

BENZO(A)ANTRACĒNA, BENZO(A)PIRĒNA, BENZO(B)FLUORANTHĒNA UN KRIZĒNA SATURSKŪPINĀTĀ GAĻĀ UN ZIVĪS

CONTENT OF BENZO(A)ANTHRACENE, BENZO(A)PYRENE, BENZO(B)FLUORANTHENE AND CHRYSENE IN SMOKED MEAT AND FISH

Anda Valdovska¹, Jānis Mičulis², Ligita Plotiņa²

¹ LLU Veterinārmedicīnas fakultāte, Latvija

LUA, Faculty of Veterinary Medicine, Latvia

² Biotehnoloģijas un veterinārmedicīnas zinātniskais institūts „Sigrā”, Latvija

Research Institute of Biotechnology and Veterinary Medicine „Sigrā”, Latvia

Anda.Valdovska@llu.lv, sigra@lis.lv

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are widespread contaminants representing an important group of mutagens and carcinogens that have been detected in various foods – cereals, oils, fats, smoked meat and fish products. The contents of the PAH4 were analyzed from traditionally smoked fish and meat products using method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The highest mean content of PAH4 was detected in canned smoked sprats (50.43 µg/kg). The analyzed smoked meat products showed mean content of PAH4 – 2.6 µg/kg and smoked fish products without smoked sprats mean content of PAH4 – 5.4 µg/kg. The results of our research confirms that maximum permissible limit of PAH4 for canned smoked sprats shall be establish higher in comparison with other smoked fish products.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH, smoked fish, smoked meat.

IEVADS

Zivju un gaļas tradicionālā kūpināšana koksnes nepilnīgas sadegšanas jeb pirolīzes radītajos dūmos ir sens pārtikas sagatavošanas veids. Gaļas un zivju kūpināšana aizkavē mikroorganismu attīstību produktos, piešķir tiem specifiskas garšas, krāsas un smaržas īpašības. Kūpināšanas laikā zivju un gaļas produkti zaudē mitrumu un piesātinās ar dūmu sastāvdaļām – formaldehīdiem, spirtiem un etiķskābi, kam piemīt baktericīdas īpašības, kā rezultātā paildzinās produktu derīguma termiņš (Bauer, 2004). Koksnes pirolīzes radītajos dūmos konstatē ap 200 dažādu ķīmisko savienojumu grupu, t.sk., policikliskos aromātiskos ogļūdeņražus (PAO).

PAO ir liela nepolāro organisko savienojumu grupa, kas satur divus vai vairākus aromātiskos gredzenus ar oglekļa un ūdeņraža atomiem. Bez koksnes pirolīzes PAO veidojas arī rūpniecisko procesu laikā un ar izmešiem nonāk atmosfērā. Savukārt ar nokrišņiem PAO nonāk apkārtējā vidē (Kulkarni, Mehendale, 2005). PAO konstatē ūdenī, gaisā, augsnē, augos, zivīs un citos jūras produktos, kā arī dažādos pārtikas produktos – graudaugu produktos, eļļās, taukos, kūpinātos gaļas un zivju produktos, kūpinātā sierā, kā arī tējā un kafijā.

Gaļas un zivju kūpināšanas laikā PAO saturošas dūmu cietās daļiņas adsorbējas uz produktu virsmas un caur to difundē produktā (Kulkarni, Mehendale, 2005). Saistītais PAO saturs kūpinātos gaļas un zivju produktos atkarīgs no daudziem kūpināšanas

faktoriem – kurināmā sadegšanas temperatūras, kūpināšanas ilguma, kūpināšanas krāsns tipa un kurināmā tipa un mitruma (Ogbadu, 2000; Bauer, 2004). Salīdzinot dažādu kūpināšanas tehnoloģiju pielietojumu, noskaidrots, ka augstus PAO līmeņus iegūst, pārtiku kūpinot ar tiešās kūpināšanas paņēmienu, t.i., kūpināšanas kamerā sadedzinot kurināmo tieši zem pārtikas produktiem, kā rezultātā dūmgāzes un karstais gaiss tiešā veidā nonāk kontaktā ar pārtiku (Karl, Leinemann, 1996).

Kopumā ir konstatēti aptuveni 660 PAO, tomēr Pārtikas Zinātniskā komiteja (SCF) un ANO Pārtikas un lauksaimniecības organizācijas (FAO) un Pasaules Veselības organizācijas (WHO) Ekspertu komiteja par pārtikas piedevām (JECFA) ir atzinusi 15 PAO savienojumus par īpaši kancerogēniem, mutagēniem un genotoksiskiem dzīvniekiem un cilvēkam (JECFA, 2005). Savukārt no tiem par viskaitīgāko cilvēka veselībai ir atzīts benzo(a)pirēns (BaP), kas šobrīd tiek izmantots par PAO pārtikas piesārņojuma marķieri (Sanders, Wise, 1997). Tomēr Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādes (EFSA) eksperti uzskata, ka BaP nav atbilstošs PAO grupas marķieris un tādēļ rekomendē izmantot benzo(a)pirēna, krizēna, benzo(a)antracēna un benzo(b)fluorantēna summu jeb PAO4 kā PAO piesārņojuma raksturotāju (EFSA, 2008).

Pētījumā veikta Latvijā ražotu tradicionāli kūpinātu gaļas un zivju produktu PAO4 līmeņa testēšana un sniegts PAO4 datu salīdzinošais izvērtējums.

MATERIĀLS UN METODIKA

PAO līmenis tika noteikts 9 kūpinātas gaļas un 10 kūpinātu zvejas produktu paraugos. Pētījumam paraugus ieguvām pārtikas uzņēmumos, kas izmanto iespējami vienādu kūpināšanas tehnoloģiju, t.i., strādā ar tradicionālo kūpināšanas metodi, dūmu ieguvei izmantojot alkšņu malkas šķeldu.

Paraugu ņemšanu veicām saskaņā ar Komisijas 2007. gada 28. marta Regulas (EK) Nr. 333/2007 prasībām, ar ko nosaka paraugu ņemšanas un analīzes metodes svina, kadmija, dzīvsudraba, neorganiskās alvas, 3-MHPD un benzo(a)pirēna koncentrācijas oficiālajai kontrolei pārtikas produktos.

PAO4 testēšana veikta LLUZI „Sigra” bioķīmijas laboratorijā, un tika izmantota šķidrums hromotgrāfijas (AEŠH) metode. paraugu sagatavošana tika veikta sekojošos etapos:

- parauga homogeizācija un pārziemošana ar kālija hidroksīda/metanola šķīdumu un ekstrakcija ar cikloheksānu
- cikloheksāna šķidrums- šķidrums ekstrakcija ar N, N-dimetilformamīda (DMF)/ūdens šķīdumu(9:1)
- kombinētā DMF slāņa ekstrakcija ar cikloheksānu
- cikloheksāna fāzes mazgāšana ar ūdeni
- ekstrakta ietvaicēšana izmantojot rotācijas ietvaicētāju un atšķaidīšana cikloheksānā
- ekstrakta attīrīšana izmantojot silikagela cietās fāzes ekstrakcijas kolonnu
- ekstrakta ietvaicēšana un atšķaidīšana kustīgajā fāzē (acetonitrils/ūdens)
- ekstrakta analīze

REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Pētījumā noteikts PAO4 daudzums kūpinātos zivju un gaļas produktos (skat. 1.tab.), jo, kā zināms, zivīs un jūras bezmugurkaulniekos no apkārtējās vides salīdzinoši maz absorbējas PAH (Stolyhwo, Sikorski, 2005).

Vidējais PAO4 saturs kūpinātos gaļas un zivju produktos
Average content of PAH4 in smoked meat and fish products

Paraugu veids Type of samples	BaP, µg/kg / LV	BaP, µg/kg / EFSA	CHR, µg/kg / LV	CHR, µg/kg / EFSA	BaA, µg/kg / LV	BaA, µg/kg / EFSA	BbF, µg/kg / LV	BbF, µg/kg / EFSA	PAO4, µg/kg / LV PAH4, µg/kg	PAO4, µg/kg / EFSA PAH4, µg/kg
	Kūpināti gaļas produkti Smoked meat products	0.6 9	0.2 0	0.5 3	0.5 0	0.6 8	0.4 2	0.7 0	0.1 0	2.60
Kūpināti zivju produkti Smoked fish products	3.1 4	0.2 9	8.1 0	0.7 5	9.7 6	0.5 6	2.7 0	0.3 0	23.7 0	1.90

BaP - Benzo(a)pirēns, Benzo(a)pyrene

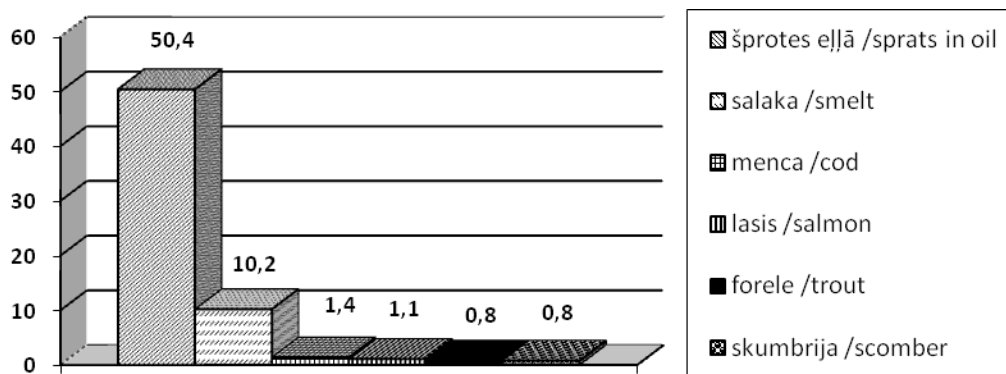
CHR - Krizēns, Chrysene

BaA - Benzo(a)antracēns, Benzo(a)anthracene

BbF - Benzo(b)fluorantēns, Benzo(b)fluoranthene

Salīdzinot mūsu pētījuma rezultātus ar EFSA PAO4 datiem, redzam, ka kūpinātu gaļas produktu grupā EFSA vidējie dati ir 2.1 reizes zemāki, turpretim daudz būtiskāka atšķirība ir rādītājam kūpinātu zivju produktu grupā. Dažādu kūpinātu zivju produktu vidējie PAO4 rādītāji (µg/kg) redzami 1.attēlā.

No 1.attēla redzams, ka kūpinātās šprotēs ir ievērojami augstāks vidējais PAO4 līmenis- 50.4 µg/kg salīdzinot ar vidējo rādītāju pārējos kūpināto zivju produktos, t.i., 5.4 µg/kg. Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde, apkopojot datus par 336 kūpinātu zivju un 562 kūpinātas gaļas paraugiem, arī ziņojusi par benzo(a)pirēna, krizēna, benzo(a)antracēna un benzo(b)fluorantēna līmeņiem (EFSA, 2008), taču vidējais PAO4 saturs mūsu pētījumā kūpinātās šprotēs 26.5 reizes pārsniedz EFSA vidējos PAO4 rādītājus šajā zivju produktu kategorijā. Atsevišķu PAO4 komponentu analīze kūpināto šprotu kategorijā parādīja, ka benzo(a)pirēna, kas šobrīd ir PAO piesārņojuma indikators ES normatīvajos aktos, vidējais piesārņojums ir 6.72 µg/kg jeb 23.2 reizes augstāks nekā EFSA datos, krizēna piesārņojums vidēji ir 17.3 µg/kg jeb 23 reizes augstāks, benzo(a)antracēns – 21.5 µg/kg jeb 38.4 reizes augstāks un benzo(b)fluorantēns – 5.63 µg/kg jeb 18.7 reizes augstāks nekā EFSA datos.



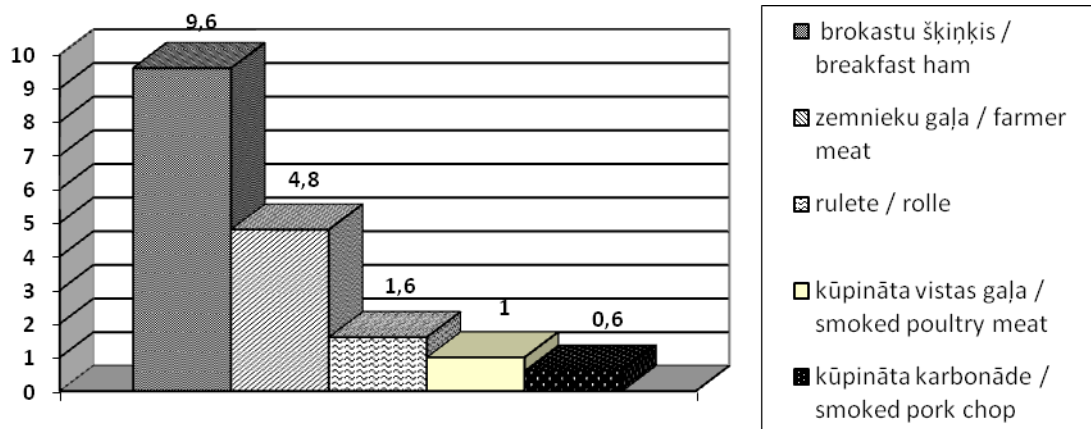
1.attēls. PAO4 daudzums kūpinātu zivju produktos
Figure 1. Content of PAH4 in smoked fish products

Kūpinātu šprotu konservu ražošanā tradicionāli izmanto Baltijas jūras brētliņas ar ķermeņa garumu līdz 120 mm. Pētnieki (Casini et al., 2006) ziņo par būtiskām izmaiņām Baltijas jūras ekosistēmā pēdējo 15 - 20 gadu laikā, kā rezultātā ir pasliktinājusies zivju, t.sk., brētliņu barības bāze, kas negatīvi ietekmē zivju biomasas pieaugumu. EFSA pētījumi (2008) liecina, ka PAO difūzija kūpinātā produkta iekšienē notiek caur produkta virsmu, tādēļ augsto PAO līmeni kūpinātām šprotēm skaidrojam ar relatīvi lielu brētliņas ķermeņa virsmu un vienlaikus nelielu zivs svaru, turklāt brētliņām ir salīdzinoši plāna āda, kas mazāk aizkavē PAO nokļūšanu zivīs. Izvirzīto hipotēzi apstiprina mūsu iegūtie dati par PAO4 saturu kūpinātās salakās, kas izmēra ziņā ir tuva brētliņām. Vienlaikus mūsu dati par PAO4 saturu salīdzinoši liela izmēra kūpinātās zivīs (mencā, lasī, forelē un skumbrijā) neatšķiras no EFSA vidējiem datiem iepriekšminētajām zivīm.

EK Regulas projekts, kas grozīs Regulu Nr.1881/2006, plāno iespējamo maksimāli pieļaujamo normu kūpinātiem zivju produktiem – benzo(a)pirēnam 5.0 µg/kg un PAO4 summai 25.0 µg/kg. Mūsu pētījums parāda, ka tradicionāli kūpināti šprotu konservi neatbilst EK Regulas projektā piedāvātajām normām kūpinātu zivju produktiem. Tādēļ tradicionāli kūpinātām šprotēm nepieciešams noteikt augstāku maksimāli pieļaujamo piesārņojuma līmeni nekā pārējiem kūpinātu zivju produktiem.

Izvērtējot PAO4 saturu kūpinātos gaļas produktos (2.att.), konstatējām, ka visaugstākais tas ir „kūpinātā brokastu šķiņķī” (9.6 µg/kg), bet viszemākais – „kūpinātā karbonādē” (0.6 µg/kg). Vācijas zinātnieki (Jira, 2010) turpretim kūpinātam šķiņķim konstatējuši viszemāko PAO4 līmeni (0.1 µg/kg), kaut gan vidējais PAO4 līmenis visos izmeklētajos kūpinātās gaļas produktos bija 0.6 µg/kg, bet augstākais – tikai 0.58 µg/kg („Frankfurtes desiņām”). Tātad mūsu pētījumā vidējais PAO4 līmenis ir par 77 % augstāks nekā Vācijas dati.

Salīdzinot mūsu pētījumā iegūtos PAO4 datus ar EFSA rezultātiem (2008), redzam, ka EFSA vidējie rādītāji ir 2.1 reizi zemāki nekā mūsu. PAO4 rezultātus varētu skaidrot ar atšķirībām dažādu valstu kūpināšanas tehnoloģijās, sevišķi kūpināšanas ilgumā un kurināmā gruzdēšanas temperatūrā, jo tie ir noteicošie faktori PAO piesārņojumam tradicionāli kūpinātos gaļas un zivju produktos (EFSA, 2008; Jira, 2010).



2.attēls. PAO4 daudzums kūpinātos gaļas produktos
Figure 2. Content of PAH4 in smoked meat products

SECINĀJUMI

1. Latvijā ražoto tradicionāli kūpināto gaļas un zivju produktu vidējais PAO4 līmenis veiktā pētījuma ietvaros ir augstāks par EFSA datiem, attiecīgi 2.1 un 12.5 reizes
2. PAO4 līmenis Latvijas tradicionāli kūpinātos gaļas un zivju produktos (izņemot kūpinātu šprotu konservus) atbilst Eiropas Komisijas Regulas projektā plānotajām PAO4 maksimāli pieļaujamajām piesārņojuma normām.

LITERATŪRA

1. Bauer, F. Residues Associated with Meat Production. In: Encyclopedia of Meat Sciences (ed. Jensen et al.) - Elsevier, Oxford: UK, 2004; 1189 -1190.
2. Casini, M., Cardinale, M., Hjelm, J. Inter-annual variation in herring, *Clupea harengus*, and sprat, *Sprattus sprattus*, condition in the central Baltic Sea. - Synthesising ecology. 2006; 112 (3): 481 – 715.
3. JECFA. Summary and conclusion of the Joint FAO/WHO Ekspert Committee on Food Additives, 64th meeting, Rome, 8-17 February 2005.
4. Jira, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in German smoked meat products. - Europe Food Research Technology. 2010; 230: 447 - 455.
5. Karl, H., Leinemann, M. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in smoked fishery products from different smoking kilns. - Z.Lebensm. Unters. Forsch. 1996; 202: 458 - 464.
6. Komisijas 2006. gada 19. decembra Regula (EK) Nr. 1881/2006, ar ko nosaka konkrētu piesārņotāju maksimāli pieļaujamo koncentrāciju pārtikas produktos. Eiropas Savienības Oficiālais Vēstnesis. L 364/5.
7. Komisijas 2007. gada 28. marta Regula (EK) Nr. 333/2007, ar ko nosaka paraugu ņemšanas un analīzes metodes svina, kadmija, dzīvsudraba, neorganiskās alvas, 3-MHPD un benzopirēna koncentrācijas oficiālajai kontrolei pārtikas produktos. Eiropas Savienības Oficiālais Vēstnesis. L 88/29.
8. Kulkarni, S. G., Mehendale, H. M. Benzo(a)pyrene. In: Encyclopedia of Toxicology, (ed. Wexler), Elsevier, Oxford: UK, 2005; 257 - 259.

9. Ogbadu, L. J. Traditional Preservatives–Wood Smoke. In: Encyclopedia of Food Microbiology (ed. Robinson et al.), Vol. 3, Academic Press: San Francisco, 2000; 1737 - 1743.
10. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. - The EFSA Journal. 2008; 724: 1 - 114.
11. Sanders, L., Wise, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons index. NIST special publication 922, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. 1997.
12. Stolyhwo, A., Sikorski, Z. E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish – a critical review. - Food Chemistry. 2005; 91: 303 - 311.