

КАНЦЕРОГЕННАЯ ОЦЕНКА КОПТИЛЬНОГО ПРЕПАРАТА «ВНИРО»

И.Н. Ким, Г.Н. Ким – Дальрыбвтуз

Л.В. Кривошеева, И.А. Хитрово – НИИ канцерогенеза Онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина

О.Я. Мезенова – КГТУ

Копченую продукцию чаще всего изготавливают с использованием древесного дыма. Главный недостаток этого способа копчения – попадание в готовые продукты канцерогенных соединений типа полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые образуются в процессе пиролиза древесины. В составе коптильного дыма идентифицировано около 50 ПАУ, в том числе соединения высокой, средней и слабой канцерогенной активности. К наиболее опасным канцерогенным агентам относится бенз(а)пирен (БП), который служит лимитирующим показателем. В нашей стране содержание канцерогенных ПАУ в копченой продукции не должно превышать 1 мкг по БП в 1 кг съедобной части продукта.

Вопрос соотношения концентраций БП и других ПАУ является ключевым, поскольку наличие таких сведений позволило бы с достаточным основанием использовать БП при изучении закономерностей распространения канцерогенных ПАУ и оценке их онкологической опасности. В структуре канцерогенных ПАУ различных изделий и атмосферных выбросов доля БП обычно колеблется в широких пределах (6–82 %) и значительно превосходит содержание большинства других соединений высокой [дибенз(а, и)пирен, дибенз(а, h)антрацен – 0,2–4,5 %] и слабой [бенз(е)пирен, бенз(а)антрацен, дибенз(а, с)антрацен, хризен – 0,9–29 %] активности. Только бенз(в)флуорантен содержится в сопоставимых с БП соотношениях (27–41 %).

Для поиска научно обоснованных методов снижения концентрации данных соединений мы проводили исследования коптильного препарата «ВНИРО». Согласно действующим нормативным документам содержание БП в этом препарате не должно превышать 1 мкг/кг.

Препарат «ВНИРО» представляет собой водный раствор продуктов пиролиза гранулированной ольховой щепы от светло-коричневого до коричневого цвета, с резким запахом коптильного дыма. Извлечение ПАУ из коптильного препарата осуществляли по методике (Хесина, Хитрово, Геворкян, 1983), заключающейся в экс-

тракции бензолом, отгонке растворителя, фракционировании экстракта методом тонкослойной хроматографии на пластинках со слоем окиси алюминия в системе гексанбензол (2:1) и элюировании бензолом полученных трех фракций ПАУ, флуоресцирующих в УФ-спектре ртутно-кварцевых ламп типа УФС-2 или УФС-3.

Идентификацию ПАУ в отобранных фракциях (0,1 мл фракции – 0,2 мл н-октана) осуществляли методом низкотемпературной люминесценции, основанным на регистрации спектров флуоресценции при селективном возбуждении индивидуальных ПАУ на люминесцентном спектрофотометре МРГ-44 фирмы «Перкин-Элмер Хитачи». Количественное определение идентифицированных соединений во фракциях проводили комбинированным методом добавок по аналитическим линиям в спектре люминесценции.

В таблице приведены состав и содержание приоритетных ПАУ, идентифицированных в коптильном препарате. Из 17 исследуемых соединений восемь веществ обладают онкологической опасностью. Идентификация остальных девяти соединений обусловлена следующими причинами.

При оценке общей канцерогенной активности того или иного продукта значимость приобретает не только соединения

с твердо установленной канцерогенной опасностью, но и другие вещества данного класса, в том числе и агенты, не являющиеся канцерогенными. Некоторые соединения исследуемой группы, например хризен, бенз(к)флуорантен, бенз(г, h, i)периллен, коронен, дибенз(а, h)пирен, в практических целях следуют рассматривать как вещества, представляющие онкологическую опасность для человека, поскольку имеются достаточные доказательства канцерогенности данных веществ для испытываемых животных и ограниченные или неадекватные доказательства их канцерогенного воздействия на людей.

Проведенные исследования показали, что основную массу ПАУ в препарате составили флуорантен и фенантрен, на долю которых приходится 55,4 %. Безусловно, наше внимание было сконцентрировано на соединениях, обладающих канцерогенной активностью, и прежде всего БП, поскольку данной группой по сути определяется общая онкологическая опасность препарата, а БП является общепризнанным индикатором канцерогенности. Доля соединений высокой канцерогенной активности составила 4 % общей массы ПАУ, причем содержание БП в данной группе веществ была преобладающей. Однако следует отметить, что в данной группе каждое соеди-

Соединение	Степень канцерогенной активности	мкг/кг	Содержание %	ПАУ БП
Фенантрен		3,65	19,27	7,16
Пирен		1,03	5,45	2,02
Хризен	+	1,65	8,71	3,24
Флуорантен		6,83	36,06	13,39
Бенз(а)антрацен	+	0,04	0,21	0,09
Бенз(в)флуорантен	++	2,11	11,14	4,14
Бенз(к)флуорантен		0,08	0,42	0,16
Периллен		0,08	0,42	0,16
Бенз(а)пирен	+++	0,51	2,69	1,0
Бенз(е)пирен	+	0,26	1,37	0,51
Бенз(г, h, i)периллен		0,64	3,39	1,26
Дибенз(а, с)антрацен	+	0,17	0,90	0,33
Дибенз(а, h)антрацен	+++	0,04	0,21	0,08
Дибенз(а, i)пирен	+++	0,20	1,06	0,39
Дибенз(а, е)пирен		0,87	4,59	1,71
Дибенз(а, h)пирен		0,35	1,85	0,69
Коронен		0,43	2,26	0,84
Сумма		18,84	100,0	–

Примечание: +++ высокая канцерогенная активность; ++ средняя канцерогенная активность; + низкая канцерогенная активность.

нение вносит существенный вклад в общую канцерогенную опасность препарата.

Особый интерес вызывает высокое содержание бенз(б)флуорантена — соединения средней канцерогенной активности, доля которого составила 11,1 % общей массы ПАУ. В целом суммарная доля канцерогенных соединений высокой, средней и слабой активности в препарате «ВНИРО» составила 26,3 % общей массы ПАУ.

Для расчета суммарной канцерогенной активности ПАУ в препарате необходимо допустимую концентрацию 1 мкг/кг по БП условно принять за 1, а оценку эффективности различных доз соединений проводить по ранее предложенному методу, в котором канцерогенные агенты высокой (+++), средней (++) и слабой (+) активности находятся в соотношении 1:0,1:0,01. Тогда общая канцерогенная активность препарата «ВНИРО» ($K_{\text{кп}}$) составит:

$$K_{\text{кп}} = [(0,51 + 0,04 + 0,2)1] + [2,11 \cdot 0,1] + [(1,65 + 0,04 + 0,26 + 0,17)0,01] = 0,982.$$

Из приведенных расчетов видно, что коэффициент общей канцерогенной активнос-

ти препарата ниже законодательного ограничения ПАУ только по БП. Особо следует выделить высокую долю БП в общей канцерогенной опасности препарата, которая составила 51,9 %. В целом наблюдалось невысокое содержание в препарате ПАУ, и в частности БП, что, очевидно, объясняется низкой растворимостью данных соединений в воде.

Для выявления индикаторной роли БП были вычислены относительные концентрации всех исследуемых ПАУ путем нормирования содержания данных соединений к концентрации БП (см. таблицу). Характер распределения профилей концентраций ПАУ/БП позволяет в какой-то мере использовать данные коэффициенты для расчета индивидуальных соединений и суммы канцерогенных ПАУ в копильных препаратах, аналогичных препарату «ВНИРО». Установление статистически достоверных закономерностей данных соотношений в дальнейших исследованиях открывает возможность экспрессного определения одного из соединений, например БП, для составления количественной картины ПАУ в препарате.

Безусловно, о канцерогенной опасности копильного препарата следует судить не по наличию и содержанию в нем ПАУ, а по концентрации данных веществ в продукции, изготовленной с применением данного препарата. Например, в образцах сельди холодного копчения, приготовленных с использованием препарата «ВНИРО», содержание БП составило 0,1 мкг/кг, что естественно, поскольку расход препарата при производстве копченой продукции ограничивался 3–5 % к массе полуфабриката (Ким, Ким, Радакова, 1989).

К положительным аспектам копчения рыбных продуктов с использованием препарата «ВНИРО» следует отнести резкое снижение содержания копильных компонентов в дымовых выбросах, которое по общему углероду было в 30–40 раз меньше, чем при традиционном дымовом копчении. Однако, несмотря на очевидные преимущества, в рыбной отрасли в промышленных масштабах подобные препараты не выпускают, и наиболее сбалансированный по химическому составу и практически безопасный препарат «ВНИРО» остается невостребованным.