



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

POLYSYKLISET AROMAATTISET HIILIVEDYT (PAH)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro

Käännös Merja Mäkelä



JOHDANTO

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) muodostavat suuren luokan orgaanisia yhdisteitä, ympäristölle hitaasti hajoavia epäpuhtauksia, joilla on erityisiä rakenteita ja vaihteleva myrkyllisyyttä ja jotka sisältävät kahta tai useampaa fuusioitunutta aromaattista rengasta. Satoja yksittäisiä PAH-yhdisteitä pääsee ympäristöön joko antropogeenisistä prosesseista (epätäydellinen palaminen tai orgaanisen aineen pyrolyysi) tai luonnollisista prosesseista (metsäpalot, tulivuorenpurkaukset ja biomassan biologinen synteesi ja hajoaminen). Koska PAH-yhdisteitä havaitaan ilmassa, maaperässä, vedessä ja orgaanisen aineen palamista, pyrolyysiä ja biologisia prosesseja esiintyy kaikkialla, PAH-yhdisteitä on ympäristössä kaikkialla (Baklanov et al., 2007) (WHO, 2003).

PAH-LÄHTEET

PAH-yhdisteet muodostuvat pyrogeenisistä, petrogeenisistä ja biologisista prosesseista.

a) Pyrogeenit PAH-aineet muodostuvat, kun orgaaninen aines altistuu korkeille lämpötiloille (3500-12000 C) matalassa hapessa tai ilman happiolosuhteissa. Esimerkkejä pyrogeenisistä prosesseista ovat öljyjäämien lämpökrakkaus kevyempiin hiilivetyihin, hiilen tislaukset, polttoaineiden epätäydellinen polttaminen lämmitysjärjestelmissä, polttoaineiden polttoaineiden polttoaineet ja kuorma-autot sekä metsäpalot ja takat jne. Pyrogeenisia PAH-yhdisteitä esiintyy yleensä suuremmissa pitoisuuksissa kaupunkialueilla ja paikoissa, jotka ovat lähellä suuria PAH-lähteitä (teolliset prosessit, teollisuuden sähköntuotanto polttaminen jne.) ja pieniä PAH-lähteitä (autojen päästöt, tupakansavu, puulämmitteiset uunit, suihkukoneiden pakokaasut, jätevesilietteet jne.). (Shafy ja Mansour, 2013). Epätäydellinen palaminen, joka on luonnollista tai

antropogeenisestä, on tunnistettu olevan PAH-yhdisteiden suurin yksittäinen tekijä ympäristöpäästöihin (Zhang ja Tao, 2009).

(b) *Petrogeeniset* PAH-yhdisteet ovat raakaöljyä, joita on muodostunut miljoonien vuosien ajan alhaisissa lämpötiloissa (100-1500 C) ja raakaöljyn ja raakaöljytuotteiden kuljetuksen, varastoinnin ja käytön aikana, bensiinin, moottoriöljyjen ja muiden kuljetuksessa, orgaanisten aineiden epätäydellisessä palamisessa.

(c) PAH-yhdisteiden *luonnolliset lähteet* ovat metsäpaloja, tulivuoria, bakteerien ja levien synteesiä, polttoainevuotoja ja biomassan hajoamista. (Shafy ja Mansour, 2013, CCME, 2010).

Kiinteät lähteet aiheuttivat noin 80 prosenttia vuotuisista PAH-päästöistä, loput tulee liikkuvista lähteistä (benssiini- ja dieselmootoreiden moottoreiden jäämät jne.). Teollisuustuotannossa vapautuneet PAH-päästöt eivät ole tärkeitä verrattuna syntyneisiin PAH-yhdisteisiin puutteellisista polttoprosesseista, joissa käytetään suljettuja järjestelmiä ja kierrätysprosesseja. Uusia heterosyklisiä aromaattisia yhdisteitä (karbatsoli, akridiini) samoin kuin PAH-yhdisteiden johdannaisia, kuten nitro-PAH-yhdisteitä ja hapettuneita PAH-yhdisteitä, voi syntyä epätäydellisestä palamisesta ja kemiallisista reaktioista ympäröivään ilmaan. Näitä yhdisteitä esiintyy PAH-yhdisteiden kanssa ilmassa, vedessä ja elintarvikkeessa, ja kokonaisuus viitataan polysyklisiin aromaattisiin yhdisteisiin PAC. (IARC, 2010).

Joitakin PAH-yhdisteitä käytetään raaka-aineina:

- Asenafteni: pigmenttien, väriaineiden, muovien, torjunta-aineiden, lääkkeiden valmistus.
- Antraseeni: puunsuoja-aineiden laimentava aine ja väriaineiden ja pigmenttien valmistus.
- Fluorantene: maatalouskemikaalien, väriaineiden ja lääkkeiden valmistus.
- Fluoreeni: lääkkeiden, pigmenttien, väriaineiden, torjunta-aineiden ja lämpöeristyksen muovin valmistus.
- Fenantreeni: hartsien ja torjunta-aineiden valmistus.

- Pyrene: pigmenttien valmistus.
- PAH-yhdisteiden päästöjen väheneminen tapahtui 1950-luvulta lähtien ottamalla käyttöön ensimmäiset puhtaan ilman politiikat. Nykyään sallitut PAH-yhdisteiden pitoisuudet ilmassa yhdessä lainsäädännön kanssa, joka kieltää teollisuus- ja maatalousjätteiden hallitsemattoman polttamisen, vähensivät edelleen PAH-yhdisteiden pitoisuuksia ilmassa. Kehitysmaissa (Kiina, Intia, Brasilia, Sudan jne.), joissa biomassa ja hiili ovat hallitsevia energialähteitä, PAH-pitoisuudet ovat edelleen liian korkeat. (IARC, 2010; Kim et ai., 2013).

PAH-YHDISTEIDEN KEMIALLINEN RAKENNE

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) ovat suuri orgaanisten yhdisteiden ryhmä, joka koostuu kahdesta tai useammasta bentseenirenkaasta, jotka on sidottu lineaarisiin, klustereisiin tai kulmallisiin rakenteisiin. Tärkeimmät syöpää aiheuttavat polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) esitetään taulukossa 1. Bentseenirenkaiden lukumäärästä riippuen PAH-yhdisteitä luokitellaan pienimolekyylipainoisiksi yhdisteiksi, jotka koostuvat vähemmän kuin neljästä aromaattisesta renkaasta ja suurimolekyylipainoisista yhdisteistä, joissa on neljä tai useampia aromaattisia renkaita. PAH-yhdisteitä, joissa on kaksi tai kolme rengasta (naftaleeni, asenaftaleeni, antraseeni, fluorena, fenantreeni), esiintyy ilmassa pääasiassa höyryfaasissa. PAH-yhdisteitä, joissa on neljä rengasta (fluoranteeni, pyreeni, kryseeni), esiintyy sekä höyry- että hiukkasfaasissa ja PAH-yhdisteitä, joissa on viisi tai useampia rengasbentsoa [g, h, i] peryleeniä jne., esiintyy pääasiassa hiukkasfaasissa. Pienemmät molekyylit, kuten bentseeni, tolueni ja bisyklinen aromaattinen hiilivetynaftaleeni, eivät ole todellisia PAH-yhdisteitä. Voimakkaimpia syöpää aiheuttavia PAH-aineita tutkittiin perusteellisesti 7,12-dimetyylibentsoantraseenilla (DMBA) ja bentso(a)pyreenillä (BaP) (CCME, 2010, Shafy ja Mansour, 2013).

Taulukko 1. Tärkeimmät polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH).

Nimi (lyhenne)	Kaava	Nimi (lyhenne)	Formule
benzo[a]anthracene (BaA)		ciclopenta[c,d]pyrene (CPP)	
benzo[a]pyrene (BaP)		dibenzo[a,e]pyrene (DeP)	
benzo[b]fluoranthene (BbF)		dibenzo[a,h]anthracene (DhA)	
benzo[g,h,i]perylene (BgP)		dibenzo[a,h]pyrene (DhP)	
benzo[c]fluorene (BcL)		dibenzo[a,i]pyrene (DiP)	
benzo[j]fluoranthene (BjF)		dibenzo[a,l]pyrene (DlP)	
benzo[k]fluoranthene (BkF)		indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcP)	
Chrysene (CHR)		5-metilcrysene (5-MC)	

Elintarvikkeita käsittelevä tiedekomitea valitsi useista sadoista kemiallisesti liittyvistä yhdisteistä, jotka olivat ympäristön kannalta pysyviä, joukosta 33 yksittäistä PAH: ta (jotka on esitetty taulukossa 2) niiden esiintymisen ja myrkyllisten vaikutusten perusteella, jotka aiheuttavat ihmisten terveydelle vaarallisia aineita 2002).

Taulukko 2 Ihmisten terveydelle riskejä aiheuttavat PAH-yhdisteet.

Yleinen nimi	CAS-nimi	CAS- rekisteri- numero	Lyhenne
Acenaphthene	Acenaphthylene	83-32-9 AC	AC
Acenaphthylene	Acenaphthylene, 1,2-dihydro	208-96-8	ACL
Anthanthrene	Dibenzo[def,mno]chrysene	191-26-4	ATR
Anthracene	Anthracene	120-12-7	AN
Benz[a]anthracene	Benz[a]anthracene	56-55-3	BaA
Benzo[a]fluorene	11 H-Benzo[a]fluorene	238-84-6	BaFL
Benzo[b]fluorene	11 H-Benzo[b]fluorene	243-17-4	BbFL
Benzo[b]fluoranthene	Benz[e]acephenanthrylene	205-99-2	BbFA
Benzo[ghi]fluoranthene	Benzo[ghi]fluoranthene	203-12-3	BghiF
Benzo[j]fluoranthene	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	BjFA
Benzo[k]fluoranthene	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	BkFA
Benzo[ghi]perylene	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	BghiP
Benzo[c]phenanthrene	Benzo[c]phenanthrene	195-19-7	BcPH
Benzo[a]pyrene	Benzo[a]pyrene	50-32-8	BaP
Benzo[e]pyrene	Benzo[e]pyrene	192-97-2	BeP
Chrysene	Chrysene	218-01-9	CHR
Coronene	Coronene	191-07-1	COR
Cyclopenta[cd]pyrene	Cyclopenta[cd]pyrene	27208-37-3	CPP
Dibenz[a,h]anthracene	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	DBahA
Dibenzo[a,e]pyrene	Naphtho[1,2,3,4-def]chrysene	192-65-4	DBaeP
Dibenzo[a,h]pyrene	Dibenzo[b,def]chrysene	189-64-0	DBahP
Dibenzo[a,i]pyrene	Benzo[rsf]pentaphene	189-55-9	DBaiP
Dibenzo[a,l]pyrene	Dibenzo[def,p]chrysene	191-30-0	DBalP
Fluoranthene	Fluoranthene	206-44-0	FA
Fluorene	9H-Fluorene	86-73-7	FL
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Indeno[1,2,3-cd]-pyrene	193-39-5	IP
5-Methylchrysene	Chrysene, 5-methyl-	3697-24-3	5-MCH
1-Methylphenanthrene	Phenanthrene, 1-methyl-	832-69-9	1-MPH

Naphthalene	Naphthalene	91-20-3	NA
Perylene	Perylene	198-55-0	PE
Phenanthrene	Phenanthrene	85-01-8	PHE
Pyrene	Pyrene	129-00-0 P	Y
Triphenylene	Triphenylene	217-59-4	TRI

Lähde: PAHs in food 2002 - Opinion of SCF on the risks to human health
http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html

PAH-YHDISTEIDEN FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Puhtaat PAH-aineet ovat tavallisesti värjättyjä, kiteisiä kiinteitä aineita ympäröivässä lämpötilassa (Masih et ai., 2012). PAH-yhdisteiden yleiset ominaisuudet ovat korkeat sulamis- ja kiehumispisteet, matala höyrinpaine ja hyvin matala vesiliukoisuus. Tiettyjen valittujen PAH-yhdisteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. PAH-yhdisteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.

Yhdiste	Sulamis- piste (°C)	Kiehumis- piste (°C)	Höyrin- paine (Pa 25 °C)	nOctanol- vesiosuus (Log Kow)	Liukoi- suus veteen 25 °C (µg/litre)	Henryn lain vakio 25°C (kPa)
Acenaphthylene	92-93	279	8.9×10^{-1}	4.07	-	1.14×10^{-3}
Acenaphthene	95	295	2.9×10^{-1}	3.92	3.93×10^3	1.48×10^{-2}
Fluorene	115– 116	340	8.0×10^{-2}	4.18	1.98×10^3	1.01×10^{-2}
Phenanthrene	100.5	342	1.6×10^{-2}	4.6	1.29×10^3	3.98×10^{-3}
Anthracene	216.4	375	8.0×10^{-4}	4.5	73	7.3×10^{-2}
Fluoranthene	108.8	393	1.2×10^{-3}	5.22	260	6.5×10^{-4}
Pyrene	150.4	400	6.0×10^{-4}	5.18	135	1.1×10^{-3}
Benz[a]anthracene	160.7	448	2.8×10^{-5}	5.61	14	-
Chrysene	253.8	481	8.4×10^{-5}	5.91	2.0	-
Benzo[b]fluoranthene	168.3	480	6.7×10^{-5}	6.12	1.2 (20°C)	5.1×10^{-5}
Benzo[j]fluoranthene	165.4	480	2.0×10^{-6}	6.12	2.5	-
Benzo[k]fluoranthene	215.7	496	1.3×10^{-8}	6.84	0.76	4.4×10^{-5} (20 °C)
Benzo[a]pyrene	178.1	536	7.3×10^{-7}	6.50	3.8	3.4×10^{-5}
Indeno[1,2,3- c,d]pyrene	163.6	524	1.3×10^{-8}	6.58	62	2.9×10^{-5} (20 °C)

Dibenz[a,h]anthracene	266.6	594	1.3×10^{-8}	6.50	0.5 (27°C)	7×10^{-6}
Dibenzo[a,l]pyrene	282	525	3.2×10^{-10}	7.30	0.17	4.31×10^{-6}
Coronene	439		2×10^{-10}	–	5.4	0.14

Lähde: Joint WHO 2003

PAH-yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti niiden molekyylipainon ja rakenteen mukaan. PAH-yhdisteiden höyrynpaine laskee kasvavan molekyylipainon avulla ja vesiliukoisuus vähenee kasvavan molekyylipainon avulla. Hapettumisen ja pelkistysreaktioiden vastus lisääntyy myös molekyylipainon kanssa. PAH-yhdisteet ovat erittäin lipofiilisiä ja siksi niitä voidaan sekoittaa orgaanisiin liuottimiin (CMME, 2010). Vesiliukoisuus vähenee jokaiselle lisähiilelle, joka on lisätty PAH-yhdisteisiin, ja tekee niistä erittäin liikkuvia koko ympäristössä, laskeutuen ja kierrättäen ja jakaantuen ilmassa, maaperässä ja vedessä. Tietty osuus PAH-yhdisteistä määrittää niiden pitkän kantaman ilmakehän kuljetuksen (LRAT). Kun ilmakehään tulee päästöjä, PAH-yhdisteitä esiintyy kahdessa eri muodossa, höyryfaasissa ja kiinteässä faasissa, joissa PAH-aineet ovat sorbettoituneena hiukkasmaisiin aineisiin. PAH-yhdisteillä on myös korkea herkkyys, lämmönkestävyys, korroosionkestävyys ja fysiologinen aktiivisuus (Masih et al., 2012). PAH-yhdisteillä on hyvin tyypillisiä UV-absorbanssispektrejä ja useimmat PAH-yhdisteet ovat myös fluoresoivia (Kim et al., 2013). Vaikka yksittäisten PAH-yhdisteiden terveysvaikutukset eroavat toisistaan, jotkin PAH-yhdisteet on tunnistettu suurimmaksi huoleksi erittäin haitallisten vaikutusten vuoksi ihmisille.

PAH-YHDISTEIDEN PYSYMIEN JA MUUNTAUTUMINEN ILMASSA

PAH-YHDISTEET ILMASSA

PAH-yhdisteiden käyttäytyminen ilmakehässä riippuu monimutkaisista fysikaaliskemiallisista reaktioista, vuorovaikutuksesta muiden epäpuhtauksien kanssa, fotokemiallisista muutoksista sekä kuivasta ja märästä kerrostumisesta

(Zhong ja Zhu, 2013). PAH-yhdisteitä esiintyy höyryfaasissa ilmassa tai ne adsorboituvat ilmassa oleviin hiukkasiin riippuen ilmankin olosuhteista (lämpötila, kosteus, alkuperän ja aerosolien ominaisuudet) sekä PAH-yhdisteiden ominaisuuksista (Zhang ja Tao, 2009). Alhaiset PAH-aineet (kaksi, kolme tai neljä rengasta) ovat pääasiassa kaasufaasissa, ne ovat vähemmän myrkyllisiä, mutta kykenevät reagoimaan muiden epäpuhtauksien (otsonin, typen oksidien ja rikkidioksidin) kanssa muodostamaan yhdisteitä, joilla on suuri myrkyllisyys (dionit, nitro- ja dinitro-PAH-yhdisteet, rikkihappo). PAH-yhdisteillä, joissa on neljä tai useampia rengasta, on vain vähäistä höyrystymistä ympäristöolosuhteissa ja nämä yhdisteet esiintyvät pääasiassa ilmankin hiukkasfaasissa. PAH-yhdisteiden pitoisuudet kaasufaasissa kasvavat kesällä ja trooppisilla alueilla, ja hiukkaspuhdistimet ovat hallitsevia talven aikana arktisilla alueilla. PAH-yhdisteiden adsorbointi hiukkasfaasiin riippuu kosteudesta ja suspendoitujen hiukkasten tyypeistä (esim. noki, pöly, lentopahvi, metallioksidit, siitepölyt jne.) (Lai et ai., 2011; Kim et ai., 2013).

PAH-YHDISTEET MAAPERÄSSÄ JA VEDESSÄ

Ilmankin PAH-yhdisteitä kerrostuu jatkuvasti maapintaan kuivana tai märkänä kerrostumisprosessina. Maapallon pinnalle sijoitetut PAH-aineet voivat muuttua liikkuviksi ja ne sitoutuvat maaperän hiukkasia koskeviin prosesseihin, joihin vaikuttaa PAH-hiukkasten liikkuvuus maaperässä, hiukkaskoko ja maaperän huokosten koko. Tutkimukset ovat osoittaneet, että PAH-yhdisteiden oktanoli-vesi-jakautumiskerroin on tärkeä määrittäessä sorptio maaperään. Koska oktanoli-vesi-jakautumiskerroin (Kow) liittyy orgaanisen yhdisteen liukoisuuteen veteen, kun Kow kasvaa, vesipitoisuus liukenee ja PAH:n taipumus sorptiolle tietylle maaperälle lisääntyy. Ilmankin päästetyt PAH-aineet ovat lyhyitä ja pitkän kantaman kulkeutuneita ja ne poistuvat märkä- ja kuivakerrostumalla maaperään, veteen ja kasvillisuuteen. Pintaveteen PAH voi haihtua, fotolysoitua, biologisesti hajoata tai sitoutua suspendoituneisiin partikkeleihin tai sedimentteihin. Ilmankin viipymisaika ja kuljetusetäisyys riippuvat partikkeleista, joihin PAH-yhdisteitä adsorboidaan ja ilmasto-olosuhteissa. Noin 90-95% hiukkasmaisista PAH-yhdisteistä liittyy hiukkasten halkaisijoihin < 3,3

μm . Hiukkaset, joiden läpimitta on 0,1-3,0 μm , ja joiden kanssa ilmassa olevat PAH-yhdisteet ovat pääasiassa yhteydessä, osoittavat muutaman päivän ilmakehän viipymisaikoja ja ne voivat olla ILRT (Shafy ja Mansour, 2013, CCME, 2010). Eliöt (levät, nilviäiset) ja alkeellisimpiin selkärangattomiin kuuluvat (alkueläimet, porifers ja cnidaria), tai vesieliöorganismit, jotka metaboloivat vain vähän tai ei lainkaan, niihin kertyy korkeita PAH-pitoisuuksia, kuten log Kow -arvosta voi odottaa. Organismit, jotka metaboloivat suuressa määrin (kala, korkeampia selkärangattomia) PAH-yhdisteitä, niihin kertyy vähän tai ei lainkaan PAH-yhdisteitä.

PAH-yhdisteiden pitoisuus kasvillisuudessa on yleisesti alempi kuin maaperässä, biokertyvyyskertoimet vaihtelevat 0,0001-0,33 BaP:n osalta ja 0,001-0,18 17 testatulle PAH-testille. PAH-yhdisteiden biomagnifiointia ei ole havaittu vesiympäristössä, koska useimmilla mikro-organismeilla on korkea PAH-yhdisteiden biotransformaatiopotentiaali. Elintarvikeketjujen korkeamman troofisen tason organismeilla on suurin mahdollinen biotransformaatio (WHO 2003, IARC, 2010). Fotolyysi on tärkein tekijä partikkeli-sorboitujen PAH-yhdisteiden hajoamisessa ilmakehässä, vedessä ja maaperässä. Ilmassa olevan puoliintumisajan arvioidaan olevan muutaman minuutin ja yhden viikon välillä (pitempi talvi), aineiden ja hiukkasten koostumuksen (WHO, 2003) mukaan. Maaperässä olevat PAH-yhdisteet voivat haihtua, joutua abiottiseen hajoamiseen (fotolyysiin ja hapettumiseen), pilkkoutua, kertyä kasveihin tai päästä pohjaveteen ja kulkeutua vesistöön. Koetulosten perusteella arvioitiin PAH-yhdisteiden puoliintumisajat (päivissä) maaperässä (taulukko 4).

Taulukko 4. PAH-yhdisteiden puoliintumisajat (päivät) maaperässä.

Yhdiste	Arvioitu puoliintumisaika (päivinä)
Naphthalene	2.1–2.2
Anthracene	10–134
Phenanthrene	16–35
Fluoranthene	268–377
Pyrene	199–260

Chrysene	371–387
Benzo[a]pyrene	229–309

Lähde: WHO, 2003

IHMISTEN ALTISTUMINEN PAH-YHDISTEILLE

Altistumisreitit sisältävät: (a) PAH-yhdisteitä sisältävän ruoan sisältämät elintarvikkeet, (b) hengitysteitse ympäristöstä ja sisäilmasta, tupakoinnista tai hengitys savun saastuttamasta avoimesta tulisijasta, (c) ihokosketuksesta sekä ammattimaisesta että ei-ammattimaiseen altistuksesta. Tupakansavu sisältää erilaisia PAH-yhdisteitä, kuten bentso(a)pyreenia ja yli 40 tunnettua tai epäiltyä ihmiselle syöpää aiheuttavaa ainetta. Jotkut viljatuotteet (vehnä, ruis ja linssit) voivat syntetisoida PAH-yhdisteitä tai absorboida niitä veden, ilman tai maaperän kautta. Vesi voi myös sisältää tiettyjä määriä PAH-yhdisteitä, koska nämä epäpuhtaudet voivat vuotaa maaperästä veteen tai ne voivat päästä veteen teollisista jätevesistä. Maaperä sisältää myös PAH-yhdisteitä, jotka ovat ilmassa tapahtuvaa laskeumaa. PAH-yhdisteiden voimakkaasta lipofiilisyydestä johtuen niiden läsnäolo elimistössä nauttimisen tai inhalaation jälkeen on havaittavissa sisäelimissä, runsaasti rasvakudoksessa. Nämä elimet voivat toimia varastopaikkoina, joista PAH-yhdisteitä voidaan vapauttaa vähitellen. PAH-aineet organismissa määrittävät monitahoisen metabolisen aktivaation spesifisillä entsyymeillä oksidaasijärjestelmästä, joka katalysoi epoksidaation ensimmäistä reaktiota. PAH-epoksidit voivat sitten konjugoitua glutationin kanssa ja suorittaa detoksifointireaktion. Epoksidit, joita ei ole konjugoitu glutationilla, muuntuvat fenoleiksi ja dioleiksi, jotka on konjugoitava glukuronihapon tai rikkihapon kanssa erityksen mahdollistamiseksi (WHO, 2003; IARC, 2010; Kim et al., 2013).

PAH-YHDISTEIDEN ILMENEMINEN RUOASSA

Raakaruoalla ei yleensä ole suurta PAH-tasoa. Kaupunki- tai teollisuustoiminnasta poikkeavilla alueilla jalostamattomien elintarvikkeiden PAH-tasot heijastavat taustakuormitusta. Tällainen PAH on tavallisesti peräisin

saastuneiden hiukkasten pitkän matkan ilmassa tapahtuvalta kuljetuksesta sekä tulivuoren ja metsäpalojen luonnollisista päästöistä. Teollisuusalueiden tai moottoriteiden läheisyydessä kasvillisuuden saastuminen voi olla kymmenkertainen maaseutualueilla. Ruoan jalostus kuivaamalla ja tupakoimalla sekä ruoanvalmistuksessa korkeissa lämpötiloissa (grillit, paahtaminen, paistaminen) ovat tärkeitä lähteitä, jotka tuottavat PAH-tasoja 130 g/kg grillattulle lihalle ja 200 µg/kg PAH-yhdisteitä savustettulle kalalle ja lihalle tutkittuna. Yleensä keskimääräiset tausta-arvot ovat 0,01 - 1 µg / kg keittämättömissä elintarvikkeissa. PAH-yhdisteiden esiintymistä elintarvikkeissa ohjaavat samat fysikaalis-kemialliset tekijät (PAH:n suhteellinen liukoisuus veteen ja orgaanisiin liuottimiin), jotka määrittävät niiden imeytymisen ja jakautumisen elävissä organismeissa. Liukoisuus määrittää niiden kapasiteetin kuljetukseen ja jakautumiseen eri ympäristöissä ja niiden kertymistä eläviin organismeihin. PAH-yhdisteiden kulkeutumiseen ilmakehässä vaikuttaa niiden volatilititeetti. PAH-yhdisteiden kemiallinen reaktiivisuus vaikuttaa adsorptioon orgaaniseen materiaaliin tai ympäristön hajoamiseen. Kaikki nämä tekijät määrittävät PAH-yhdisteiden pysyvyyttä ja kapasiteetin biokertymistä elintarvikeketjussa (PAH: t elintarvikkeissa, 2002, (CCME, 2010, Shafy ja Mansour, 2016).

VAIKUTUKSET IHMISEN TERVEYDESTÄ

PAH-yhdisteiden myrkyllisyys vesieliöille riippuu niiden aineenvaihdunnasta ja foto-oksidaatioreaktioista. PAH-yhdisteet ovat yleensä myrkyllisempiä UV-säteilyn läsnäollessa ja niillä on kohtalainen tai suuri akuutti myrkyllisyys vesieliöille ja linnuille. Nisäkkäät voivat imeä PAH-yhdisteitä eri reiteillä (hengitys, ihon kautta tapahtuva kosketus, nieleminen). Kasvit voivat imeä PAH-yhdisteitä maaperästä juuriensa läpi ja siirtää ne muille kasvinosille. Imeytymisnopeudet ovat yleensä riippuvaisia niiden pitoisuudesta, vesiliukoisuudesta ja fysikaalis-kemiallisesta tilasta ja maaperätyypistä. Haitalliset vaikutukset eläviin organismeihin ovat kasvaimet, lisääntyminen,

kehitys ja immunitetti. PAHs-indusoiduista fytotoksisista vaikutuksista on vain rajallisia tietoja.

- PAH-yhdisteiden akuutti vaikutus (lyhyen aikavälin) ihmisten terveyteen riippuu altistumisen pituudesta ja reitistä, PAH-yhdisteiden pitoisuudesta, niiden suhteellisesta toksisuudesta ja subjektiivisista tekijöistä (terveydentila ja ikä). PAH-yhdisteiden kyky aiheuttaa akuutteja terveysvaikutuksia ihmisissä ei ole selvä. Suurille PAH-tasoille altistuminen aiheuttaa silmien ärsytystä, pahoinvointia, oksentelua, ripulia ja sekaannusta. Antraseeni, bentso(a)pyreeni ja naftaleeni ovat suoria ihoärsytyksiä ja aiheuttavat allergisen reaktion eläinten ja ihmisten iholle (WHO, 2003; IARC, 2010).
- PAH-yhdisteiden krooninen (pitkäaikainen) terveysvaikutus ihmisten terveyteen heikentää immuunijärjestelmää, vahingoittaa munuaista ja maksaa, aiheuttaa hengitysvaikeuksia, astmaa ja keuhkofunktionaalisia poikkeavuuksia. Toistuva kosketus ihoon voi aiheuttaa punoitusta ja ihon tulehdusta. Naftaleeni voi aiheuttaa punaisten verisolujen hajoamista, jos niitä hengitetään tai niellään suuria määriä. PAH-yhdisteiden haitalliset vaikutukset eläviin organismeihin voivat olla altistumisen tapa (IARC, 2010, Kim et al., 2013).

Karsinogeenisuus

PAH-yhdisteidelle altistumisen biologinen seuranta on ensisijaisen tärkeää niiden myrkyllisyyden ja näiden yhdisteiden ympäristössä laajalle leviämisen takia. Merkittävin huolenaihe on reaktiivisten metaboliittien (epoksidit ja dihydrodiolit), joidenkin PAHien kyky sitoa soluproteiineja ja DNA:ta, mikä johtaa mutaatioihin, epämuodostumiin, kasvaimiin ja syöpään. Pitkän aikavälin tutkimukset osoittavat, että PAH-yhdisteille altistuvat työntekijät ovat osoittaneet lisääntyneen riskin iho-, keuhko- ja ruoansulatuskanavan syöpäsairauksissa. Benzo(a)pyreeni on ensimmäinen löydetty kemiallinen syöpää aiheuttava aine ja yleisin PAH aiheuttamaan syöpää eläimissä. Tieteellisten tutkimusten perusteella useat PAH-yhdisteet luokitellaan karsinogeenisiksi eläimille, ja jotkin

PAH-riikkaat seokset luokitellaan myös karsinogeenisiksi ihmisille (IARC, 2010). Yhdysvaltain EPA-virasto on luokitellut seuraavat seitsemän PAH-yhdistettä: bentso(a)antraseeni, bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni, kryseni, dibents (ah)antraseeni ja indeno(1,2, 3-cd)pyreenin todennäköisiksi ihmisen syöpää aiheuttaviksi aineiksi. (Zhang ja Tao, 2009)

LÄHTEET

1. Baklanov A, Hänninen O, Slørdal LH, Kukkonen J, Bjergene N, Fay B, et al. Integrated systems for forecasting urban meteorology, air pollution and population exposure. *Atmos Chem Phys* 2007;7.
2. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian soil quality guidelines for potentially carcinogenic and other PAHs: scientific criteria document. CCME: Winnipeg: 2010.
3. IARC (International Agency for Research on Cancer), Some non-heterocyclic PAHs and some related exposures, *Monogr Eval Carcinog Risks Hum* 92 (2010)
4. Joint WHO, 2003. Risks of Persistent Organic Pollutants From Long-Range-Transboundary Air Pollutants. Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution.
5. Kim, Ki-Hyun, Jahan, Shamin Ara, Kabir Ehsanul, Brown, Richard J.C.
6. Lai IC, Lee CL, Zeng KY, Huang HC. Seasonal variation of atmospheric PAHs along the Kaohsiung coast, *Journal of Environmental Management*, 2011.
7. Masih J, Singhvi R, Kumar K, Jain VK, Taneja A. Seasonal variation and sources of PAHs indoor and outdoor air in a semi arid tract of Northern India. *Aerosol Air Qual Res* 2012 .
8. *PAHs in food 2002*. Opinion of the Scientific Committee of Food on the risks to human health of PAHs in food (2002).
http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html.

9. Shafy Hussein, Mansour Mona S.M. Egyptian Journal of Petroleum. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, 25, (2016).
10. WHO 2003. (World Health Organization). Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality; 2003 [WHO/SDE/WSH/03.04/59].
11. Zhang Y, Tao S. Global atmospheric emission inventory of PAHs for 2004. Atmospheric Environment, 2009.
12. Zhong Y, Zhu L. Distribution, input pathway and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China. Sci Total Environ 2013.





**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665



This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license