

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Andrej ŽIVKOVIĆ

**VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV
V SUHEM SADJU IN ZAČIMBAH**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**AMOUNT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
IN DRIED FRUIT AND SPICES**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija živilske tehnologije. Opravljeno je bilo na Katedri za tehnologije, prehrano in vino, Oddelka za živilstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Za mentorja diplomskega dela imenovan doc. dr. Tomaž Požrl in za recenzenta doc. dr. Tomaž Polak.

Mentor: doc. dr. Tomaž Požrl

Recezent: doc. dr. Tomaž Polak

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora: 28. 9. 2016

Podpisani izjavljam, da je naloga rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Andrej Živković

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 641.1:615.9:664.854+664.5(043)=163.6
KG	živila/ suho sadje/ suha jabolka/ začimbe/ lovor/ majaron/ sušenje živil/ prekajevanje živil/ toksične snovi/ policiklični aromatski ogljikovodiki
AV	ŽIVKOVIĆ, Andrej
SA	POŽRL, Tomaž (mentor)/ POLAK, Tomaž (recezent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo
LI	2016
IN	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHEM SADJU IN ZAČIMBAH
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	X, 49 str., 19 pregl., 6 sl., 4 pril., 63 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Namen diplomskega dela je bil monitoring vsebnosti policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH) v suhem sadju ter začimbah prisotnih na slovenskem trgu. Želeli smo ugotoviti, kako različne tehnike predpriprav sadja pred sušenjem vplivajo na vsebnost PAH. Hkrati smo določali vpliv rasti v onesnaženem okolju na vsebnost PAH v začimbah. Analiza vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih suhega sadja je pokazala, da suho sadje ni rizična skupina živil, saj vsebnost benzo(a)pirena v nobenem vzorcu ni presega vrednosti 2,0 µg/kg, vsota PAH pa ne 8,0 µg/kg. V dišavnicah smo opazili povečane koncentracije vsote PAH v majaronu (9,8 µg/kg) in lovorju (15,1 µg/kg), vsebnost benzo(a)pirena v nobenem primeru ni dosegla koncentracije 1 µg/kg. Analize so nakazale povezavo med prisotnostjo lupine, ki vsebuje veliko lipidov in povečano vsebnostjo PAH ki so lipofilne spojine. Povezave med tretiranjem z antioksidanti, različnimi temperaturami sušenja ter prekajevanjem pred in po sušenju z vsebnostjo PAH, nismo opazili. Kot najboljša tehnika čiščenja površine jabolk ter odstranjevanja PAH se je pokazalo temeljito brisanje s papirnato brsačo. V zadnjem delu poskusa smo določali vpliv onesnaženega okolja na vsebnost PAH v dišavnicah. Analiza je pokazala da vzorci nabrani v čistem okolju vsebujejo manj PAH v primerjavi z vzorci nabranimi v bolj onesnaženem okolju. Vsota PAH v rožmarinu 5 µg/kg (čisto okolje) oz. 36,8 µg/kg (onesnaženo okolje).

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn

DC UDC 641.1:615.9:664.854+664.5(043)=163.6

CX food/ dried fruits/ dried apples/ spices/ bay leaf/ majoram/ drying of food/ smoking of food/ toxins/ polycyclic aromatic hydrocarbons

AU ŽIVKOVIĆ, Andrej

AA POŽRL, Tomaž (supervisor)/ POLAK, Tomaž (reviewer)

pp SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101

pB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and Technology

PY 2016

TI AMOUNT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DRIED FRUITS AND SPICES

DT Graduation thesis (University studies)

NO X, 49 p., 19 tab., 6 fig., 4 ann., 63 ref.

LA sl

AL sl/en

AB The purpose of the graduation thesis was the monitoring of the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in dried fruit and spices present on the Slovenian market. We wanted to find out how the various techniques of fruit preparation steps before drying influence on the levels of PAH. At the same time, we determined the impact of growth in polluted environments on the presence of PAH in spices. Analysis of PAH in commercially available samples of dried fruits showed that dried fruit is not high-risk group of foods, since the presence of benzo(a)pyrene in any sample does not exceed 2,0 mg/kg, the sum of PAH not 8,0 mg/kg. In the spices, we observed increased concentrations of sum of PAHs in the marjoram (9,8 mg/kg) and laurel (15,1 mg/kg), the ammount of benzo(a)pyrene in any sample did not reach the concentration of 1,0 mg/kg. Analyses have indicated a link between the presence of the skin, which contains a lot of lipids and increased content of PAHs, which are lipophilic compounds. Links between treatment with antioxidants, various drying temperatures and smoking before and after drying containing PAH was was not observed. As best technique for cleaning the surface of the apples and the removal of PAH was a thorough wiping with a paper towel. The last part of the experiment we determined the impact of environmental pollution on the presence of PAH in spices. The analysis showed that the samples collected in a clean environment contain less PAH compared to samples collected in more polluted environments. The sum of PAH in rosemary was 5,0 mg/kg (clean environment) compared with 36,8 mg/kg (polluted environment).

KAZALO VSEBINE

	Str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
KAZALO PRILOG	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	X
1 UVOD	1
1.1 NAMEN NALOGE	1
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI.....	3
2.1.1 Viri policikličnih aromatskih ogljikovodikov	4
2.1.2 Fizikalno-kemijske lastnosti policikličnih aromatskih ogljikovodikov	4
2.1.3 Vpliv na zdravje.....	5
2.1.3.1 Karcinogenost in mutagenost	6
2.1.3.2 Metabolizem.....	7
2.1.4 Policiklični aromatski ogljikovodi v prehrani	8
2.1.4.1 Policiklični aromatski ogljikovodiki v živilih živalskega izvora	9
2.1.4.2 Policiklični aromatski ogljikovodiki v rastlinskih živilih	10
2.1.4.3 Ukrepi za zmanjšanje kontaminacije policikličnih aromatskih ogljikovodikov v prehrani	11
2.2 POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI V VOŠČENI OVOJNICI	11
2.3 SUŠENJE	12
2.3.1 Parametri kakovosti sušenih živil	13
2.3.1.1 Barva	13
2.3.1.2 Tekstura.....	13
2.3.1.3 Aktivnost vode	14
2.3.1.4 Rehidracija.....	14
2.3.2 Vrste sušilnih naprav	15
2.3.3 Sušenje z uporabo ognja kot vira toplote	15
2.4 PREKAJEVANJE	16
2.4.1 Sestava dima.....	16
2.4.2 Tradicionalno prekajevanje.....	17
2.4.3 Tekoči dim	17
2.5 ANTIOKSIDANTI.....	17
2.5.1 Askorbinska kislina	18
2.5.2 Žveplov dioksid	19
3 MATERIAL IN METODE	20
3.1 MATERIAL	20
3.1.1 Suho sadje.....	20
3.1.2 Začimbnice	20
3.2 METODE	21

3.2.1	Priprava vzorcev za določanje vsebnosti policikličnih aromatskih ogljikovodikov.....	21
3.2.1.1	Homogenizacija vzorcev suhega sadja in dišavnic	21
3.2.1.2	Določanje vsebnosti vode v vzorcih suhega sadja in dišavnic.....	22
3.2.1.3	Določanje vsebnosti PAH s plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo	22
3.2.2	Priprava suhih jabolčnih krljev po različnih tehnoloških postopkih... 23	
3.2.2.1	Priprava vzorcev jabolk za sušenje	24
3.2.2.2	Obdelava jabolčnih krljev z antioksidanti.....	24
3.2.2.3	Prekajevanje jabolčnih krljev	25
3.2.3	Uporaba različnih tehnik čiščenja površine jabolk.....	25
4	REZULTATI.....	27
4.1	VSEBNOST VODE V VZORCIH SUHEGA SADJA S SLOVENSKEGA TRGA.....	27
4.2	VSEBNOST VODE V VZORCIH ZAČIMBNIC	29
4.3	VSEBNOST VODE V VZORCIH SUHIH JABOLČNIH KRHLJEV TER JABOLČNI LUPINI PO RAZLIČNIH TEHNOLOŠKIH OBDELAVAH.....	29
4.4	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHEM SADJU S SLOVENSKEGA TRGA	30
4.5	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V ZAČIMBNICAH.....	32
4.6	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHIH JABOLČNIH KRHLJIH PO RAZLIČNIH TEHNOLOŠKIH OBDELAVAH.....	33
4.7	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V LUPINI PO RAZLIČNIH TEHNIKAH ČIŠČENJA POVRŠINE JABOLK.....	36
5	RAZPRAVA.....	38
5.1	VSEBNOST VODE V SUHEM SADJU NA SLOVENSKEM TRGU	38
5.2	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHEM SADJU NA SLOVENSKEM TRGU	38
5.3	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V ZAČIMBNICAH NA SLOVENSKEM TRGU	38
5.4	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHIH JABOLČNIH KRHLJIH PO RAZLIČNI TEHNOLOŠKI OBDELAVI	39
5.5	VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V LUPINI PO RAZLIČNIH TEHNIKAH ČIŠČENJA POVRŠINE JABOLK.....	40
6	SKLEPI	41
7	POVZETEK.....	42
8	VIRI	44
ZAHVALA		
PRILOGE		

KAZALO PREGLEDNIC

	Str.
Preglednica 1: Seznam zdravju škodljivih policikličnih aromatskih ogljikovodikov (EFSA, 2008).....	3
Preglednica 2: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih jabolk.....	27
Preglednica 3: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih sliv	27
Preglednica 4: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih marelic	28
Preglednica 5: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih hrušk	28
Preglednica 6: Vsebnost vode (%) v vzorcih začimbnic kupljenih na slovenskem trgu	29
Preglednica 7: Vsebnost vode (%) v vzorcih začimbnic iz čistega in onesnaženega okolja.....	29
Preglednica 8: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih jabolčnih krljih po različni tehnološki obdelavi	30
Preglednica 9: Vsebnost vode v vzorcih jabolčne lupine po različnih tehnikah čiščenja ...	30
Preglednica 10: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih jabolkah na slovenskem trgu	31
Preglednica 11: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih slivah na slovenskem trgu	31
Preglednica 12: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih marelicah na slovenskem trgu	32
Preglednica 13: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih hruškah na slovenskem trgu	32
Preglednica 14: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v izbranih začimbah na slovenskem trgu.....	33
Preglednica 15: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v začimbnicah iz čistega in onesnaženega okolja.....	33
Preglednica 16: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v posušenih in nato prekajenih jabolčnih krljih.....	34
Preglednica 17: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v prekajenih in potem posušenih jabolčnih krljih.....	35
Preglednica 18: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v posušenih jabolčnih krljih brez prekajevanja	36
Preglednica 19: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v lupini jabolk po različnih tehnikah čiščenja.....	37

KAZALO SLIK

	Str.
Slika 1: Metabolizem benzo(a)pirena (Besarati in sod., 2002)	8
Slika 2: Stara zidana sušilnica (SEM, 2015)	16
Slika 3: Kemijska struktura askorbinske kisline (Smirnoff, 1996)	18
Slika 4: Shema poskusa določanja vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih .	21
Slika 5: Shema poskusa določanja vsebnosti PAH v suhih jabolkih pripravljenih z različnimi tehnološkimi postopki	24
Slika 6: Shema poskusa določanja vpliva različnih tehnik čiščenja površine jabolk.....	26

KAZALO PRILOG

Priloga A: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih jabolk na slovenskem trgu

Priloga B: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih sliv na slovenskem trgu

Priloga C: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih marelic na slovenskem trgu

Priloga D: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih hrušk na slovenskem trgu

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

a_w	aktivnost vode
BaA	benzo(a)antracen
BaP	benzo(a)piren
BbFA	benzo(b)fluoranten
BcF	benzo(c)fluoren
BghiP	benzo(g,h,i)perilen
BjFA	benzo(j)fluoranten
BkFA	benzo(k)fluoranten
CHR	krizen
CPP	ciklopenta(c,d)piren
DBaeP	dibenzo(a,e)piren
DBahA	dibenzo(a,h)antracen
DBahP	dibenzo(a,h)piren
DBaiP	dibenzo(a,i)piren
DBalP	dibenzo(a,l)piren
DNK	deoksiribonukleinska kislina
IP	indeno(1,2,3-cd)piren
MCH	5-Metilkrizen
PAH	policiklični aromatski ogljikovodiki

1 UVOD

Ne glede na splošno prepričanje, da pojem »varnega živila« predstavlja predvsem zmanjševanje mikrobiološko pogojenega tveganja, se moramo zavedati, da smo v vsakodnevnem življenju izpostavljeni številnim zdravju škodljivim snovem, ki niso mikrobiološkega izvora in jih zaužijemo s hrano.

Zaradi načinov pridelave, predelave, pakiranja, skladiščenja in končne priprave v živilih nastajajo oz. se akumulirajo različne kemične snovi, ki so lahko škodljive za človeško zdravje. Mednje spadajo: industrijski onesnaževalci (dioksini, poliklorirani bifenili), ostanki fitofarmaceutskih sredstev (pesticidi, fungicidi) in ostanki veterinarskih zdravil (antibiotiki), migranti, ki prehajajo v živila iz embalaže (različni monomeri in aditivi), snovi, ki nastajajo pri termični obdelavi hrane (akrilamid) in druge. Koncentracije kontaminantov v živilih ne smejo predstavljati tveganja za zdravje, zato so vsaj za nekatere uradno predpisane mejne vrednosti (Shibamoto in Bjeldanes, 1993).

Med toplotno obdelavo in prekajevanjem živil nastajajo določene karcinogene, mutagene in teratogene spojine kot so akrilamid, heterociklični amini in policiklični aromatski ogljikovodiki (Shibamoto in Bjeldanes, 1993).

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) so snovi, ki se v večjih ali manjših koncentracijah nahajajo v okolju. Povečan vnos PAH v človeški organizem je poleg kajenja in vdihavanja onesnaženega zraka v glavnem povezan z uživanjem hrane, ki je kontaminirana bodisi s pridelavo v onesnaženem okolju bodisi med postopki predelave. Tehnike predelave hrane, ki vplivajo na povečanje vsebnosti PAH, so prekajevanje, sušenje, pečenje na žaru in praženje (Dennis in sod., 1983).

1.1 NAMEN NALOGE

Namen diplomskega dela je bil:

- opraviti analizo in ugotoviti prisotnost PAH-ov v sušenem sadju in začimbah na slovenskem trgu,
- pripraviti vzorce sušenih jabolk sorte Jonagold po različnih metodah obdelave in pri različnih temperaturah sušenja ter v vzorcih določiti vsebnost PAH,
- določiti vpliv antioksidantov na absorpcijo PAH-ov v suhem sadju,
- določiti razliko med absorpcijo PAH-ov pri lupljenih ali nelupljenih jabolkih,
- določiti vsebnost PAH-ov v sadju in začimbah izpostavljenih onesnaženju iz zraka,
- določiti vpliv brisanja in pranja na vsebnost PAH-ov pri jabolkih tretiranih z dimom.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Domnevamo, da:

- med vzorci suhega sadja in začimb s slovenskega trga ne bo takih, pri katerih bi vsebnost PAH presegla orientacijsko mejno vrednost,
- bodo različni načini izdelave suhih jabolčnih krljev omogočili pripravo takih izdelkov, pri katerih vsebnost PAH ne bo presegla orientacijske mejne vrednosti,
- bomo s prekajevanjem jabolk v jabolčnih krljih presegli orientacijsko mejno vrednost vsebnosti PAH,
- bo imelo brisanje in pranje jabolk po prekajevanju vpliv na zmanjšanje vsebnosti PAH,
- bomo pri vzorcih začimb z različnih lokacij določili različne vsebnosti PAH.

2 PREGLED OBJAV

2.1 POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) so organske spojine, ki imajo v svoji strukturi dva ali več aromatskih obročev. Nastajajo pri nepopolnem gorenju ali pirolizi organskega materiala, kot so oglje, naftni derivati, les in odpadki, kjer je v razmerju gorivo - zrak prisotnost zraka premajhna. V naravi obstaja več kot sto različnih spojin, ki jih lahko uvrstimo v skupino PAH in se skoraj nikoli ne nahajajo v čisti obliki, ampak v kompleksnih mešanicah z različnimi organskimi spojinami. So relativno slabo topni v vodi in imajo izrazite lipofilne lastnosti, zaradi katerih se akumulirajo v površinskih tkivih rastlin (Menichini in Bocca, 2003).

Za številne PAH je dokazano, da so genotoksični in karcinogeni. Leta 2002 je Evropska agencija za varnost hrane (ang. European Food Safety Authority) naredila seznam 16 PAH, ki so potencialno zdravju škodljivi (Preglednica 1) (EFSA, 2008).

Preglednica 1: Seznam zdravju škodljivih PAH (EFSA, 2008)

Kemijsko ime	Kemijska struktura	Okrajšava	Kemijsko ime	Kemijska struktura	Okrajšava
Benz(a)antracen		BaA	Dibenzo(a,h)piren		DBaHP
Benzo(b)fluoranten		BbFA	Indenol(1,2,3-cd)piren		IP
Benzo(j)fluoranten		BjFA	5-Metilkrizen		MCH
Benzo(k)fluoranten		BkFA	Ciklopenta(c,d)piren		CPP
Benzo(a)piren		BaP	Benzo(g,h,i)perilen		BghiP
Krizen		CHR	Benzo(c)fluoren		BcFL
Dibenz(a,h)antracen		DBaHA	Dibenzo(a,i)piren		DBaIP
Dibenzo(a,e)piren		DBaEP	Dibenzo(a,l)piren		DBaLP

2.1.1 Viri policikličnih aromatskih ogljikovodikov

PAH lahko najdemo v vodi, atmosferi in sedimentih. Zaradi vsesplošne prisotnosti, dolgega razpolovnega časa, enostavnega širjenja in velike toksičnosti za organizme, PAH spadajo v skupino zelo pomembnih onesnaževalcev. PAH so v okolju zmeraj prisotni kot večkomponentne mešanice, njihova sestava pa je odvisna od vira. Naravni viri PAH so gozdni požari ali vulkanski izbruhi, najdemo jih tudi v nafti, premogu in katranu (Sims in Overcash, 1983).

Največji vpliv na nastanek PAH imajo antropogeni dejavniki. Izgorevanje fosilnih goriv, izpušni plini iz prometa, razlitja nafte, industrija, proizvodnja koksa, sežigalnice odpadkov, termoelektrarne in drugi človeški viri so odgovorni za največji delež izpusta PAH v okolje. Ko se izločijo v zrak, se PAH akumulirajo v prsti, rastlinski biomas, vodi, vodnih organizmih in sedimentih. Koncentracije PAH v zraku, vodi in prsti se v zadnjih 100 letih neprekinjeno povečuje (Jones in sod., 1989).

Največji izpusti PAH v okolje (in s tem tudi najvišje koncentracije PAH) so v urbanih središčih. Zaradi visoke koncentracije prebivalstva v teh območjih, onesnaženje s PAH predstavlja veliki problem. Najpogostejši vir tega onesnaženja v urbanem okolju so avtomobilski izpuhi. Enako pogosti izvor, posebej v zimskem času, so ogrevalni sistemi (Freeman in Cattell, 1990).

Iz mešanice PAH, ki se izločijo v zrak, se najprej izločijo PAH z višjo molekulsko maso (več kot štiri aromatski obroči) in so tako glavni onesnaževalci tal. PAH z nižjo molekulsko maso ostajajo v plinski fazi dalj časa in se izločijo s procesom kondenzacije ali adsorpcije na površinske plasti rastlin. Zaradi njihovih izrazitih lipofilnih lastnosti se PAH z nižjo molekulsko maso akumulirajo v rastlinskih površinskih tkivih. Zaradi vstopa v prehranjevalno verigo ljudi in živali akumulacija PAH v rastlinah predstavlja velik problem (Menichini in Bocca, 2003).

2.1.2 Fizikalno-kemijske lastnosti policikličnih aromatskih ogljikovodikov

Policiklični aromatski ogljikovodiki so skupina organskih spojin, ki imajo v svoji strukturi vsaj dva aromatska obroča. Po definiciji so ogljikovodiki, torej so sestavljeni iz ogljikovih in vodikovih atomov, poleg tega imajo lahko v svoji strukturi še molekule klora, dušika, žvepla in kisika. Topnost PAH v vodi je odvisna od molekulske mase. PAH z manjšo molekulsko maso so praviloma topni v vodi, PAH z večjo molekulsko maso pa načeloma ne. Težki PAH se v vodi zelo hitro oborijo ali adsorbirajo na površino trdnih delcev, ki se nahajajo v vodi. Nekateri PAH z manjšo molekulsko maso (dva do trije aromatski obroči) so hlapni in lahko dalj časa ostanejo v zraku. Kljub vsemu, se večina PAH zelo hitro veže z

organskimi prašnimi delci, se kot sedimenti izločijo iz zraka in predstavljajo pomemben vir kontaminacije vode, prsti in površine rastlin (Edwards, 1983; Sims in Overcash, 1983).

Kemijsko so PAH zelo stabilne spojine in se slabo razgrajujejo s hidrolizo. Dovzetni so za oksidacijo in foto-degradacijo. Med razgradnjo PAH se določeni oksidacijski produkti, ki pri tem nastajajo, lahko vežejo z dušikovimi spojinami iz zraka in tvorijo toksične derivate.

PAH so lipofilne spojine, zelo slabo topne v vodi in tkivih z visoko vsebnostjo vode (Abdel-Shafy in Mansour, 2016).

2.1.3 Vpliv na zdravje

Epidemiološke raziskave toksičnosti posameznih PAH ne morejo potrditi, kar je posledica dejstva, da so PAH, ki jih vnašamo v telo z vdihavanjem ali zaužitjem, zmeraj v kompleksnih mešanicah. Evropska skupnost (EFSA) in Ameriška agencija za zaščito okolja (Environmental Protection Agency) sta zaradi mutagenih in karcinogenih lastnosti izpostavili 16 PAH, ki so rizični za zdravje ljudi. Med njimi sta zaradi svoje izrazite škodljivosti za zdravje najbolj izpostavljena benzo(a)piren in dibenzo(a,h)antracen. Organi, ki so najpogostejše prizadeti, so koža, respiratorni sistem, prebavila in urinarni sistem (EFSA, 2008).

Zaradi svojih lipofilnih lastnosti se PAH zelo lahko absorbirajo v organizem sesalcev. Glavne poti vstopa PAH v organizem potekajo preko tkiva pljuč, prebavil in kože. Neodvisno od tega, po kakšni poti so vstopili v organizem, se PAH hitro razporedijo po vsem telesu oz. v vsa tkiva. Najvišje koncentracije so v jetrih, kjer poteka najhitrejša razgradnja PAH. Produkti metabolizma PAH se izločajo v največji meri preko blata, kamor prehajajo z izločki žolča. (Renwick in Drasar, 1976). Izločanje metabolitov poteka tudi preko urina, vendar v veliko manjši meri (EC, 2002a).

S PAH najpogostejše prihajamo v stik z dihanjem, saj se nahajajo v zraku. Zaradi tega imajo najbolj negativen vpliv ravno na dihalne organe. Več raziskav je dokazalo povečano pojavnost raka na pljučih pri osebah, ki so pogosto izpostavljene PAH. Največjim koncentracijam PAH so izpostavljeni delavci v industrijskih panogah kot so proizvodnja koksa, aluminija, asfalta, zemeljskega plina ter dimnikarji in delavci, ki so izpostavljeni izpušnim plinom različnih delovnih strojev. Izpostavljenost PAH iz onesnaženega zraka je velika tudi pri kadilcih in njihovi okolici ter ljudeh, ki živijo v mestnih središčih. Cigaretni dim poleg različnih PAH vsebuje še 40 drugih za človeka potencialnih karcinogenov (Armstrong in sod., 2004).

Na koži PAH najpogostejše povzročajo draženje, srbečico in alergijske reakcije, v bolj resnih primerih lahko povzročijo kožnega raka (EC, 2002a).

Raziskave opravljene na brejih podganah so pokazale, da velik problem predstavlja prehod PAH iz matere, ki je bila izpostavljena PAH, na plod preko placente in na mladiče preko mleka (EC, 2002a).

2.1.3.1 Karcinogenost in mutagenost

PAH v svoji primarni obliki ne predstavljajo tveganja za zdravje in nimajo karcinogenih lastnosti. Bistven dejavnik, ki vpliva na karcinogenost PAH, je formiranje reaktivnih metabolitov. Diol-epoksidi kot intermediati v metabolizmu PAH so mutageni in z vezavo na DNK in tvorijo tako imenovane DNK adukte ki vplivajo na normalno celično delitev. V primeru, da se PAH metaboliti vežejo na del DNK, ki vpliva na celično rast in delitev, lahko tovrstna napaka povzroči prekomerno rast in tvorbo raka. Najbolj občutljiva so tista tkiva, v katerih se celice najhitreje obnavljajo; to so kostni mozeg, koža in pljuča. Tkiva s počasnejšo delitvijo celic so na PAH manj občutljiva (EC, 2002a)

Čeprav je prehranska obremenitev človeka s PAH precejšnja, hkratna prisotnost PAH in drugih karcinogenih snovi v hrani otežuje potrditev zanesljive povezave med prisotnostjo PAH v živilih in nastankom raka (Jägerstad in Skog, 2005).

Mednarodna agencija za raziskovanje raka (International Agency for Research of Cancer) je na podlagi eksperimentalnih podatkov epidemioloških raziskav, določila 7 PAH kot karcinogene ter verjetno karcinogene za človeka:

- benz(a)antracen,
- benzo(a)piren,
- dibenzo(a,h)piren,
- benzo(b)fluoranten,
- benzo(k)fluoranten,
- krizen (IARC, 2010).

Več raziskav na laboratorijskih živalih je potrdilo, da izpostavljenost PAH povzroči povečano verjetnost za nastanek raka na pljučih, jetrih, koži, mehurju, črevesju in nastanek sarkoma na mestu injiciranja (Howard in Fazio, 1969).

Epidemiološke raziskave nakazujejo večjo verjetnost nastanka raka pri osebah, ki so profesionalno izpostavljene visokim koncentracijam PAH, vendar zaradi prisotnosti različnih PAH in še drugih potencialnih karcinogenih snovi te raziskave ne dajejo natančnega vpogleda v karcinogenost posameznih PAH (ATSDR, 1995)

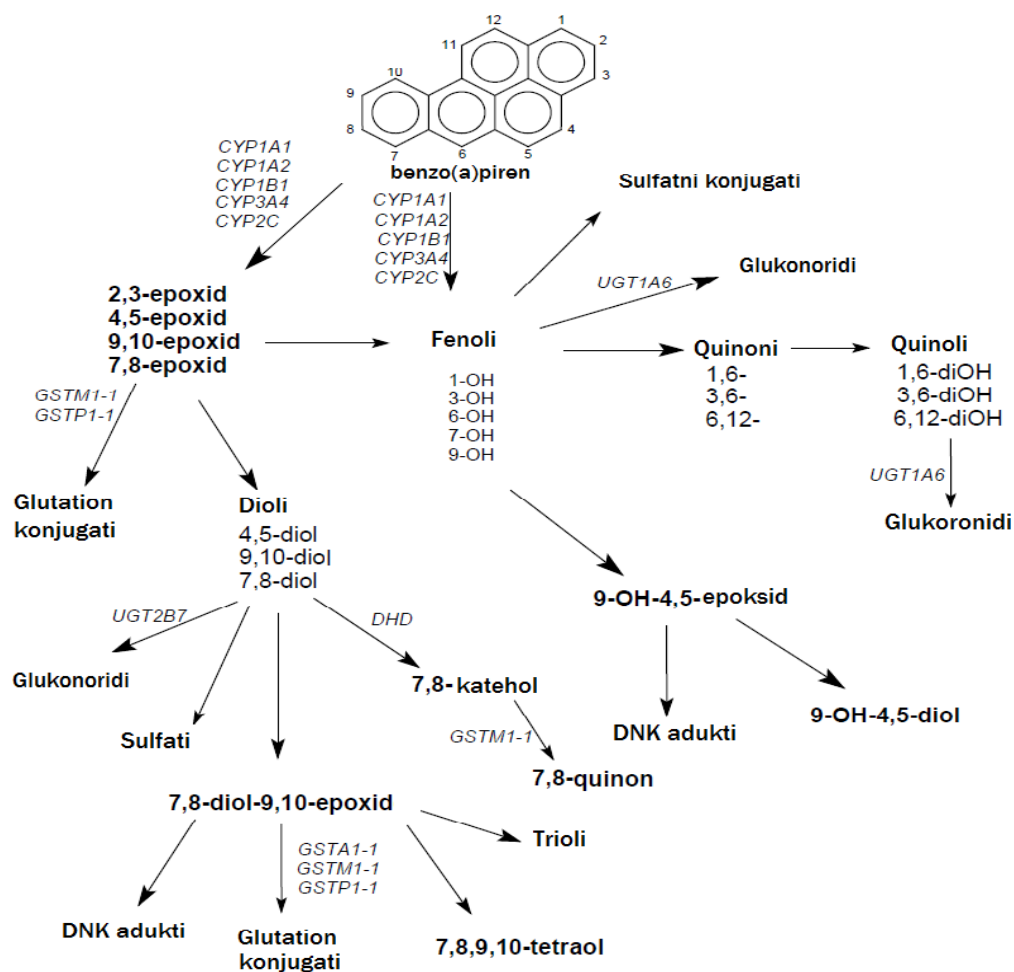
Več raziskav dokazuje povezavo med povečano pojavnostjo raka želodca in pogostega uživanja prekajenih živil (IARC, 2010).

2.1.3.2 Metabolizem

Za žive organizme so PAH ksenobiotiki, torej niso del metabolizma nobenega organizma in se kot taki tudi presnavljajo podobno kot ostali ksenobiotiki. O metabolitskih poti PAH v človeškem organizmu ni veliko podatkov, vendar lahko uporabimo informacije o absorpciji, distribuciji in eliminaciji, ki so pridobljene iz poskusov na živalih. Absorpcija PAH v organizem lahko poteka preko tkiva pljuč, gastrointestinalnega trakta in preko kože. Po vstopu v organizem, PAH preidejo v sistem krvnega in limfnega obtoka in se akumulirajo v jetrih in ledvicah, kjer poteka razgradnja. V manjši meri lahko razgradnja PAH poteka tudi v prebavnem traktu, koži in mišicah (Abdel-Shafy in Mansour, 2016).

Zaradi izrazitih lipofilnih lastnosti se PAH pogosto akumulirajo v mleku in v adipoznem tkivu, iz katerega se potem še nekaj časa sproščajo. Policiklični aromatski ogljikovodiki se v organizmu presnavljajo v več korakih z uporabo različnih encimov. Encimi, ki sodelujejo pri razgradnji PAH, so različne oksidaze, ki pretvorijo nepolarne PAH preko epoksidov v polarne derivate in različne okside. V prvi fazi katabolizma se PAH transformirajo v epoksidge, ki naprej preidejo v dihidrodiol derivate in fenole. Glukuronidni in sulfatni konjugati teh metabolitov se potem izločijo preko urina ali se izločijo preko žolča v blato. Glutationski konjugati se naprej metabolizirajo v ledvicah do konjugatov merkapturane kisline in se izločijo preko urina (Besarati in sod., 2002).

Hidroksilirani metaboliti se izločijo v urinu kot prosti hidroksilirani metaboliti ali kot konjugati z glukuronsko kislino in sulfati (CDC, 2009). Najpogostejše določan metabolit PAH v urinu je 1-hidroksipiren (Granella in Clonfero, 1992). Na sliki 1 imamo prikaz metabolizma benzo(a)pirena.



Slika 1: Metabolizem benzo(a)pirena (Besarati in sod., 2002)

2.1.4 Policiklični aromatski ogljikovodi v prehrani

Kljub dejstvu, da smo PAH lahko izpostavljeni na različne načine, je najpomembnejši vir PAH hrana. Hrana je lahko kontaminirana preko različnih poti; z direktno izpostavljenostjo PAH iz atmosfere, z onesnaževanjem iz embalažnega materiala in z nastajanjem PAH med toplotno obdelavo (Dennis in sod., 1983).

Če izvzamemo osebe, ki uživajo veliko prekajenega in na žaru pečenega mesa, največ PAH zaužijemo z živili rastlinskega izvora (Phillips, 1999).

Različna nepredelana živila po navadi ne vsebujejo PAH v visokih koncentracijah. Prisotnost PAH v nepredelanih rastlinah je posledica usedanja delcev in absorpcije PAH na površino rastlin iz onesnaženega zraka ali prsti. Proces, ki vpliva na onesnaženje so adsorpcija, redispozicija in bioakumulacija. V primeru pridelave rastlin v urbanem okolju ali v industrijskih območjih, se koncentracije PAH v rastlinskih tkivih lahko povečajo tudi do desetkrat (Hancock in Applegate, 1970).

Procesi predelave živil kot sta sušenje in prekajevanje ali procesi termične obdelave kot so praženje, cvrtje in pečenje na žaru, so glavni viri nastanka PAH v hrani (Phillips, 1999).

Za PAH je značilno, da v procesu toplotne obdelave nastajajo v različnih razmerjih. Količine in razmerja spojin PAH so odvisni od vrste živila in njegove sestave, vsebnosti dodanih snovi, vrste predobdelave, temperature in trajanja toplotne obdelave (Phillips, 1999).

Koncentracije PAH v hrani so lahko zelo različne. Primer hrane z visoko koncentracijo PAH je meso pečeno na žaru, pri katerem lahko koncentracija PAH doseže 320 µg/kg, ali v dimljenem mesu in ribah, kjer so koncentracije do 87 µg/kg (Enayat in sod, 1993; Chen in Lin, 1997).

Evropska skupnost je z uredbo št. 835/2011 določila mejne vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih in med njimi tudi PAH. Mejne vrednosti za benzo(a)piren ter skupno vrednost BaP, BaA, BbF in CHR v živilih so naslednje:

- 1,0 µg/kg za BaP ter 1,0 µg/kg za skupne PAH v hrani in prehranskih dodatkih ki so namenjeni dojenčkom,
- 2,0 µg/kg za BaP ter 10,0 µg/kg za skupne PAH v oljih in maščobah,
- 2,0 µg/kg za BaP ter 12,0 µg/kg za skupne PAH v prekajenem mesu in prekajenih ribah (Uredba ES št., 835/2011).

2.1.4.1 Policiklični aromatski ogljikovodiki v živilih živalskega izvora

Policiklični aromatski ogljikovodiki so spojine, ki se oblikujejo v živilih, zlasti v mesu in ribah med prekajevanjem, pa tudi med toplotno obdelavo, zlasti med pečenjem na žaru. Med pečenjem na žaru se mesni sok odceja na žerjavico, kjer se tvorijo PAH, ki se nato oprimejo površine mesa. Količina PAH, ki pri tem nastaja, je odvisna od vsebnosti maščobe v mesu, časa pečenja in temperature. Najpogosteje se v toplotno obdelanih živilih pojavlja najbolj karcinogen PAH - benzo(a)piren (Abdel-Shafy in Mansour, 2016).

Pri različnih postopkih pečenja nastajajo različne količine PAH. Tako so npr. pri pečenju v pečici, kjer ni direktnega kontakta vira toplote z izcejo, veliko manjše, kot pri pečenju na plošči ali nad žerjavico. Primerjavo vpliva različnih tehnik predelave na količino nastalih PAH sta opravila Chen in Lin (1997). Najvišja vsebnost PAH je bila v mesu pečenem na žaru (320 µg/kg), sledi dimljeno meso (210 µg/kg), praženo meso (130 µg/kg), najnižja pa v mesu obdelanim s tekočim dimom (0,3 µg/kg).

Zaradi velikega deleža morskih in sladkovodnih organizmov v prehrani nekaterih narodov, je posebno skrb onesnaženju s PAH potrebno posvetiti vodnim ekosistemom. PAH lahko

pridejo v vodne vire z usedanjem delcev s PAH na površino vode in z direktnim sproščanjem substanc zaradi izlitja nafte, predelave odpadkov in z onesnaženo atmosfersko vodo s cest in parkirišč. V vodi se PAH nahajajo v obliki suspenzije in se sčasoma usedejo v sedimente, ki predstavljajo veliko tveganje za ponovno onesnaženje. Največja koncentracija PAH je v sedimentih v priobalnem območju, kjer so PAH najbolj izpostavljeni mehkužci, ki se prehranjujejo s filtriranjem vode ter živali, ki se prehranjujejo na morskem dnu. Zaradi sposobnosti presnavljanja pri ribah tveganja za akumulacijo PAH ni. Zaradi načina prehranjevanja s filtriranjem velikih količin vode in nezmožnostjo metaboliranja PAH, so najvišje koncentracije med morskimi organizmi bile izmerjene pri školjkah (Baumard in sod., 1998).

2.1.4.2 Policiklični aromatski ogljikovodiki v rastlinskih živilih

Zaradi velikega deleža živil rastlinskega izvora v humani prehrani so ta zelo pomembni, morda celo največji vir karcinogenih PAH. Organski onesnaževalci lahko vstopijo v rastlinska tkiva na dva načina; prvi je absorpcija preko koreninskega sistema iz onesnažene zemlje, drugi preko površinskega dela rastline (Kipopoulou in sod., 1999).

V surovinah za proizvodnjo živil so vir PAH večinoma okoljski vplivi kot so onesnaženje zraka in pridelovalne zemlje. Onesnaženje zaradi usedanja delcev iz zraka je večinoma omejeno samo na površino rastline in voščeno ovojnico oziroma kutikulo, ki obdaja rastlino. Čeprav je dokazano, da določeni PAH z majhno molekulsko maso lahko prestopijo membrano koreninskega sistema in vstopijo v rastlino, jim slaba topnost v vodi preprečuje širjenje po rastlini. Zaradi tega absorpcija PAH preko koreninskega sistema nima velikega vpliva na količino PAH v rastlinah. Večina raziskav potrjuje, da največji del PAH vstopi v rastlino z absorpcijo iz onesnaženega zraka (Edwards, 1983).

V kroženju, akumulaciji in razgradnji PAH v naravi prav tako igra pomembno vlogo vegetacija, vendar veliko mehanizmov, ki potekajo v rastlinah še ni popolnoma raziskanih. Zaradi tega spoznavanje mehanizmov penetracije, vezave in akumulacije PAH v rastlinah, ki se uporabljajo v humani prehrani, predstavlja velik izziv (Wang in sod., 2008).

Na površini rastlin, ki so rastle v območjih, ki so bolj obremenjena z industrijo in v okolici termoelektrarn, je vsebnost PAH posledica usedanja delcev in penetracije plinske faze v voščeno ovojnico rastline (Kipopoulou in sod., 1999).

Preko zraka so rastline v največji meri izpostavljene PAH z manj aromatičnimi obroči (2-3), torej z manjšo molekulsko maso. PAH z več aromatičnimi obroči pa se v največji meri hitro usedejo s prašnimi delci in so večinoma onesnaževalci tal. Vendar vseeno lahko, če je

dovolj vlage, v zraku preidejo v vodno fazo in se z dežjem in roso usedajo na rastline in jih tako kontaminirajo (Kipopoulou in sod., 1999).

Postopki predelave sadja in zelenjave lahko znatno prispevajo k povečevanju vsebnosti PAH. V preteklosti je sušenje sadja pogosto potekalo nad kuriščem in je bilo direktno izpostavljeno dimu kot najpomembnejšemu viru PAH. Praženje in sušenje kavnih zrn povzroča nastajanje znatnih količin PAH, vendar so koncentracije PAH v napitkih, narejenih iz takšne kave, veliko manjše kot bi pričakovali. Razlog za to je slaba topnost PAH v vodi (Stall in Eisenbrand, 1988).

Rastlinska olja so pomemben vir PAH v prehrani. Prisotnost PAH v olju je posledica predpriprave (sušenja in praženja) semen in plodov oljaric pred procesom ekstrakcije olja (Ciecierska in Obiedzinski, 2013).

2.1.4.3 Ukrepi za zmanjšanje kontaminacije policikličnih aromatskih ogljikovodikov v prehrani

Količina PAH, ki nastajajo pri procesu termične obdelave hrane, je odvisna predvsem od uporabljene metode. Uporaba nekaterih enostavnih metod lahko v veliki meri zmanjša ali celo popolnoma prepreči nastajanje PAH in drugih nezaželenih snovi. Pri pečenju na žaru je to izogibanje direktnega kontakta ognja z živilom, uporaba manjše količine maščob, pečenje pri nižji temperaturi dalj časa in preprečevanje odcejanja sokov direktno v žerjavico. Namesto tradicionalnega dimljenja v prekajevalnicah je priporočljiva uporaba prečiščenega tekočega dima z zelo majhno ali skoraj ničelno vsebnostjo PAH (Knize in sod., 1999).

Pranje sadja in zelenjave je zelo učinkovit način odstranjevanja večine PAH, ki se nahajajo na površini rastline. Lupljenje je uporabno v primeru, ko se PAH nahajajo v voščeni ovojnici (Abdel-Shafy in Mansour, 2016).

2.2 POLIČIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI V VOŠČENI OVOJNICI

PAH se v zraku nahajajo v plinasti in trdni obliki. Fazno stanje PAH je odvisno predvsem od temperature in parnega tlaka (PAH). Topnost v vodi ali lipidih je odvisna od kemijske strukture in se zmanjšuje s povečanjem molekulske mase, istočasno pa se povečuje topnost v lipidih. Zaradi lipofilnih lastnosti imajo PAH veliko afiniteto do organskih tkiv z visoko vsebnostjo maščob in voskov (Abdel-Shafy in Mansour, 2016).

Rastlinska tkiva so zaradi velike površine zelo izpostavljena okoljskim vplivom in imajo pomembno vlogo v kroženju PAH v naravi. Po nekaterih raziskavah se skoraj polovica

PAH izpuščenih v okolje veže na površino rastlinskih tkiv. Vse nadzemne površine rastlin so prevlečene z necelularno hidrofoбно ovojnico ali kutikulo, s katero preprečujejo izgubo vode in regulirajo izmenjavo plinov. Voščena ovojnica ali kutikula je zelo dober medij, na katerega se poleg PAH radi vežejo tudi drugi organski onesnaževalci zraka. Kutikula kot izvencelična ovojnica, ki obdaja celotno rastlino, je v osnovi sestavljena iz dveh delov: lipidne frakcije, ki jo sestavljajo različni voski in lipidi in je topna v organskih topilih in netopnega matriksa, ki je sestavljen iz polimerov kutina in kutana (Wang in sod., 2008).

Zaradi svoje afinitete do organskih polutantov lahko rastlinska tkiva uporabimo kot indikator onesnaženosti okolja. Razen same koncentracije PAH v okolju, je količina absorbiranih PAH v rastlinska tkiva odvisna od fizioloških parametrov kot so specifične površine rastline (površina v primerjavi z maso), kosmatosti listov ali plodov, velikosti listnih rež in sestave kutikule (Chen in sod., 2008). PAH se ne zadržujejo samo na površinski plasti rastlin, ampak lahko skozi listne reže preidejo v tkivo in nato v celotno rastlino. Na področju vsebnosti PAH v rastlinskih tkivih je bilo izvedenih več raziskav. Izmerjene koncentracije so bile zelo različne, vendar so vse dokazale višje koncentracije PAH (tudi do desetkrat), v območjih s povečano onesnaženostjo (industrijska območja, mestna središča ali območja v bližini prometnic) (Kipopoulou in sod., 1999).

2.3 SUŠENJE

Sušenje je eden izmed najstarejših načinov shranjevanja in konzerviranja živil. Izmed vseh metod, ki temeljijo na zmanjšanju aktivnosti vode, ima sušenje najdaljšo tradicijo. Je daleč najbolj enostaven in naraven način konzerviranja živil. S sušenjem živilom povečamo mikrobiološko obstojnost na način, da zmanjšamo vsebnost vode, oziroma zmanjšamo aktivnost vode (a_w) in s tem mikroorganizmom onemogočimo rast, ki bi lahko povzročila kvar. Hitro pokvarljiva živila kot so sadje, zelenjava, meso in mesni izdelki, mleko ter jajca so najbolj pogosto sušena. Sušenje omogoča lažjo obdelavo in znižanje stroškov transporta zaradi manjšega volumna in mase. Zaradi boljše mikrobiološke obstojnosti ni potrebno zagotavljati posebnih pogojev pri transportu. Proces sušenja mora potekati tako, da sušeni izdelek obdrži večino tehnoloških in senzoričnih lastnosti začetne surovine (Cohen in Yang, 1995).

Sušenje živil ima tudi nekaj slabosti. Najbolj očitna je sprememba videza in teksture sušenega živila, pride lahko tudi do zmanjšanja vsebnosti nekaterih hranil in do spremembe arome. Nekatere od teh napak lahko odpravimo z novejšimi postopki sušenja kot so liofilizacija ali sušenje do višje vsebnosti vlage (Cohen in Yang, 1995).

2.3.1 Parametri kakovosti sušenih živil

2.3.1.1 Barva

Barva je eden izmed najbolj pomembnih pokazateljev kakovosti posušenega sadja in zelenjave. Vpliva na sprejemljivost izdelka s strani končnega porabnika in s tem posledično tudi na komercialno vrednost izdelka. Pri nekaterih izdelkih je barva celo pomembnejša od okusa. V splošnem velja, da mora posušen izdelek imeti značilno, intenzivno in izenačeno barvo. Vsaka sprememba v barvi, bodisi kot posledica oksidacije ali napake pri proizvodnji predstavlja veliko napako v kakovosti. Ohranjanju barve posušenega izdelka je potrebno posvetiti veliko pozornosti fazam v procesu proizvodnje, ki imajo vpliv na spremembo barve (pogoji skladiščenja surovine pred predelavo, vpliv kemijske obdelave, blanširanje, ohlajanje, sušenje in pogoji skladiščenja končnega izdelka) (Šumić, 2014).

Na spremembo barve, ki je posledica oksidacije, lahko v veliki meri vplivamo z dodajanjem naravnih antioksidansov kot so tokoferoli, fenolne spojine, askorbinska kislina in ekstrakt rožmarina ali z dodajanjem sintetičnih antioksidansov (SO_2 , galati, BHT-butilhidroksitoluen, BHA-butilhidroksianizol in TBHQ-terc-butilhidrokinon) (Tepić, 2005).

Barvo posušenih izdelkov lahko analiziramo senzorično ali instrumentalno. Senzorično ocenjevanje zahteva veliko izkušenj preizkuševalca. Opazovanje barve se lahko zelo razlikuje v odvisnosti od občutljivosti očesa, velikosti predmeta, vira svetlobe, ozadja in kota opazovanja, poleg tega je verbalno opisovanje lahko težavno in tudi zavajajoče. Zaradi tega se objektivno ocenjevanje barve izdelka večinoma opravlja instrumentalno s pomočjo sistemov za numerično vrenotenje barve (Krokida in sod., 1998).

2.3.1.2 Tekstura

Tekstura je pomemben parameter kakovosti sadja in zelenjave. Teksturo najpogosteje povezujemo z lastnostmi hrane in občutki, ki nastajajo tekom njenega uživanja. Opisuje lastnosti živila, ki jih lahko občutimo z dotikom. Opazovanje teksture zajema ocenjevanje hrane v ustih in vključuje delovanje kože, mišic in tkiva v in okoli ust. Rehidratirani posušeni izdelki imajo manjšo elastičnost od začetne surovine, kar je posledica strukturnih sprememb surovine, ki so nastale tekom sušenja. Teksturo najpogosteje merimo senzorično z ocenjevanjem parametrov kot so trdnost, elastičnost, krhkost. Analizo najpogosteje opravlja skupina usposobljenih preizkuševalcev. Na ta način lahko zagotovimo objektivno oceno senzoričnih lastnosti izdelka. Nekatere parametre teksture lahko merimo tudi instrumentalno, vendar je interpretacija instrumentalno pridobljenih podatkov težavna (De Belie in sod., 2002).

2.3.1.3 Aktivnost vode

Mikroorganizmi so najpomembnejši povzročitelji kvara živil. Njihova rast in razvoj sta odvisna od dostopnosti vode. S sušenjem izločamo vlago do te mere, da postane živilo mikrobiološko obstojno. Z zmanjšanjem razpoložljivosti vode onemogočimo rast in razmnoževanje mikroorganizmov. Ključni parameter ohranjanja posušene hrane predstavlja aktivnost vode a_w . Aktivnost vode (a_w) je parameter, s katerim lahko opišemo razpoložljivost vode v živilu in je podana kot razmerje med delnim tlakom vodne pare nad živilom pri določeni temperaturi (P) in delnim tlakom vodne pare nad čisto vodo pri isti temperaturi (P_0) (Koprivica, 2008).

$$a_w = P/P_0 \quad \dots(1)$$

$$a_w \text{ čiste vode} = 1$$

Za vsako vrsto mikroorganizmov je značilna optimalna in minimalna vrednost aktivnosti vode, ki pogojuje intenziteto rasti oz. aktivnosti. Optimalna a_w za rast in razmnoževanje večine mikroorganizmov je med 0,98 in 0,99. Vsaka vrsta mikroorganizmov ima določeno mejno vrednost a_w , pri kateri je onemogočena njegova rast, formiranje spor ali toksinov. Zmanjšanje a_w pod optimalno vrednost upočasni rast mikroorganizmov, zmanjšanje pod minimumalno a_w popolnoma inhibira rast mikroorganizmov in kalitev njihovih spor. Pri tem je pozornost potrebno nameniti količini odvzete vode, ker preveliko zmanjšanje vsebnosti vode slabo vpliva na teksturo, senzorične lastnosti in ponovno resorpcijo vode. Za večino živil je dovolj, če jih posušimo do te mere, da je aktivnost vode a_w med 0,6 in 0,7. Kvasovke in plesni so odpornejše na nizke vrednosti a_w od bakterij in v pogojih znižane aktivnosti vode lahko povzročijo kvar. Večina bakterij, ki povzroča kvar, ne raste pod a_w vrednostjo 0,91, medtem ko plesni lahko rastejo tudi pri a_w vrednosti manjši od 0,80 (Adams in Moss, 2007).

2.3.1.4 Rehidracija

Rehidracija je sposobnost posušenega izdelka za naknadno sprejemanje vode in je zelo odvisna od načina in kakovosti sušenja. Pri posušениh izdelkih lahko zelo redko dosežemo 100% rehidracijo, zato za vsako skupino izdelkov obstaja določena ciljna vrednost, ki jo poskušamo doseči. Poleg količine vode, ki jo posušeni izdelek lahko sprejme, je pomemben tudi čas rehidracije. Za vrhunske izdelke je ta čas največ 30 minut, za izdelke povprečne kakovosti pa 60 minut. Daljši čas rehidracije je lahko pokazatelj napake v procesu sušenja. Pri rehidraciji je pomembna tudi tekstura izdelka. Ko izdelek ponovno veže vodo, mora biti njegova tekstura taka, da je sprejemljiv za potrošnika. Intenzivnost in

čas rehidracije so odvisni od vrste surovine, metode sušenja, pogojev med sušenjem in skladiščenjem po sušenju (Candelaria in Raymundo, 1994).

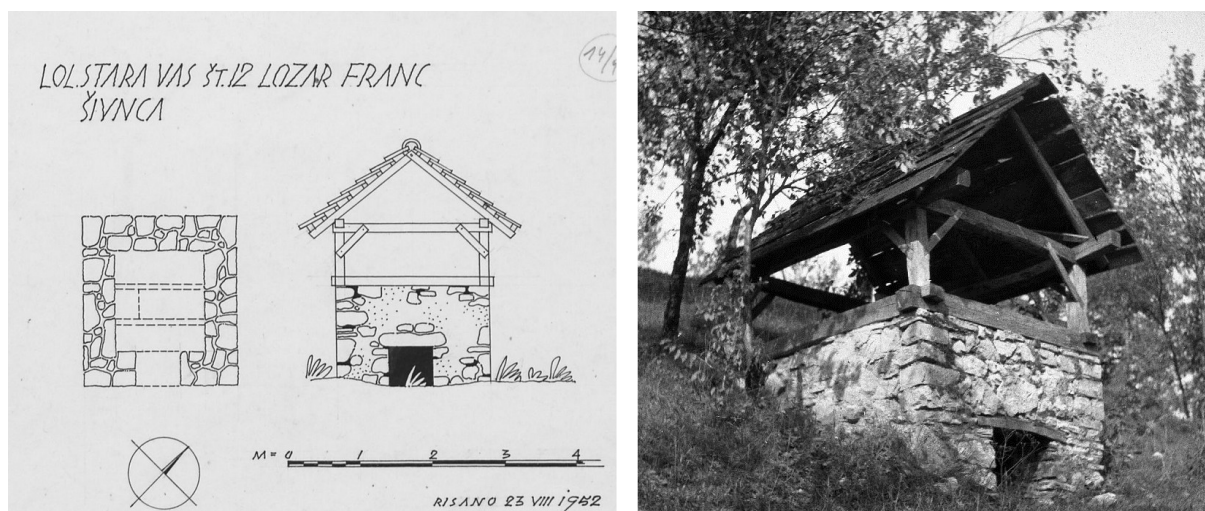
2.3.2 Vrste sušilnih naprav

Za sušenje živil uporabljamo različne vrste sušilnih naprav. Najstarejše metode sušenja so izrabljale naravne vire energije (sonce in veter). Kasneje so začeli uporabljati umetne vire toplote, kot je ogenj in v novejšem času segrevanje z električno energijo. Glede na izvedbo in princip delovanja poznamo različne vrste sušilnih naprav. Prvo delitev sušilnih naprav lahko postavimo glede na princip dovajanja toplote oziroma energije. Procesi prenosa toplote, ki se uporabljajo pri sušenju, so konvekcija, kondukcija, radiacija in uporaba mikrovalov. Glede na to, ali je vir toplote fizično ločen od sušilnega medija, poznamo direktne in indirektne metode. Indirekten postopek sušenja zajema vse metode sušenja, pri katerih je vir toplote fizično ločen od sušilnega medija. Prednost takšne izvedbe sušilnika je v njegovi enostavnosti in v tem, da lahko uporabljamo različne vire toplote, od električnih grelcev, zemeljskega plina ali lesa za kurjavo. Sušilniki z direktnim dovajanjem toplote uporabljajo kot sušilni medij segret zrak, ki je bil v direktnem kontaktu z grelnim medijem in ga dovajajo med snov, ki jo sušimo (Barbosa-Canovas in Vega-Mercado, 1996).

2.3.3 Sušenje z uporabo ognja kot vira toplote

V sušilnih napravah, ki kot vir toplote uporabljajo ogenj, se zrak lahko segreva direktno in indirektno. Pri direktnem postopku sušenja je snov, ki se suši, direktno izpostavljena viru toplote in produktom izgorevanja, ki pri tem nastajajo. Pri takšnem načinu sušenja, produkti gorenja prihajajo v stik z živilom in je zelo pomembno, da je gorivo zelo čisto. V ta namen se uporabljajo plini kot so propan, butan in zemeljski plin (Toth in Potthast, 1984).

Izdelki, posušeni na takšen način, imajo pogosto okus in vonj po dimu. Direktni postopek sušenja se je uporabljal v starih zidanih sušilnicah na Dolenjskem in v Beli Krajini. Pri teh sušilnicah, ali "Šivncah" kot jim pravimo po domače (slika 2), je v spodnjem delu objekta kurišče, v katerem se zakuri ogenj in se nad njim nahaja prostor, v kateri se namestijo letve, na katere se zлага sadje. Zaradi slabših senzoričnih lastnosti, kot so temna barva in spremembe vonja in okusa, je tak način sušenja opušččen in se uporablja bolj kot etnološka znamenitost.



Slika 2: Stara zidana sušilnica (SEM, 2015)

2.4 PREKAJEVANJE

Prekajevanje je poleg sušenja eden izmed najstarejših postopkov konzerviranja živil. Obešanje mesa nad ognjem z namenom zaščite pred živalmi, se je s časom razvilo do današnjih modernih postopkov prekajevanja. Razen senzoričnih lastnosti, prekajevanje uporabljamo tudi zaradi inhibicijskega učinka dima na delovanje encimov in mikroorganizmov na površini živila. Senzorično aktivne spojine v dimu, kot so derivati fenolov karbonilne spojine, organske kisline in njihovi estri, laktoni, pirazini, pirololi in derivati furana, prispevajo k specifičnim senzoričnim lastnostim dimljenih izdelkov. Razen zagotavljanja željenih senzoričnih lastnosti živila, lesni dim vpliva na povečano obstojnost dimljenega izdelka z močnim antioksidativnim in baktericidnim delovanjem (Šimko, 2002).

2.4.1 Sestava dima

Dim, ki ga uporabljamo za prekajevanje živil, je kompleksna mešanica različnih organskih in anorganskih spojin v parni fazi. Nastaja s kontrolirano pirolizo organskega materiala na osnovi celuloze. V naših krajih se najpogosteje uporabljajo ostanki trdega lesa kot je bukev ali les različnih sadnih dreves. Po svetu pa za generiranje dima uporabljajo različne materiale kot so lupine kavni zrn, riževa pleva, kokosova vlakna itn. Sestava dima je lahko zelo različna in je odvisna od vrste uporabljenega lesa, temperature pirolize, dostopnosti kisika, časa dimljenja, relativne vlažnosti zraka in vlažnosti lesa (Ahmad, 2003).

Pri procesu pirolize nastajajo tudi policiklični aromatski ogljikovodiki. Povprečne vrednosti benzo(a)pirena v izdelkih, dimljenih v modernih prekajevalnicah z zunanjim

generatorjem dima, so 1,2 µg/kg, in vsota vseh karcinogenih PAH 9,0 µg/kg (Karl in Leinemann, 1996).

2.4.2 Tradicionalno prekajevanje

Tradicionalno prekajevanje živil, kot so meso in ribe, sega tisočletja v preteklost. Konzerviranje živil z prekajevanjem dosežemo s kombinacijo sušenja, visoke temperature in delovanja produktov izgorevanja, ki se nahajajo v dimu. Komponente dima kot so fenoli in aldehidi, za katere je znano da imajo baktericidno in bakteriostatično delovanje, naredijo zaščitni film na površini živila, ki preprečuje mikroorganizmom rast in tako zagotovijo obstojnost prekajenega živila (Škaljac in sod., 2014).

V novejšem času prekajevanje poteka v prekajevalnicah z generatorji dima, v katerih se lesni sekanci segrevajo ob zmanjšani količini kisika, kar prepreči gorenje in povzroči pirolizo in nastanek dima. Piroliza poteka v komori z virom toplote, ki je lahko plamen, električni grelec ali drugi vir toplote (trenje, vroč zrak...), v katero se kontinuirno dodaja lesene sekance. Nastali dim se potem usmerja v komoro za prekajevanje. Količino izločenega katrana lahko uravnavamo z podaljševanjem poti, ki jo mora narediti dim, preden vstopi v komoro ali z dodajanjem različnih filtrov. Temperaturo pirolize lahko uravnavamo z količino dostopnega zraka in z vlažnostjo uporabljenega lesa. Temperatura pirolize je najbolj pomemben dejavnik pri nastajanju škodljivih PAH in pri temperaturi nižji od 425 °C ne nastaja benzo(a)piren. Odvisno od temperature izgorelih plinov ga delimo na hladno ($T=17-22\text{ °C}$), toplo (T do 40 °C), in vroče prekajevanje ($T=70-100\text{ °C}$) (Ahmad, 2003).

2.4.3 Tekoči dim

Kot alternativo dimljenju lahko uporabimo prečiščene destilate dima, iz katerih so odstranjene vse škodljive snovi, vendar so komponente, ki dajejo specifično aromo, še vedno prisotne. Uporaba tekočega dima namesto tradicionalnega dimljenja sega že skoraj stoletje nazaj. Prvotni namen uporabe tekočega dima je bil zmanjšanje stroškov in enostavnejša aplikacija in lažja kontrola vsebnosti takrat poznanih škodljivih snovi, med drugim tudi PAH. Leta 2003 je Evropska skupnost sprejela pravilnik za maksimalne koncentracij benzo(a)pirena (10 µg/kg), in benzo(a)antracena (20 µg/kg) v tekočem dimu za humano uporabo (Uredba (ES) št. 2065/2003).

2.5 ANTIOKSIDANTI

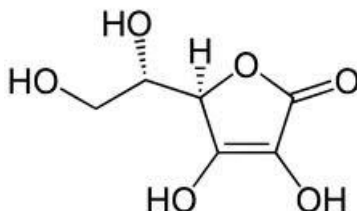
Antioksidant je vsaka naravna (vitamin A, C, E, antociani, fenolne spojine) ali sintetična (BHA, BHT, TBHQ) snov, ki je sposobna že v zelo nizki koncentraciji, v primerjavi s

koncentracijo substrata, ki je tarča radikalov, opazno upočasniti ali popolnoma preprečiti oksidacijo substrata (Antolovich in sod., 2002).

Osnovna vloga antioksidantov je preprečevanje tvorbe prostih radikalov. Glede na način delovanja, antioksidante lahko razdelimo v dve veliki skupini antioksidantov: primarne in sekundarne antioksidante. Med primarne antioksidante štejemo snovi, ki lahko reaktivne radikale spremenijo v bolj stabilne produkte in s tem prekinejo verižno reakcijo avtooksidacije. Produkti, ki nastanejo, morajo biti stabilnejši kot sam radikal. Sekundarni antioksidanti pa so spojine, ki nevtralizirajo na novo nastale proste radikale in preprečujejo, da bi vstopili v verižne reakcije in s tem tvorili nove proste radikale (Antolovich in sod., 2002).

2.5.1 Askorbinska kislina

Vitamin C, imenovan tudi askorbinska kislina (s kemijsko formulo $C_6H_8O_6$) (slika 3), je kemijska spojina, sorodna ogljikovim hidratom, ki se sintetizira iz glukuronske kisline. V reverzibilni reakciji se lahko oksidira in tvori dehidroaskorbinsko kislino (DHA) (Nojavan in sod., 2008)



Slika 3: Kemijska struktura askorbinske kisline (Smirnov, 1996)

Askorbinska kislina je prisotna v vseh rastlinskih celicah, v največjih koncentracijah se nahaja v zelenih delih rastline in plodovih. Pred oksidativnimi poškodbami lahko zaščiti komponente celične membrane in citoplazme. V citoplazmi deluje kot primarni antioksidant in tako pobira proste radikale, ki nastajajo kot produkti celičnega metabolizma. Askorbinska kislina ima pri človeku (poleg vitamina E), tudi veliko vlogo pri fotozaščiti kožnih celic pred UV svetlobo. Je zelo pogosto uporabljen antioksidant v živilstvu z namenom ohranjanja senzorične kakovosti živil (Kitts, 1997).

Vitamin C najdemo tudi v jabolkih, vendar ne v velikih količinah. Jabolko vsebuje 8 -18 mg vitamina C/100 g, lahko tudi več. Na vsebnost vitamina C lahko vplivajo različni dejavniki, med katere prištevamo sorto, fenotipske razlike, klimatske pogoje ter način

gojenja in obdelovanja. Jabolka, ki zorijo na bolj osvetljenih delih krošnje, vsebujejo več vitamina C in drugih sestavin kot tista, ki rastejo v senci (Lee in Kader, 2000).

2.5.2 Žveplov dioksid

Žveplov dioksid deluje kot odličen antioksidant. Glavni namen dodatka žveplovega dioksida je preprečevanje delovanja oksidacijskih encimov (predvsem polifenol oksidaz), preprečevanje reakcij porjavenja in preprečevanje rasti mikroorganizmov. Žveplov dioksid preprečuje tudi neencimsko oksidacijo fenolov, sladkorjev in aminokislin. V živilski industriji se uporablja v obliki plinastega SO_2 , natrijevih, kalijeveh ali kalcijevih soli sulfita (SO_3^{2-}), bisulfita (HSO_3^-) ali metabisulfita ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$). Kalijev metabisulfit ali "vinobran" je najpogostejše uporabljana oblika žvepla, ki se uporablja v manjših živilskih obratih. Kot produkt njegovega raztapljanja v vodi, nastaja žveplasta kislina, spojina žveplovega dioksida in vode (EFSA, 2016)

Žveplov dioksid je trenutno najbolj učinkovit inhibitor encimskega in neencimskega porjavenja. Z žveplanjem preprečimo oksidacijo krehljev in razvoj mikroorganizmov, hkrati pa ohranimo naravno barvo krehlja (Jašić, 2009).

Obdelavo živil z SO_2 štejemo za »nujno zlo«. Njegova uporaba v količinah, ki jih sicer zakonski predpisi dovoljujejo, je deležna kritike s strani strokovnjakov s področja higiene in toksikologije. Po predpisih mednarodne zdravstvene organizacije bi lahko odrasla, 70 kg težka oseba zaužila na dan 50 mg SO_2 , oziroma 0,7 mg $\text{SO}_2/\text{kg}/24\text{ur}$, brez škode za organizem. To je količina, ki bi jo lahko človeški organizem brez škode oksidiral in izločil v obliki sulfatov preko urina (Šikovec, 1993).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIAL

Diplomska naloga je bila del raziskovalnega projekta »Analiza onesaženosti in možnosti za zmanjšanje policikličnih aromatskih ogljikovodikov v živilih« (CRP št. V4-1109).

3.1.1 Suho sadje

V projektu smo izvedli monitoring stanja prisotnost PAH v sušenem sadju in začimbah na slovenskem trgu. Za pregled vsebnosti PAH v suhem sadju na slovenskem trgu smo vzorce suhega sadja pridobili pri štirih večjih slovenskih trgovcih. Kupili smo 29 izdelkov štirih vrst sušenega sadja, od tega 11 vzorcev suhih jabolčnih krljev, dva vzorca suhih krljev hrušk, osem vzorcev suhih marelic in osem vzorcev suhih sliv različnih proizvajalcev. Vzorci so bili zapakirani v prodajnih embalažah (mase med 25 g do 500 g).

V drugem delu poskusa smo pripravili lastne vzorce suhega sadja (suhih jabolčnih krljev), da bi ugotovili kakšen vpliv imajo različni postopki predpriprave in sušenja na vsebnost PAH v končnem izdelku.

V tretjem delu poskusa smo želeli ugotoviti, kako se PAH absorbirajo v voščeno ovojnico in v kakšni meri jih lahko odstranimo z različnimi metodami čiščenja. Tako smo pripravili vzorce lupine jabolka, ki smo jih prekadili in jim z različnimi tehnikami očistili površino. Za analizo vsebnosti PAH smo dodali še lupino in meso jabolka neznane sorte, ki so rasla v urbanem okolju v Ljubljani.

Za potrebe diplomskega dela smo uporabili jabolka sorte Jonagold slovenskega proizvajalca. Za poskus smo izbirali jabolka enakomerne velikosti in oblike, približne mase ploda 250 g. Sorto Jonagold smo izbrali zaradi sortne značilnosti, da tvori pri zrelih plodovih izrazito voščeno prevleko. Debelina voščene prevleke je bila z vidika afinitete organskih onesnaževalcev do lipidnih komponent rastlin izbrana kot pomembna značilnost za naša testiranja.

3.1.2 Začimbnice

V okviru monitoringa smo analizirali vsebnost PAH v štirih vzorcih začimbnic, od tega dva vzorca suhega lovorja od različnih proizvajalcev, en vzorec suhega majarona in en vzorec suhega peteršilja. Vsi vzorci so bili zapakirani v originalni prodajni embalaži.

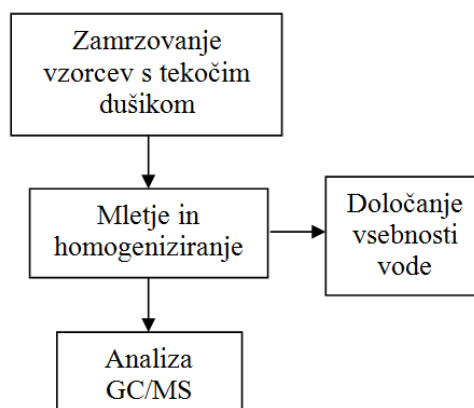
V drugem delu poskusa smo primerjali vsebnosti PAH med dišavnicami ki so prosto rasle v čistem okolju in tistimi, ki so rasle v onesnaženem okolju. Pozornost je bila usmerjena na

dve prosto rastoči rastlini, ki se uporabljata v kulinariki, to je rožmarin in lovor. Vzorce prostorastočih rastlin smo nabrali v okolici Kopra, in sicer v območju, v katerem smo pričakovali manjšo stopnjo onesnaženja (na področju oddaljenem od prometnic in drugih virov onesnaževanja) in v bližini oz. ob prometni cesti.

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev za določanje vsebnosti policikličnih aromatskih ogljikovodikov

Za določanje vsebnosti PAH v suhem sadju in začimbah je potrebno vzorce najprej pripraviti. Vse vzorce, ki smo jih pri našem delu analizirali (komercialni vzorci in vzorci našega poskusa), smo pripravili na enak način. Vzorce smo za analizo na GC/MS pripravili tako, da smo jih homogenizirali in jim določili vsebnost vode. Vzorce smo do analize shranili pri -18°C .



Slika 4: Shema poskusa določanja vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih

3.2.1.1 Homogenizacija vzorcev suhega sadja in dišavnic

Pred kromatografsko analizo vsebnosti PAH je bilo potrebno vzorce homogenizirati. Zaradi specifične teksture suhega sadja in težavnega mletja smo vzorce (100 g) pred homogenizacijo zamrznili s tekočim dušikom in potem homogenizirali v mlinu na Katedri za tehnologijo mesa in vrednotenje živil. Pripravljene in homogenizirane vzorce smo dali v 50 ml centrifugirke in zamrznili na -18°C .

Pribor:

- Mlin Mertsch GM200,
- 50 ml centrifugirke,
- Tehnica Scaltec SPB 31

Kemikalije:

- tekoči dušik

3.2.1.2 Določanje vsebnosti vode v vzorcih suhega sadja in dišavnic

Princip:

Vzorci sušijo v sušilniku pri temperaturi 105 °C do konstantne teže.

Pribor:

- stekleni tehtiči,
- sušilnik Kambič S50,
- tehnica Scaltec SPB 31
- eksikator

Potek dela:

V predhodno posušen in tehtan tehtič odtehtamo približno 5 g homogeniziranega vzorca. Sušimo pri temperaturi 105 °C do konstantne teže. Posušene vzorce prestavimo v eksikator dokler se ne ohladijo na sobno temperaturo in potem tehtamo.

Vsebnost vlage izračunamo po formuli:

$$W(\%) = (a-b/a) * 100 \quad \dots(2)$$

W odstotek vlage v vzorcu

a zatehta vzorca

b teža vzorca po sušenju

3.2.1.3 Določanje vsebnosti PAH s plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo

Analitski del postopka določanja vsebnosti PAH v vzorcih suhega sadja in dišavnic je bil opravljen v Zavodu za zdravstveno varstvo Maribor (ZZV MB). Določenih je bilo 16 PAH: benzo(c)fluoren (BcF), benzo(a)antracen (BaA), ciklopenta(cd)piren (CPP), krizen (CHR), 5-Metilkrizen (MCH), benzo(b)fluoranten (BbFA), benzo(k)fluoranten (BkFA), benzo(j)fluoranten (BjFA), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (IP),

dibenzo(a,h)antracen (DBahA), benzo(ghi)perilen (BgHiP), dibenzo(a,l)piren (DBalP), dibenzo(a,e)piren (DBaeP), dibenzo(a,i)piren (DBaiP), dibenzo(a,h)piren (DBahP) ter vsota BaA, CHR, BbFA, BaP. Analizna metoda določanja posameznih spojin iz skupine PAH je bila optimizirana za določanje prisotnosti spojin v sledovih.

Analitska metoda določanja vsebnosti PAH je bile usklajena z uredbami: Uredba komisije (ES) št 333/2007 (s spremembami) in Uredba komisije (ES) št 1881/2006 (s spremembami za PAH: Uredba komisije (ES) št 835/2011). Uredbi navajata izvedbena merila za analitske metode za PAH (LOD, LOQ, izkoristek), razlago rezultatov in poročanje rezultatov ter mejne vrednosti PAH v živilih. Mejne vrednosti so predpisane za benzo(a)piren in vsoto PAH: (benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren.

Osnovne značilnosti metode so: spodnja meja zaznavanja/LOD 0,5 µg/kg (selektivno za posamezno spojino), spodnja meja določanja /LOQ 1 µg/kg in izkoristki metode so 50 – 70 %. Za validacijo so uporabljeni devterirani standardi benzo(a)antracen-D12, krizen-D12, benzo(b)fluranten-D12, benzo(a)piren-D12, dibenzo(a,h)antracen-D14 in dibenzo(a,i)piren-D14. Postopek metode za suho sadje: ekstrakcija vzorca v etilacetatu/koncentriranje/GPC kolona/koncentriranje/SPE čiščenje/koncentriranje/snemanje GC/MS.

Postopek metode za začimbe: Ekstrakcija vzorca v heksanu/koncentriranje/čiščenje na Al₂O₃+SiO₂ koloni/koncentriranje/GPC kolona/koncentriranje/SPE čiščenje/koncentriranje/snemanje GC/MS.

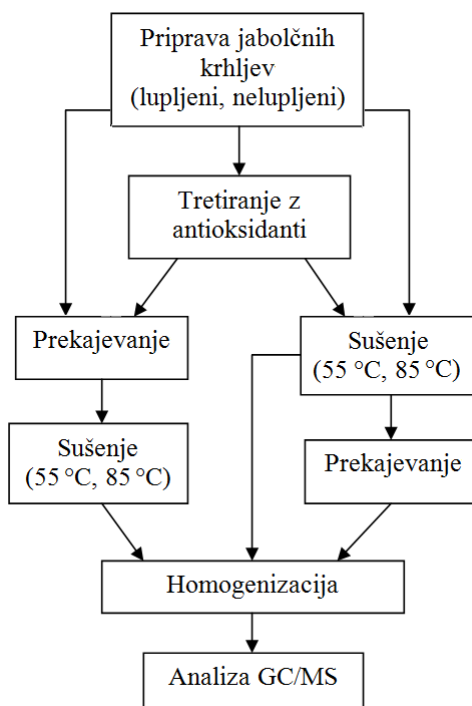
Vsebnost PAH v vzorcih suhega sadja in začimb je izražena v µg/kg suhe snovi.

3.2.2 Priprava suhih jabolčnih krljev po različnih tehnoloških postopkih

Da bi ugotovili, kakšen vpliv imajo različni tehnološki postopki priprave suhih jabolčnih krljev na vsebnost PAH, smo pripravili 36 različno pripravljenih vzorcev suhih jabolčnih krljev. Vsak vzorec smo pripravili v dveh paralelkah.

Parametri, ki smo jih spreminjali v postopku priprave vzorcev, so bili naslednji:

- temperatura sušenja (55 °C, 85 °C),
- obdelava z antioksidanti pred sušenjem (brez, 0,3 % SO₂, 1 % askorbinska kislina),
- prisotnost lupine (lupljene, neolupljene),
- prekaževanje (brez prekaževanja, prekaževanje pred sušenjem, prekaževanje po sušenju).



Slika 5: Shema poskusa določanja vsebnosti PAH v suhih jabolkah pripravljenih z različnimi tehnološkimi postopki

3.2.2.1 Priprava vzorcev jabolk za sušenje

V postopku smo uporabili jabolka enakomerne velikosti in za vsak vzorec uporabili tri jabolka skupne mase približno 700 g.

Polovico vzorcev jabolk smo olupili, druge polovice pa ne. Cela in zdrava jabolka smo radialno razrezali na 12 enakih krljev, ki smo jim odstranili peščiče, pecelj in muho. Nato smo jabolčne krlje na različne načine obdelali in sušili. Kontrolni vzorec so predstavljali olupljeni in neolupljeni jabolčni krlji, ki jih nismo dodatno obdelali.

Pripravljene vzorce smo sušili v sušilniku Dohrerr ABC s trostopenjsko nastavitvijo temperature. Sušenje je potekalo na dveh temperaturah. Polovico vzorcev smo sušili pri 55 °C in drugo polovico pri 85 °C. Vzorce smo sušili do vsebnosti vlage približno 15 %, čas sušenja pa je bil 15 h pri temperaturi 55 °C in 10 h pri temperaturi 85 °C.

3.2.2.2 Obdelava jabolčnih krljev z antioksidanti

Za preprečitev oksidacijskih procesov in porjavenja smo jabolčne krlje pred sušenjem tretirali z antioksidanti. V ta namen smo uporabili dva antioksidanta in sicer žveplov dioksid v obliki kalijevega metabisulfita in askorbinsko kislino.

Princip:

Vzorci pripravljene za sušenje smo namakali za 5 min v vodni raztopini antioksidantov.

Pribor:

- Merilne bučke 1 l,
- tehtnica Scalter SPB 3 l,
- steklene čaše 3 l
- noži

Reagenti:

- Kalijev metabisulfit ($K_2S_2O_5$) (Merck, Nemčija)
- Askorbinska kislina (Sigma-Aldrich, Nemčija)

Priprava raztopin antioksidantov

Priprava 0,3 % raztopine $K_2S_2O_5$

0,3 % raztopino kalijevega metabisulfita smo pripravili tako, da smo v 1000 ml merilno bučko natehtali 3 g kalijevega metabisulfita in razredčili z destilirano vodo do oznake.

Priprava 1 % raztopine askorbinske kisline

1 % raztopino askorbinske kisline smo pripravili tako, da smo v 1000 ml merilno bučko natehtali 10 g askorbinske kisline in razredčili z destilirano vodo do oznake.

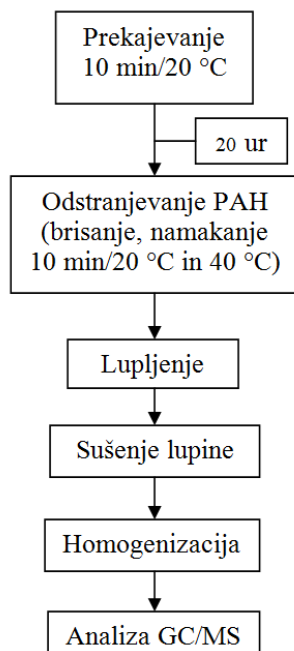
3.2.2.3 Prekajevanje jabolčnih krhljev

Da bi simulirali izpostavljenost dimu med postopkom sušenja, smo vzorce prekajevali v prekajevalni komori FESSMAN. Uporabili smo hladni postopek prekajevanja pri temperaturi 20 °C v trajanju 10 min. Kot surovino za generiranje dima smo uporabili bukove sekance. Del vzorcev smo prekajevali pred sušenjem, del pa po sušenju, da bi ugotovili, ali vsebnost vode vpliva na absorpcijo PAH.

3.2.3 Uporaba različnih tehnik čiščenja površine jabolk

Za poskus smo izbrali 15 enako velikih jabolk sorte Jonagold in jih razdelili v 5 skupin. Eno skupino smo izbrali za slepi vzorec in jih nismo prekadili, ostala jabolka smo dali v prekajevalno komoro in jih 10 min prekajevali pri 20 °C. Po prekajevanju so jabolka mirovala 20 ur. Pri eni skupini površine jabolk nismo čistili. Pri ostalih treh skupinah smo za čiščenje površine jabolk uporabili tri tehnike; namakanje v vodi s temperaturo 20 °C za 10 min, namakanje v vodi s temperaturo 40 °C za 10 min ter temeljito brisanje voščene

ovojnice s papirnatimi brisačami. Jabolka smo nato olupili in lupino podobno kot jabolčne krlje v predhodnih poskusih posušili v sušilniku. Vzorce lupine smo pripravili na enak način kot vzorce celih jabolk in v njih določili vsebnost PAH z GC/MS.



Slika 6: Shema poskusa določanja vpliva različnih tehnik čiščenja površine jabolk

4 REZULTATI

4.1 VSEBNOST VODE V VZORCIH SUHEGA SADJA S SLOVENSKEGA TRGA

V preglednici 2 so podane vsebnosti vode v vzorcih suhih jabolk kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 2: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih jabolk

IZDELEK	Vsebnost vode (%)
Suha jabolka 1	13,42
Suha jabolka 2	10,00
Suha jabolka 3	12,98
Suha jabolka 4	16,19
Suha jabolka 5	6,49
Suha jabolka 6	15,45
Suha jabolka 7	4,27
Suha jabolka 8	20,19
Suha jabolka 9	23,17
Suha jabolka 10	11,60
Suha jabolka 11	14,09

Vsebnost vode v vseh vzorcih suhih jabolk je ustrezala priporočilom o maksimalni vsebnosti (22 % oziroma 25 % ob dodatku konzervansov ali pasterizaciji). Pri dveh vzorcih ki se prodajajo kot jabolčni čips smo namerili najnižje vsebnosti vode (4,27 % in 6,49 %) (UNECE DDP-16, 2012).

V preglednici 3 so podane vsebnosti vode v vzorcih suhih sliv kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 3: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih sliv

IZDELEK	Vsebnost vode (%)
Suhe slive 1	32,45
Suhe slive 2	29,47
Suhe slive 3	27,01
Suhe slive 4	28,00
Suhe slive 5	32,93
Suhe slive 6	27,94
Suhe slive 7	36,22
Suhe slive 8	32,51

Pri vseh vzorcih suhih sliv smo opazili, da vsebujejo višje vsebnosti vode od priporočenih 24 %, v enem vzorcu je vsebnost vode presegla priporočeno maksimalno vrednost (35 %) (UNECE DDP-7, 2003).

V preglednici 4 so podane vsebnosti vode v vzorcih suhih marelic kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 4: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih marelic

IZDELEK	Vsebnost vode (%)
Suhe marelice 1	22,84
Suhe marelice 2	26,91
Suhe marelice 3	37,32
Suhe marelice 4	20,59
Suhe marelice 5	25,54
Suhe marelice 6	22,68
Suhe marelice 7	19,09
Suhe marelice 8	28,49

Med vzorci suhih marelic so 4 vzorci imeli vsebnost vode večjo od priporočene maksimalne vrednosti (25 %) (UNECE DDP-15, 1996).

V preglednici 5 so podane vsebnosti vode v vzorcih suhih hrušk kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 5: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih hrušk

IZDELEK	Vsebnost vode (%)
Suhe hruške 1	15,07
Suhe hruške 2	18,24

Vsebnost vode v suhih hruškah ustreza preporečenim maksimalnim vrednostim (22 % oziroma 26 % ob dodatku konzervansov ali pasterizaciji)(UNECE DDP-13, 2012).

Določili smo zelo raznolike vsebnosti vode pri posušenem sadju s slovenskega trga. Najnižje vrednosti smo namerili v vzorcih jabolčnega čipsa (4,27 %), ki je na slovenskem trgu razmeroma nov izdelek, najvišje vrednosti smo namerili v vzorcu suhih marelic (37,32 %).

4.2 VSEBNOST VODE V VZORCIH ZAČIMBNIC

V preglednici 6 so podane vsebnosti vode v vzorcih začimbnic kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 6: Vsebnost vode (%) v vzorcih svežih začimbnic kupljenih na slovenskem trgu

IZDELEK	Vsebnost vode (%)
Majaron	10,73
Lovor	6,24
Origano	7,86
Peteršilj	3,17

V vzorcih začimbnic kupljenih na slovenskem trgu smo namerili vsebnost vode v območju med 3,17 % (peteršilj) in 10,73 % (majaron).

V preglednici 7 so podane vsebnosti vode v vzorcih začimbnic iz čistega in onesnaženega okolja

Preglednica 7: Vsebnost vode (%) v vzorcih začimbnic iz čistega in onesnaženega okolja

VZOREC	Vsebnost vode (%)
Lovor čisti	32,68
Lovor ob cesti	26,37
Rožmarin čisti	42,16
Rožmarin ob cesti	35,22

V poskusu smo uporabili začimbnice, ki niso bile posušene in so zato vsebnosti vode v vzorcih začimbnic iz čistega in onesnaženega okolja višje kot v vzorcih začimbnic kupljenih na trgu.

4.3 VSEBNOST VODE V VZORCIH SUHIH JABOLČNIH KRHLJEV TER JABOLČNI LUPINI PO RAZLIČNIH TEHNOLOŠKIH OBDELAVAH

V preglednici 8 so podane povprečne vsebnosti vode v vzorcih suhih jabolčnih krljev, ki smo jih pripravili v naših poskusih.

Preglednica 8: Vsebnost vode (%) v vzorcih suhih jabolčnih krljih po različni tehnološki obdelavi

VZOREC	Vsebnost vode (%)		
	Neprekajene	Prekajene-sušene	Sušene-prekajene
Netretirane lupljene Ts=55 °C	13,61	14,88	12,69
Netretirane lupljene Ts=85 °C	15,58	14,34	13,82
Netretirane nelupljene Ts=55 °C	11,17	19,65	16,69
Netretirane nelupljene Ts=85 °C	19,92	16,63	18,48
Žveplane lupljene Ts=55 °C	11,98	16,26	15,19
Žveplane lupljene Ts=85 °C	12,08	16,01	14,65
Žveplane nelupljene Ts=55 °C	14,68	17,63	13,92
Žveplane nelupljene Ts=85 °C	15,96	15,13	17,63
Vit. C lupljene Ts=55 °C	17,24	19,24	16,89
Vit. C lupljene Ts=85 °C	14,35	18,34	14,23
Vit. C nelupljene Ts=55 °C	11,32	19,72	14,74
Vit. C nelupljene Ts=85 °C	13,41	12,48	15,11

V vzorcih suhih jabolčnih krljev, ki smo jih pripravili z namenom določanja vsebnosti PAH, smo določili vsebnost vode med 11,17 % in 19,72 %. Zaželjena vsebnost vode je bila 15 %.

Preglednica 9: Vsebnost vode v vzorcih jabolčne lupine po različnih tehnikah čiščenja

VZOREC	Vsebnost vode (%)
Jabolčna lupina - neprekajene	11,92
Jabolčna lupina - kontrola	13,47
Jabolčna lupina - brisane	9,29
Jabolčna lupina - 10 min 20°C	12,46
Jabolčna lupina - 10 min 40°C	10,13
Jabolčna lupina - ones. okolje	9,18
Jabolčno meso - ones. okolje	16,22

4.4 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHEM SADJU S SLOVENSKEGA TRGA

V preglednici 10 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota PAH (BaA, CHR, BbFA in BaP) v suhih jabolkih kupljenih na slovenskem trgu. Ker v zakonodaji ni predvidene mejne vrednosti za vsebnost v PAH v suhem sadju in dišavnicah, smo za orientacijsko mejno vrednost določili 2 µg/kg benzo(a)pirena in 10 µg/kg vsote PAH (benzo(a)antracen,

krizen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren), ki velja za olja in masti (Uredba (ES) št. 835/2011).

Preglednica 10: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih jabolkih na slovenskem trgu

IZDELEK	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Suha jabolka 1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 8	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 9	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 10	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suha jabolka 11	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8

Iz preglednice 10 je razvidno, da med vzorci suhih jabolk s slovenskega trga ni bilo takih, pri katerih bi vsebnost vsote PAH in BaP presegla orientacijski mejni vrednosti.

V preglednici 11 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v suhih slivah kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 11: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih slivah na slovenskem trgu

IZDELEK	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Suhe slive 1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe slive 8	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8

Iz preglednice 11 je razvidno, da med vzorci suhih sliv s slovenskega trga ni bilo takih, pri katerih bi vsebnost vsote PAH in BaP presegla orientacijski mejni vrednosti.

V preglednici 12 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v suhih marelicah kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 12: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih marelicah na slovenskem trgu

IZDELEK	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Suhe marelice 1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe marelice 8	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8

Iz preglednice 12 je razvidno, da med vzorci suhih marelic s slovenskega trga ni bilo takih, pri katerih bi vsebnost vsote PAH in BaP presegla orientacijski mejni vrednosti.

V preglednici 13 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v suhih hruškah kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 13: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v suhih hruškah na slovenskem trgu

IZDELEK	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Suhe hruške 1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8
Suhe hruške 2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<8

Iz preglednice 13 je razvidno, da med vzorci suhih hrušk s slovenskega trga ni bilo takih, pri katerih bi vsebnost vsote PAH in BaP presegla orientacijski mejni vrednosti.

Rezultati določanja vsebnosti PAH v suhem sadju kažejo, da je v komercialno razpoložljivih vzorcih nivo onesnaženja nizek, saj vsebnost benzo(a)pirena v nobenem vzorcu ne presega vrednosti $2,0 \mu\text{g/kg}$, vsota PAH pa ne $8,0 \mu\text{g/kg}$.

4.5 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V ZAČIMBNICAH

V preglednici 14 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v izbranih začimbnicah kupljenih na slovenskem trgu.

Preglednica 14: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v izbranih začimbah na slovenskem trgu

IZDELEK	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaIP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Majaron	<1	1,3	<1	6,8	<1	1,7	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9,8
Lovor	<1	3,3	<1	9	<1	2,8	1,5	1,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	15,1
Origano	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<4
Peteršilj	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<4

V začimbnicah, kupljenih na trgu, opazamo povečane koncentracije vsote PAH, v majaronu ($9,8 \mu\text{g/kg}$) in lovorju ($15,1 \mu\text{g/kg}$ – presežena orientacijska mejna vrednost), medtem ko vsebnost benzo(a)pirena v nobenem primeru (tudi origano in peteršilj) ni presegla koncentracije $1 \mu\text{g/kg}$.

V preglednici 15 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v začimbnicah iz čistega in onesnaženega okolja.

Preglednica 15: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v začimbnicah iz čistega in onesnaženega okolja

VZOREC	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaIP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Lovor čisti	<0,5	0,5	<0,5	2,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,8
Lovor ob cesti	<0,5	2,6	<0,5	6,5	<0,5	1,3	0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10,4
Rožmarin čisti	<0,5	0,7	<0,5	3,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,0
Rožmarin ob cesti	<0,5	7,7	<0,5	21,2	<0,5	6,3	1,8	2,8	1,6	2,0	<0,5	6,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	36,8

Med vzorci nabranega lovorja in rožmarina je opazna velika razlika med začimbnicami iz čistejšega okolja v primerjavi z začimbnicami iz bolj onesnaženega okolja. Vsota PAH v rožmarinu iz čistega okolja je $5 \mu\text{g/kg}$ v primerjavi z $36,8 \mu\text{g/kg}$ iz onesnaženega okolja. Vsebnost vsote PAH pri rožmarinu iz onesnaženega okolja je presegla orientacijsko mejno vrednost. Pri rožmarinu iz onesnaženega okolja je vsebnost benzo(a)pirena $1,6 \mu\text{g/kg}$. Pri vzorcih lovorja je opaziti podoben trend: vsota PAH $3,8 \mu\text{g/kg}$ (pri vzorcih, nabranih v čistem okolju), $10,4 \mu\text{g/kg}$ (pri vzorcih, nabranih v onesnaženem okolju). Vsebnost benzo(a)pirena v obeh vzorcih ni presegla orientacijske mejne vrednosti.

4.6 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHIH JABOLČNIH KRHLJIH PO RAZLIČNIH TEHNOLOŠKIH OBDELAVAH

V preglednici 16 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v posušenih in nato prekajenih jabolčnih krhljih.

Preglednica 16: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v posušenih in nato prekajenih jabolčnih krljih

VZOREC	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaIP	DBaeP	DBaIP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Netretirane, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Netretirane, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,9	<0,5	0,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,9
Netretirane, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Netretirane, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,0
Žveplane, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Žveplane, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Žveplane, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,7	<0,5	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Žveplane, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,0
Vit. C, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,7	<0,5	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Vit. C, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,0

Vsebnost vsote PAH in BaP v posušenih in nato prekajenih jabolčnih krljih je pri vseh vzorcih pod orientacijskima mejnima vrednostima, 2,0 $\mu\text{g/kg}$ za BaP ter 10,0 $\mu\text{g/kg}$ za vsoto PAH.

V preglednici 17 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v prekajenih in nato posušenih jabolčnih krljih.

Preglednica 17: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v prekajenih in potem posušenih jabolčnih krljih

VZOREC	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaIP	DBaCP	DBaIP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Netretirane, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,0
Netretirane, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Netretirane, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,7	<0,5	0,8	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Netretirane, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,8	<0,5	0,7	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,7
Žveplane, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,7	<0,5	0,6	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5
Žveplane, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,8	<0,5	0,7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,9
Žveplane, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,5	<0,5	0,6	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1
Žveplane, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	0,5	<0,5	0,6	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,2
Vit. C, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	0,9	<0,5	0,8	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,2
Vit. C, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2

Vsebnost vsote PAH in BaP v prekajenih in nato posušenih jabolčnih krljih je za malenkost višja, vendar enako kot pri vzorcih posušenih in nato prekajenih jabolčnih krljih ni preseгла orientacijskih mejnih vrednosti.

V preglednici 18 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v posušenih jabolčnih krljih brez prekajevanja.

Preglednica 18: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v posušenih jabolčnih krljih brez prekajevanja

VZOREC	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaP	DBaeP	DBaIP	DBahP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Netretirane, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Netretirane, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Netretirane, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Netretirane, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Žveplane, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Žveplane, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Žveplane, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Žveplane, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, lupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, lupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, nelupljene, Ts=55 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Vit. C, nelupljene, Ts=85 °C	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2

V vzorcih sušenih jabolčnih krljev brez prekajevanja vsebnost vsote PAH in BaP v nobenem primeru ni presegla niti meje detekcije za posamezni PAH niti meje detekcije za skupne PAH.

4.7 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V LUPINI PO RAZLIČNIH TEHNIKAH ČIŠČENJA POVRŠINE JABOLK

V preglednici 19 so podane vsebnosti posameznih PAH ter vsota BaA, CHR, BbFA in BaP v lupini po različnih tehnikah čiščenja površine jabolk ter mesu in lupini jabolk iz onesnaženega okolja.

Preglednica 19: Vsebnost policikličnih aromatskih ogljikovodikov ($\mu\text{g/kg}$) v lupini jabolk po različnih tehnikah čiščenja

VZOREC	BcFL	BaA	CPP	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaIP	DBaEP	DBaIP	DBaHP	Σ BaA, CHR, BbFA, BaP
Jabolčna lupina - nedimljene	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2
Jabolčna lupina - kontrola	1,3	2,6	2,1	2,0	<0,5	1,3	0,7	1,0	1,9	0,8	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	7,8
Jabolčna lupina - brisane	0,8	1,4	1,1	1,1	<0,5	0,7	<0,5	0,5	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4,1
Jabolčna lupina - 10 min 20°C	1,2	2,2	2,1	1,9	<0,5	1,2	0,6	0,9	1,7	0,9	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	7,0
Jabolčna lupina - 10 min 40°C	1,1	2,0	1,8	1,7	<0,5	1,1	0,5	0,8	1,5	0,8	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	6,3
Jabolčna lupina - ones. okolje	<0,5	0,6	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,4
Jabolčno meso - ones. okolje	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2

Najnižjo vsebnost vsote PAH pri vzorcih lupine tretirane z dimom ($4,1 \mu\text{g/kg}$) ter $0,9 \mu\text{g/kg}$ za BaP smo izmerili v vzorcu, pri katerem smo PAH odstranjevali z brisanjem voščene ovojnice. Sledijo vzorci, ki smo jih 10 min namakali v vodi s temperaturo 40°C ($6,3 \mu\text{g/kg}$ za vsoto PAH ter $1,5 \mu\text{g/kg}$ za BaP) ter vzorci po namakanju v vodi s temperaturo 20°C ($7,0 \mu\text{g/kg}$ za vsoto PAH ter $1,7 \mu\text{g/kg}$ za BaP). Najvišjo vsebnost vsote PAH ($7,8 \mu\text{g/kg}$) ter $1,9 \mu\text{g/kg}$ za BaP smo izmerili v kontrolnem vzorcu, pri katerem nismo po prekaževanju čistili površine jabolk. V lupini jabolk iz onesnaženega okolja smo izmerili vrednosti $1,4 \mu\text{g/kg}$ za vsoto PAH, vsebnost BaP ni presegla $0,5 \mu\text{g/kg}$.

V nobenem vzorcu jabolčne lupine (in jabolčnega mesa) vsebnost vsote PAH in BaP ni presegla orientacijskih mejnih vrednosti.

5 RAZPRAVA

5.1 VSEBNOST VODE V SUHEM SADJU NA SLOVENSKEM TRGU

Meritve so pokazale, da se vsebnost vode v suhem sadju na slovenskem trgu giblje v zelo širokem območju. Najnižje vrednosti smo izmerili v vzorcih jabolčnega čipsa (4,27 %), najvišje vrednosti so v vzorcu suhih marelic (37,32 %). Pri suhih jabolkih in hruškah je bila vsebnost vode pri vseh vzorcih manjša od priporočenih maksimalnih vrednosti 22 %, oziroma 25 % ob dodatku konzervansov. Pri vseh vzorcih suhih sliv smo opazili, da vsebujejo višje vsebnosti vode od priporočene. Za preprečitev mikrobiološkega kvarjenja in daljši rok uporabe je maksimalna priporočena vsebnost vode v suhih slivah 24 % oziroma do 35 % ob uporabi konzervansov ali pasterizaciji (UNECE DDP-7, 2003). Iz tega lahko sklepamo da se potrošniki danes raje odločajo za suhe slive z višjo vsebnostjo vode in posledično z mehkejšo teksturo. V ta namen se slive pred pakiranjem v prodajno embalažo rehidrira do želene vsebnosti vlage (Newman in sod., 1996). Višja vsebnost vlage pa zahteva uporabo večjih koncentracij konzervansov, ki so potrebni, da bi preprečili rast mikroorganizmov in kvar izdelka.

5.2 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHEM SADJU NA SLOVENSKEM TRGU

Uredba Komisije (ES) št. 835/2011 ne predpisuje mejnih vrednosti za PAH v suhem sadju in začimbah. Zato smo kot orientacijsko mejno vrednost uporabili mejne vrednosti ki so predpisane za olja in maščobe, ki se uporabljajo v živilih. Prav tako je zelo malo eksperimentalnih podatkov o vsebnosti PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih suhega sadja. Vsebnost PAH v komercialno razpoložljivih vzorcih suhega sadja na slovenskem trgu v nobenem primeru ni presegala orientacijske mejne vrednosti 2,0 µg/kg za posamezne PAH, za vsoto PAH pa ne 10,0 µg/kg. Podobne rezultate so dobili v raziskovalnem projektu opravljenem na Irskem, kje so analizirali vzorce komercialno razpoložljivega suhega sadja in v nobenem vzorcu niso namerili vsebnost PAH večjo od predpisanih mejnih vrednosti (FSAI, 2006). Iz tega lahko sklepamo, da je suho sadje s stališča vsebnosti PAH neproblematično živilo.

5.3 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V ZAČIMBNICAH NA SLOVENSKEM TRGU

Povečana vsebnost PAH v dišavnicah je posledica visokega razmerja med površino in maso listov. Velika površina rastline omogoča učinkovito usedanje organskih onesnaževalcem na površinske plasti rastline. Prav tako višja vsebnost lipidov in eteričnih

olj v začimbah, v katerih se PAH raztapljajo, omogoča njihovo lažje koncentriranje. Zato ne preseneča, da smo v lovorju, ki ima visoko koncentracijo eteričnih olj (6 %) in močno kutikulo (Dias in sod., 2014), izmerili najvišjo vsebnost PAH med dišavnicami.

Povečana vsebnost PAH v začimbah ne predstavlja velikega tveganja, saj je količina uporabljenih začimb v človeški prehrani majhna. Najpomembnejši ukrep za zmanjšanje vsebnosti PAH v začimbah je zagotavljanje ustrezne kakovosti surovin.

Analiza vsebnosti PAH v vzorcih nabranega lovorja in rožmarina kaže, da v naravi nabrane začimbe iz čistejšega okolja v primerjavi z začimbami nabranimi v bolj onesnaženem okolju (ob cesti), vsebujejo manj PAH. Tako je vsota PAH v rožmarinu 5 µg/kg (čisto okolje) oziroma 36,8 µg/kg (onesnaženo okolje). Tudi koncentracija benzo(a)pirena je v vzorcu iz onesnaženega okolja višja (1,6 µg/kg) v primerjavi z rožmarinom iz čistega okolja, v katerem je koncentracija bila pod mejo detekcije (0,5 µg/kg). Podobne rezultate smo dobili tudi pri vzorcih lovorja, kjer so koncentracije PAH nekoliko nižje: vsota PAH 3,8 µg/kg (pri vzorcih, nabranih v čistem okolju), 10,4 µg/kg (pri vzorcih, nabranih v onesnaženem okolju). V obeh vzorcih lovorja vsebnost benzo(a)pirena ni presegla orientacijske mejne vrednosti.

5.4 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V SUHIH JABOLČNIH KRHLJIH PO RAZLIČNI TEHNOLOŠKI OBDELAVI

S poskusi sušenja jabolčnih krhljev z različnimi postopki predpriprave in prekajevanja smo hoteli ugotoviti, kako različni tehnološki postopki vplivajo na vsebnost PAH v končnem izdelku. Z odstranjevanjem lupine jabolk, v kateri naj bi se najbolj intenzivno akumulirali organski onesnaževalci smo želeli ugotoviti, v kakšni meri se bo zmanjšala vsebnost absorbiranih PAH v primerjavi s krhlji, na katerih je bila lupina prisotna. Čeprav smo pričakovali opazno razliko v vsebnosti PAH med vzorci z lupino in tistimi brez lupine, nam rezultati analiz tega niso potrdili.

S prekajevanjem pred in po sušenju smo želeli ugotoviti kakšen vpliv ima prisotnost vode v vzorcih na vsebnost PAH. V jabolkih prekajenih pred sušenjem smo izmerili nekoliko višje koncentracije PAH v primerjavi z jabolkami prekajenimi po sušenju. V sedmih prekajenih/posušenih vzorcih je vsebnost BaP presegla mejo 0,5 µg/kg. Pri posušenih/dimljenih so to mejo presegli trije vzorci.

Z dodajanjem antioksidantov pred sušenjem smo želeli ugotoviti ali prisotnost antioksidantov na površini jabolčnih krhljev med prekajevanjem bo imelo vpliv na vsebnost PAH v končnem izdelku. Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo da prisotnost antioksidantov ne vpliva na vsebnost PAH v suhem sadju.

Dobljeni rezultati nam ne omogočajo statistične analize podatkov in iz njih ni mogoče nedvomno razbrati vpliva lupljenja, dodatka antioksidantov ali prekajevanja pred in po sušenju na vsebnost PAH.

5.5 VSEBNOST POLICIKLIČNIH AROMATSKIH OGLJIKOVODIKOV V LUPINI PO RAZLIČNIH TEHNIKAH ČIŠČENJA POVRŠINE JABOLK

Rezultati analize vsebnosti PAH v vzorcih lupine jabolk tretiranih z dimom so potrdili naše domneve, da se s pranjem in brisanjem jabolk lahko zmanjša vsebnost PAH. Najnižjo vsebnost PAH smo izmerili v vzorcu, pri katerem smo PAH odstranjevali s temeljitim brisanjem površine jabolk. Čeprav se je vsebnost PAH opazno zmanjšala v primerjavi s kontrolnim vzorcem (7,8 µg/kg za vsoto PAH ter 1,9 µg/kg za BaP), smo v lupini še vedno izmerili 4,1 µg/kg za vsoto PAH ter 0,9 µg/kg za BaP. S pomakanjem v vodi za 1 min smo dosegli zmanjšanje PAH v določeni meri, vendar ne toliko, da bi lahko to metodo uporabili kot učinkovito za odstranjevanje PAH. Kot smo pričakovali je pomakanje v vodi z višjo temperaturo (40 °C) dalo boljše rezultate (6,3 µg/kg za vsoto PAH ter 1,5 µg/kg za BaP), v primerjavi z namakanjem v vodi z 20 °C (7,0 µg/kg za vsoto PAH ter 1,7 µg/kg za BaP). V istem poskusu smo določali vsebnost PAH v lupini jabolk iz onesnaženega okolja. Rezultati so nam dolazali prisotnost dveh PAH, benzo(a)antracen 0,6 µg/kg in krizen 0,8 µg/kg. Vsebnost BaP ni presegla meje detekcije 0,5 µg/kg. V vzorcih mesa jabolk iz onesnaženega okolja ter lupini nedimljenih jabolk nismo zasledili PAH nad mejo 0,5 µg/kg.

Na podlagi rezultatov našega dela lahko potrdimo 1. hipotezo, ki pravi da med vzorci suhega sadja in začimb s slovenskega trga ne bo takih, pri katerih bi vsebnost PAH presegla orientacijsko mejno vrednost in tudi 2. hipotezo, ki pravi, da bodo različni načini izdelave suhih jabolčnih krljev omogočili pripravo takih izdelkov, pri katerih vsebnost PAH ne bo presegla orientacijske mejne vrednosti. Ovržemo lahko 3. hipotezo (s prekajevanjem jabolk bomo v suhih jabolčnih krljih presegli orientacijsko mejno vrednost vsebnosti PAH), saj nismo v nobenem vzorcu suhih jabolčnih krljev ali jabolčne lupine po prekajevanju presegli orientacijske mejne vrednosti niti pri vsoti PAH in niti pri BaP. Potrdimo pa lahko 4. hipotezo, ki pravi, da bo imelo brisanje in pranje jabolk po prekajevanju vpliv na zmanjšanje vsebnosti PAH ter tudi 5. hipotezo, ki pravi, da bomo pri vzorcih začimb z različnih lokacij določili različne vsebnosti PAH.

6 SKLEPI

Na podlagi opravljenih analiz v okviru diplomskega dela lahko zaključimo:

- vsebnost BaP v nobenem komercialno razpoložljivem vzorcu suhega sadja na slovenskem trgu ni presegala orientacijske mejne vrednosti 2,0 µg/kg, vsota PAH pa ne 10,0 µg/kg,
- med suhimi dišavnicami kupljenimi na slovenskem trgu, je bila povečana vsebnost skupnih PAH določena pri lovorju (15,1 µg/kg) in majaronu (9,8 µg/kg), vendar vsebnost BaP v nobenem primeru ne presega orientacijske mejne vrednosti 2,0 µg/kg,
- pri lovorju in rožmarinu smo ugotovili, da so rastline nabrane v čistem okolju vsebovale manj PAH (3,8 µg/kg v lovorju in 5,0 µg/kg v rožmarinu) kot rastline nabrane v onesnaženem okolju (10,4 µg/kg v lovorju in 36,8 µg/kg v rožmarinu),
- različne tehnike predpriprave sadja pred sušenjem niso bistveno vplivale na vsebnost PAH v suhem sadju,
- med vzorci posušeni z lupino in tistimi brez lupine nismo opazili bistvene razlike v vsebnosti PAH,
- suhi jabolčni krlji, prekajeni pred sušenjem, vsebujejo nekaj več PAH kot suhi jabolčni krlji prekajeni po sušenju, vendar tega z statistično analizo ne moremo nedvomno dokazati.
- pranje in brisanje jabolk lahko zmanjša vsebnost PAH, vendar ne v takšni meri da bi te tehnike uporabili kot učinkovite metode za odstranjevanje PAH. Popolno odstranjevanje PAH z jabolk bi lahko dosegli edino z odstranjevanjem onesnažene lupine.

7 POVZETEK

Ne glede na splošno prepričanje, da pojem »varnega živila« predstavlja predvsem zmanjševanje mikrobiološko pogojenega tveganja, se moramo zavedati, da smo v vsakodnevnem življenju izpostavljeni številnim zdravju škodljivim snovem, ki niso mikrobiološkega izvora in jih zaužijemo s hrano. Med toplotno obdelavo in prekajevanjem živil nastajajo določene karcinogene, mutagene in teratogene spojine kot so akrilamid, heterociklični amini in policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH).

Policiklični aromatski ogljikovodiki so snovi, ki se v večjih ali manjših koncentracijah nahajajo povsod v okolju. Povečan vnos PAH v človeški organizem je poleg kajenja in vdihavanja onesnaženega zraka v glavnem povezan z uživanjem hrane, ki je kontaminirana bodisi s pridelavo v onesnaženem okolju, bodisi med postopki predelave. Tehnike predelave hrane, ki vplivajo na povečanje vsebnosti PAH, so prekajevanje, sušenje, pečenje na žaru in praženje.

V prvem delu diplomske naloge smo želeli preveriti stanje vsebnosti PAH v suhem sadju in dišavnicah, ki so dostopne na slovenskem trgu. V ta namen smo pridobili 29 vzorcev suhega sadja in 4 vzorce dišavnic domačih in tujih proizvajalcev in na njih opravili analizo vsebnosti PAH. Analitski del postopka je bil opravljen v Zavodu za zdravstveno varstvo Maribor (ZZV MB). Določenih je bilo 16 PAH z metodo plinske kromatografije in masne spektrometrije (GC/MS). Rezultati analize suhega sadja so pokazali, da vsebnost BaP v nobenem komercialno razpoložljivem vzorcu suhega sadja ne presega orientacijske mejne vrednosti 2,0 µg/kg, vsota PAH pa ne 8,0 µg/kg. Iz tega lahko sklepamo, da suho sadje ne spada v skupino rizičnih živil glede na vsebnost PAH.

V začimbah kupljenih na slovenskem trgu, smo določili povečane koncentracije vsote PAH v majaronu (9,8 µg/kg) in lovorju (15,1 µg/kg), medtem ko vsebnost benzo(a)pirena v nobenem primeru (tudi origano in peteršilj) ni dosegla koncentracije 1,0 µg/kg. V nadaljevanju poskusa z začimbami smo hoteli določiti razliko v vsebnosti PAH med dišavnicami, gojenimi v čistem okolju in tistimi, ki so rasle v onesnaženem okolju. Pozornost je bila usmerjena na dve prosto rastoči dišavnici, ki se uporabljajo v kulinariki (rožmarinu in lovorju). Pri analizi lovorja in rožmarina smo ugotovili, da vzorci, nabrani v čistem okolju, vsebujejo manj PAH v primerjavi z vzorci nabranimi v bolj onesnaženem okolju (ob cesti). Tako je bila vsota PAH v rožmarinu 5 µg/kg (čisto okolje) oz. 36,8 µg/kg (onesnaženo okolje). Tudi benzo(a)pirena je bilo več v vzorcih, nabranih v onesnaženem okolju (1,6 µg/kg), v primerjavi z rožmarinom, nabranem v čistem okolju (<0,5 µg/kg). Podobno je tudi pri vzorcih lovorja, kjer so koncentracije nekoliko nižje: vsota PAH 3,8 µg/kg (pri vzorcih, nabranih v čistem okolju), 10,4 µg/kg (pri vzorcih, nabranih v

onesnaženem okolju). V obeh vzorcih lovorja vsebnost benzo(a)pirena ni presegla mejne vrednosti 0,5 µg/kg.

Povečana vsebnost PAH v začimbah ne predstavlja velikega tveganja, saj je količina uporabljenih začimb v človeški prehrani majhna. Najpomembnejši ukrep za zmanjšanje vsebnosti PAH v začimbah je zagotavljanje ustrezne kakovosti surovin.

V drugem delu diplomske naloge smo pripravili lastne vzorce suhega sadja da bi ugotovili, kakšen vpliv imajo različni postopki predpriprave in sušenja na vsebnost PAH v končnem izdelku. Parametri, ki smo jih spreminjali v postopku, so bili naslednji: temperatura sušenja (55 °C, 85 °C), obdelava z antioksidanti pred sušenjem (brez, 0,3 % SO₂, 1 % askorbinska kislina), prisotnost lupine (lupljene, neolupljene) in prekajevanje (brez, pred sušenjem, po sušenju). Upoštevajoč vse definirane parametre, smo pripravili 36 vzorcev po različnih metodah, v dveh paralelkah.

Rezultati so pokazali, da tudi v vzorcih, ki so bili izpostavljeni dimu, vsota skupnih PAH ni presegla 3,2 µg/kg. Iz tega lahko sklepamo, da suho sadje ne spada v skupino rizičnih živil. Iz dobljenih rezultatov razlik med vzorci zaradi vpliva lupljenja, tretiranja z antioksidanti in različnih temperatur sušenja na vsebnost PAH nismo mogli določiti.

Kot zadnji poskus smo določali vpliv različnih tehnik čiščenja površine jabolk, ki smo jih predhodno 10 min izpostavili dimu v prekajevalni komori. Primerjali smo tehnike namakanja v vodi s temperaturo 20 °C in 40 °C ter brisanje s papirnato brisačo. Rezultati analize vsebnosti PAH v vzorcih lupine jabolk tretiranih z dimom so potrdili naše domneve, da se bo s pranjem in brisanjem jabolk pred sušenjem zmanjšala vsebnost PAH. PAH se v najmanjši meri odstrani z 1 min namakanjem v vodi pri 20 °C. Najboljše rezultate smo dosegli z brisanjem površine jabolk.

8 VIRI

- Abdel-Shafy H., Mansour M.S.M. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remedation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25: 107-123
- Adams M.R., Moss M. 2007. Food microbiology. 3rd ed. Cambridge. RSC Publishing: 36-45
- ATSDR. 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services: 150 str.
- Ahmad J.I. 2003. Applications of smoking. V: Encyclopedia of food sciences and nutrition. Vol. 8. 2nd ed. Caballero B., Trugo L.C., Finglas M.F. (eds.). Amsterdam, Academic Press: 5309-5316
- Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K. 2002. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, 127: 183-198
- Armstrong B., Hutchinson E., Unwin J., Fletcher T. 2004. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 112, 9: 970-978
- Barbosa-Canovas G., Vega-Mercado H. 1996. Dehydration of foods. New York, Springer Science & Business Media: 1-8
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 5: 765-776
- Besarati A.N., Kleinjans J.C.S., Van Schooten F.J. 2002. Biomonitoring of tobacco smoke carcinogenicity by dosimetry of DNA adducts and genotyping and phenotyping of biotransformational enzymes: a review on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biomarkers*, 7, 3: 209-229
- Candelaria N.M., Raymundo L.C. 1994. Comparative drying and reconstitution characteristic of some fruits and vegetables. *Philippine Agriculturist*, 77, 3: 321-326
- CDC. 2009. Fourth national report on human exposure to environmental chemicals. Atlanta, Center for Disease Control and Prevention: 434-456
<http://www.cdc.gov/exposurereport/pdf/fourthreport.pdf> (avgust, 2016)
- Ciecierska M., Obiedzinski M.W., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from unconventional sources. *Food Control*, 30: 556-562

- Chen B.H., Lin Y.S. 1997. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons during processing of duck meat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4:1394-1403
- Chen B., Li Y., Guo Y., Zhu L., Schnoor J.L. 2008. Role of the extractable lipids and polymeric lipids in sorption of organic contaminants onto plant cuticles. *Environmental Science & Technology*, 42, 5: 1517-1523
- Cohen J.S., Yang T.C.S. 1995. Progres in food dehydration. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 1: 20 -25
- De Belie N., Laustsen A. M., Martens M., Bro R., De Baerdemaeker J. 2002. Use of physico-chemical methods for assessment of sensory changes in carrot texture and sweetness during cooking. *Journal of Texture Studies*, 33, 5: 367-388
- Dennis M.J., Massey R.C., McWeeny D.J., Knowles M.E., Watson D. 1983. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in UK total diets. *Food and Chemical Toxicology*, 21: 569-574
- Dias M.I., Barros L., Duenas M., Alves R.C. 2014. Nutritional and antioxidant contribution of *Laurus nobilis* leaves: Would be more suitable a wild or a cultivated sample? *Food Chemistry*, 156: 339-346
- Edwards N.T., 1983. Polycyclic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment. *Journal of Environmental Quality*, 12, 4: 427-441
- Enayat A.G., Gray I.J., Samir R., Clemente L.B., Booren A.M., 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food products and comercial liquid smoke flavourings. *Food Additives and Contaminants*, 10, 5: 503-521
- EC. 2002a. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Bruxelles, European Commision: 84 str. http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out153_en.pdf (april 2016)
- EC. 2002b. Polycyclic aromatic hydrocarbons - occurrence in foods, dietary exposure and health effects. Bruxelles, European Commision: 195 str. http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf (april 2016)
- EFSA. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food - scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain, *EFSA Journal*, 6, 8: 724, doi: 10.2903/j.efsa.2008.724: 114 str.
- EFSA. 2016. Scientific opinion on the re-evaluation of sulfur dioxide (E 220), sodium sulfite(E 221), sodium bisulfite (E 222), sodium metabisulfite (E 223), potassium metabisulfite (E 224), calcium sulfite (E 226), calcium bisulfite (E 227) and potassium bisulfite (E 228) as food additives. *EFSA Journal*, 14, 4: 4438, doi: 10.2903/j.efsa.2016.4438: 151 str.

- Freeman D.J., Cattell F.C.R. 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 24, 10: 1581-1585
- FSAI. 2006. Investigation into levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in food on the Irish market. Dublin, Food Safety Authority of Ireland: 30 str.
https://www.fsai.ie/uploadedFiles/PAH_levels.pdf (april 2016)
- Granella M., Clonfero E. 1992. Sensitivity of different bacterial assays in detecting mutagens in urine of humans exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutation Research*, 268, 1: 131-137
- Hancock J.L., Applegate J.D.D. 1970. Polynuclear aromatic hydrocarbons on leaves. *Atmospheric Environment*, 4, 4: 363-370
- Howard J.W., Fazio T. 1969. Review od polycyclic aromatic hydrocarbons in foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 17, 3:527-531
- IARC. 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 92. Lyon, International Agency for Research of Cancer: 765-771
- Jägerstad M., Skog K. 2005. Genotoxicity of heat-processed foods. *Mutation Research*, 574: 156-172
- Jašić M. 2009. Konzervansi. Novi Sad, Tehnologija Hrane: 7 str.
<http://www.tehnologijahrane.com> (julij 2016)
- Jones K.C., Stratford J.A., Tidridge P., Waterhouse K.S. 1989. Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long term changes in profile distribution. *Environmental Pollution*, 56, 4: 337-351
- Karl H., Leinemann M. 1996. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fishery products from different smoking kilns. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 202, 6: 458-464
- Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C. 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental Pollution*, 106, 3: 369-380
- Kitts D.D. 1997. An evaluation of the multiple effects of the antioxidant vitamins. *Trends in Food Science and Technology*, 8: 198-203
- Knize M.G., Salmon C.P., Pais P., Felton J.S. 1999. Food heating and the formation of heterocyclic aromatic amine and polycyclic aromatic hydrocarbons mutagens/carcinogens. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 459: 179-193

- Koprivica G. 2008. Aktivnost vode i konzervisanje namirnica. Novi Sad, Tehnologija hrane: 14 str.
<http://www.tehnologijahrane.com> (junij 2016)
- Krokida M.K., Tsami E., Maroulis Z.B. 1998. Kinetics on colour changes during drying of some fruits and vegetables. *Drying Technology*, 16, 3: 667-685
- Lee S.K., Kader A.A. 2000. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content in horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology*, 20: 207-220
- Menichini E., Bocca B. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons. V: *Encyclopedia of food science and nutrition*. Vol. 7. 2nd ed. Caballero B., Trugo L.C., Finglas P.M. (eds.). Amsterdam, Academic Press: 4616-4625
- Newman G.M., Price W.E., Woolf L.A. 1996. Factors influencing the drying of prunes 1. Effects of temperature upon kinetics of moisture loss during drying. *Food Chemistry*, 57, 2: 241-244
- Nojavan S., Khalilian F., Kiaie F.M., Rahimi A., Arabanian A., Chalavi S. 2008. Extraction and quantitative determination of ascorbic acid during different maturity stages of *Rosa canina* L. Fruit. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21: 300-305
- Phillips D.H. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research*, 443, 1-2: 139-147
- Renwick A.G., Drasar B.S. 1976. Environmental carcinogens and large bowel cancer. *Nature*, 263: 234-235
- Shibamoto T., Bjeldenes L.F. 1993. Toxicants formed during food procesing. V: *Introduction in food toxicology*. Shibamoto T., Bjeldenes L.F., Taylor S. (eds.). San Diego, Academic Press: 183-198
- Sims R.C., Overcash M.R. 1983. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Reviews*, 88: 1-68
- SEM. 2015. Šivnca "Šivnca" (sušilnica) - fasada, tloris. Ljubljana, Slovenski etnografski muzej: 1 str.
<http://www.etno-muzej.si/sl/digitalne-zbirke/sentjernej> (september 2015)
- Smirnoff N. 1996. The function and metabolism of ascorbic acid in plants. *Annals of Botany*, 78, 6: 661-669
- Stall W., Eisenbrand G. 1988. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrosamines. V: *HPLC in food analysis*. Macrae R. (ed.). New York, Academic Press: 377-408

- Šikovec S. 1993. Vinarstvo od grozdja do vina. Ljubljana, Kmečki glas: 284 str.
- Šimko P. 2002. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of Chromatography*, 1: 3-18
- Škaljac S., Petrović L., Tasić T., Ikonić P., Jokanović M., Tomović V., Džinić N., Šojić B., Tjapkin A., Škrbić B. 2014. Influence of smoking in traditional and industrial conditions on polycyclic aromatic hydrocarbons content in dry fermented sausages from Serbia. *Food Control*, 40: 12-18
- Šumić Z. 2014. Faktori kvaliteta osušenog voća. Novi Sad, Tehnologija hrane: 6 str.
<http://www.tehnologijahrane.com> (marec 2016)
- Tepić A. 2005. Promena boje začinske mlevene paprike i zaštitno delovanje antioksidanasa. Magisterij. Novi Sad, Tehnološki fakultet: 76 str.
- Toth L., Potthast K. 1984. Chemical aspects of the smoking of meat and meat products. *Advances in Food Research*, 29: 87-158
- UNECE DDP-7. Dry and dried produce – standard concerning the marketing and commercial quallity control of dried prunes. 2003: 11 str.
<http://www.unece.org/trade/agr/standard/dry/ddp-standards.html> (marec 2016)
- UNECE DDP-13. Dry and dried produce – Standard concerning the marketing and commercial quallity control of dried pears. 2012: 7 str.
<http://www.unece.org/trade/agr/standard/dry/ddp-standards.html> (marec 2016)
- UNECE DDP-15. Dry and dried produce – Standard concerning the marketing and commercial quallity control of dried apricots. 1996: 12 str.
<http://www.unece.org/trade/agr/standard/dry/ddp-standards.html> (marec 2016)
- UNECE DDP-16. Dry and dried produce – Standard concerning the marketing and commercial quallity control of dried apples. 2012: 7 str.
<http://www.unece.org/trade/agr/standard/dry/ddp-standards.html> (marec 2016)
- Uredba (ES) št. 2065/2003 z dne 10. novembra 2003 o aromah dima, ki se uporabljajo ali so namenjene uporabi v ali na živilih. 2003. Uradni list Evropske unije, L309/1: 1-8
- Uredba (ES) št. 1881/2006 z dne 19. decembra 2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih. 2006. Uradni list Evropske unije, L364/5: 1-20
- Uredba (ES) št. 835/2011 z dne 19. avgusta 2011 o spremembi Uredbe Komisije (ES) št. 1881/2006 glede mejnih vrednosti policikličnih aromatskih ogljikovodikov v živilih. 2011. Uradni list Evropske unije, L215/4: 1-5

Wang Y.Q., Tao S., Jiao X.C., Coveney R.M., Wu S.P., Xing B.S. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing. *Environmental Pollution*, 151, 1: 158-164

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojemu mentorju doc. dr. Tomažu Požrlu za vso pomoč, spodbudo in temeljit pregled diplomske naloge.

Za vso strokovno in tehnično pomoč ter pregled naloge, se zahvaljujem recezentu doc. dr. Tomažu Polaku.

Iskreno se zahvaljujem staršem in ostalim članom družine za spodbudo, razumevanje in da so bili potrpežljivi za vsa leta mojega študija.

Posebno se zahvaljujem svoji puncu Nedi, ki mi je stala ob strani in me spodbujala vse do zaključka naloge.

Hvala tudi Mariji Pintar za pomoč, svetovanja in dobro voljo skozi vsa leta.

Hvala Petri, Ajdi, Draganu in vsem ostalim prijateljem, ki so mi na kakršenkoli način pomagali pri tej nalogi.

PRILOGE

Priloga A: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih jabolk na slovenskem trgu

VZOREC	PROIZVAJALEC	IZDELEK
Suha jabolka 1	Mirovita d.o.o.	Jabolčni krlji nelupljani TUŠ
Suha jabolka 2	Mirovita d.o.o.	Jabolčni krlji lupljeni
Suha jabolka 3	Mirovita d.o.o.	Suha jabolka nelupljena
Suha jabolka 4	Hrib d.o.o.	Suha jabolka nelupljena SPAR
Suha jabolka 5	Mirovita d.o.o.	Crispy Apples Original
Suha jabolka 6	Hmezad Hram d.o.o.	Suhi jabolčni krlji olupljeni
Suha jabolka 7	Hmezad Hram d.o.o.	Jabolčni čips nelupljen
Suha jabolka 8	Pavlič eko kmetija	Eko suhe jabolke nelupljene
Suha jabolka 9	Biopak d.o.o.	Suha jabolka Mercator
Suha jabolka 10	Lesa d.o.o.	Suha lupljena jabolka
Suha jabolka 11	Jože Repovž	Krlji iz jabolk

Priloga B: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih sliv na slovenskem trgu

VZOREC	PROIZVAJALEC	IZDELEK
Suhe slive 1	Hrib d.o.o.	Suhe slive "Odlično"
Suhe slive 2	Hrib d.o.o.	Suhe slive TUŠ
Suhe slive 3	Seeberger K.G.	Plaumen ensteint
Suhe slive 4	Bimed d.o.o.	Suhe slive "Prunstar"
Suhe slive 5	Lidl K.G.	Alesto prunes
Suhe slive 6	Spar Srbija	Suhe slive SPAR
Suhe slive 7	Life Srl (Chile)	Suhe slive Mercator
Suhe slive 8	Life Srl (Chile)	Life prune

Priloga C: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih marelic na slovenskem trgu

VZOREC	PROIZVAJALEC	IZDELEK
Suhe marelice 1	Seeberger K.G.	Aprikosen
Suhe marelice 2	Hrib d.o.o.	Suhe marelice TUŠ
Suhe marelice 3	Lidl K.G.	Alesto soft apricots
Suhe marelice 4	Spar	Natur Pur- Bio aprikosen
Suhe marelice 5	Bimed d.o.o.	Bimed marelice
Suhe marelice 6	Spar	Sparvital aprikosen
Suhe marelice 7	Mediacor d.o.o.	Marelice nežveplane
Suhe marelice 8	Usta brand	Suhe marelice

Priloga D: Izdelki in proizvajalci vzorcev suhih hrušk na slovenskem trgu

VZOREC	PROIZVAJALEC	IZDELEK
Suhe hruške 1	Lesar d.o.o.	Suhe nelupljene hruške
Suhe hruške 2	Vilja globoko d.o.o.	Hruškovi krehli