



BIOR

PĀRTIKAS DROŠĪBAS, DZĪVNIEKU VESELĪBAS
UN VIDES ZINĀTNISKAIS INSTITŪTS

INSTITŪTA “BIOR”

ATSKAITE

Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) (benzo(a)pirēna, kā arī četru PAO (benzo(a)pirēna, benzo(a)antracēna, benzo(b)fluorantēna un krizēna) summas) noteikšana Latvijas izcelsmes konvenciāli kūpinātā gaļā un gaļas produktos, zivīs un zivju produktos, kūpinātās brētliņās, konservētās kūpinātās brētliņās, kūpinātās gliemenēs, kā arī termiski apstrādātā gaļā un gaļas produktos, ko laiž tirgū galapatērētājam

Izpildītājs:

Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības
un vides zinātniskais institūts “BIOR”

RĪGA 2025

APSTIPRINU
Zemkopības ministrijas
Dzīvnieku veselības, audzēšanas, aizsardzības un pārtikas nekaitīguma departamenta direktore
Antra Briņķe

Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts "BIOR"

Zemkopības ministrijas pasūtītais zinātniskais pētījums

Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) (benzo(a)pirēna, kā arī četru PAO (benzo(a)pirēna, benzo(a)antracēna, benzo(b)fluorantēna un krizēna) summas) noteikšana Latvijas izcelsmes konvenciāli kūpinātā gaļā un gaļas produktos, zivīs un zivju produktos, kūpinātās brētliņās, konservētās kūpinātās brētliņās, kūpinātās gliemenēs, kā arī termiski apstrādātā gaļā un gaļas produktos, ko laiž tirgū galapatērētājam

GALA ATSKAITE

Rīga
2025

SATURS

IEVADS	4
1. LITERATŪRAS APSKATS	6
1.1. Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži	6
1.2. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu toksiskās īpašības	7
1.3. Eiropas Savienības normatīvie akti attiecībā uz PAO saturu pārtikas produktos	8
1.4. PAO veidošanās pārtikas produktos.....	9
1.5. PAO saturs zivju un gaļas produkcijā.....	10
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	13
2.1. Analītiskā metode PAO analīzēm	13
2.2. Analītiskā metode furanona, benzofurāna un stirola analīzēm.....	17
2.3. Pētījumā iekļauto paraugu apraksts	20
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	26
3.1. PAO saturs gaļas paraugos.....	26
3.2. PAO saturs zivju paraugos.....	28
3.3. Gaistošo savienojumu saturs gaļas un zivju paraugos	31
3.4. Ieteikumi PAO satura samazināšanai zivju pārstrādes uzņēmumos	33
4. SECINĀJUMI.....	35

IEVADS

Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO) ir organiskās vielas, kas sastāv no diviem vai vairākiem savstarpēji savienotiem aromātiskiem benzola gredzeniem. Struktūras dēļ PAO ir hidrofobi savienojumi, kas slikti šķīst ūdenī, bet labi šķīst taukos un organiskos šķīdinātājos. Tie ir ķīmiski stabili un izturīgi pret sadalīšanos, tāpēc viegli uzkrājas taukus saturošos pārtikas produktos. PAO pārtikas produktos nonāk galvenokārt termiskās apstrādes rezultātā. Tie rodas tad, kad produkti nonāk tiešā saskarē ar liesmu, dūmiem vai ļoti augstu temperatūru.

PAO visbiežāk atrodami kūpinātos gaļas un zivju produktos. To koncentrācija pārtikas produktos ir atkarīga no gatavošanas tehnoloģijas, temperatūras un apstrādes ilguma. PAO ir toksiski savienojumi, jo daudziem no tiem piemīt kancerogēna un mutagēna ietekme, kas var bojāt cilvēka šūnu DNS un veicināt vēža attīstību. To toksiskums ir atkarīgs no konkrētā PAO veida, kā arī no koncentrācijas un uzņemšanas ilguma.

Eiropas Savienībā maksimāli pieļaujamais PAO daudzums pārtikas produktos ir noteikts ar Regulu 2023/915. Šī regula paredz stingri kontrolēt četru PAO savienojumu (benzo(a)pirēna, benz(a)antracēna, benzo(b)fluorantēna un krizēna) koncentrāciju pārtikā. Tomēr, ņemot vērā PAO izteikti kancerogēnās īpašības un to risku cilvēka veselībai, vairākas Eiropas Savienības dalībvalstis ir ierosinājušas vēl vairāk samazināt pieļaujamās PAO koncentrācijas pārtikas produktos. Vienlaikus tiek apsvērta arī iespēja paplašināt regulējumu, nosakot normatīvās robežas vēl citiem papildu PAO savienojumiem.

Latvijā kūpināšana ir ļoti iecienīta un plaši izmantota pārtikas apstrādes metode. Tāpēc stingrāku PAO normu ieviešana var radīt būtiskus izaicinājumus un apdraudēt ražošanas iespējas vairākos vietējos pārtikas ražošanas sektoros. Ņemot vērā iespējamos riskus kūpināšanas nozarei Latvijā, ir nepieciešams veikt detalizētu pētījumu par PAO līmeņiem Latvijā ražotos konvenciāli kūpinātos gaļas un zivju produktos. Šī pētījuma ietvaros plānots ievākt un analizēt 200 paraugus no konvenciāli kūpinātiem produktiem, lai iegūtu objektīvu un ticamu informāciju par faktisko piesārņojuma līmeni.

Pētījuma galvenais mērķis ir iegūt zinātniski pamatotus datus par PAO koncentrāciju konvenciāli kūpinātos Latvijas gaļas un zivju produktos. Ņemot vērā tendenci Eiropas Savienībā pastiprināt pārtikas nekaitīguma prasības un iespējamo stingrāku normatīvo ierobežojumu ieviešanu PAO saturam, īpaši svarīgi ir precīzi novērtēt faktisko piesārņojuma līmeni produktos, lai saprastu šīs situācijas potenciālo ietekmi uz vietējo pārtikas nozari. Ievāktie dati no 200 paraugiem ļaus iegūt detalizētu pārskatu par PAO satura izmaiņām, atkarībā no izmantotajām tehnoloģijām, izejvielām un ražošanas prakses. Tas palīdzēs identificēt kritiskākās produktu grupas un ražošanas tehnoloģijas, kas rada vislielākos PAO piesārņojuma riskus. Šī informācija būs praktiski pielietojama

uzņēmumiem un ražotājiem, kuri varēs pilnveidot tehnoloģiskos procesus, lai efektīvi samazinātu PAO līmeni un nodrošinātu produktu atbilstību iespējamajiem stingrākiem ES regulējumiem. Pētījumā iegūtos rezultātus izmantos arī nozares interešu aizstāvībā Eiropas Savienības līmenī, informējot Eiropas Komisiju un Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādi (EFSA) par reālajiem PAO līmeņiem Latvijas pārtikas produktos. Tas ļaus pamatoti izvērtēt stingrāku normu ieviešanas lietderību un ietekmi uz kūpināšanas nozari, nodrošinot, ka turpmākās regulas izmaiņas tiek balstītas uz objektīviem un reāliem datiem. Šāda pieeja palīdzēs pasargāt Latvijas pārtikas ražotājus no nepamatoti stingrām prasībām, vienlaikus garantējot pārtikas nekaitīgumu patērētājiem. Rezultātā pētījums sniegs būtisku ieguldījumu Latvijas pārtikas produktu konkurētspējas saglabāšanā, ļaujot uzņēmumiem pielāgoties un efektīvi plānot attīstību, ņemot vērā iespējamās izmaiņu scenārijus ES normatīvajā regulējumā.

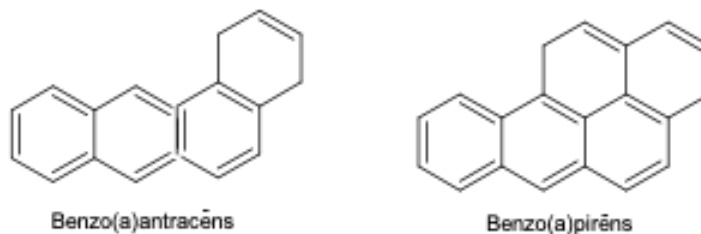
Darba uzdevumi:

- 1) Latvijas pārtikas ražošanas uzņēmumos noņemt 200 paraugu no konvenciāli kūpinātas (t. i., tiem, kam netiek izmantoti kūpināšanas aromatizētāji) gaļas un gaļas produktiem, zivīm un zivju produktiem, kūpinātām brētliņām, konservētām kūpinātām brētliņām, kūpinātām gliemenēm, kā arī termiski apstrādātas gaļas un gaļas produktiem, kas tiek laisti tirgū galapatērētājam;
- 2) Noteikt PAO līmeni ar gāzu hromatogrāfijas - masspektrometrijas metodi 200 produktiem;
- 3) Veikt eksperimentus par iespēju noteikt papildu savienojumus no PAO grupas (benzofurānu, stirēnu un 2-furanonu), kā arī noteikt šos savienojumus 40 konvenciāli kūpinātas gaļas un gaļas produktu paraugos, zivju un zivju produktu paraugos, kūpinātu brētliņu un konservētu kūpinātu brētliņu paraugos ar lielāko PAO saturu;
- 4) Apkopot un izvērtēt iegūtos rezultātus, kā arī izstrādāt ieteikumus zivju produktu pārstrādes uzņēmumiem PAO līmeņa samazināšanai;
- 5) Nosūtīt iegūtos PAO piesārņojuma datus Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādei (EFSA).

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži

Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO) veido vienu no lielākajām un ķīmiski daudzveidīgākajām organisko savienojumu grupām, kas sastopama gan dabiskos procesos, gan cilvēka radītā vidē. To struktūru veido divi līdz septiņi kondensēti aromātiski vai citi cikliskie gredzeni.



1. att. Benzo(a)antracēna un benzo(a)pirēna struktūrformulas

Lai gan neliels daudzums PAO dabā rodas ģeoloģisko un termālo procesu, kā arī biomasas degšanas laikā, absolūti lielākā daļa šo savienojumu nonāk vidē cilvēka darbības rezultātā, īpaši nepilnīgas organisko materiālu oksidācijas un sadegšanas procesos. Mūsdienu pilsētvidē dominējošais avots ir fosilās degvielas izmantošana – akmeņogļu un naftas produktu sadedzināšana, koksnes un dažādu kokmateriālu dedzināšana gan industriāli, gan mājāsaimniecībā, kā arī transporta sektors. Automašīnas, īpaši dīzeļtransportlīdzekļi, ir nozīmīgākie PAO emitētāji lielākajā daļā Eiropas pilsētu, bet ievērojams pienesums nāk arī no mazāka izmēra iekārtām, piemēram, mopēdiem, motorzāģiem un zāles pļāvējiem. Globālās emisiju aplēses rāda, ka cilvēka radītā PAO slodze vidē ir vairākas reizes lielāka par dabisko fona līmeni, kas nozīmē, ka iedarbība uz šiem savienojumiem ir cilvēka dzīves neatņemama sastāvdaļa.

Ķīmiski PAO ir samērā inerti, ar nelielu reaktivitāti istabas temperatūrā, taču to uzvedība strauji mainās, pieaugot gredzenu skaitam. Lielmolekulārie PAO kļūst termiski stabilāki, vienlaikus reaģējot vieglāk nekā vienkāršākie savienojumi, piemēram, naftalīns. Šiem savienojumiem ir zema gaistamība, un tādēļ tie galvenokārt saistās ar aerosolu un putekļu daļiņām, īpaši ar kvēpiem, kas rodas nepilnīgas sadegšanas procesos. Ūdenī tie šķīst ļoti slikti. Šī fizikāli ķīmisko īpašību kombinācija nodrošina to, ka PAO var viegli izplatīties atmosfērā kā piesārņotu daļiņu sastāvdaļa, nosēsties uz augsnes un ūdens virsmas, uzkrāties sedimentos un ilgstoši saglabāties vidē.

Cilvēku saskare ar PAO var notikt dažādos veidos – ieelpojot piesārņotu gaisu, kontaktējoties ar piesārņotu augsni vai ūdeni, kā arī uzņemot tos ar pārtiku. Tieši tāpēc šo savienojumu ietekme uz veselību ir tik plaši pētīta. Daudzi PAO ir zināmi vai iespējami kancerogēni, un tie spēj organismā pārvērsties par aktīviem metabolītiem, kas reaģē ar DNS molekulām. Plaušu vēzis ir biežāk minētais risks iedarbībai ar PAO piesārņotu gaisu, taču ilgstoša iedarbība var skart arī ādu, aknas un imūnsistēmu. Pašlaik aprakstīti vairāk nekā 250 PAO, un liela daļa no tiem var negatīvi ietekmēt dzīvos organismus. Apmēram trešdaļa šo savienojumu var nonākt pārtikas produktos, un tur tie kļūst par īpaši nozīmīgu pārtikas nekaitīguma jautājumu.

1.2. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu toksiskās īpašības

PAO toksiskums ir saistīts ar to ķīmisko struktūru un metabolismu. Tie ir hidrofoli savienojumi, kuru daudzgredzenu aromātiskās sistēmas ļauj tiem viegli saistīties ar lipīdiem audos, membrānās un bioloģiskajos šķidrums. Lai gan paši neaktivētie PAO daudziem organismiem var būt salīdzinoši mazreaktīvi, tie kļūst īpaši bīstami brīdī, kad organismā tos aktivē oksidējošie enzīmi, piemēram, citohroms P450. Šīs reakcijas rada reaktīvus epoksīdus un dihidroepoksīdus, kas spēj saistīties ar DNS bāzēm, izraisot mutācijas, hromosomu bojājumus un traucējot šūnu normālu dalīšanos un replikāciju. Tieši šie metabolīti, nevis pats sākotnējais PAO, ir atbildīgi par kancerogēnās aktivitātes attīstību.

Benzo(a)pirēns ir klasiskais piemērs, jo lai gan tas pats par sevi nav visaktīvākais savienojums, tā metabolīti, īpaši 7,8-diol-9,10-epoksīds, spēj veidot stabilus aduktus ar guanīnu DNS molekulā. Šie adukti kavē DNS replikāciju, izraisa kļūdas šūnu dalīšanās laikā un var uzsākt audzēju attīstību. Eksperimentos pelēm un žurkām nelielas BaP devas ir izraisījušas aknu bojājumus, teratogēnas sekas un vairākus audzēju veidus, bet cilvēkiem epidemioloģiskie pētījumi norāda uz saistību starp paaugstinātu PAO ekspozīciju un plaušu, ādas, aknu, kuņģa un urīnpūšļa vēža risku.

Lielākā daļa PAO ir kancerogēni vai potenciāli kancerogēni. Mutagēnā iedarbība izpaužas kā struktūras izmaiņas DNS molekulā, bet teratogēna iedarbība – kā attīstības traucējumi embrijam. PAO var ietekmēt arī imūnsistēmu, palielināt oksidatīvo stresu un bojāt sirds un asinsvadu sistēmu. Vairāki pētījumi liecina par aterosklerozes riska pieaugumu, hronisku iekaisuma procesu aktivāciju un iespējamu saistību ar hipertensiju un trombozes risku. Hroniska iedarbība var skart arī nervu sistēmu, radot uzvedības un kognitīvus traucējumus, kā arī ietekmēt reproduktīvo veselību.

Svarīgi ir arī tas, ka PAO iedarbības smagumu nosaka ne tikai savienojuma koncentrācija, bet arī ekspozīcijas ilgums un veids – vai tie tiek ieelpoti, absorbējas caur ādu vai nonāk organismā ar uzturu. Hroniska zema līmeņa ekspozīcija, īpaši kombinācijā ar citiem riska faktoriem, var veidot kumulatīvu efektu, kas gadiem ilgi palielina audzēju un citu slimību iespējamību. Kopumā PAO toksiskums ir cieši saistīts ar to spēju organismā pārvērsties par reaktīvām formām, uzkrāties audos un ilgstoši iedarboties šūnu līmenī. Šī iemesla dēļ tie ir viena no visvairāk pētītajām piesārņotāju grupām, un to kontrole pārtikā ir neatņemama pārtikas nekaitīguma sistēmas sastāvdaļa.

1.3. Eiropas Savienības normatīvie akti attiecībā uz PAO saturu pārtikas produktos

Eiropas Savienības regulējums par policikliskajiem aromātiskajiem ogļūdeņražiem (PAO) pārtikas produktos balstās uz mērķi pēc iespējas samazināt šo kancerogēno savienojumu klātbūtni pārtikas piegādes ķēdē. PAO iedarbība uz veselību ir cieši saistīta ar to mutagēnajām un kancerogēnajām īpašībām, tāpēc Eiropas Savienībā tiek izmantota stingra regulatīvā pieeja, kas nosaka maksimālos pieļaujamos līmeņus gan atsevišķiem savienojumiem, gan to kopējiem indikatoriem. Šobrīd spēkā esošais pamatdokuments, kas harmonizē piesārņotāju līmeņu prasības pārtikā, ir Komisijas Regula (ES) 2023/915. Regula paredz, ka daudz precīzāku riska raksturu sniedz četrus savienojumus ietverošais indikators PAO4, kas sastāv no benzo(a)pirēna, benzo(a)antracēna, benzo(b)fluorantēna un krizēna. Šie savienojumi tiek uzskatīti par visnozīmīgākajiem no toksikoloģiskā viedokļa, tāpēc tie tiek izmantoti kā pamatrādītāji, novērtējot gan kūpinātu, gan termiski apstrādātu produktu nekaitīgumu.

Regula (ES) 2023/915 nosaka diferencētus maksimāli pieļaujamos līmeņus dažādām pārtikas produktu grupām, balstoties uz to PAO veidošanās risku. Visstingrākie ierobežojumi attiecas uz kūpinātu gaļu, kūpinātām zivīm un zivju produktiem, kā arī uz produktiem, kas paredzēti zīdaiņiem un maziem bērniem.

Regulas (ES) 2023/915 prasības attiecībā uz PAO piesārņojumu konvenciāli kūpinātā gaļas un zivju produkcijā

Produktu grupa	Satura normas
Kūpināta gaļa un kūpināti gaļas produkti	Benzo(a)pirēns (BaP): 2,0 µg/kg PAO4 (BaP + BaA + BbF + Chr): 12,0 µg/kg
Kūpinātas zivis un citi kūpināti zivsaimniecības produkti	BaP: 2,0 µg/kg PAO4: 12,0 µg/kg
Kūpinātas šprotes un konservētas kūpinātas šprotes (<i>Sprattus sprattus</i>)	BaP: 5,0 µg/kg PAO4: 30,0 µg/kg
Gliemji (svaigi, atdzesēti vai saldēti)	BaP: 5,0 µg/kg PAO4: 30,0 µg/kg
Kūpināti gliemji	BaP: 6,0 µg/kg PAO4: 35,0 µg/kg

Regula (ES) 2023/915 paredz, ka Latvija drīkst savā tirgū laist tradicionāli kūpinātu cūkgaļu, karsti kūpinātu vistas gaļu, karsti kūpinātas desas un karsti kūpinātu medījamo dzīvnieku gaļu, kur PAO līmeņi pārsniedz vispārējos maksimālos līmeņus, ja vien benzo(a)pirēna saturs nepārsniedz 5,0 µg/kg un PAO4 summa – 30,0 µg/kg. Vienlaikus regula prasa turpināt šo produktu PAO uzraudzību un piemērot labu kūpināšanas praksi, cik vien iespējams saglabājot tradicionālās garšas un citas organoleptiskās īpašības.

Līdzās maksimālajiem līmeņiem ES regulējums nosaka arī prasības attiecībā uz paraugu ņemšanu un analītisko metožu kvalitāti, kas jāizmanto PAO noteikšanai. Komisijas Regula (ES) Nr. 836/2011 joprojām ir spēkā attiecībā uz paraugu sagatavošanas, ekstrakcijas un noteikšanas procedūrām un nosaka analītiskās kvalitātes kritērijus, kas jāievēro laboratorijām. Šīs prasības nodrošina, ka dažādās ES dalībvalstīs veikto analīžu rezultāti ir savstarpēji salīdzināmi, un veido pamatu uzticamai pārtikas drošības uzraudzībai.

1.4. PAO veidošanās pārtikas produktos

PAO veidošanās pārtikas produktos ir cieši saistīta ar termiskajiem procesiem, kuros organiskās vielas tiek pakļautas augstai temperatūrai un skābekļa trūcumam. Šādos apstākļos notiek pirolīze un nepilnīga oglekli saturošu savienojumu oksidācija, kas producē plašu PAO spektru. Jo augstāka un ilgstošāka ir temperatūras iedarbība, jo intensīvāks ir radikāļu veidošanās process, kas veicina aromātisko gredzenu kondensāciju. Līdz ar to PAO saturs pārtikā nav nejaušs, bet tiešs tehnoloģiskā procesa blakusprodukts, ko nosaka gan izmantotie izejmateriāli, gan gatavošanas metode. Viens no nozīmīgākajiem PAO veidošanās mehānismiem ir pārtikas termiskā apstrāde tiešā saskarē ar karstiem dūmiem vai liesmu. Kūpināšana, grilēšana un cepšana atklātā ugunī rada apstākļus, kas īpaši labvēlīgi PAO rašanās procesiem. Temperatūras diapazons 500–700 °C, kas raksturīgs koksnes pirolīzei un ogļu sadegšanai, ir optimāls aromātisko radikāļu veidošanai. Šie radikāļi kondensējas sarežģītos daudzgredzenu savienojumos, kas vēlāk nogulsnējas uz pārtikas virsmas.

Grilējot uz kokoglēm, tauku pilieni, kas nokļūst uz karstās virsmas, iztvaiko un sadegot rada vēl papildu aromātiskos radikāļus. Šis process īpaši veicina benzo(a)pirēna, benzo(b)fluorantēna un citu augstas toksicitātes PAO veidošanos. Pētījumi rāda, ka jo tuvāk produkti atrodas siltuma avotam un jo intensīvāka ir tauku pilēšana uz karstās virsmas, jo augstāks ir kopējais PAO daudzums gatavajā produktā. Arī kūpināšana rada vairākus iespējamus PAO avotus. Tie var veidoties gan pašā degšanas procesā, gan dūmu kondensācijas laikā, gan nokļūt uz produkta, dūmiem virzoties caur kūpināšanas kameru. Liela nozīme ir tam, kāds kurināmais tiek izmantots, kāda ir koksnes mitruma pakāpe, gaisa padeve, temperatūras kontrole un kūpināšanas ilgums. Kūpināšanas metodes, kurās izmanto neattīrītus dūmus, rada augstāku PAO līmeni kūpinātajā produkcijā, nekā modernas kombinētās kūpināšanas sistēmas, kurās dūmi tiek filtrēti vai kondensēti, pirms tie nonāk kontaktā ar produktu.

Tāpēc mūsdienās arvien plašāk izmanto kūpināšanas aromatizētājus, kas piešķir produktam raksturīgo garšu, vienlaikus būtiski samazinot toksisko savienojumu klātbūtni.

PAO veidošanos pārtikā nosaka vairāku faktoru kombinācija: gatavošanas temperatūra, procesa ilgums, attālums no liesmas, tauku klātbūtne, izmantotā iekārta un kurināmais, kā arī izejmateriālu tīrība. Praktiskās risinājumu ieviešanas dēļ pārtikas nozare pastāvīgi pilnveido apstrādes tehnoloģijas un aprīkojumu, lai samazinātu šo savienojumu veidošanos, vienlaikus saglabājot produktu nekaitīgumu un raksturīgo garšu.

1.5. PAO saturs zivju un gaļas produkcijā

PAO saturs zivju un gaļas produkcijā ir viens no visvairāk pētītajiem jautājumiem, jo tieši šīs produktu grupas, īpaši kūpinātie un grilētie izstrādājumi, ir galvenie uztura avoti cilvēka ekspozīcijai. EFSA apkopotie dati jau pirms vairāk nekā desmit gadiem parādīja, ka lielākā daļa pārtikas produktu satur ļoti zemas PAO koncentrācijas, taču kūpinātajās zivīs un gaļas produktos līmeņi ir būtiski augstāki un var pietuvoties vai pat pārsniegt normatīvi noteiktās robežvērtības. Literatūras dati rāda, ka PAO saturs zivju un gaļas produkcijā var svārstīties ļoti plašā diapazonā – no vērtībām, kas ir daudzkārt zem ES noteiktajiem limitiem, līdz gadījumiem, kad nekontrolētas kūpināšanas vai grilēšanas apstākļos robežvērtības tiek ievērojami pārsniegtas. Tas apstiprina, ka tehnoloģiskā procesa kontrole ir galvenais faktors PAO riska mazināšanai.

Zinātniskās literatūras dati par PAO līmeņiem kūpinātos zivju un gaļas produktos

Produkts un apstrāde	Valsts / pētījums	Benzo(a)pirēns, BaP (µg/kg)	ΣPAO4 vai cits PAO rādītājs (µg/kg)	Atbilstība ES normām
Karsti kūpināta forele, jūras asaris, Atlantijas tuncis, skumbrija	Turcija, rūpnieciska kūpināšana (Tümerkan et al., 2022)	BaP LOQ līmenī, izņemot kūpinātu skumbriju (augstākais BaP šajā pētījumā, <2 µg/kg)	PAO4: 1,21 µg/kg (forele, jūras asaris), 1,31 µg/kg (tuncis), 5,81 µg/kg (skumbrija), 7,52 µg/kg (bonito)	Visi paraugi atbilda ES limitam 2 µg/kg BaP un 12 µg/kg PAO4
Kūpinātas jūras un saldūdens zivis (dažādas sugas)	14 Āfrikas un Āzijas valstis, FAO/WHO (Ingenbleek et al., 2019)	–	PAO4: vidēji 179,7 µg/kg; maksimums 560,4 µg/kg	Ļoti augsts piesārņojums tradicionālajās kūpinātavās; bieži pārsniedz ES 12 µg/kg limitu
Kūpinātas zivis (vairākas sugas)	Rumānija (Mihalca et al., 2010)	BaP 0,6–8,4 µg/kg (6 no paraugiem >5 µg/kg)	PAO4 tipiski līdz 10-20 µg/kg diapazonā	Paraugi no tradicionālām kūpinātavām bieži pārsniedza BaP limitu 5 µg/kg (tolaik spēkā esošais)

Kūpinātās zivis un konservētas šprotes eļļā	Latvija u.c. (Stumpe-Vīksna et al., 2008)	Kūpinātās zivis kopumā: BaP 0,8–13,9 µg/kg; kūpinātās šprotēs >5 µg/kg BaP ~67 % paraugu; šprotu eļļā vidēji ~0,38 µg/kg BaP	Kopējais PAO saturs (PAO vai PAO4) bieži desmitiem µg/kg tradicionāli kūpinātos un konservētajos produktos	Grūti nodrošināt BaP <5 µg/kg visās šprotu ražošanas stadijās; eļļas frakcijā uzkrājas būtiska PAO daļa
Kūpinātās zivis (vairākas sugas; dažādas metodes)	Dažādi pētījumi (Sahin et al., 2020 u.c.)	Vidējais BaP līmenis kūpinātās zivīs ap 0,5 µg/kg; atsevišķos gadījumos BaP sasniedza līdz pat desmitiem mg/kg ļoti piesārņotos paraugos	PAO4 0,034–17 200 µg/kg (0,034–17,2 mg/kg)	Ļoti plašs diapazons – no labi kontrolētas rūpnieciskas ražošanas līdz stipri piesārņotiem tradicionāli kūpinātiem paraugiem
Kūpināta gaļa (EFSA dati)	ES EFSA datu analīze (Tsutsumi et al., 2020, atsaucoties uz EFSA)	Vidēji BaP 0,23 µg/kg	Vidēji PAO4 1,84 µg/kg; Σ15PAO 2,97 µg/kg	Tipiskais rūpnieciski kūpinātu gaļas produktu piesārņojuma līmenis ES tirgū, parasti zem normatīvajām robežām
Tradicionāli kūpināts mājas speķis, desa, pancetta u.c.	Serbija, sausās žāvētas gaļas izstrādājumi (Vranešević et al., 2024)	BaP lielākoties <MDL; tradicionālajā kūpinātavā: 0,84 µg/kg (sausais cūkšķiņķis), 1,1 µg/kg (mājas speķis)	PAO4: mājas speķis 15,82 µg/kg; mājas desa 9,42 µg/kg; “Kamendin pancetta” 8,05 µg/kg; “Budim” desa 5,28 µg/kg	Mājas speķim PAO4 pārsniedza 12 µg/kg limitu; galvenā atšķirība – tradicionālā dūmošana kūpinātavā vs kamera/ATMOS
Kūpināts šķiņķis, bekons, desa (rūpnieciski un tradicionāli)	Rumānija un citas ES valstis (Sampaio et al., 2021)	BaP parasti <1 µg/kg, taču daļā tradicionālo izstrādājumu tuvojās vai pārsniedza 2 µg/kg	PAO4: tipiski 1–5 µg/kg rūpnieciskiem produktiem; līdz 15–18 µg/kg dažiem kūpināta šķiņķa un bekona paraugiem; atsevišķos gadījumos ~58,4 µg/kg un ~48,9 µg/kg (būtisks normu pārsniegums)	Uzskatāmi parāda kontrastu starp kontrolētu ražošanu un tradicionālām kūpināšanas praksēm ar ievērojami augstākiem PAO līmeņiem

Zivju un gaļas produkti ir vieni no galvenajiem PAO avotiem uzturā, īpaši tad, ja produkti tiek kūpināti, grilēti vai pakļauti intensīvai termiskai apstrādei. Lai gan PAO var veidoties gan tauku oksidācijas, gan dūmu pirolīzes procesos, galvenais piesārņojuma avots ir organisko materiālu nepilnīga sadegšana un dūmu nokrišana uz pārtikas virsmas. Literatūras dati liecina, ka PAO koncentrācijas šajās pārtikas grupās var būt ļoti svārstīgas – no ļoti zema līmeņa rūpnieciski ražotos produktos līdz būtiski paaugstinātām koncentrācijām tradicionālās kūpināšanas apstākļos. Zivju produktos PAO saturs visciešāk korelē ar kūpināšanas tehnoloģiju un dūmu īpašībām. Rūpnieciski kūpinātās zivīs PAO koncentrācijas parasti ir salīdzinoši zemas: piemēram, Tümerkan (2022) konstatēja PAO4 līmeņus 1,21–7,52 µg/kg dažādām karsti kūpinātu zivju sugām, savukārt benzo(a)pirēns (BaP) lielākoties bija zem noteikšanas robežas vai <2 µg/kg. Tomēr tradicionālās un mazāk kontrolētās

kūpinātavās piesārņojuma līmenis var būt ievērojami augstāks. FAO/WHO pētījumā par zivīm 14 valstīs PAO4 maksimālā vērtība sasniedza 560,4 µg/kg. Atsevišķi Eiropas pētījumi rāda līdzīgas tendences. Rumānijā tradicionāli kūpinātās zivīs BaP svārstījās 0,6–8,4 µg/kg, un vairākos paraugos tas pārsniedza 5 µg/kg.

Gaļas produktos līdzīga atšķirība novērojama starp rūpnieciski kontrolētiem un tradicionāli kūpinātiem produktiem. EFSA dati par vispārējo situāciju ES liecina par relatīvi zemu piesārņojuma līmeni: vidējais BaP koncentrācijas gaļas produktos ir 0,23 µg/kg, bet PAO4 – ap 1,8 µg/kg, kas ievērojami zemāks par Regulas (ES) 2023/915 noteikto 12 µg/kg robežvērtību. Tomēr tradicionālas kūpināšanas apstākļos šie līmeņi būtiski pieaug. Serbijā sausā žāvējumā un mājas kūpinājumos PAO4 sasniedza 15,82 µg/kg speķa paraugos, pārsniedzot ES pieļaujamos 12 µg/kg. Rumānijā dažos tradicionāli kūpinātos šķiņķos PAO4 pārsniedza pat 50 µg/kg, bet bekonā tika konstatēti līdz pat 48–49 µg/kg. Šīs atšķirības skaidrojamas ar dūmu temperatūru, nepietiekamu gaisa padevi, tauku pilēšanu uz liesmas un dūmu plūsmas nevienmērību.

Kopumā literatūras dati skaidri parāda, ka PAO saturs zivju un gaļas produktos nav vienmērīgs, bet ļoti atkarīgs no gatavošanas tehnoloģijas. Rūpnieciski kontrolētās kūpināšanas un žāvēšanas sistēmas spēj nodrošināt produktus ar ļoti zemu PAO līmeni, bieži pat vairākas reizes zem normatīvajām robežām. Turpretī tradicionālajās kūpinātavās, kur dūmu plūsma un temperatūra nav precīzi regulēta, PAO saturs var pieaugt līdz desmitiem vai simtiem mikrogramu uz kilogramu.

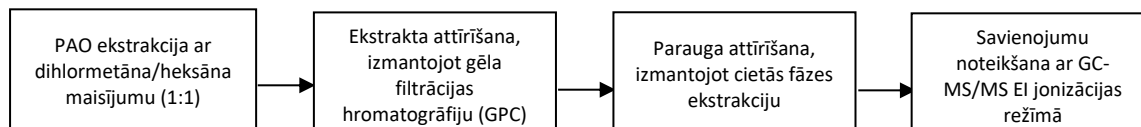
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Analītiskā metode PAO analīzēm

Analīzes princips un pielietojšanas sfēra

Metode paredzēta policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) noteikšanai pārtikas produktos (kūpinātā gaļas un zivju produkcija), izmantojot gāzu hromatogrāfiju – tandēma masspektrometriju.

Pārtikas produktu analīze ietver etapus:



Reāģenti un materiāli

- Cikloheksāns (*HPLC tīrības pakāpes*);
- Heksāns (*HPLC tīrības pakāpes*);
- Dihlormetāns (*HPLC tīrības pakāpes*);
- Etilacetāts (*HPLC tīrības pakāpes*);
- Metanols (*HPLC tīrības pakāpes*);
- Bezūdens nātrija sulfāts (*analītiski tīrs*);
- Papīra filtri, poru diametrs 8 – 12 µm;
- Cietfāzes ekstrakcijas kolonnas Strata SI-1 Silica 500mg/6mL (*Phenomenex*) vai analogas;

Standartvielas un standartšķīdumi

Analīzēm tiek izmantotas PAO sertificētas standartvielas. Maisījumi no PAO standartiem *PAH-mix 9* (satur benzo[a]antracēnu (B[a]A), benzo[b]fluorantēnu (B[b]F), benzo[a]pirēnu (B[a]P) un krizēnu (Chr)) un *PAH-mix 9 deuterated* (satur benzo[a]antracēnu-D12 (D12-B[a]A), benzo[a]pirēnu-D12 (D12-B[a]A), benzo[b]fluorantēnu-D12 (D12-B[b]F) un krizēnu-D12 (D12-Chr)) iegādāti no *LGC standard* (Vācija) cikloheksānā ar koncentrāciju 100 ng/µL.

Darba šķīdumu pagatavošana

No standartu maisījumiem pagatavo PAO darba standartšķīdumus pārtikas analīzei ar koncentrāciju 0,1 un 0,5 ng/µL toluolā un iekšējo standartu (IS) šķīdumu toluolā ar koncentrāciju 1 ng/µL. Standartu maisījumus uzglabā ledusskapī +4°C temperatūrā, derīgi darbam 6 mēnešus pēc pagatavošanas.

Kalibrēšanas šķīdumu pagatavošana

No darba standartšķīdumiem toluolā (0,1 ng/µL, 0,5 ng/µL) un IS šķīduma toluolā (1 ng/µL) pagatavo kalibrēšanas šķīdumus. Kūpinājumiem izmanto 6 kalibrēšanas punktus, nepieciešamības gadījumā pievieno vēl divus. Tabulā apkopoti nepieciešamie standartu un toluolu tilpumi kalibrēšanas punktu pagatavošanai.

Kalibrēšanas šķīdumu pagatavošana

Pārtikas produkti				
Standarts	Kalibrēšanas punkts	C, ng/g	V(St), µL	V(toluols), µL
PAH-mix9 (0,1 ng/µL)	CS-1	0,1	2,75	69,75
	CS-2	0,5	13,75	58,75
PAH-mix9 (0,5 ng/µL)	CS-3	1	5,5	67
	CS-4	2	11	61,5
	CS-5	5	27,5	45
	CS-6	10	55	17,5
	CS-7	15	82,5	100 µL (Standartus ietvaicē)
	CS-8	20	110	
PAH-mix9 deut. (1 ng/µL)	IS	10	27,5	-

Aparatūra un trauki

- Analītiskie svāri ar precizitāti 0,0001g, *piem., Kern 770*;
- Svāri ar precizitāti 0,01 g, *piem., Sartorius*;
- Stikla piltuves;
- Mērkolbas, 10 mL;
- Mērcilindri, 25, 50, 100 un 250 mL;
- Apaļkolbas, 50 un 250 mL;
- Stikla mēģenes, 10 mL;
- Automātiskās pipetes ar maināmo tilpumu 200, 1000 un 5000 µL;
- Homogenizators, *piem., Vortex*;
- Polipropilēna strobriņi 15 un 50 mL, *piem., Sarstedt*;
- Ultraskaņas vanna, *piem., Cole-Parmer 8890*;
- Rotācijas ietvaicētājs, kas sastāv no rotācijas sistēmas (*Büchi Rotavapor R-114*), ūdens vannas (*Büchi Waterbath B-480*), vakuuma kontroles sistēmas (*KNF Neuberger Vakuumcontroller*) un ūdens dzesēšanas iekārtas;
- GPC sistēma *LC Tech Freestyle™* (Dorfen, Vācija), kas aprīkota ar stikla kolonnu (50 cm x 2.5 cm), kas piepildīta ar 50 g sorbenta *Bio-Beads SX3* (Bio-Rad, Filadelfija, ASV);
- GPC stikla autosamplera viāles;
- Centrifūga, *piem., Biosan*;
- Rezervuāri un adapteri SPE kolonnām;
- Cietās fāzes ekstrakcijas manifolds (*Alltech*);
- Valkuumsūknis;
- Sildīšanas un slāpekļa ietvaicēšanas sistēma;
- Autosamplera hromatogrāfiskas pudelītes ar ieliktņiem, 250 µL.

Paraugu sagatavošana

Kūpinājumos nosaka 4 PAO savienojumus – B[a]A, Chr, B[b]F un B[a]P. Paraugus sagatavo sērijās, katrā sērijā iekļauj tukšo paraugu un vismaz vienu paraugu ar standartpiedevu. Ja sērijā ir dažādas matricas (piemēram, vistas, cūka gaļa, zivs vai zivju konservi), tad katrai matricai jābūt vismaz vienai standartpiedevai. Paraugus homogenizē (tikai ēdamā daļa, piem., āda un muskuļi), sagriežot mazos gabaliņos un samaļot.

- 2,75 g homogenizētā parauga alikvotai pievieno 15 g bezūdens nātrija sulfāta un intensīvi samaisa, ļaujot sulfātam absorbēt mitrumu.
- Katram paraugam pievieno 27,5 µL iekšējo standartu šķīdumu toluolā (gala koncentrācija paraugā 10 ng/g).
- PAO ekstrahē ar 25 mL dihlormetāna/heksāna (1:1, v/v) maisījumu ultraskaņas vannā 10 min.
- Paraugus centrifugē 10 minūtes ar 3500 rpm istabas temperatūrā. Ekstraktu dekantē un veic atkārtotu ekstrakciju ar 15 mL svaiga šķīdinātāja maisījuma, ievietojot ultraskaņas vannā uz 10 min.
- Ekstraktus apvieno un šķīdinātāju ietvaicē ar rotācijas ietvaicētāju (40 °C, vispirms 600 mbar, tad 300 mbar).
- Atlikumu izšķīdina 5,0 mL cikloheksāna/etilacetāta (1:1, v/v) maisījumā, pielāgo tilpumu līdz 5,5 mL un centrifugē 10 min pie 3500 rpm istabas temperatūrā. 5,5 mL šķīduma pārnes GPC autosamplera stikla pudelītē.
- Izmantojot GPC sistēmu, no parauga ekstrakta tiek atdalīti lielmolekulāri savienojumi (piem., lipīdi). Veic GPC attīrīšanu (plūsmas ātrums 5 mL/min, injekcijas tilpums 5 mL). Par kustīgo fāzi izmanto cikloheksāna/etilacetāta (1:1, v/v) maisījumu un savācot frakciju no 27. līdz 51. minūtei.
- Iegūto frakciju ietvaicē uz rotācijas ietvaicētāja (40 °C, 230 mbar).
- Veic papildus attīrīšanu, izmantojot cietfāzes ekstrakciju (SPE) ar *Strata SI-1 Silica 500mg/6mL* kolonnām. SPE kolonnas kondicionē ar 5 mL cikloheksāna, tālāk sauso atlikumu pēc ietvaicēšanas šķīdina 2 x 4,5 mL cikloheksāna un uznes uz SPE kolonnām. Attīrīto ekstraktu uztver 15 mL polipropilēna stobriņos.
- Cikloheksānu ietvaicē ūdens vannā 40°C slāpekļa plūsmā. Sauso atlikumu šķīdina 100 µL toluola, pārnes 250 µL autosamplera pudelītēs un analizē ar GC-MS/MS.

GH-MS parametri

Instrumentālai analīzei izmanto gāzu hromatogrāfijas tandēma – masspektrometrijas sistēmu (piemēram, Shimadzu GCMS-TQ8040 vai ThermoScientific Trace 1610 TSQ 9610).

- Kolonna: Zebron ZB-50 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm vai analoga;
- Injekcijas tilpums: 1 µL;
- GH-MS pārēja: 280 °C;
- Injektors: Splitless, 280 °C;
- Nesējgāze: hēlijs, plūsmas ātrums: 1,2 mL/min;
- Jonu avota temperatūra 250 °C.

Gāzu hromatogrāfa temperatūras programma

Laiks, min	Ātrums, °C/min	Mērķa temp., °C	Turēšanas laiks, min
2,00	0,0	80	2,0
14,33	15,0	265	0,0
24,33	5,0	290	5,0
37,83	20,0	320	12,0

PAO prekursoru un produktu m/z fragmenti, kolīzijas enerģijas un izdalīšanas laiki

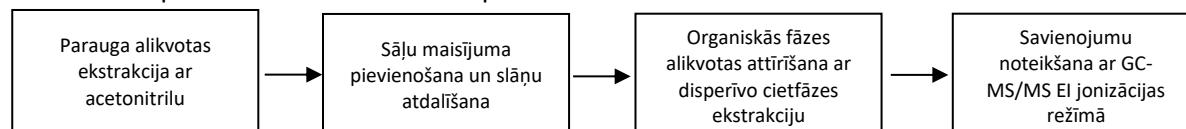
Savienojums	Prekursora m/z	Produkta m/z	Kolīzijas enerģija, eV	Izdalīšanas laiks, min
Benzo[a]antracēns-D12	240	238	20	17,4
Benzo[a]antracēns	228	202	17	17,5
Benzo[a]antracēns	228	226	17	
Krizēns-D12	240	238	20	17,6
Krizēns	228	202	17	17,7
Krizēns	228	226	17	
Benzo[b]fluorantēns-D12	264	260	20	20,9
Benzo[b]fluorantēns	252	250	20	21,0
Benzo[b]fluorantēns	252	226	20	
Benzo[a]pirēns-D12	264	260	20	22,6
Benzo[a]pirēns	252	250	20	22,7
Benzo[a]pirēns	252	226	20	

2.2. Analītiskā metode furanona, benzofurāna un stirola analīzēm

Analīzes princips un pielietojšanas sfēra

Metode paredzēta furanona, benzofurāna un stirola noteikšanai pārtikas produktos (kūpinātā gaļas un zivju produkcija), izmantojot gāzu hromatogrāfiju – tandēma masspektrometriju.

Pārtikas produktu analīze ietver etapus:



Reaģenti un materiāli

- 50 mL un 15 mL polipropilēna stobriņi (Sarstedt)
- Vienkanāla virzuļpipetes ar regulējamu tilpumu 0,5-10 μ L, 2-20 μ L, 20-200 μ L, 0,5 5,0 mL (Transferpette, Eppendorf);
- Slāpekļa ietvaicēšanas sistēma ar regulējamu temperatūru un gāzes plūsmas ātrumu (Biotage AB);
- Analītiskie svāri, $\pm 0,0001$ g (*KERN 770*);
- Laboratorijas svāri, $\pm 0,01$ g (*Sartorius*);
- Orbitālais maisītājs (*Scientific Industries Vortex-2 Genie*);
- Hromatogrāfijas stikla pudelītes ar ieliktniem, 250 μ L;
- Mehāniskais kratītājs (*IKA MS 3 basic*);
- Termostatējama centrifūga (*Thermo Multifuge-3L-R*);
- Gāzu hromatogrāfijas kolonna ZB-50 30 m x 0,250 mm x 0,250 μ m (*Phenomenex*)
- QuEChERS (*Phenomenex*). Saturs: 4,0 $\pm$ 0,2 g bezūdens magnija sulfāta, 1,00 $\pm$ 0,05 g nātrija hlorīda, 1,00 $\pm$ 0,05 g trinātrija citrāta dihidrāta, 0,50 $\pm$ 0,03 g dinātrija hidrogencitrāta seskvihidrāta;
- Primāro sekundāro amīnu (PSA) maisījums (*Phenomenex*). Saturs: 900 mg bezūdens magnija sulfāts, 150 mg PSA, 150 mg C18E;
- Bezūdens magnija sulfāts, 98% (Chempur);
- Supel™ QuE Z-Sep+ Bulk sorbents (Sigma-Aldrich);
- Acetonitrils (HPLC tīrības pakāpe, Honeywell).

Standartvielas un standartšķīdumi

Stirols (99,9%), 2-Furanons (97%), benzofurāns (95%) tika iegādātas kā tīras vielas (*Sigma*), D8-stirols ar koncentrāciju 100 μ g/mL metanolā un D8-naftalīns ar koncentrāciju 100 μ g/mL tika iegādāts no *LGC standards*.

Standartvielu pamatšķīdumus gatavoja gravimetriski nosverot $\sim$ 10 mg tīras vielas un izšķīdinot 10 mL mērkolbā ar acetonitrilu. Koncentrāciju aprēķināja ņemot vērā standartvielas iesvaru un standarta tīrību. Pamatšķīdumus šķīdumus uzglabāja -20°C saldētavā. Darba šķīdumus gatavoja acetonitrilā no pamatšķīdumiem (benzofurāns, stirols – 10 ng/ μ L, 2-furanons – 100 ng/ μ L).

Iekšējo standartu darba šķīdumus pagatavoja 10 mL mērkolbā atšķaidot 100 µL no pamatšķīdumiem ar acetonitrilu līdz atzīmei (darba šķīduma koncentrācija – 1 ng/µL).
Visus darba šķīdumus uzglabāja tumšā stikla pudelītēs, ledusskapī +4°C.

Paraugu sagatavošana

Paraugus gatavo sērijās, iekļaujot tukšo paraugu laboratorijas fona kontrolei un kvalitātes kontroles paraugu (QC, standartpiedevas uz parauga). Veic procedurālo kalibrēšanu ar koncentrāciju diapazonā stirolam un benzofurānam – 10-500 µg/kg, bet 2-furanonam – 10-10 000 µg/kg.

- 50 mL polipropilēna stobriņos iesvēr 5 g homogenizētā parauga alikvotu.
- Paraugiem pievieno 100 µL iekšējo standartu darba šķīduma, kontrolparaugiem pievieno mērķa savienojumu standartšķīdumu (koncentrācija stirolam, benzofurānam 100 µg/kg, 2-furanonam 1000 µg/kg parauga).
- Pievieno 10 mL acetonitrila, 10 minūtes maisa mehāniskajā kratītājā. Pievieno QuEChERS maisījumu un uzreiz spēcīgi sakrata. Ievieto paraugus 10 minūtes mehāniskajā kratītājā.
- Pēc ekstrakcijas paraugus centrifugē (3500 rpm, 10 min).
- 8 mL acetonitrila slāņa alikvotas pārnes stobriņos, kas satur PSA sāļu maisījumu. Stobriņus krata mehāniskajā maisītājā 10 minūtes un centrifugē (3500 rpm, 10 min).
- 500 µL parauga ekstrakta alikvotas pārnes *Ependorf* PP stobriņos, kuros iepriekš iesvērts 150 mg MgSO₄ un 50 mg Z-Sep+ sorbents. Stobriņus samaisa uz orbitālā maisītāja un centrifugē (2500 rpm, 1 min)
- 200 µL acetonitrila pārnes autosamplera pudelītēs un analizē ar GC-MS/MS.

Analītu kvantificēšanu ar iekšējo standartu metodi, izmantojot stirolam ka iekšējo standartu D8-stirolu, bet benzofurānam un 2-furanonam – D8-naftalīnu. Savienojumu kvantificēšanas līmenis 10 µg/kg.

GH-MS parametri

Instrumentālai analīzei izmanto gāzu hromatogrāfijas tandēma – masspektrometrijas sistēmu (piemēram, Shimadzu GCMS-TQ8040 vai ThermoScientific Trace 1610 TSQ 9610).

GH parametri stirola, benzofurāna un 2-furanona noteikšanai

Analītiskā kolonna	ZB-50 30 m x 0,250 mm x 0,250 µm (<i>Phenomenex</i>)			
PTV injektora temperatūras gradients, °C	Solis	Ātrums, °C/min	Temp., °C	Laiks, min
	Injekcija	-	260	0,10
	Pārnese	14	280	10
	Tīrīšana	10	300	25
Aux līnijas temperatūra, °C	280			
Avota temperatūra, °C	240			
Nesējgāze, plūsma	Hēlijs, 1,3 mL/min			
Injekcijas tilpums, µL	1			
<i>Splitless</i> laiks, <i>split</i> plūsma	1,00 min, 30 mL/min			

Temperatūras gradienta programma			
Laiks, min	Ātrums, °C/min	Mērķa temp., °C	Turēšanas laiks, min
2,00	0,0	50	2,0
8,17	30,0	85	5,0
15,17	5,0	95	5,0
23,83	30,0	265	3,0

Stirola, benzofurāna un 2-furanona prekursoru un produktu m/z fragmenti, kolīzijas enerģijas un izdalīšanas laiki

Savienojums	Prekursora m/z	Fragmenta m/z	Kolīzijas enerģija, eV	Izdalīšanas laiks, min.
Stirols	104	78	10	4,8
Stirols	103	77	10	
D8-Stirols	112	84	5	4,7
Benzofurāns	118	89	20	7,6
Benzofurāns	118	90	10	
2-Furanons	84	55	5	8,4
2-Furanons	84	56	5	
2-Furanons	55	41	30	
D8-Naftalīns	136	108	20	15,6

2.3. Pētījumā iekļauto paraugu apraksts

Pētījumā tika iegādāti un testēti 205 dažādi zivju un gaļas produkcijas paraugi. Iegādāto paraugu saraksts apkopots tabulā.

Pētījumā iekļauto kūpināto zivju produktu paraugu saraksts (n=140)

Nosaukums	Suga
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus vai Clupea harengus membras
Sterilizēti konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus vai Clupea harengus membras
Sterilizēti konservi "Kūpinātas šprotes rapšu eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Kūpinātas šprotes rapšu eļļā"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Reņģes eļļā"	Clupea harengus membras
Sterilizēti zivju konservi "Zeltainās reņģes tomātu mērcē"	Clupea harengus membras
Sterilizēti konservi "Kūpinātas šprotes rapšu eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus vai Clupea harengus membras
Sterilizēti konservi "Kūpinātas šprotes rapšu eļļā"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti zivju konservi "Kūpinātas reņģes eļļā"	Clupea harengus membras
Sterilizēti konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīga Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Kūpinātas šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Kūpinātas šprotes rapšu eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Aceptas brētliņas tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus

Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Lielās šprotes eļļā"	Clupea harengus membras
Sterilizēti zivju konservi "Zeltainās reņģes eļļā"	Clupea harengus membras
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus balticus
Sterilizēti zivju konservi "Rīga Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotu pastēte"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīga Gold Šprotu pastēte"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus vai Clupea harengus membras
Sterilizēti zivju konservi "Kūpinātas reņģes eļļā"	Clupea harengus membras
Kūpinātas moivas	Mallotus villosus
Kūpinātas reņģes	Clupea harengus membras
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes želejā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotu pastēte"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Lielās šprotes eļļā"	Clupea harengus membras
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Karsti kūpināts asaris	
Karsti kūpināta siļķe	
Karsti kūpināta mazā siļķe	
Karsti kūpināta karpas	
Auksti kūpināta skumbrija	
Auksti kūpināta skumbrija	
Auksti kūpināta skumbrija	
Auksti kūpināta skumbrija	
Karsti kūpināta makrele ar sieru	
Karsti kūpināta makrele ar ķiplokiem	
Karsti kūpināta makrele ar sieru	
Karsti kūpināta makrele ar sieru	
Karsti kūpināta vilkzivs	
Auksti kūpināta sviesta zivs	
Auksti kūpināta sviesta zivs	
Karsti kūpināts zutis	
Karsti kūpināts zutis	
Karsti kūpināts lasis	
Karsti kūpināts lasis	
Auksti kūpināts lasis	

Karsti kūpinātas reņģes	
Karsti kūpinātas reņģes	
Karsti kūpinātas moivas	
Karsti kūpinātas moivas	
Karsti kūpinātas moivas	
Karsti kūpināta makrele ar garšvielām	
Karsti kūpināta makrele ar ķiplokiem	
Karsti kūpināts makreles liemenis	
Karsti kūpināts asaris	
Auksti kūpināta makrele	
Karsti kūpināta laša rulete	
Karsti kūpināts lasis ar sieru	
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Rīgas brētliņas apceptas"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Kūpinātas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Kūpinātas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotes olīvēļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti zivju konservi "Šprotu pastēte"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Rīgas šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus vai Clupea harengus membras
Karsti kūpināta makrele	
Karsti kūpināta skumbrija ar sieru	
Karsti kūpināta skumbrijas rulete	
Karsti kūpināts zutis	
Sterilizēti konservi "Brētliņas apceptas tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Apceptas brētliņas tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Šprotes eļļā"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Reņģes apceptas tomātu mērcē"	Clupea harengus membras
Sterilizēti konservi "Šprotes tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Karsti kūpinātas reņģes	
Auksti kūpināta skumbrija "Roja"	
Auksti kūpināts savvaļas lasis	
Auksti kūpināta sviesta zivs	
Auksti kūpināts paltuss	
Karsti kūpinātas reņģes	
Karsti kūpināts lasis	
Karsti kūpinātas moivas	
Karsti kūpināts laša steiks	
Auksti kūpināta Atlantijas siļķe	
Karsti kūpināts laša steiks	
Sterilizēti konservi "Brētliņas tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Sterilizēti konservi "Brētliņas tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus balticus

Sterilizēti konservi "Brētliņas tomātu mērcē"	Sprattus Sprattus
Auksti kūpināta makrele	Scomber Scombrus
Karsti kūpināta makrele	Scomber Scombrus
Auksti kūpināta sviesta zivs	Lepidocybium flavobrunneum
Karsti kūpināti lašu vēderiņi	Salmo salar
Karsti kūpināta laša rulete	
Karsti kūpināta vilkzivs	
Karsti kūpināta sviesta zivs	
Karsti kūpināta forele ar ķiplokiem	
Karsti kūpinātas laša kotletes	
Karsti kūpināta makrele marinēta ar dārzeņiem	
Karsti kūpināta makrele ar ķiplokiem	
Karsti kūpināta makrele ar sieru	
Karsti kūpināti lašu vēderiņi	
Karsti kūpināta makrele ar dārzeņiem	
Karsti kūpināta breksis ar ķiplokiem	
Karsti kūpināti laša gabaliņi	
Karsti kūpināta sviesta zivs	
Karsti kūpināta forele	
Karsti kūpināts paltus	
Karsti kūpināta vilkzivs	
Karsti kūpināta makrele ar ķiplokiem	

Kūpināto gliemeņu paraugi projekta īstenošanas brīdī nebija pieejami.

Pētījumā iekļauto kūpinātas gaļas un kūpinātas gaļas produktu,
termiski apstrādātas gaļas un gaļas produktu, kas tiek laisti tirgū galapatērētājam,
paraugu saraksts (n=65)

Nosaukums	Veids
Karsti kūpināti cāļa spārni	k/k vista
Karsti kūpināti cāļa šķiņķis	k/k vista
Karsti kūpināti cāļa stilbi	k/k vista
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka

Karsti kūpināta cūkas rulete	k/k cūka
Karsti kūpināta cūkas rulete	k/k cūka
Karsti kūpināts speķis	k/k cūka
Karsti kūpināti cūku šņukuri	k/k cūka
Karsti kūpināta brokastu desa	k/k cūka
Karsti kūpināta mednieku desas	k/k cūka
Karsti kūpināta mājas desa	k/k cūka
Karsti kūpināts vistas giross	k/k vista
Karsti kūpināts vistas šķiņķis	k/k vista
Karsti kūpināts vistas stilbs	k/k vista
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināta cepetis	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināta mednieku desas	k/k cūka
Karsti kūpināti cāļa stilbi	k/k vista
Karsti kūpināti cāļa šķiņķis	k/k vista
Karsti kūpināti cāļa fileja	k/k vista
Karsti kūpināti cāļa spārni	k/k vista
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināta mednieku desas	k/k cūka
Karsti kūpināts broilera stilbs	k/k vista
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināta cūkas rulete	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināta desa "Dvinska"	k/k cūka
Karsti kūpināta karbonāde	k/k cūka
Karsti kūpināta cepetis	k/k cūka
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināts cūkas stilbs	k/k cūka
Karsti kūpināta cūkas rulete	k/k cūka
Karsti kūpināta desa	k/k cūka
Karsti kūpināts vistas šķiņķis	k/k vista
Karsti kūpināts vistas stilbs	k/k vista
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka

Karsti kūpināts vistas šķiņķis	k/k vista
Karsti kūpināts cauraudzis	k/k cūka
Karsti kūpināta cūkas rulete	k/k cūka
Karsti kūpināts vistas stilbs	k/k vista
Šašliks	Cūkgaļas
Šašliks	Cūkgaļas
Šašliks	Cūkgaļas
Šašliks	Cūkgaļas
Šašliks	Cūkgaļas

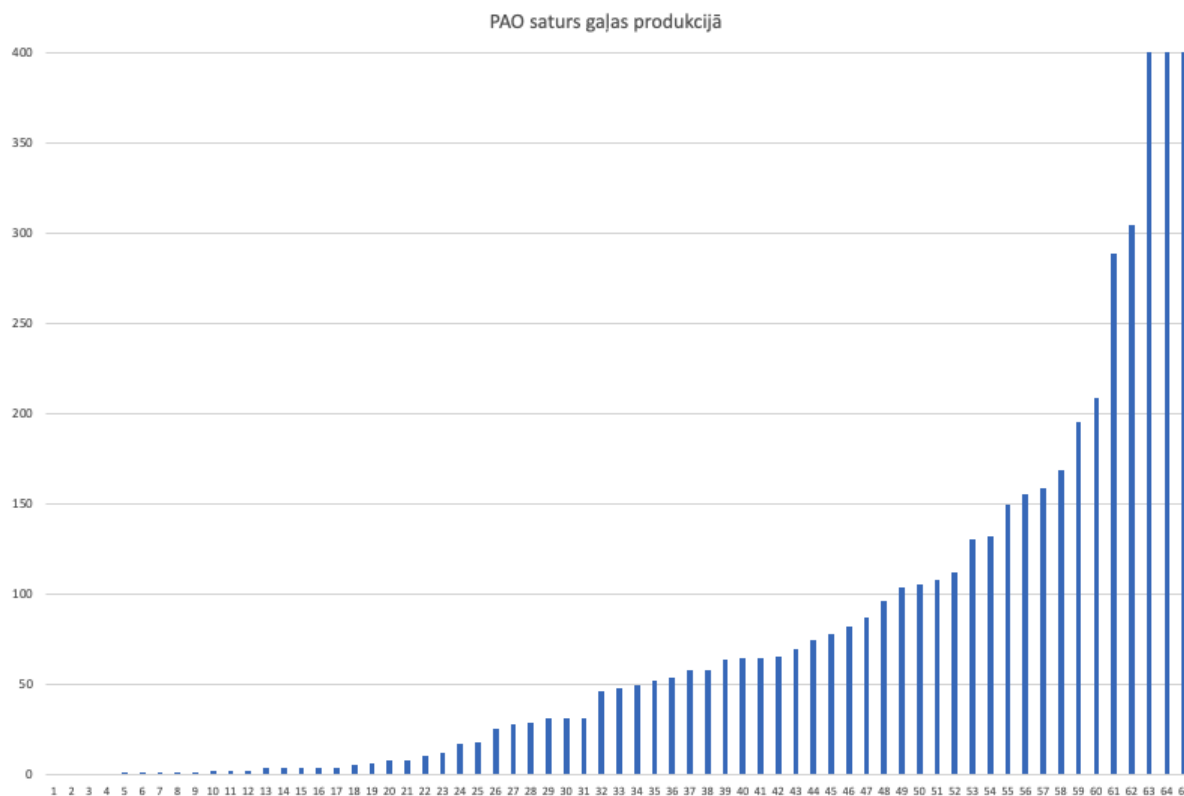
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. PAO saturs gaļas paraugos

Pētījuma gaitā PAO analīzes veiktas 65 Latvijas patērētājiem pieejamos kūpinātas gaļas un gaļas produktu, kā arī termiski apstrādātas gaļas un gaļas produktu, kas tiek laisti tirgū galapatērētājam, paraugos.

Benzo(a)pirēna un PAO saturs gaļas produktos

Rādītājs	Benzo(a)pirēns (BaP)	PAO4 (BaP+BaA+BbF+Chr)
Paraugu skaits	65	65
<LOQ skaits	4	0
Vidējā vērtība (µg/kg)	14,22	87,01
Mediāna (µg/kg)	5,79	31,70
Maksimālā vērtība (µg/kg)	139,21	989,58
Standartnovirze (µg/kg)	23,45	150,1



2. att. PAO satura gaļas produktos stabiņu diagramma

Gaļas paraugu analīze (n = 65) parādīja būtiskas atšķirības policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) koncentrācijās. Vidējā PAO4 vērtība ir 87,01 µg/kg, bet mediāna – 31,70 µg/kg. Vidējā BaP vērtība bija 14,22 µg/kg, un maksimālā – 139,2 µg/kg.

Datu analīze parāda, ka gaļas paraugu rezultāti bija izteikti nehomogēni, un šo nevienmērīgumu var labi redzēt gan dispersijā, gan plašajā mērījumu amplitūdē. Benzo(a)pirēna (BaP) koncentrācijas svārstījās no 0,09 līdz 139 µg/kg. Standartnovirze (23,6 µg/kg) ir gandrīz tikpat liela kā vidējā vērtība, kas statistiski norāda uz ļoti augstu mainīgumu. Līdzīga aina vērojama PAH4 gadījumā — vērtības svārstās no 0,26 līdz gandrīz 990 µg/kg, un standartnovirze (154 µg/kg) vairāk nekā pusotru reizi pārsniedz mediānu, kas ir tikai 53 µg/kg.

Šāda profila dati ir raksturīgi procesiem, kuros atsevišķos paraugos notikusi lokāla pārkarsēšana, tauku degšana vai dūmu plūsmas stagnēšana, radot ārkārtīgi augstas PAO uzkrāšanās zonas. Vienlaikus daļa paraugu saglabāja ļoti zemu piesārņojumu, kas liecina, ka normatīvu pārsniegumi nav vienmērīgi sadalīti, bet gan koncentrējas atsevišķās ražošanas partijās vai uzņēmumos. Kopumā statistiskie rādītāji apliecina, ka risks nav vienmērīgs — tas ir epizodisks, bet ļoti izteikts, un tas precīzi atspoguļo problēmas ar procesu stabilitāti un kūpināšanas apstākļu atkārtotamību.

Salīdzinot šos rezultātus ar citu zinātnieku pētījumiem, redzams, ka situācija ir raksturīga tiem ražošanas procesiem, kuros nav pietiekamas temperatūras kontroles vai dūmu filtrācijas. Pētījumi no dažādām Eiropas valstīm konsekventi atklāj līdzīgas problēmas kūpinātos izstrādājumos, piemēram, Serbijas un Rumānijas pētījumos PAO4 bieži sasniedz 15–60 µg/kg, atsevišķos gadījumos pat pārsniedzot 100 µg/kg, bet atsevišķu produktu, īpaši speķa un bekona, paraugos literatūrā aprakstītas vērtības līdz 300–400 µg/kg. Līdzīgi arī EFSA ziņojumos norādīts, ka rūpnieciski kūpināti produkti parasti atbilst normām, bet tradicionālās dūmošanas metodes rada būtiski augstāku risku. Salīdzinot Latvijas datus ar šiem piemēriem, redzams, ka piesārņojuma līmenis dažos paraugos ir pat augstāks par literatūrā biežāk aprakstīto, sasniedzot robežas, kādas parasti novēro tikai nekontrolētā, augstas temperatūras kūpināšanā. Šajā datu kopā redzamais salīdzinoši augstais mediānas līmenis norāda, ka piesārņojums nav tikai atsevišķu “ekstrēmo” paraugu problēma, bet sistēmiska parādība attiecīgajos produktos.

Interpretējot rezultātus normatīvajā kontekstā, jāuzsver, ka Regula (ES) 2023/915 ir veidota, balstoties uz veselības riska novērtējumiem, kas liecina par PAO kancerogēno un mutagēno potenciālu. Tādēļ gan PAO4, gan BaP robežvērtības ir noteiktas ar mērķi pēc iespējas samazināt iedzīvotāju ekspozīciju. Rezultāti parāda, ka lielai daļai analizēto produktu šo prasību izpilde nav nodrošināta, kas varētu nozīmēt, ka izmantotās kūpināšanas tehnoloģijas nav pietiekami kontrolētas, vai arī tiek izmantoti apstākļi, kuros dūmu sastāvs nav stabils.

Benzo(a)pirēna un PAO saturs termiski apstrādātas gaļas produktos

Rādītājs	Benzo(a)pirēns (BaP)	PAO4 (BaP+BaA+BbF+Chr)
Paraugu skaits	5	5
<LOQ skaits	0	0
Vidējā vērtība (µg/kg)	0,49	3,77
Mediāna (µg/kg)	0,39	2,50
Maksimālā vērtība (µg/kg)	0,95	8,38
Standartnovirze (µg/kg)	0,28	2,74

Termiski apstrādātajos gaļas paraugos PAO līmeņi bija zemi un homogēni, par ko liecina gan zemās vidējās vērtības, gan nelielā standartnovirze. Benzo(a)pirēna koncentrācija nepārsniedza 1 µg/kg, un arī PAO4 maksimālā vērtība (8,38 µg/kg) bija zem riska sliekšņa, kas raksturīgs kūpinātiem produktiem. Šie rezultāti parāda, ka termiskā apstrāde, kas neietver tiešu dūmu kontaktu, rada mazāku PAO veidošanās risku un nodrošina paredzamu piesārņojuma līmeni.

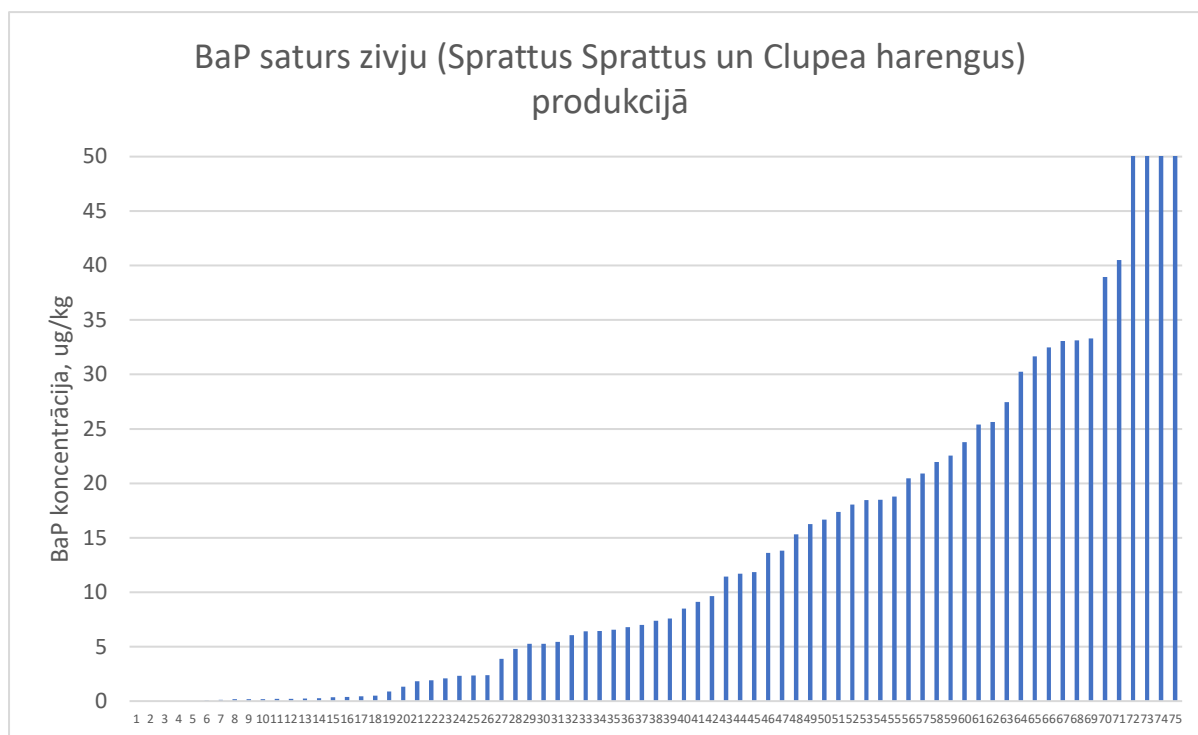
3.2. PAO saturs zivju paraugos

Pētījuma gaitā PAO analīzes veiktas 140 Latvijas patērētājiem pieejamos kūpinātu zivju un kūpinātu zivju produktu paraugos.

Benzo(a)pirēna un PAO saturs kūpinātās zivīs un kūpinātu zivju produktos

Rādītājs	Benzo(a)pirēns (BaP)	PAO4 (BaP+BaA+BbF+Chr)
Paraugu skaits kopā:	140	140
<LOQ skaits	47	17
Vidējā vērtība (µg/kg)	1,41	10,31
Mediāna (µg/kg)	0,374	2,37
Maksimālā vērtība (µg/kg)	21,8	128,90
Standartnovirze (µg/kg)	2,92	17,46
Paraugu skaits: <i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>	75	75
<LOQ skaits (<i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>)	11	1
Vidējā vērtība (µg/kg) (<i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>)	2,10	14,84
Mediāna (µg/kg) (<i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>)	0,927	6,78

Paraugu skaits: citas zivis, izņemot <i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>	65	65
<LOQ skaits citas zivis, izņemot <i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>	21	6
Vidējā vērtība (µg/kg) citas zivis, izņemot <i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>	0,63	5,07
Mediāna (µg/kg) citas zivis, izņemot <i>Sprattus Sprattus</i> vai <i>Clupea harengus</i>	0,11	1,28



3. att. PAO satura *Sprattus Sprattus* vai *Clupea harengus* paraugos stabiņu diagramma

Analizējot 140 Latvijas tirgū pieejamos zivju paraugus, var secināt, ka kopējais policiklisko aromātisko ogļūdeņražu piesārņojums ir daudz heterogēnāks nekā gaļas produktiem. Vidējais benzo(a)pirēna saturs visos zivju paraugos bija 1,41 µg/kg, bet mediāna tikai 0,374 µg/kg. PAO4 gadījumā vidējais līmenis bija 10,31 µg/kg, mediāna 2,37 µg/kg, un maksimālā vērtība sasniedza 128,9 µg/kg. 47 paraugos BaP vērtības un 17 paraugos PAO4 vērtības vispār nebija kvantificējamās.

Zivīm svarīgi ir ņemt vērā, ka pastāv divas atšķirīgas ES normu grupas. *Sprattus sprattus* un *Clupea harengus* (≤ 14 cm) produktiem noteiktās robežvērtības ir augstākas – 5 µg/kg BaP un 30 µg/kg PAO4, savukārt pārējām zivīm – 2 un 12 µg/kg. Pētījuma datos šī atšķirība ļoti skaidri redzama. *Sprattus/Clupea* grupā (75 paraugi) BaP vidējais līmenis bija 2,10 µg/kg, PAO4 – 14,84 µg/kg, bet mediānas attiecīgi 0,927 un 6,78 µg/kg.

Pārējās zivju sugas (65 paraugi) uzrādīja zemāku piesārņojuma fonu. Šajā grupā BaP vidējā vērtība bija tikai 0,63 µg/kg, mediāna 0,11 µg/kg, bet PAO4 vidēji 5,07 µg/kg un mediāna 1,28 µg/kg.

Salīdzinot šos rezultātus ar gaļas produktu datiem, kontrasts ir izteikts. Gaļas paraugos vidējais BaP līmenis bija 14,22 µg/kg, mediāna 5,79 µg/kg, bet PAO4 vidēji sasniedza 87,01 µg/kg ar mediānu 31,70 µg/kg. Turklāt tikai 4 BaP vērtības gaļā bija <LOQ un visos paraugos PAO saturs bija kvantificējams.

Zinātniskā literatūra šādu attēlu labi pamato. Daudzi pētījumi rāda, ka tradicionāli kūpinātā gaļa, īpaši speķis, bekons un desas, bieži uzrāda visaugstākos PAO4 līmeņus, bieži vien desmitiem vai pat simtiem µg/kg, savukārt zivīs augstākais piesārņojums parasti koncentrējas šprotēs un citos konservētos kūpinātos produktos. Pētījuma rezultāti iekļaujas tieši šajā modelī, jo visaugstākās zivju PAO4 vērtības (līdz ~129 µg/kg) un BaP līdz ~22 µg/kg visticamāk attiecas uz intensīvi kūpinātām šprotēm, savukārt lielākā daļa citu zivju paraugu uzrāda zemu vai pat ļoti zemu piesārņojumu.

Zivju paraugu rezultāti arī parādīja izteiktu nevienmērīgumu, taču tas bija krietni mazāks nekā gaļas produktos. Benzo(a)pirēna koncentrācijas svārstījās no <LOQ līdz 93 µg/kg, un, lai gan lielākā vērtība ir ļoti augsta, vairākums paraugu bija zem 1 µg/kg, par ko liecina mediāna (0,37 µg/kg) un pirmais kvartilis (0,09 µg/kg). Līdzīga aina vērojama PAH4 rezultātos: mediāna ir tikai 2,37 µg/kg, taču maksimālā vērtība sasniedza 128,9 µg/kg, kas liecina par sporādisku, bet ļoti augstu piesārņojumu atsevišķās partijās. Standartnovirzes, kas ir daudzkārt lielākas par mediānu, parāda, ka datu sadalījums ir ļoti asimetrisks. Kopumā zivju produkti statistiski ir krietni homogēnāki nekā gaļas produkti, tomēr arī šeit redzamas atsevišķas partijas ar tehnoloģiski nekontrolētu PAO veidošanos.

Normatīvā kontekstā tas nozīmē, ka, lai gan zivis kopumā nav galvenais PAO slodzes avots salīdzinājumā ar gaļu, tomēr noteikti segmenti, īpaši kūpinātas un kūpinātas konservētas šprotes, ir jāuzrauga ļoti rūpīgi. ES likumdošanā noteiktās atsevišķās, augstākās normas kūpinātām konservētām šprotēm ir kompromiss starp tradicionālo produktu saglabāšanu un nepieciešamību ierobežot kancerogēnu vielu klātbūtni. Pētījuma rezultāti parāda, ka lielākā daļa no brētliņu un reņģu produktiem atbilst šīm prasībām, bet daļa paraugu tomēr pārsniedz robežvērtības, kas labi saskan ar citu autoru rezultātiem.

3.3. Gaistošo savienojumu saturs gaļas un zivju paraugos

Atbilstoši literatūras datiem, stirols, benzofurāns un 2-furanons tiek ieteikti izmantošanai kā papildus ķīmiskie marķieri, kas raksturo policiklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos pārtikas termiskās apstrādes un kūpināšanas procesos. Šie savienojumi rodas līdzīgos pirolīzes un termiskās oksidācijas apstākļos kā PAO, tāpēc to klātbūtne potenciāli sniedz vērtīgu informāciju par dūmošanas intensitāti un procesa kontroli. Augstāki šo vielu līmeņi pārtikā var norādīt uz pastiprinātu PAO veidošanos un produktu iespējamajiem piesārņojuma riskiem.

Tabulās ir sniegts pārskats par gaistošo savienojumu saturu kūpinātos gaļas un zivju produktos (n=40).

Gaistošo savienojumu saturs kūpinātā gaļā un kūpinātos gaļas produktos (µg/kg)

Paraugu veids	BaP	PAO4	Stirols	Benzofurāns	2-Furanons
Paraugs Nr.1	0,241	1,77	<10	13,2	14590
Paraugs Nr.2	0,298	3,89	<10	28,6	1613
Paraugs Nr.3	1,09	4,06	19,5	71,6	2615
Paraugs Nr.4	0,65	5,46	12,4	20,4	224
Paraugs Nr.5	3,77	28,2	13,6	45,5	7830
Paraugs Nr.6	4,93	49,7	12,9	38,9	905
Paraugs Nr.7	11,2	108,3	52,2	87,6	479
Paraugs Nr.8	28,4	149,9	19,5	55,7	2791
Paraugs Nr.9	58,8	304,5	<10	24,2	1052
Paraugs Nr.10	59,9	452,4	42,9	97,9	3839
Paraugs Nr.11	84,9	477,3	<10	26,4	486
Paraugs Nr.12	139,2	989,6	<10	17,8	734

Gaistošo savienojumu saturs kūpinātās zivīs un kūpinātu zivju produktos (µg/kg)

Paraugu veids	BaP	PAO4	Stirols	Benzofurāns	2-Furanons
Paraugs Nr.1	< 0,09	<0,30	<10	<10	1110
Paraugs Nr.2	< 0,09	<0,30	<10	11,8	6171
Paraugs Nr.3	0,099	0,270	19,4	<10	66,1
Paraugs Nr.4	< 0,09	0,448	19,4	<10	51,6
Paraugs Nr.5	< 0,09	0,554	<10	<10	88,6
Paraugs Nr.6	0,163	0,961	23,5	19,3	19584
Paraugs Nr.7	0,127	1,32	18,8	25,4	1440
Paraugs Nr.8	0,324	2,07	10,4	17,6	11706
Paraugs Nr.9	0,238	2,10	<10	<10	41,586
Paraugs Nr.10	0,355	2,31	<10	<10	198
Paraugs Nr.11	0,563	2,68	<10	15,9	33091
Paraugs Nr.12	0,448	2,99	11,8	14,9	10545
Paraugs Nr.13	0,374	3,89	<10	<10	324

Paraugs Nr.14	0,913	7,16	11,6	15,5	912,5
Paraugs Nr.15	1,33	9,12	40,4	14,9	130
Paraugs Nr.16	1,01	9,65	14,1	22,5	190
Paraugs Nr.17	1,62	11,43	20,8	26,5	249
Paraugs Nr.18	1,00	11,8	16,1	18,1	132,2
Paraugs Nr.19	2,33	16,3	12,6	10,7	33,0
Paraugs Nr.20	1,58	17,4	10,8	<10	90,6
Paraugs Nr.21	2,95	21,9	<10	12,9	45,9
Paraugs Nr.22	3,08	23,5	15,4	<10	24,4
Paraugs Nr.23	4,09	25,4	<10	<10	188
Paraugs Nr.24	4,26	27,4	20,7	21,1	113
Paraugs Nr.25	4,47	30,3	16,0	11,2	98,4
Paraugs Nr.26	5,88	38,9	19,6	13,3	35,9
Paraugs Nr.27	9,21	60,9	10,8	15,0	53,3
Paraugs Nr.28	9,19	67,5	24,0	23,0	81,4

Lai iegūtu priekšstatu par savstarpējām sakarībām starp PAO un gaistošajiem pirolīzes indikatoriem, tika aprēķinātas lineārās korelācijas starp BaP, PAO4, stirolu, benzofurānu un 2-furanonu. Rezultāti ļauj novērtēt, kuri no šiem savienojumiem var kalpot kā iespējami procesa intensitātes vai piesārņojuma riska marķieri.

	BaP	PAO4	Stirols	Benzofurāns	2-Furanons
BaP	1	0,99	-0,08	0,26	-0,11
PAO4	0,99	1	-0,03	0,28	-0,11
Stirols	-0,08	-0,03	1	0,62	-0,12
Benzofurāns	0,26	0,28	0,62	1	0,05
2-Furanons	-0,11	-0,11	-0,12	0,05	1

Korelācijas analīze parāda, ka BaP un PAO4 ir gandrīz pilnībā pārklājoši indikatori, kas atspoguļo vienu un to pašu PAO veidošanās mehānismu, kas saistīts ar intensīvu pirolītisko procesu kūpināšanas vai termiskās apstrādes laikā. Savukārt benzofurānam ir tikai mērena korelācija ar PAO, kas liecina, ka tas veidojas līdzīgos, bet ne identiskos apstākļos un var izmantot kā sekundāru dūmu vai termiskās iedarbības marķieri. Stirols un 2-furanons ar PAO nav pozitīvi korelēti, kas nozīmē, ka to veidošanās biežāk saistīta ar tauku oksidēšanos, proteīnu un cukuru degradāciju, nevis ar klasisko PAO pirolīzi. Īpaši izteikta ir stirola un benzofurāna savstarpējā korelācija, kas norāda uz kopīgu gaistošo aromātisko savienojumu veidošanās ceļu augstā temperatūrā. Savukārt 2-furanona ļoti zemā korelācija ar pārējiem savienojumiem norāda, ka tas var kalpot kā atsevišķs indikators specifiskām tehnoloģiskajām problēmām, piemēram, pārmērīgi ilgai termiskai apstrādei vai sterilizācijas efektam. Kopumā korelācijas matrica ļauj skaidrāk nošķirt klasiskos PAO marķierus no gaistošajiem savienojumiem, kas atspoguļo citus pārtikas siltuma ietekmes ceļus.

3.4. Ieteikumi PAO satura samazināšanai zivju pārstrādes uzņēmumos

Lai nodrošinātu zivju produktu nekaitīgumu un samazinātu policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) veidošanos, būtiski ir pārskatīt vairākus tehnoloģiskos un organizatoriskos posmus, ieskaitot kūpināšanas procesu, izejvielu kvalitāti un iekārtu stāvokli un apkopi. PAO koncentrācijas līmenis gala produktā lielā mērā atkarīgs no temperatūras režīmiem, dūmu kvalitātes un mitruma kontroles, tāpēc svarīgi ir nodrošināt stabilus un atkārtojamus parametrus visā ražošanas ciklā.

Viens no kritiskākajiem faktoriem ir kūpināšanas temperatūras kontrole. Ir jāizvairās no straujiem temperatūras kāpumiem virs 350–400 °C, jo šajā diapazonā pirolīzes reakcijas kļūst īpaši intensīvas, kā rezultātā veidojas gan PAO, gan benzofurāni un citi nevēlami aromātiskie savienojumi. Šo risku var būtiski mazināt, ieviešot automātisku temperatūras vadības sistēmu un nepārtrauktu parametrus uzraugošu sensoru tīklu. Tā nodrošina, ka iekārta nekad nenonāk zonā, kur rodas nekontrolēta sadegšana vai tauku aizdegšanās. Paralēli temperatūrai svarīga ir arī dūmu plūsmas un blīvuma kontrole. Ražošanas praksē bieži tiek novērots, ka produkti tiek izvietoti pārāk blīvi, radot zonas ar nepietiekamu ventilāciju ("stāvošās zonas"), kur lokāli pieaug temperatūra, dūmu koncentrācija un kvēpu nogulsnešanās risks. Optimāla produktu izvietojuma matricas izveide un gaisa cirkulācijas vienmērīgums ir būtisks solis PAO līmeņa samazināšanā.

Ne mazāk svarīga ir mitruma kontrole kūpināšanas kamerā. Pārāk sauss gaiss pastiprina kvēpu pielipšanu, savukārt pārmērīgs mitrums izraisa kondensāta veidošanos ("skābie dūmi"), kas var negatīvi ietekmēt gan produkta garšu, gan tā drošumu. Mitruma regulācija ļauj nodrošināt kontrolētu dūmu nogulsnešanos uz produkta virsmas, novēršot nevajadzīgu PAO uzkrāšanos. Pēc kūpināšanas beigām ieteicams realizēt ātru produkta atdzesēšanu, izmantojot intensīvu ventilāciju vai šoka dzesētāju. Tas aptur difūzijas procesu, kas citādi ļauj PAO daļiņām pārvietoties no produkta virsmas dziļākos slāņos, palielinot kopējo piesārņojuma līmeni.

Liela nozīme ir iekārtu tehniskajam stāvoklim. Daudzi PAO piesārņojuma gadījumi ražošanā rodas nevis no pašas dūmu ģenerēšanas, bet gan no sekundārās pirolīzes, kas notiek uz netīrām kameru sienām, dūmkanālos un uz restēm. Nogulsnētie kvēpi un darvas uzkrājas vairākos ciklos, un, tiem atkārtoti uzkarstot, tie kļūst par neatkarīgu PAO avotu, kas vairs nav saistīts ar koksnes kvalitāti vai temperatūru. Tāpēc jāievieš stingra tīrīšanas programma, kas ietver ikdienas virsmas tīrīšanu, kā arī periodisku termisko vai ķīmisko mazgāšanu pēc noteikta cikla skaita. Ļoti svarīgi ir nodrošināt arī sensoru regulāru kalibrēšanu, jo neprecīzi temperatūras vai plūsmas mērījumi var radīt ļoti lielus novirzījumus reālajā procesā un radīt slēptus pārkarsēšanas riskus. Ieteicams izmantot detaļu

diagnostiku, kas ļauj savlaicīgi pamanīt ventilatoru nolietojumu, gaisa plūsmas neatbilstības vai vilkmes kritumu.

Sistemātisks piesārņojuma risks sākas arī jau pirms kūpināšanas, un nozīmīga loma ir izejvielu kvalitātei un pirmapstrādei. Sākotnējā sagatavošana (virsmas nosusināšana un attaukošana) būtiski samazina tauku pilēšanu uz karstām virsmām, kas ir viens no intensīvākajiem PAO un benzofurānu veidošanās mehānismiem. Turklāt kūpināšanai jāizmanto tīrs, viendabīgs un mazsveķains kurināmais. Skujkoki un nepietiekami izžāvēta šķelda rada augstu sveķu emisiju, kas ievērojami palielina gaistošo un negaistošo aromātisko savienojumu veidošanos. Labākā prakse ir izmantot lapkoku šķeldu (piemēram, alkšņa vai dižskābarža), kuru var standartizēt pēc mitruma un daļiņu izmēra sastāva.

Konservu ražošanā jāpievērš uzmanība sterilizācijas temperatūras-laika kombinācijām, jo pārkaršana rada oksidatīvos blakusproduktus, īpaši 2-furanonu, kas tika konstatēts arī monitoringa datos. Pareiza sterilizācijas F-vērtības optimizācija ļauj nodrošināt mikrobioloģisko drošību, nepalielinot ķīmisko piesārņojumu. Sterilizācijas profilā vajadzētu izvairīties no ilgstošas temperatūras uzturēšanas tieši zem produktu viršanas sliekšņa, jo šajos apstākļos visintensīvāk veidojas proteīnu un lipīdu degradācijas produkti.

Lai nodrošinātu ilgtermiņa stabilitāti, uzņēmumā ieteicams ieviest iekšējo monitoringa sistēmu, kas ietver regulāras PAO analīzes, dūmu ražošanas parametru uzskaiti un procesu datu uzkrāšanu. Tas ļauj veidot individuālu procesa riska profilu un savlaicīgi identificēt posmus, kuros PAO līmenis sistemātiski pieaug. Šāds datu pārskats ilgtermiņā ir viens no efektīvākajiem veidiem, kā samazināt normu pārsniegumu risku.

Personāla kompetence ir viens no būtiskākajiem PAO piesārņojuma priekšnoteikumiem. Operators reāllaikā pieņem lēmumus par dūmošanas intensitāti, mitruma regulēšanu, iekārtu tīrību un produktu izvietošanu. Tāpēc ir svarīgi nodrošināt regulāras apmācības un praktiskas instrukcijas par to, kā procesi ietekmē PAO veidošanos, kā nolasīt sensoru datus un savlaicīgi reaģēt uz novirzēm.

4. SECINĀJUMI

- Pētījuma projekts parāda, ka kūpināti gaļas produkti Latvijā ir galvenā produktu grupa ar paaugstinātu policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) piesārņojumu. Vidējais BaP līmenis gaļā sasniedza 14,22 µg/kg, bet PAO4 – 87,01 µg/kg, kas liecina par paaugstinātu intensīvas kūpināšanas ietekmi. Zivju produktiem piesārņojuma profils bija daudz heterogēnāks: šprotes un reņģes demonstrēja vidēji augstāku PAO līmeni, savukārt pārrējās zivju sugas lielākoties uzrādīja zemu BaP un PAO4 līmeni. Šie rezultāti labi saskan ar literatūras avotiem, kuros šprotes un konservētas kūpinātas zivis tradicionāli identificētas kā vienas no produktiem ar visaugstāko PAO risku.
- Nozīmīgs pētījuma rezultāts ir gaistošo savienojumu (stirola, benzofurāna un 2-furanona) analīzes rezultāti. Korelācijas matrica parāda, ka BaP un PAO4 ir cieši savstarpēji saistīti un darbojas kā primārie PAO indikatori, savukārt benzofurānam ir mērens sakars ar PAO un tas var kalpot kā sekundārs dūmu procesa intensitātes marķieris. Stirols un 2-furanons savukārt atspoguļo citus termiskos procesus un ļauj identificēt papildu tehnoloģiskās problēmas, piemēram, tauku oksidēšanos vai pārmērīgi ilgu apstrādi.
- Pētījuma rezultāti norāda uz nepieciešamību turpināt mērķētu monitoringu, jo īpaši attiecībā uz kūpinātu gaļu un kūpinātas gaļas produktiem un kūpinātām šprotēm, kā arī ieviest tehnoloģiskas optimizācijas ražošanas procesos, lai samazinātu dūmu iedarbības intensitāti un temperatūras svārstības.