

ศูนย์วิจัยและตรวจสอบคุณภาพสัตว์น้ำและผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำ สงขลา

การปนเปื้อน Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) ในผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำ

Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยวงเบนซินตั้งแต่ 2 วงขึ้นไป จัดเรียงเป็นเส้นตรง เป็นมุม หรือเป็นกลุ่ม มีเฉพาะอะตอมของไฮโดรเจนและคาร์บอน สาร PAHs ที่ประกอบด้วยวงเบนซินไม่เกิน 6 วง จัดอยู่ในกลุ่มขนาดเล็ก หากประกอบด้วยวงเบนซินมากกว่า 6 วงขึ้นไป จัดอยู่ในกลุ่มขนาดใหญ่ คุณสมบัติโดยทั่วไป PAHs เป็นสารประกอบที่มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูง ความดันไอต่ำ และละลายน้ำได้เล็กน้อย สามารถละลายได้ดีในไขมัน มีความไวต่อแสงและทนต่อความร้อน

ความเป็นพิษของ PAHs

มนุษย์ได้รับสารดังกล่าวเข้าสู่ร่างกายโดยการสูดดม การบริโภคอาหารและน้ำดื่ม หรือการสัมผัสผิวหนังโดยตรง เมื่อได้รับเข้าไปปริมาณมาก จะทำให้เกิดอาการระคายเคืองตา คลื่นไส้ อาเจียน ท้องเสีย อาการแพ้ หรืออาการสับสน ฉับพลัน สาร PAHs อาจรบกวนการทำงานของเยื่อหุ้มเซลล์ ที่ทำงานร่วมกับระบบเอนไซม์ ซึ่งเป็นสาเหตุก่อให้เกิดโรคมะเร็ง และมีผลต่อการกลายพันธุ์ได้ สาร PAHs ที่จัดว่าเป็นอันตรายต่อมนุษย์มีจำนวน 17 ชนิด ได้แก่ acenaphthene , acenaphthylene, anthracene, benz(a) anthracene, benzo (a) pyrene, benzo (e) pyrene, benzo (b) fluoranthene, benzo (g,h,i) perylene, benzo (j) fluoranthene, benzo (k) fluoranthene, chrysene, dibenz (a,h) anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno (1,2,3-c,d) pyrene, phenanthrene และ pyrene

สาเหตุการเกิด PAHs ในผลิตภัณฑ์ประมง

สาร PAHs เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในการผลิตอุตสาหกรรม จากการใช้แก๊ส น้ำมัน และ ถ่านหิน การเผาไหม้จากการเกษตรกรรม การปนเปื้อนในอากาศจากควันทะลุหรือการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์จากเชื้อเพลิงรถยนต์ การทิ้งของเสีย โดยเฉพาะน้ำมันลงสู่แหล่งน้ำ และดิน และการปนเปื้อน PAHs ในผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำ เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารอินทรีย์ เช่น ไขมันที่มีอยู่ในสัตว์น้ำ ส่วนผสมของน้ำมันที่ใช้ในอาหาร และไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ หรือเกิดจากกระบวนการผลิตอาหาร เช่น การรมควัน การทำให้แห้ง การปิ้ง ย่าง หรือทอด จากการใช้วัสดุเชื้อเพลิงเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ วิธีการให้ความร้อนที่อาหารสัมผัสกับเปลวไฟโดยตรง วิธีการรมควันแบบดั้งเดิมคือแหล่งกำเนิดควันจะอยู่ด้านล่างของเตารมควัน และอาหารจะถูกวางอยู่ด้านบน หรือแบบใหม่ที่นิยมใช้ในโรงงานอาหารปัจจุบันโดยออกแบบแหล่งกำเนิดควันให้แยกออก

จากตุ้มควัน ทำให้สามารถควบคุมกระบวนการเกิดควันได้ดีกว่า หรือวิธีการทำให้แห้ง โดยวิธีการให้ความร้อน โดยทางตรงหรือทางอ้อม กระบวนการควบคุมการเกิดควัน ระยะห่างระหว่างอาหารและแหล่งให้ความร้อน ตำแหน่งที่วางอาหาร ปริมาณไขมันในอาหาร อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการผลิต และความสะอาดของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต สิ่งเหล่านี้ล้วนเป็นสาเหตุให้เกิดการปนเปื้อนของ PAHs ในผลิตภัณฑ์ได้แตกต่างกัน

ปัญหาการตรวจพบการปนเปื้อน PAHs ในผลิตภัณฑ์ประมง

จากรายงานประจำปีของสหภาพยุโรป (RASFF) ในปี พ.ศ. 2549 ตรวจพบ benzo (a) pyrene ในผลิตภัณฑ์ประมง จำนวน 19 ตัวอย่าง ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ปลาสดในน้ำมันบรรจุกระป๋อง ปลารมควัน ปลาแห้งและกุ้งแห้ง ซึ่งใน 5 ตัวอย่างที่เป็นผลิตภัณฑ์ในน้ำมันพืช มีค่าปริมาณ PAHs สูง และจากรายงานประจำปีของสหภาพยุโรป (RASFF) ในปี พ.ศ. 2550 ตรวจพบปริมาณ PAH ในผลิตภัณฑ์ประมง จำนวน 29 ตัวอย่าง ซึ่งตรวจพบ benzo (a) pyrene ในผลิตภัณฑ์ประมงรมควันในน้ำมัน จำนวน 13 ตัวอย่าง ซึ่งเป็นปลาสดในน้ำมัน และตรวจพบในปลารมควันและปลาแห้ง จำนวน 16 ตัวอย่าง ซึ่งในปี 2554 สหภาพยุโรป ปรับเปลี่ยนค่ามาตรฐานของปลาสดรมควัน และปลาสดรมควันบรรจุกระป๋องแยกออกมาต่างหาก โดยให้มีปริมาณ benzo (a) pyrene ตกค้างสูงสุดไม่เกิน 5.0 µg/kg และผลรวมของ benzo (a) pyrene , benz (a) anthracene, benzo (b) fluoranthene และ chrysene ตกค้างได้สูงสุดไม่เกิน 30.0 µg/kg ขณะที่เนื้อปลาและผลิตภัณฑ์ปลารมควัน กุ้งรมควันและปูรมควันกำหนดให้มีปริมาณสูงสุด benzo (a) pyrene ไม่เกิน 2.0 µg/kg และผลรวมของ benzo (a) pyrene , benz (a) anthracene, benzo (b) fluoranthene และ chrysene ตกค้างได้สูงสุดไม่เกิน 12.0 µg/kg โดยมีผลบังคับใช้ตั้งแต่ 1 กันยายน 2557

การตรวจวิเคราะห์สารกลุ่ม Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs)

โดยทั่วไปสามารถตรวจวิเคราะห์สารกลุ่มนี้ได้โดยเทคนิค High Performance Liquid Chromatography (HPLC) และ Gas Chromatography (GC) , Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) ซึ่งสามารถสกัดตัวอย่างได้หลายวิธี เช่น การสกัดด้วย Soxhlet (Soxhlet extraction) การสกัดด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic extraction) การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid phase extraction) การสกัดด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical fluid extraction) การสกัดด้วยไมโครเวฟ (Microwave-assisted extraction) ซึ่งในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูก hydrolyzed ด้วยสารละลาย potassium hydroxide ใน methanol หรือ ethanol ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และหลังจากนั้นนำไปกรองและสกัดด้วย cyclohexane นำไประเหยแห้ง และปรับปริมาตรด้วย cyclohexane ทำให้สารบริสุทธิ์ด้วย Silica SPE และนำไประเหยให้แห้ง และปรับปริมาตรด้วย acetonitrile นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC ตรวจวัดด้วยเครื่อง fluorescence หรือ Photodiode array และ GC, GC/MS

มาตรฐานของประเทศต่างๆ

สหภาพยุโรป

สหภาพยุโรปได้ออกกฎระเบียบ Commission Regulation (EU) 835/2011 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมจาก Regulation (EC) 1881/2006 โดยกำหนดปริมาณตกค้างสูงสุดของสารกลุ่ม PAHs ในปลาและผลิตภัณฑ์ประมงรมควันบางชนิด โดยปรับค่าสูงสุดของ PAHs สำหรับการวิเคราะห์ใน 2 รูปแบบ คือ Benzo (a) pyrene และผลรวมของ Benzo (a) pyrene , Benz (a) anthracene, Benzo (b) fluoranthene และ chrysene จากเดิมที่ไม่ได้กำหนดไว้ ซึ่งมีผลบังคับใช้กับอาหารที่ส่งไปสหภาพยุโรปตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2554 เป็นต้นไป ดังนี้

ผลิตภัณฑ์	ปริมาณสูงสุด Benzo (a) pyrene ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ปริมาณสูงสุดของผลรวมของ Benzo (a) pyrene , Benz (a) anthracene, Benzo (b) fluoranthene และ chrysene ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
เนื้อปลาและผลิตภัณฑ์ปลารรมควัน กุ้ง รมควันและปูรมควัน ไม่รวม ปลาสดรมควัน, ปลาสดรมควัน บรรจุกระป๋อง, และหอยรมควัน	5.0 (สิ้นสุด 31.8.2557)	30.0 (เริ่ม 1.9.2012 ถึง 31.8.2557)
ปลาสดรมควัน, ปลาสดรมควัน บรรจุกระป๋อง, หอยสองฝาสด แช่เย็น หรือแช่แข็ง, ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านความ ร้อน	2.0 (เริ่ม 1.9.2557)	12.0 (เริ่ม 1.9.2557)
ปลาสดรมควัน, ปลาสดรมควัน บรรจุกระป๋อง, หอยสองฝาสด แช่เย็น หรือแช่แข็ง, ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านความ ร้อน	5.0	30.0
หอยสองฝารรมควัน	6.0	35.0

ในปีพ.ศ. 2558 สหภาพยุโรปได้ออกกฎระเบียบ Commission Regulation (EU) 2015/1125 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมจาก Regulation (EC) 1881/2006 โดยกำหนดปริมาณตกค้างสูงสุดของสารกลุ่ม PAHs ในผลิตภัณฑ์ Katsuobushi (dried bonito) และปลารรมควัน (smoked baltic herring) มีปริมาณ Benzo (a) pyrene สูงสุดไม่เกิน $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ และผลรวมของ Benzo (a) pyrene , Benz(a)anthracene, Benzo (b) fluoranthene และ chrysene ตกค้างสูงสุดไม่เกิน $30.0 \mu\text{g}/\text{kg}$

มาตรฐานประเทศอื่นๆ

ประเทศ	ผลิตภัณฑ์	ปริมาณสูงสุด Benzo (a) pyrene ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
รัสเซีย	ปลารมควัน	0.005
เกาหลี	ปลารมควัน ยกเว้นปลาแห้ง	5.0
	ปลาแห้งรมควัน	10.0
	ปลา	2.0
	หอยทุกชนิด	10.0
	กลุ่มหอยและกุ้ง กุ้ง	5.0
จีน	สัตว์น้ำที่อบและรมควัน	5.0

การป้องกันการปนเปื้อนสาร PAHs ในผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำ

โรงงานอุตสาหกรรมผลิตอาหารประเภท รมควัน อบแห้ง ปิ้งย่าง ควรนำระบบการวิเคราะห์อันตรายและควบคุมจุดวิกฤต (HACCP) มาใช้ในกระบวนการผลิตเพื่อลดการปนเปื้อนของสาร PAHs โดยพิจารณาแหล่งที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อน PAHs จากสิ่งแวดล้อมและในกระบวนการผลิตอาหารและนำระบบการควบคุมมาใช้ในแต่ละขั้นตอนการผลิต ซึ่งแหล่งและขั้นตอนระหว่างการผลิตที่จะก่อให้เกิดการปนเปื้อน ได้แก่ แหล่งเชื้อเพลิงที่ใช้ ประเภทไม้หรือวัสดุพืชต่างๆ น้ำมัน แก๊ส โดยพิจารณาชนิดและองค์ประกอบของไม้ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง รวมถึงอายุและปริมาณน้ำของไม้ที่ใช้ ซึ่งการใช้ไม้เนื้อแข็งจะดีกว่าไม้เนื้ออ่อน ไม้ใช้ไม้ที่เคลือบสารเคมี ควรหลีกเลี่ยงการใช้น้ำมันดีเซล ยาง น้ำมันที่ใช้แล้ว วิธีการรมควันหรืออบแห้ง แบบทางตรงหรือทางอ้อม หากใช้วิธีทางอ้อม ในกระบวนการผลิต เช่น ใช้ตู้ควบคุมควันจากภายนอก เพื่อควบคุมกระบวนการผลิตอัตโนมัติ และมีตัวกรองควันเพื่อกำจัดขนาดอนุภาคก่อนที่จะสัมผัสอาหารโดยตรง จะช่วยลดการปนเปื้อนสาร PAHs ได้ ควรควบคุมปริมาณออกซิเจนให้มีปริมาณเหมาะสม หากปริมาณออกซิเจนมากเกินไปจะทำให้อุณหภูมิของเชื้อเพลิงสูงขึ้น แต่ถ้าปริมาณออกซิเจนน้อยเกินไป จะทำให้เกิดการปนเปื้อน PAHs เพิ่มขึ้นในควัน เนื่องจากเกิด carbon monoxide เป็นอันตรายต่อผู้ควบคุมกระบวนการผลิตได้ ควรจัดวางระยะห่างระหว่างอาหารและแหล่งความร้อนที่เหมาะสม ควรควบคุมระยะเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตให้เหมาะสมที่สามารถกำจัดจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดโรคได้ และผลิตภัณฑ์มีคุณลักษณะประสาทสัมผัสที่ดี เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค และควรทำความสะอาดตู้และอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตทุกครั้งที่ใช้งาน และควรตรวจติดตามปริมาณการปนเปื้อนของสาร PAHs ในผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำ รมควัน ปิ้งย่าง อย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะสาร PAHs 4 ชนิด ได้แก่ benzo (a) anthracene, benzo (a) pyrene, benzo (b) fluorantene และ chrysene

เอกสารอ้างอิง

- Commission Regulation (EU) 2015/1125 of 10 July 2015 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in Katsuobushi (dried bonito) and certain smoked Baltic herring.
- Codex alimentarius commission. 2009. Code of Practice for the Reduction of Contamination of Food with Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) from Smoking and Direct Drying Process.
- China National Standards. 2013.
- Department of Health, Government of South Australia. 2009. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Health effects.
- Health Canada's Food Directorate. 2013. Canadian Standards for Various Chemical Contaminants in Foods.
- Miculis, J., Valdovska, A., Sterna, V., Zutis, J. 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Fish and Meat. *Agronomy Research* 9 (Special Issue II): 439-442.
- Mihalca, G.L., Tita, O., Tita, M. Mihalca, A. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish from three smoke-house in Brasov county. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 17(4): 392-397.
- Ramalhosa, J.M., Paiga, P., Morais, S., Sousa, M.M.A., Goncalves, P.M., Delerue-Matos, C., Pinto Oliveira, B.P.M. 2012. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: optimization and validation of microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*. 135: 234-242.
- Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P., Nishigaki, I. 2015. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 5(3): 182-189.
- U.S.FDA. www.ncbi.nlm.gov/pmc/articles/PMC4673601.
- สถาบันอาหาร กระทรวงอุตสาหกรรม. 2559. <http://fic.nfi.or.th/foodsafety>.