

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) – their occurrence in the environment and food

MARIUSZ S. KUBIAK

Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Wydziału Mechaniczny, Politechnika Koszalińska w Koszalinie

Główne drogi narażenia i ekspozycji ludności na WWA pochodzą przede wszystkim z pożywienia i wdychanego powietrza. WWA przedostaje się do środowiska z atmosfery z różnych źródeł i procesów spalania (pirolizy). Są wszechobecnym zanieczyszczeniem pochodzącym głównie z niepełnego spalania materiałów organicznych i procesów naturalnych. WWA wykryto w wielu produktach spożywczych, między innymi w warzywach, w wyniku osadzania się z powietrza oraz w rybach i małżach z zanieczyszczonej wody. Można je także znaleźć w olejach roślinnych i margarynach. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne powstają również w wyniku pewnych metod przygotowywania żywności, takich jak grillowanie, pieczenie i wędzenie. W wyniku wykazanej ostrej toksyczności dla ludzi już w niskim stężeniu, United States Environmental Protection Agency włączyła WWA na priorytetową listę zanieczyszczeń i zaleca ich rutynowe monitorowanie - zarówno próbek środowiskowych: wody, powietrza, gleby, jak również próbek żywności i samych procesów termicznych.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), środowisko, żywność

For the general population, the major routes of exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are food and inhaled air. PAHs enter the environment via the atmosphere from a variety of combustion processes and pyrolysis sources. PAHs are ubiquitous organic contaminants derived mainly from incomplete combustion of organic materials and natural processes. They have been detected in a variety of foods, notably vegetables, as a result of the deposition of airborne PAHs, and in fish and mussels from contaminated waters. They have also been found in vegetable oils and margarine. PAHs are also formed as a result of certain food preparation methods, such as grilling, roasting and smoking. As a result of their acute toxicity to humans at low concentrations, the United States Environmental Protection Agency has included PAHs in its priority pollutant list and recommends their routine monitoring in water, air, soil, food samples and thermal food processing.

Key words: contaminants, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), environment, food

© Probl Hig Epidemiol 2013, 94(1): 31-36

www.phie.pl

Nadesłano: 10.12.2012

Zakwalifikowano do druku: 12.03.2013

Adres do korespondencji / Address for correspondence

Dr inż. Mariusz Sławomir Kubiak
Politechnika Koszalińska, Wydziału Mechaniczny
Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego
ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin
tel. 094 3478-457, e-mail: mariusz.kubiak@tu.koszalin.pl

Wstęp

Wielopierścieniowe (policykliczne) węglowodory aromatyczne (WWA, PWA) – w literaturze angielskiej znane pod nazwą *polycyclic aromatic hydrocarbons* (PAH), *polynuclear aromatics* (PNAs) lub *polycyclic organic matter* (POM) – stanowią liczną grupę związków organicznych (ok. 10 000), które zawsze występowały w środowisku, jednak rozwój cywilizacyjny i technologiczny spowodował wzrost narażenia na te związki, a tym samym niesie za sobą negatywny wpływ na środowisko oraz szkodliwe efekty zdrowotne, jak również wpływa na pozyskiwaną żywność, w której kumulują się związki szkodliwe [1-3].

WWA, jako związki występujące w przyrodzie w rozmaitych formach strukturalnych [1, 4, 5], są środowiskowo niezwykle istotne ze względu na silne właściwości genotoksyczne [6, 7], mutagenne

oraz kancerogenne [4]. Policykliczne węglowodory aromatyczne są produktami ubocznymi reakcji zachodzących podczas procesów niepełnego spalania materii organicznej i stanowią bardzo zróżnicowaną i wszechobecną grupę zanieczyszczeń, do której zalicza się kilkaset związków chemicznych. Aktualnie ponad 660 wzorów strukturalnych WWA zamieszczonych jest przez Amerykański Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii (*National Institute of Standards and Technology*) w NIST Special Publication 922/2011, nt. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index* [8].

Właściwości fizykochemiczne związków WWA

Produkty pochodzenia biologicznego zawierają na ogół pewną ograniczoną ilość związków o określonych strukturach i o bardzo różnych stężeniach.

Struktura WWA charakteryzuje się tym, iż atomy węgla i wodoru formują dwa lub więcej sprzężonych pierścieni aromatycznych bez (obecności) żadnego heteroatomu lub podstawnika. Obecnie znanych jest ok. 100 związków z tej grupy, ale w środowisku najbardziej rozpowszechnionych jest 17 (tab. I) [8, 9]. Nie występują w środowisku pojedynczo, ale jako mieszaniny związków homo- i heterocyklicznych. Grupę związków homocyklicznych stanowią węglowodory zbudowane z węgla i wodoru oraz jako pochodne, z podstawnikami alkiłowymi, a także grupami aminowymi i nitrowymi. Węglowodory skondensowane zawierające atomy tlenu, azotu i siarki stanowią grupę heterocyklicznych WWA i również występują z różnymi podstawnikami. Związki zawierające pięć i więcej pierścieni aromatycznych określane są jako „ciężkie” WWA, podczas gdy zbudowane z mniejszej liczby pierścieni określane są jako „lekkie”. Związki z obydwu tych grup są niepolarne, wykazują słabą lipofilowość, chociaż ciężkie WWA są bardziej stabilne i toksyczne niż przedstawiciele drugiej grupy (tych związków). W czystej postaci WWA są substancjami stałymi, krystalicznymi, o barwie białej lub bladożółto-zielonej i o wysokiej temperaturze topnienia oraz niskiej prężności pary. Są związkami hydrofobowymi, litofilnymi. Cechy te są zmienne zależnie od masy cząsteczkowej węglowodoru, co powoduje ich zróżnicowane występowanie w elementach środowiska: woda, powietrze, gleba, rośliny [11].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne rozpuszczają się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych: benzen, toluen, cykloheksan, aceton. W wodzie rozpuszczają się bardzo słabo, przykładowo rozpuszczalność fenantrenu w 25°C wynosi 435 µg/l, piranu 133 µg/l, a benzo(g,h,i)teryleny 0,3 µg/l. Obecność innych związków organicznych w wodzie zwiększa ich rozpuszczalność w wodzie. W wyniku słabej rozpuszczalności w wodzie, niskiej prężności pary oraz aromatycznemu charakterowi związki z tej grupy zanieczyszczeń wykazują duże powinowactwo do powierzchni ciał stałych. Zatem uważa się, że w środowisku występują w postaci zaadsorbowanej na powierzchni stałych cząstek zarówno w wodzie, jak i w powietrzu, dotyczy to głównie cztero i więcej pierścieniowych WWA [13].

Reakcje chemiczne WWA można podzielić na dwie grupy: reakcje podstawiania i reakcje przyłączania, w których wiązania nienasycone zostają zniszczone. Węglowodory te wykazują wrażliwość na działanie światła, tlenu, ozonu i innych utleniaczy. W obecności światła i tlenu WWA ulegają reakcji fotochemicznej z utworzeniem w końcowym etapie dioli, chinonów i aldehydów. Właściwości te są bardzo znaczące w procesie usuwania tych zanieczyszczeń ze środowiska [13].

Tabela I. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (17 WWA) najczęściej oznaczane w środowisku i w żywności [8, 9]

Table I. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (17 PAHs) determined most often in environment and food [8, 9]

wielopierścieniowy węglowodór aromatyczny	wzór sumaryczny	wzór strukturalny	masa cząsteczkowa	temperatura wrzenia [°C]
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀		154,2	96,2
Acenaftylen	C ₁₂ H ₈		154,2	265,0-275,0
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀		166,2	295,0
Antracen	C ₁₄ H ₁₀		178,2	342,0
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀		178,2	340,0
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀		202,3	375,0
Piren	C ₁₆ H ₁₀		202,3	404,0
Chryzen	C ₁₈ H ₁₂		228,3	448,0
Benzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂		228,3	437,5
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂		252,3	495,0
Benzo(b)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂		252,3	481,2
Benzo(e)piren	C ₂₀ H ₁₂		252,3	492,3
Benzo(k)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂		252,3	480,0
Benzo(j)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂		252,3	480,0
Dibenzo(a,h)antracen	C ₂₂ H ₁₄		278,4	269,0-270,0
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂		276,3	500,0
Indeno(1,2,3-cd)piren	C ₂₂ H ₁₂		276,3	530,0

Fotodynamiczna toksyczność, czyli zdolność do uszkodzenia organizmu w obecności światła i tlenu, towarzyszy wielu rakotwórczym, jak i nie rakotwórczym związkom. Właściwość ta jest prawdopodobnie warunkowana obecnością reaktywnego tlenu, wytwarzanego w trakcie przemiany energii. Wolny tlen powstaje także w podobnych reakcjach WWA z ozonem i prawdopodobnie podczas reakcji z czynnymi kationami. Istnieją dowody, że podobne mechanizmy reakcji zachodzące w organizmach żywych mogą wytwarzać wolny tlen i doprowadzić do ich uszkodzenia [10, 14].

WWA – źródła zanieczyszczeń

WWA są wszechobecne w środowisku, jako zanieczyszczenie np. w powietrzu w postaci związanej na cząstkach zawieszonych.

Głównym źródłem WWA są paliwa kopalniane: węgiel i ropa naftowa, asfalt, z których są uwalniane. Powstają również w czasie wytwarzania energii w elektrowniach i elektrociepłowniach. Należy pamiętać również o źródle emisji do atmosfery, jakim są gazy spalinowe transportu samochodowego oraz dymy z kotłowni, urządzeń grzewczych i zakładów przemysłowych, w szczególności przemysłu ciężkiego, hut, koksowni. Ilości emitowanych WWA i ich wzajemne relacje zależą od rodzaju stosowanych nośników oraz sprawności stosowanych urządzeń ochrony środowiska, filtrów, etc. [15]. Istotnym źródłem WWA (PWA) może być aktywność wulkaniczna i pożary lasów. Stwierdzono również, że uprawa i hodowla zwierząt na terenach o biosferze skażonej policyklicznymi węglowodarami aromatycznymi sprzyjać może ich depozycji i bioakumulacji w surowcach i produktach rolnych [16]. Mogą być pobierane przez rośliny w wyniku sorpcji z powierzchni liści oraz z gleby i wody przez korzenie i bulwy. Zwierzęta mogą pobierać WWA nie tylko z pokarmem roślinnym, ale również z glebą podczas wypasu. Podobnie jak inne hydrofobowe ksenobiotyki, WWA mogą kumulować się w tkance tłuszczowej, m.in. w tłuszczu mleka. Ma to przełożenie na surowce do produkcji żywności przetworzonej, a to wpływa na zagrożenie wprowadzania z dietą substancji szkodliwych [16, 17]. Dlatego też Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) zaleca kontrolowanie zawartości tych węglowodorów w głównych elementach środowiska, m.in. w wodach, glebie, powietrzu oraz roślinach.

Mimo, iż WWA wykazują silne właściwości hydrofobowe (w szczególności ciężkie WWA), związki te występują w dużej mierze w wodzie. Są one na ogół produktami procesów spalania oraz pirolizy, zarówno pochodzenia antropogenicznego lub w wyniku zachodzących procesów w przyrodzie. Wysokie ilości WWA są emitowane w trakcie obróbki węgla, podczas niecałkowitego spalania, lub materii orga-

nicznej (np. drewna, paliw kopalnych), w spalinach samochodowych czy dymie papierosowym [2, 3, 11]. Jak wspomniano wcześniej pożary lasów, wybuchy wulkanów lub zachodzące procesy hydrotermiczne są naturalnymi źródłami WWA [6] a działalność człowieka stwarza kolejne źródła powstawania związków z tej grupy zanieczyszczeń.

Duża ilość WWA wykazuje właściwości kancerogenne; zaobserwowano również dla nich silne efekty licznych mutacji biologicznych [6, 15, 16]. Pozostałe ze związków należących do tej grupy, mimo iż nie wykazują właściwości kancerogennych, mogą wzmacniać efekt synergiczny [7, 14]. Obecność tych związków w środowisku stała się zatem obiektem zainteresowania ze względu na narażenie ludzi na ich obecność np. poprzez zanieczyszczone powietrze. Jednakże drogą narażenia na kontakt z WWA z podobną siłą, wśród niepalących jest żywność, dla palaczy zaś dym tytoniowy [11].

Żywność może być zanieczyszczona WWA zarówno poprzez powietrze, wodę jak i glebę, zatem obecni w środowisku np. poprzez ich zatrzymywanie na woskowej powierzchni roślin w przypadku warzyw i owoców [11, 34]. Obecność WWA w nieugotowanym surowcach żywnościowych (warzywa, nasiona, ziarno) zostały już poddane badaniom [9, 21, 25]. Produkty te ulegają zanieczyszczeniu wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi nie poprzez sorpcję z gleby, ale poprzez kontakt z zanieczyszczoną materią znajdującą się w powietrzu i wodzie. Jednakże niektóre badania podają sprzeczne wyniki świadczące o fakcie, iż warzywa mogą zatrzymywać WWA z gleby, wody i dalej je metabolizować [26]. Inne przykładowe badania wskazują na zanieczyszczenia żywności przez WWA powodowane ruchem ulicznym (transport samochodowy) – np. uprawa lub hodowla żywego inwentarza w pobliżu ruchliwych dróg; wówczas następuje ekspozycja na nitro-WWA i ich pochodne [17, 27]. Inne produkty spożywcze, takie jak owoce morza oraz ryby mogą być narażone na ekspozycję na związki z grupy WWA obecne w wodzie oraz osadach dennych, a zawartość węglowodorów aromatycznych będzie ściśle powiązana ze zdolnościami organizmów wodnych do ich metabolizowania (np. skorupiaki i mięczaki akumulują więcej WWA niż należące do kręgowców ryby, które kumulują mniejsze ilości tych związków, ale za to z dużą szybkością).

Z drugiej jednak strony WWA mogą być obecne w żywności w wyniku poddania jej obróbce podczas procesów takich, jak: wędzenie, ogrzewanie (grillowanie, pieczenie, smażenie) i suszenie bezprzeponowe, palenie kawy, ekstrakcja oleju, co jest często drogą kontaktu żywności z produktami spalania [23, 28-30]. To są najważniejsze źródła zanieczyszczenia WWA, nasion, olejów jadalnych, herbaty, kawy, mięsa i nabiału

[27, 29-31]. Naukowo potwierdzono, że wzrost zawartości WWA w żywności związany jest ze stosowanymi parametrami termicznej obróbki technologicznej. Im wyższa temperatura i dłuższy czas procesu tym większa zawartość policyklicznych pochodnych benzenu w gotowym produkcie [29, 32-34]. Ponadto używanie dodatków wędzarniczych używanych do poprawy jakości organoleptycznej produktów jest coraz bardziej powszechne w przemyśle spożywczym i stały się one znaczącym źródłem WWA w żywności. W przemyśle spożywczym, materiały takie jak polietylen są w normalnym użyciu. Użycie tego materiału pozwala na efektywne obniżenie ładunku WWA w żywności, ale przeciwny efekt jest obserwowany w przypadku używania polietylenu z recyklingu do opakowań olejów roślinnych, wówczas następuje ich zanieczyszczanie wskutek re-dyfuzji [32, 33]. Odkąd WWA zostały wpisane na listę priorytetowych związków organicznych Agencji Ochrony Środowiska USA (US-EPA) [19], stały się jednymi ze związków, które podlegają częstemu monitoringowi (tab. II) [12, 18, 21, 36]. Od roku 2005 Unia Europejska (EU) przyjęła listę WWA [37, 38] (15 związków), które również podlegają muszą monitoringowi. Benzo[a]piren (BaP) jest najprawdopodobniej najczęściej badanym WWA w matrycach środowiskowych i żywnościowych. Międzynarodowa agencja badań nad rakiem (IARC) określiła w 1987 roku BaP, jako główny ludzki kancerogen [7]. Dlatego też oznaczanie BaP jest powszechne w analizach środowiskowych jako marker całkowitej zawartości WWA. W zaleceniach UE zostało również wyznaczone maksymalne dopuszczalne stężenie BaP w żywności [37, 38] oraz metody poboru prób i wykonania analiz, celem przeprowadzania kontroli zawartości tego związku w poszczególnych grupach żywnościowych (tab. II).

Jednak w wielu przypadkach BaP stanowi zaledwie 1-20% całkowitej zawartości WWA [18]. W 2002 roku Naukowy Komitet Żywności (SCF) Komisji Europejskiej zalecił by oprócz BaP pozostałe związki z grupy WWA były również brane pod uwagę celem oznaczenia efektu kancerogennego. W roku 2007 Europejska Komisja ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA – *European Food Safety Authority*) [9] wykazała, iż oznaczanie zanieczyszczenia WWA poprzez kryterium obecności BaP jest niepewne, ale monitoring WWA jest ciągle zalecany przez UE [37, 38]. EFSA wskazała również kategorie produktów takie jak: zioła, przyprawy, suplementy diety, kawa, herbata i zboża, które nie są objęte obecnymi normami [24, 37, 38]. W 2008 roku EFSA ustanowiła, iż BaP nie jest odpowiednim wskaźnikiem obecności WWA w żywności i konieczne jest dodatkowe oznaczanie benzo[c]fluorenu (BcF). Ważne jest zaznaczenie, że ten związek nie znajduje się w wykazie EPA

Tabela II. Źródła i przyczyny zanieczyszczenia żywności przez WWA [12, 18, 21, 29, 30, 36]
Table II. Sources and causes of food contamination by PAHs [12, 18, 21, 29, 30, 36]

rodzaj skażenia	źródło	przenoszone przez	rodzaj żywności
środowisko egzogenne	przemysł, ogrzewanie, wytwarzanie energii, transport, spalanie odpadów, pożary lasów, wybuchy wulkanów, zanieczyszczenia pozostałościami paliw lub olejów mineralnych	powietrze, woda, gleba	warzywa, owoce, zboża, rośliny oleiste, ryby, owoce morza
środowisko endogenne	biosynteza w roślinach, biosynteza mikroorganizmów	–	warzywa
zabiegi technologiczne egzogenne	wędzenie, pieczenie na ruszcie, grillowanie, suszenie bezprzeponowe, palenie kawy, ekstrakcja rozpuszczalnikami, woski, parafiny stosowane do opakowań, oleje mineralne, preparaty uszczelniające do rur wodociągowych	dym, powietrze, rozpuszczalniki, woski, parafinowe, smoły, paki	wędzona żywność, pieczona żywność, suszona żywność, palona kawa, oleje i tłuszcze roślinne, sery, woda pitna
obróbka żywności endogenna	wysokotemperaturowa obróbka żywności	–	żywność wstępnie przetworzona

[20, 37, 38] oraz liście WWA UE, które powinny podlegać monitoringowi. Stąd powstała potrzeba wyznaczenia nowych wartości dopuszczalnego maksymalnego stężenia WWA w żywności. Odkąd w wielu laboratoriach zostały opracowane metody oznaczania WWA i ich pochodnych w żywności, odgrywają one we wspomnianym monitoringu coraz większą rolę.

Zmiany w prawie europejskim dotyczące zanieczyszczeń żywności (Europejska Komisja ds. Bezpieczeństwa Żywności – EFSA) [24] wymuszają niejedenkrotnie konieczność wprowadzania zmian w całej technologii produkcji żywności, zwłaszcza żywności wędzonej. Spowodowane jest to m.in. opublikowaniem w roku 2011 aktów prawnych dotyczących kontroli zawartości zanieczyszczeń w produktach żywnościowych. Jednym z nich jest Rozporządzenie Komisji (UE) nr 835/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. [39] zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 [24, 35] odnośnie do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w środkach spożywczych. W dokumencie tym wskazano na zmianę dotychczasowego markera wskazującego na obecność WWA w żywności, jakim był BaP, o najwyższym dopuszczalnym poziomie (5,0 µg/kg). Według opinii EFSA najbardziej odpowiednim byłby układ czterech specyficznych WWA: benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu. Na podstawie opinii EFSA (2011) [39] przeprowadzono również modyfikacje dotyczące wartości liczbowych dopuszczalnych poziomów WWA dla poszczególnych grup żywności. Od 1 września 2014 roku najwyższy dopuszczalny poziom dla BaP będzie wynosił 2,0 µg/kg a dla sumy 4 WWA 12,0 µg/kg [35, 39, 40].

Podsumowanie

Powszechność występowania WWA oraz ich wpływ na organizm człowieka sprawiają, że dąży się do opracowywania coraz nowszych metod ograniczenia ich wpływu na środowisko oraz prowadzenia procesów termicznych (w przetwórstwie żywności) ograniczających ich powstawanie.

We współczesnym społeczeństwie wzrasta świadomość ochrony środowiska i zainteresowanie żywnością wytworzoną bez zagrożenia wprowadzania zanieczyszczeń ze strony zarówno naturalne źródła, jak i te wynikające ze specyfiki przetwarzania w procesach technologicznych. Osiągnięciu tego celu służą zarówno badania nad występowaniem, powstawaniem i oddziaływaniem substancji niepożądanych zarówno

w środowisku człowieka, jak i w żywności, a co najważniejsze zmniejszeniu ich do minimum.

Opracowywanie nowych metod oznaczania oraz sposobów ograniczania WWA w żywności i środowisku oraz wprowadzanie i przestrzeganie rozporządzeń dotyczących ich maksymalnych poziomów pozwala na stworzenie warunków do ochrony zdrowia konsumenta oraz zmniejszania wpływu kontaminantów na zdrowie człowieka.

Publikacja w obszarze zanieczyszczeń związkami z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), powstała na potrzeby pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt rozwojowy nr N R12 0125 10

Piśmiennictwo / References

1. Kuna P. Zanieczyszczenie wybranych komponentów środowiska przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w Dąbrowie Górniczej. *Nauka Przyr Technol* 2011, 5, 4, 8: 1-9.
2. Yang F, Zhai YB, et al. The seasonal changes and spatial trends of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the summer and autumn in Changsha city. *Atmos Res* 2010, 96: 122-130.
3. Yang SYN, Connell DW, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci Total Environ* 1991, 102: 229-240.
4. Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural silos in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Appl Geochem* 1996, 11: 121-127.
5. Maliszewska-Kordybach B, Mardarowicz M. Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metody ich oznaczania. *Materiały z sympozjum – Jachranka, 23-24.05.1994, PIOŚ, Warszawa 1994, 123-140.*
6. Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbon in Estonian soil: contaminations and profiles. *Environ Pollut* 1999, 105: 67-74.
7. IARC – International Agency for Research on Cancer, Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs, vol. 1-42, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Suppl. 7, International Agency for Research on Cancer, Lyon 1987.
8. www.nist.gov/mml/analytical/organic/upload/SP-922-Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbon-Structure-Index-3.pdf
9. Plaza-Bolaños P, Garrido Frenich A, Martínez Vidal JL. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *J Chromatogr* 2010, 1217, 41: 6303-6326.
10. Furton GK, Pantzke G. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chromatographic analysis of environmental and food toxicants. Marcel Dekker, NY 1998.
11. Dutkiewicz T. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym. PWN, Warszawa 1988.
12. Zakrzewski SF. Podstawy toksykologii środowiska. PWN, Warszawa 1997.
13. Namieśnik J, Jamrógiewicz Z. Fizyko-chemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska. WNT, Warszawa 1998.
14. White PA. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Mutation Research* 2002, 515: 85-98.
15. Walter CH, Hopkin SP i wsp. Podstawy ekotoksykologii. PWN, Warszawa 2002.
16. McLachlan MS. Bioaccumulation of hydrofobic chemicals in agricultural food chain. *Organohalogenated Compounds* 1995, 22: 81-103.
17. Grova N, Feidt C et al. Detection of polycyclic hydrocarbon levels in milk collected near potential contamination sources. *J Agric Food Chem* 2002, 50(8): 4639-4642.
18. Larsen JC, Meyland I, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *JECFA/64/SC*, 2005: 32-38.
19. US-EPA United States Environmental Protection Agency (US-EPA, available on: www.epa.gov/waterscience/methods/pollutants.htm (January 2011)).
20. EPA – Environmental Protection Agency. EPA/5401/1-86/013. 1984.
21. Larsson B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Swedish foods. Aspects on analysis, occurrence and intake. Dissertation PhD. Uppsala 1986.
22. ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry Public Health Statement. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta 1990.
23. Falcó G, Domingo JL et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Human Exposure through the Diet in Catalonia, Spain. *J Food Prot* 2003, 66: 2325-2331.
24. Findings of the EFSA data collection on polycyclic aromatic hydrocarbons in food, 29 July 2007, available on: <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/33r.pdf> (January 2011).
25. Bakker MI. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to plants. Dissertation PhD. Utrecht 2000.
26. Re-Poppi N, Santiago-Silva M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City Brazil. *Atmos Environ* 2005, 39: 2839-2850.

27. Bianchi F, Careri M et al. Experimental design for the optimization of the extraction conditions of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk with a novel diethoxydiphenylsilane solid-phase microextraction fiber. *J Chromatogr A* 2008, 1196-1197: 41-45.
28. Kubiak MS, Piszcz P, Jankowski PS. Zanieczyszczenia z grupy WWA – występowanie, charakterystyka oraz metody oznaczania w żywności i środowisku. *Post Techn Przetw Spoż* 2010, 20/37, 2: 93-97.
29. Tkacz K, Więk A, Kubiak MS. Influence of marinades on the level PAHs in grilled meat products. *Int J Food Sc* 2012, XXIV, 3: 270-278.
30. Kubiak MS. Poziom koncentracji zanieczyszczeń z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wybranych wyrobach mięsnych poddanych tradycyjnemu wędzeniu. *Nauk Przyroda Technol* 2012, 6, 2: 1-9.
31. Lung SCC, Wu MJ, Lin CC. Customers' exposure to PM 2.5 and polycyclic aromatic hydrocarbons in smoking/non-smoking sections of 24-h coffee shops in Taiwan. *J Expo Anal Environ Epidemiol* 2004, 14: 529-535.
32. Purcaro G, Moret S, Conte LS. Rapid SPE-HPLC determination of the 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils. *J Sep Sci* 2008, 31: 3936-3944.
33. Purcaro G, Moret S, Conte LS. Rapid validated method for the analysis of benzo[a]pyrene in vegetable oils by using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2007, 1176: 231-235.
34. Rodríguez-Acuna R, Pérez-Caminomdel C, et al. Sources of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Spanish virgin olive oils. *Food Addit Contam. Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess* 2008, 25: 115-122.
35. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
36. Jenkins BM, Jonem AD, et al. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environ Sci and Technol* 1996, 30, 8: 2462-2469.
37. European Union (EU), Commission Recommendation (EC) No 2005/108/EC, *Off J Eur* 2005, Union L34, 43.
38. European union (EU), Commission Regulation (EC) No 1881/2006, *Off J Eur Union* 2006, L364, 5.
39. Rozporządzenie Komisji (UE) NR 835/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 odnośnie do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środkach spożywczych.
40. SANCO: Document SANCO/10616/2009 rev.5: Draft commission regulation amending regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards polycyclic aromatic hydrocarbons of 21 Feb. 2011.