of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs // *Official Journal of the European Union*. – 2007. – L 88. – P.29–38.
21. Commission Regulation (EU) 2016/582 of 15 April 2016 amending Regulation (EC) No 333/2007 as regards the analysis of inorganic arsenic, lead and polycyclic aromatic hydrocarbons and certain performance criteria for analysis // *Official Journal of the European Union*. – 2016. – L 101. – P.3–6.
22. Lund M. "Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Smoked Fish using Pressurized Liquid Extraction with Integrated Fat Removal" / M. Lund, L. Duedahl-Olesen, J.H. Christensen // *Talanta* – 2009. – V.79. – P. 10–15.
23. Purcaro G. Optimisation of Microwave Assisted Extraction (MAE) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Determination in Smoked Meat / G. Purcaro, S. Moret, L.S. Conte // *Meat Science* – 2009. – V.81. – P. 275–280.

24. Optimization and Validation of an Extraction Method for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Chocolate Candies / R. Kumari, P. Chaturvedi, N.G. Ansar [et al.] // Journal of Food Science. – 2012. – V.77. – T34–T40.
25. A Comparison of the Extraction Procedures and Quantification Methods for the Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Charcoal Grilled Meat and Fish / O. Viegas, P. Novo, O. Pinho [et al.] // Talanta –2012. – V.88. – P. 677–683.
26. Accelerated Solvent Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Determination of Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Food Samples // G. Wang, A.S. Lee, M. Lewis [et al.]// Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1999. – V.47. – P. 1062–1066.
27. Mottier P. Quantitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Barbecued Meat Sausages by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry / P. Mottier, V. Parisod, R.J. Turesky // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2000. – V.48. – P. 1160–1166.
28. Determination of PAH Profiles by GC–MS/MS in Salmon Processed by Four Cold-Smoking Techniques / V. Varlet, T. Serot, F. Monteau [et al.]// Food Additives & Contaminants. – 2007. – V.24. – P.744–757..
29. Lehotay S.J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticides residue analysis in fatty food matrix U(2005) / S.J. Lehotay // Journal of AOAC Int. –2005. – V.88(2). – P.630–638.
30. Forsberg N.D., Wilson G.R., Anderson K.A. (2011) // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – V.59. – P.8108–8116.

#### **НАСУЩНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ В СООТВЕТСТВИИ С НОРМАТИВАМИ ЕС**

В.Д. Чміль, Е.В. Голохова, Д.Ю. Выдрин, В.И. Крук  
ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности  
имени академика Л.И.Медведя Министерства здравоохранения Украины»,  
Киев, Украина

**Резюме. Цель.** Аналитический обзор литературы по современному состоянию проблемы определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пищевых продуктах, обсуждение путей внедрения нормативов ЕС в практику отечественных лабораторий, контролирующих содержание ПАВ в пищевых продуктах.

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды, бензо[а]пирен, пищевые продукты, дисперсионная твердофазная экстракция, метод КЕТЧЕРС.

#### **URGENCY THE PROBLEM OF DETERMINING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH EU REGULATIONS**

V. Chmil, O. Golokhova, D. Vydrin, V. Kruk  
L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health,  
Ukraine (State Enterprise), Kyiv, Ukraine

**Abstract. Goal.** An analytical review of literature on the current state of the problem of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food products and discussion of ways to introduce EU norms into the practice of domestic laboratories that control the content of PAHs in foods.

**Key Words:** polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo[a]pyrene, food products, dispersion solid phase extraction, QuEChERS method.

Надійшла до редакції 16.04.2019 р.