

Barbakoak sorturiko HAPak

*Liher Larrinaga Basarrate
Dani Zuazagoitia Rey-Baltar*

Kimika Aplikatua Saila
Kimika Zientzien Fakultatea
Manuel Lardizabal pasealekua, 3
20018 Donostia

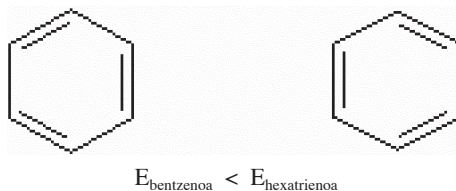
Laburpena: 2004ko udan, UEUren kimika sailak «Kimikaren bideak Prestige eta Sukaldean zehar» ikastaroa antolatu zuen Iruñean. Bertan, besteak beste, hidrokarburo aromatiko polizikloen nondik norakoak aztertu ziren. Hidrokarburo aromatiko polizikloen (HAPen) inguruan egindako ikerketa lana dugu beste hau. Jatorria, eraketa, propietateak, eta nomenklatura edo izendapena dugu aztergai. HAPen jatorria anitza da, eta gure kasuan sukaldean sorturiko HAPak aztertuko dira. Alegia, HAPak eta sukaldea uztartzen dituen gaia jorratuko dugu hemengo artikuluan, adibide adierazgarri bat erabilita: barbakoak. Horrela, HAPak eratzeko aldagaiei buruzko hausnarketa egingo da. Era berean, xehetasun batzuk eskainiko dira HAPek metabolismoan zehar egiten duten ibilbideari buruz zein toxikotasunari buruz. Azkenik, gaur egun dauden sukaldaritza bide azkarrei buruzko gogoetak ere gauzatuko dira.

SARRERA

Azken bolada honetan maiz entzundako hitz pitxi hau berriro datorkigu gogora, HAP, hidrokarburo aromatiko polizikloa. Bere jatorria eta kimika aztertuko ditugu, eta era berean, ingurumenean HAPek egiten duten ibilbidearen berri emango dugu, barbakoen kasuari bereziki erreparatuz. Lehenengo eta behin, hidrokarburo aromatiko poliziklo bat zer den definitu beharko genuke.

Karbono eta hidrogeno atomoak dituzten molekula batzuk dira, familia handi bat osatzen dutenak. Aurpegi bat konpartitzen duten eta elkarrekin fusionatuak dauden zikloez eratuak daude eta hortik datorkie polizikliko izena. Arruntenak bost eta sei katenbegiko zikloak dira eta molekula-egitura oso desberdinak eraten dituzte. Badaude lau edo zazpi karbono atomoz osatutako eratzunak, baina hauen presentzia naturan eskasagoa da, beren zikloen egonkortasuna txikiagoa delako [1].

Uretan ez dira batere disolagarriak, konposatu hidrofoboak baitira. Aromatikoak dira, eta nahiko egonkortasun handikoak; hori dela eta, gure ingurunean edozein tokitan aurki ditzakegu: atmosferan, lurzoruan, landareetan, uretan (kontzentrazio oso txikietan) eta sedimentuetan. Aromatiko-tasun hitza egonkortasunarekin lotzen da, nahiz eta jatorrian, izen generiko hau konposatu aromatiko batzuek (bentzenoa, toluenoa...) zuten usainagatik jarri zitzairen. Konposatu mota hauetan lotura bikoitzen kopurua maximoa da eta lotura bikoitz alternatuak egoteak, posible egiten du lotura hauetan parte hartzen duten π elektroiak lokalizatu gabe egotea, erresonantzia deritzon fenomenoaren ematen da, horrela molekularen egonkortasun energia txikiagotuz. Bentzenoaren egonkortasuna hexatrienoarena baino handiagoa da; azken honek π lotura osatzen duten elektroiak lokalizatuta dituen bitartean, bentzenoaren π elektroiek askatasuna dute erresonatzeko, eta horrela aromatikotasuna bideratzen delarik molekula egonkorragoa da (1go irudia). [2].



1 irudia

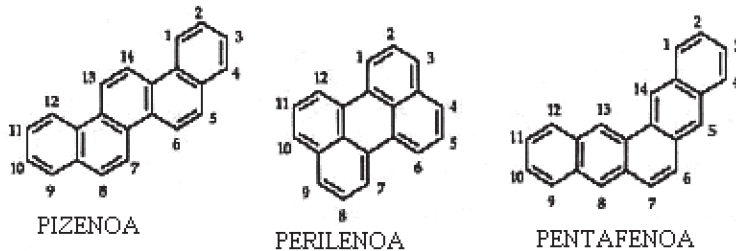
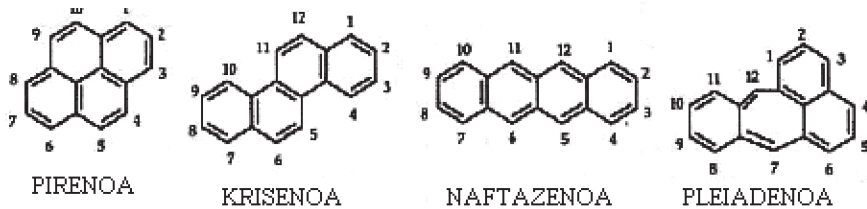
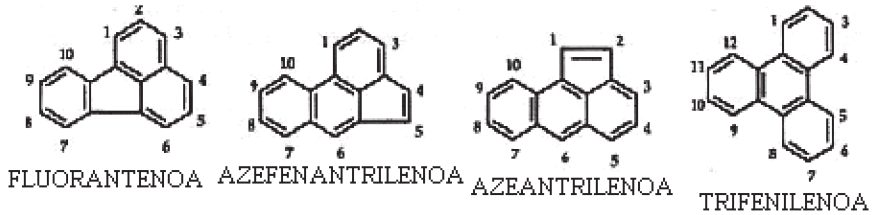
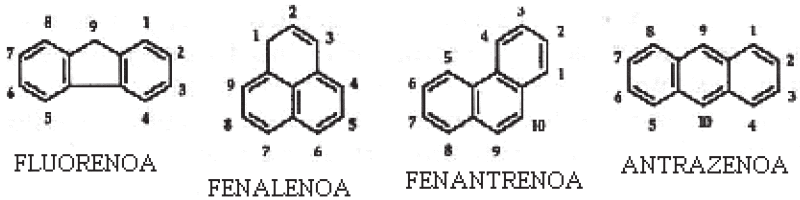
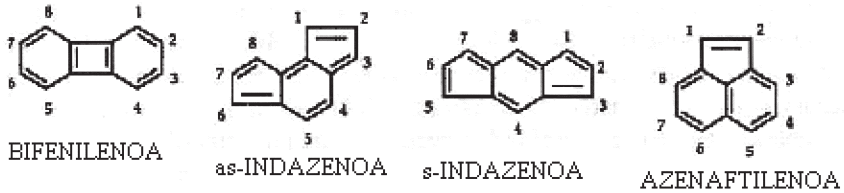
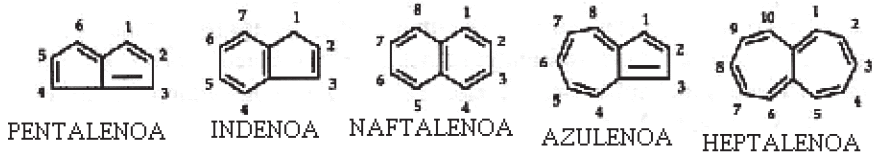
Aromatizitatea neurtzeko erregela matematikoak egon badaude, Hückel-en araua kasu. Molekula monoziklikoen energia neurtzeko balio du, hau da, bentzenoa, ziklopentadienoa, ziklobutadienoa eta antzekoen egonkortasuna neurtzeko:

$$\pi \text{ elektroiak} = 4n + 2$$

n zenbaki osoa baldin bada, konposatua aromatikoa da. Honen arabera, bentzenoa ($n = 1$) aromatikoa litzateke eta ziklopentadienoa ($n = \frac{1}{2}$) eta ziklobutadienoa ($n = \frac{1}{2}$) ez.

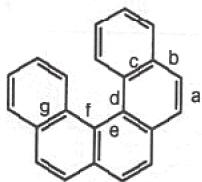
Erresonantzia Energiaren Teoria (RE) molekula poliziklikoentzat hobe da, lokalizatutako lotura energia osoa eta benetako molekularen energiaren arteko diferentziaren berri ematen du. $RE = E_{\text{lokalizatutako loturen energia}} - E_{\text{osoa}}$.

- HAPen oinarrizko blokeen izenak ez dira sistematikoak, asmatutakoak baizik (2. irudia).
- Karbonoen zenbaketa egiteko: Lehendabiziko karbonoa, eskumarrago eta gorago dagoen zikloan, hidrogeno bati lotuta agertzen den ezkerreko lehenengoa da. Erlojuaren orratzen norantzan jarraitzen dute ondorengo zenbakiek.
Salbuespena: Antrazenoa (arrazoi historikoengatik).

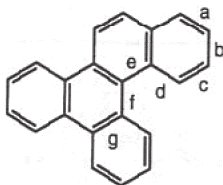


2. irudia: Izendapena edo nomenklatura

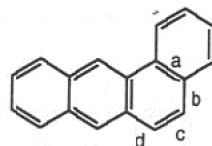
— Aurpegien esleipena: 1 eta 2 karbonoen arteko aurpegia «a» aurpegia izango da. 2 eta 3 artekoa «b»... (3. irudia)



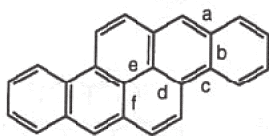
dibentzo[c,g]fenantrenoa



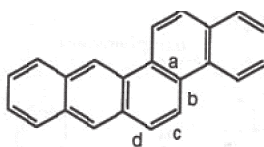
benzo[g]krisenoa



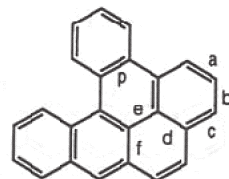
benzo[a]antrazenoa



dibentzo[b,def]krisenoa



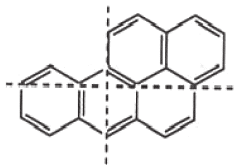
nafto[2,1-a]antrazenoa



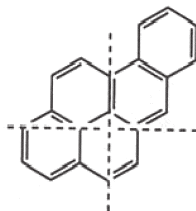
dibentzo[def,p]krisenoa

3. irudia

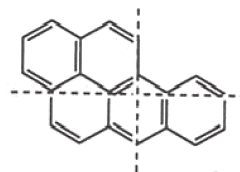
- Ordezkatzaileen izenek —o bukaera dute (bentzo, nafto, fenantro...).
- Ordezkatzaile errazena aukeratu behar da. Adibidez, errazagoa da bentzo[g]kriseno esatea dibentzo[a,l]fenantreno esatea baino.
- Parentesi artean, zein aurpegitan dauden adierazi behar da (3. irudia)



Orientazio zuzena



Orientazio okerra



Orientazio okerra

4. irudia

Molekulak beti egon behar du «etzanda» ziklo gehien dituen aldetik.

HAPen ITURRIA

Baina zein da HAPen iturria? Nondik datoz alegia? Izan ere HAPek sorburu ezberdin asko baitituzte bai naturak sortuak direnek eta bai giza-

kiak sortutakoek ere. HAPak eratzeko baldintzarik egokienak 650-900°C temperatura tartean eta oxigeno gabeko atmosfera girotan ematen dira, materia organikoaren errekuntzan, hain zuzen ere. Eratzen diren konposatu aromatikoak, azetilenoa, butadienoa eta butilbentzeno aitzindariak baino egonkorragoak dira [1].

Dena den, temperatura handiak ez dira nahitaezkoak materia organikoaren aromatizazioa gertatu ahal izateko. Petrolio gordinaren eraketan adibidez, milioika urte behar dira, eta aromatizazioa temperatura txikietan gertatzen da sedimentuetan (<150°C). Azalduko prozesu hau era naturalean gertatzen da, gizakiak ez du parte hartzen alegia. Badaude naturan HAPak sortzen dituzten beste prozesu asko, hala nola basoetako suteak eta sumendien erupzioak. Era honetan sorturiko HAPak, haizearen bitartez era zabalean barreiatzen dira, eta agian leku jakin batetan sortutako HAP bat milaka kilometrora dagoen itsas sedimentu berrietan aurki dezakegu.

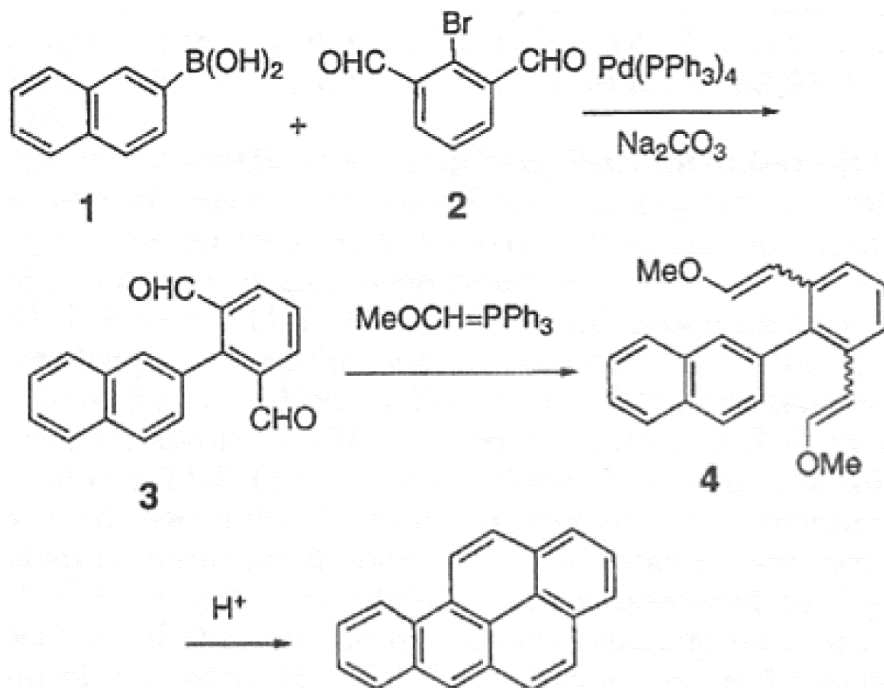
Gaur egun ordea, gizakiak eragindako prozesuen bitartez eratzen dira HAP gehienak. Iturri antropogeniko hauek beti daude gai organikoaren erreketaekin lotuak, eta bi eratan banandu ditzakegu: iturri estatikoak (petrolioaren industria, zentral termikoak, erraustegiak, etxe berogailuak, tabakoa...) edo mugikorak (gasolina eta diesel motoreak, petrolio isurketak, aire eta itsas garraioa...). Gaur egun erregai fosilen erreketa da HAPen iturburu nagusia zalantza barik. Horra hor 5. irudian agertzen zaigun autoa.



5. irudia

Nahiz eta tabako erreketaeren ekarpena HAPen eraketaren input osorako txikia izan, berak minbiziagatik eragindako heriotzak askoz ere gehiago dira batez ere herrialde garatuetan.

Era berean, esan beharra dago HAPen sintesi artifizialea egin daitekeela helburu kimiko analitikoekin. Sintesia hau batetik espezifikoa izan daiteke, erreakzio organiko konplexu eta garestien bitartez (6. irudia, bentzo(a)pirenoaren sintesia) eta bestalde sintesi ez espezifikoa ere erabili daiteke. Azken honetan, erraustegiaren hondakinak bezalako material oso kutsatuetatik hainbat HAP puru banatzea lortzen da banaketa-kromatografiaren bidez.



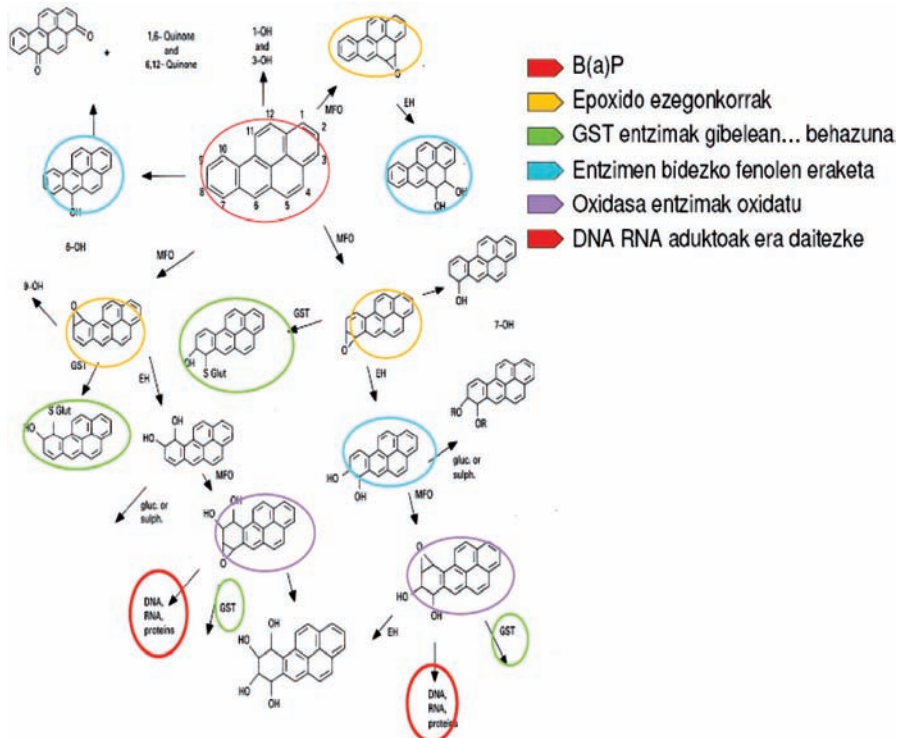
6. irudia

HAPak SUKALDEAN

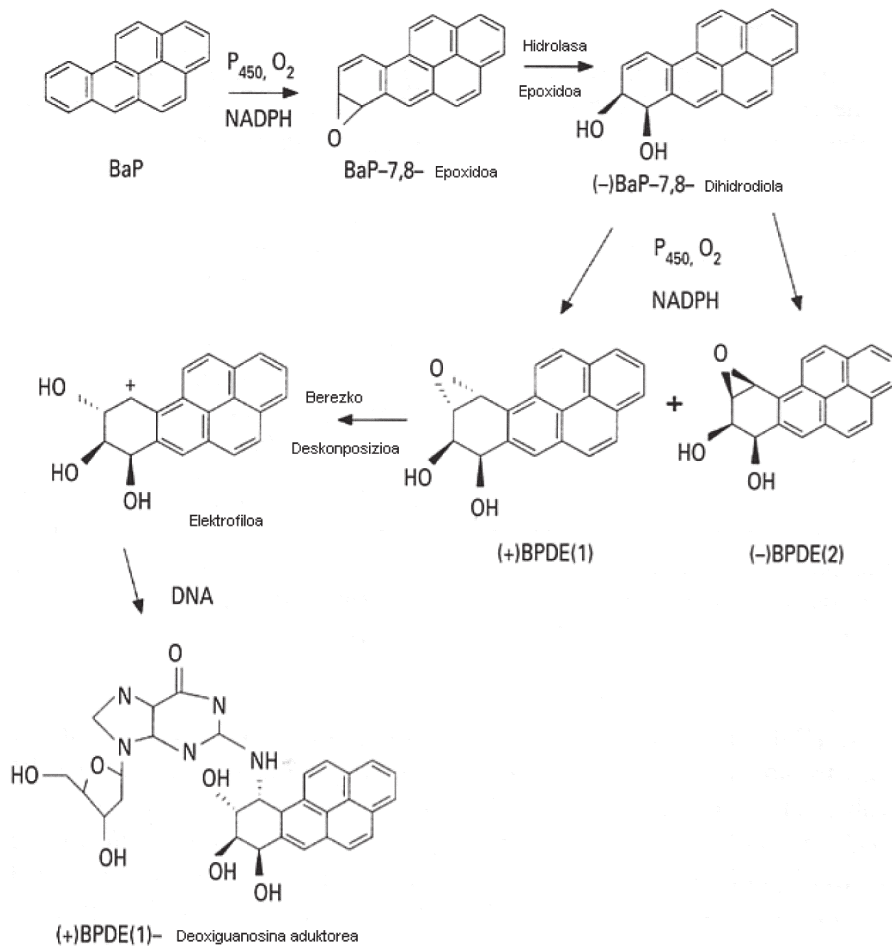
Zergatik horrenbeste ardura HAPen inguruan, nola eragin diezagukete konposatu hauek? Noski, gure osasunari eragiten diote, baina nola ipintzen da gizakia kontaktuan HAPekin, nola barneratzen ditu? Hainbat eratan jartzen da gizakia HAPen eraginpean. Konposatu hauek barneratzeko hiru bide nagusi daude: Lehenik, tabako-erretzea edota hiri oso kutsatuetako trafiko-kutsadura dugu eta bigarrenik, produktu kosmetikoak. Azken hau

dela-eta, Europako legedia gogortu egin da, baina Afrikan larruazala zuri-
tzeko produktu asko erabiltzen dira oraindik: petrolio eratorriak, HAP kon-
zentrazio handia dutenak eta hortaz minbizi-eragile direnak. Hirugarrenik,
elikagaietakoa da bide nagusia tabakorik erretzen ez dutenentzat. Egune-
roko janaria kutsatuta egon daiteke, beraz hidrokarburo polizikloak bar-
nera ditzakegu jatean. Baina nola kutsatzen dira jakiak? Bide ezberdin asko
daude: jakiak adibidez lur edo ur kutsatuen inguruan haziak izan badira,
barazkiak kasu, HAPekin kutsaturik egon daitezke. Bestalde, airean ku-
tsadura asko dagoen zonaldeetan, hala nola errepide ondoko baratze ba-
tean, HAPen kontzentrazio bat egon daiteke jakien gainean. Zer esanik ez,
kasu honetan barazkia jan aurretik ondo garbituz gero arrisku asko eki-
din ditzakegu. Baina kutsadura-iturri handia egotekotan (Prestigeren isur-
keta edota Iraken putzuen nahita egindako erreketak kasu), kutsadura maila
ikaragarria izan daiteke, eta kate trofikoan gertatzen den metaketa, oso
arriskutsua [3].

Jakietan HAPen metaketa eragiten duen beste iturri bat jakien manea-
tzea, kuzinatzea da. Kuzinatze era ezberdinak daude, eta horien artean ge-
hien kutsatzen dutenak hauek dira: jakien erreketak (barbakoan adibidez) eta



7. irudia

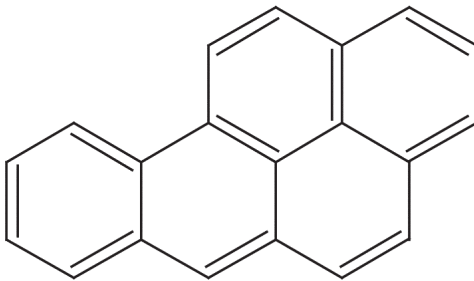


8. irudia

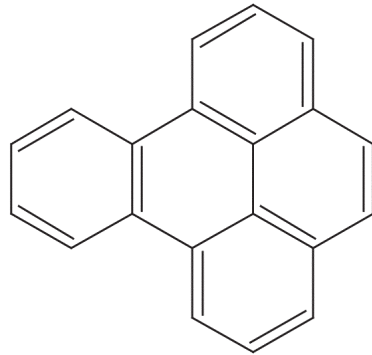
keztatzea [4]. Oliba olioien birfindaketak ere HAP asko sor ditzake. Kuzinatzean jakien eraldaketa gertatzen denean, HAPak eratzen dira janarian, eta janari hori irensterakoan barneratzen ditugu HAPak. Poliziklo aromatikoeek ibilbide metaboliko konplexua jarraitzen dute gure gorputzean zehar. Ibilbide horren amaiera ezberdinak gerta daitezke. Normalean behazuna eta gernuaren bidez kanporatuko ditugu aldez aurretik prozesu metabolikoetan eraldatutako HAPak. 7. irudian ikus daitezke adibidez Bentzo(a) pirenoren metabolismo ibilbide. Kasu batzuetan entzimen bidezko eraldaketa jazo eta HAPak hidrofilikoki bihurtu daitezke, modu horretan gorputzetik kanporatzeko errazago izanik. Baina beste batzuetan, hidroxilazio eta oxidazio prozesu luze baten ostean, gerta daitezke adibidez bentzo(a)pire-

noa aktibatu (8.irudia) eta elektroizale bihurtzea. Kasu horretan B(a)P aktibatua DNArekin erreakziona dezake, minbiziak eta mutazioak eragin daitzkeelarik [1].

Azpimarratu behar da HAP guztiek ez dituztela toxikotasun maila berdinak. Adibidez nabarmena da bentzo(a)pireno eta bentzo(e)pirenoaren arteko toxikotasun desberdintasuna. Lehenengoak toxikotasun mailak oso handiak erakusten dituen bitartean, bigarrenak ia ez du arriskurik (9. irudia). Hori dela eta, Europar Elkarteak elikagaietan lan egiten duten batzordeek HAPen kontzentrazio maila jakin batzuk ezarri dituzte elikagai batzuetan, oliba olioetan batez ere [3]. Uretan eta airean ere mugak ipini dituzte. Baina argi dago jaki guztiak ezin direla kontrolatu, eta horra hor barbakoaren kasu berezia. Aztertzeke zailtasun handiak ematen dituen aparatua da bera. Esan bezala, materia organikoaren erreketaren bidez HAPak era daitezke. Barbakoa edo parrila bat egiten dugunean, egurra edota ikatza erabiltzen dugu. Ondorioz janaria kutsatua gerta daiteke, azterketa batzuen esanetan neurri garrantzitsuan gainera. Nola neurtu zenbat HAP sortzen den eta zein neurritaraino kutsatzen diren jakiak?



Bentzo(a)pirenoa



Bentzo(e)pirenoa

9. irudia

HAPAK ETA BARBAKOA

Barbakoa baten kontrolak aldagai asko azaltzen dizkigu (10. irudia, barbakoa). Lehenik eta behin, tenperatura kontutan hartu beharko genuke, izan ere HAPak 650-900°C tartean eratzen baitira. Tenperatura baxuegiak baldin badira, denbora asko emango dugu jakiak erretzen, baina tenperaturak altuegiak badira, jakien kiskaltzea gerta daiteke, eta HAPen eraketa ere. Jaki eta sugarren arteko distantzia ere kontuan hartu beharreko parametroa da. Izan ere jakiak hurbilegi ipiniz gero kiskaliak gertatzeko arriskua dago, eta urrutiegi ipinita ez dira inoiz egingo.

Haize da kontuan hartu behar dugun beste aldagai garrantzitsu bat. Egun haizetsua aukeratuz gero, barbakoa kanpoaldean egitean, oxigeno gehiago sartuko daugar eta janarien artean. Ondorioz, egur edo ikatzaren erreketak osoagoa izango da, alegia karbono dioxido gehiago eratuko da, eta hortaz hidrokarburo aromatiko poliziklo gutxiago jaurtikiko dira airea. Gainera haizeak berak HAPen barreiatu eragingo du; HAPek ez dute hortaz horren errazugarretatik jakietara jauzi egingo, eta airean barreiatuko dira.

Erabilitako erregaia ere aipagarria da; izan ere egurra edo ikatza erabiltzea ez da gauza bera, erraztasun handiagoz eratuko baitira HAPak azken honetatik. Jakiak eta sugarrak distantzia egokira kokatu behar dira. Ahal den neurrian, sugarretatik ateratzen duen kedarra ere saihestu behar da era berean.



10. irudia

Hainbat ikerketak erakutsi dute jakia kozinatzen denbora luzatzen den neurrian, HAPek jakietan duten kontzentrazioak ere gora egiten duela [5, 6, 7, 8]. Argi dago sugarren aurrean denbora gehiago ematen den neurrian kutsatzeko aukera ere gero eta haundiagoa dela. Bestalde denbora laburregi egonez gero eragile patogenoak kanporatzeko betarik ez litzateke izango eta beraz arreta handia jarri behar da horretan ere.

Jakien azalera dugu beste kontu interesgarria bat. Denok maite ditugu Euskal Herriko sagardotegiak eta bertan erretzen diren txuletoi ederrak.

Kontua da txuletoi baten azalera benetan handia dela eta hortaz eremu zabalak dauka agerian. HAPen kontzentrazioa neurtzerakoan, jakien azalera ez ezik, lodiera ere kontutan hartu behar da. Ez baita gauza bera haragixerra bat barbakoan erretzea edo azalera bera izan arren kilo bateko pisua duen txuletoia, azken honetan HAPen kontzentrazioa masarekiko txikia goa izango baita. Bestalde, barbakoan sardinak bezalako beste jaki asko ere erre daitezke (11. irudia). Sardina batek, txuletoi batekin alderatuz, azalera txikia du, baina zenbat sardina jaten ote ditugu «sardinada» batean? Kontutan izan behar dugu hori ere, azalera txikiko jaki unitate kutsatu asko janez gero HAP kopuru bera barnera baitezakegu. Zer da okerrago alegia, txuletoi bat edo hogeitaz sardina?



11. irudia

Azkenik, gantzak hartu behar dira kontutan. Jaki bat erretzerakoan gantzak isurtzen dira barbakoan. Gantz hauek tantaka erortzen dira sugarren gainera, eta hauetatik abiatuz HAPak ere era daitezke. Bide honen eragina xamurragoa izango da, baina kuantifikatzeko garaian kontuan hartu beharrekoa edonola. Gainera zenbait jaki HAPekin kutsatuak egon daitezke aldezturik. Adibidez keztatutako hirugiharra ohikoa da barbakoetan, eta keztatutako metodoaren arabera jakia kutsatua egongo da segurua asko. Izokinarena da beste kasu garrantzitsu bat. Izokina, itsasoan urteak eman ostean ibaira itzultzen da potolo-potolo errekan gora arrautzak erruteko. Masa molekular handiko HAPak, hidrofoboak izanik, ibaietan hauspeatu egiten dira, hauen ondoan kutsatuz. Han, sedimentu berrien artean eta landaretza artean metatzen dira, eta handik hartzen dute arrainek janaria. Izokinak HAP asko metatuko ditu bere gantzetan, hidrokarburo hauek lipofilikoak baitira. Ondoren gizakiak izokina arrantzatu eta keztatuko du eta gero agian kozinatu; azkenik biziki kutsaturiko lagin bat geldituko da.

Zorionez, gauzak ez dira adibide hauetatik ondoriozta litekeen bezain larriak. Europa iparraldeko zenbait herrialdetan sortu da benetako arazoak, han gu baino ohitura handiagoa omen dutelako janaria erretzeko. Hori nolabait arautu nahi bide dute legeen bidez, pertsona bakoitzeko eta urteko barbakoak kopuru finko bat ezarri; harrigarria benetan. Baina ez dugu

ahaztu behar hemen ere janari azkarraren fenomenoak gertatzen ari dela. Beti azkarrago joan nahi duen herri honetan janaria kozinatzeke era geroz eta azkarragoak erabiltzen dira, haien artean «fast food» jantokietan eta janaria errean parrilan. Gure osasuna zaindu nahi izatekotan argi dago ezin dugula egunero barbakoa bat egin bazkaltzeko. Zaindu behar da hortaz janariaren kalitatea eta janaria kozinatzeke erak.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Alan TOWNSHEND (1995): *Encyclopedia of Analytical Science*. Academic Press. Harcourt Brace & Company, Publishers. London.
- [2] Ronald G. HARVEY (1997): *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Wiley-VCH. USA.
- [3] EUROPEAN COMMISSION (2002): «Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food». *European Commission. Scientific Committee on food. December*.
- [4] GUILLÉN, M.D.; SOPELANA, P. and PARTEARROYO, M.A. (1997): «Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens». *Rev. Environ. Health*, **12**, 133-146.
- [5] LIJINSKI, W. and ROSS, A.E. (1967): «Production of carcinogenic polynuclear hydrocarbons in the cooking of food». *Food Cosmet. Toxicol.*, **5**, 343-347.
- [6] MOTTIER P.; PARISOD V. and TURESKY R.J. (2000): «Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry». *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1160-1166.
- [7] SAINT-AUBERT, B.; COOPER J.F.; ASTRE C.; SPILLOTIS J. and JOYEUX H. (1992): «Evaluation of the induction of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) by cooking on two geometrically different types of barbecue». *J. Food Compos. Anal.*, **5**, 257-263.
- [8] CHEN, B.H. and LIN, Y.S. (1997): «Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during processing of duck meat». *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1394-1403.