



BIOR

PĀRTIKAS DROŠĪBAS, DZĪVNIEKU VESELĪBAS
UN VIDES ZINĀTNISKAIS INSTITŪTS

INSTITŪTA “BIOR”

ATSKAITE

PER- UN POLIFLUORALKIL SAVIENOJUMU ANALITISKĀS METODES IZSTRĀDE PĀRTIKAI UN PIESĀRŅOJUMA LĪMEŅU NOTEIKŠANA LATVIJAS DZĪVNIEKU IZCELSMES PRODUKTOS, DĀRZEŅOS UN AUGĻOS

Izpildītājs:

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

RĪGA 2022

APSTIPRINU
Zemkopības ministrijas
Veterinārā un pārtikas departamenta direktore
Zanda Matuzale

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

Zemkopības ministrijas pasūtītais zinātniskais pētījums

**PER- UN POLIFLUORALKIL SAVIENOJUMU ANALITISKĀS METODES IZSTRĀDE
PĀRTIKAI UN PIESĀRŅOJUMA LĪMEŅU NOTEIKŠANA LATVIJAS DZĪVNIĒKU
IZCELSMES PRODUKTOS, DĀRZEŅOS UN AUGĻOS**

GALA ATSKAITE

Rīga

2022

SATURA RĀDĪTĀJS

IEVADS.....	4
PARAUGU ŅEMŠANA	7
Izmantotā analītiskā metode	10
Pārtikas produktu analīzes rezultāti.....	15
Secinājumi.....	21
PIELIKUMS.....	23

IEVADS

1.1. *Pētījuma mērķis un sasniedzamā rezultāta praktiskais lietojums nozares attīstībā*

Per- un polifluoralkilvielas (PFAS) ir antropogēnas vielas, kuras vairākas desmitgades tika plaši izmantotas patēriņa precēs. To nonākšana vidē ir novedusi pie plašas izplatības ūdenī, augsnē, biotā un citos objektos. Dažu PFAS, tostarp perfluoroktānsulfonskābes (PFOS) un perfluoroktānskābes (PFOA) izplatība, rada satraukumu, jo tās nesadalās vidē, var pārvietoties augsnē un piesārņot dzeramā ūdens avotus, uzkrājas jeb bioakumulējas zivīs un savvaļas dzīvniekos. Šis piesārņojums izraisa PFAS savienojumu esamību pārtikas produktos, kas savukārt ir vissvarīgākais cilvēka šo vielu uzņemšanas avots un kas rada risku veselībai. Finansiālus zudumus, kas ir saistīti ar PFAS piesārņojumu var novērtēt vairāku desmitu miljardu eiro apmērā gadā, tādējādi, ir nepieciešams samazināt šī piesārņojuma ietekmi. Eiropas Komisijas Zaļā kursa stratēģijas mērķis ir aizsargāt cilvēku veselību un vidi pret toksisko piesārņotāju ietekmi. Lai sasniegtu šos mērķus, ir ārkārtīgi svarīgi izstrādāt daudznozaru stratēģijas, kas apvieno zinātniskās, tehnoloģiskās un reglamentējošās disciplīnas.

Visbiežāk konstatētie perfluoralkil savienojumi ir PFOS un PFOA, kuru izvadīšanas pusperiods attiecīgi 5,4 un 3,8gadi. Pretstatā šiem savienojumiem PFBA, PFBS un PFHxA tiek uzskatīti par īsās ķēdes alternatīvām ar īsākiem izvadīšanas periodiem: 3–4 dienas PFBA, 24–46 dienas PFBS un mazāk par 28 dienām PFHxA. PFHxS eliminācijas pusperiods ir 8,8 gadi. Attiecībā uz citiem savienojumiem relatīvi garš izvadīšanas pusperiods cilvēkiem ir izskaidrojams ar enterohepātiskās cirkulācijas un nieru reabsorbcijas procesu rašanos.

PFAS riski ir saistīti ar nelabvēlīgu ietekmi uz cilvēka veselību, PFOA galvenokārt uzkrājas aknās un nierēs, ir toksiski dzīvniekiem un cilvēkiem. Populācijas pētījumi parādīja, ka PFOS iedarbība, kas pārsniedz sliekšņa vērtību, izraisa bērnu neiroloģiskās attīstības traucējumus, piemēram, mazs svars pēc piedzimšanas, paātrināta pubertāte un skeleta izmaiņas, sēklinieku vai nieru vēzis, aknu darbības traucējumi, audu bojājumi un imūnsistēmas efekti, tādi kā antivielu ražošana un imunitāte.

Starp dažādām pārtikas produktu kategorijām PFAS biežāk ir pētīti zivīs un jūras veltēs. Šajā pārtikas produktu grupā tika ziņots par salīdzinoši augstām PFAS koncentrācijām. Kopumā zivīs un jūras produktos PFOA un PFOS tika konstatēti visbiežāk augstākās koncentrācijās, salīdzinot ar citiem PFAS, un PFOS dominēja pār PFOA. Novērotos līmeņus zivīs un citos jūras produktos var

ietekmēt dažādi faktori, piemēram, izcelsme, barošanās avoti, biotops un globālais PFAS piesārņojuma profils. PFAS bieži tika konstatēti arī gaļā, gaļas produktos un subproduktos. PFAS līmeņi bija augstāki subproduktu paraugos, salīdzinot ar gaļas produktiem. Kopumā gaļas paraugos PFAS koncentrācijas ir ļoti atšķirīgas Eiropas valstīs.

Lai pasargātu cilvēku veselību, 2008. gadā Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde (EFSA) noteica pieļaujamo dienas devu (PDD) 150 ng kg^{-1} ķermeņa svara (ķ.s.) dienā⁻¹ PFOS un 1500 ng kg^{-1} ķ.s. diena⁻¹ PFOA komponentiem. Savukārt 2018. gadā, izvērtējot jaunākos toksikoloģiskos pētījumus, tostarp iespējamo ietekmi uz cilvēku veselību un jaunākos datus par PFAS klātbūtni, EFSA piedāvāja atsevišķas pieļaujamās nedēļas devas (PND) PFOS un PFOA komponentiem un stipri samazināja pieļaujamās devas: PFOS gadījumā samazinājums 81 reizēs (no 1050 ng kg^{-1} ķ.s. nedēļā⁻¹ līdz 13 ng kg^{-1} ķ.s. nedēļā⁻¹) un PFOA (no 10500 ng kg^{-1} ķ.s. nedēļā⁻¹ līdz 6 ng kg^{-1} ķ.s. nedēļā⁻¹). 2020. gadā EFSA ekspertu grupa par piesārņotājiem pārtikas aprītē (CONTAM ekspertu grupa) paplašināja PFAS komponentu spektru riska novērtējumam un pārskatīja iepriekšējā atzinumā ietverto riska novērtējumu. Pamatojoties uz pēdējiem toksikokinētikas datiem, novērotajiem līmeņiem cilvēka asinīs, kā arī sastopamības datiem, papildus PFOA un PFOS, PFAS prioritāšu sarakstā tika iekļauti vēl divi savienojumi, proti, perfluorononānskābe (PFNA) un perfluorheksānsulfonskābe (PFHxS). Rezultātā CONTAM panelis noteica PND $4,4 \text{ ng kg}^{-1}$ $4,4 \text{ ng kg}^{-1}$ ķ.s. nedēļā⁻¹ prioritāro četru PFAS summai (PFOA, PFOS, PFNA un PFHxS). Ņemot vērā jaunas PND robežas, var secināt, ka turpmāk nepieciešams kontrolēt prioritāro četru PFAS koncentrācijas pārtikas produktos ultra-zemu līmeņu diapazonā, savukārt īpaša uzmanība jāpievērš matricām, kuru relatīvā proporcija pārtikas grozā ir augsta (piemēram, piens, augļi un dārzeņi). Lai veicinātu datu vākšanu, ievērojot nesen ierosinātos PND ierobežojumus, Komisija konceptuāli apstiprināja Regulas (EK) Nr. 1881/2006 grozījumus attiecībā uz PFAS maksimālo līmeņu (ML) noteikšanu konkrētos pārtikas produktos, apkopojot analītisko metožu kritērijus Regulā (ES) 2022/1428 un Rekomendācijā (ES) 2022/1431. Saskaņā ar jaunizveidotajiem likumdošanas dokumentiem pielietojamo analītisko metožu kvantitatīvās noteikšanas metodes robežas (m-LOQ) noteiktām pārtikas produktu grupām ir jāsamazina līdz dažiem pg g^{-1} uz produktu bāzes.

Projekta ietvaros tika izstrādāta un validēta šķidrums hromatogrāfijas – masspektrometrijas analītiskā metode ar cietfāzes ekstrakcijas paraugu sagatavošanas procedūru četru prioritāro PFAS savienojumu noteikšanai pārtikā, nodrošinot analītisko parametru atbilstību piedāvātiem EK

likumdošanas aktiem. Metode ir pielietota pārtikas produktu analīzēm, kas tika paņemti Latvijas tirgū aptverot dzīvnieku izcelsmes produktus (zivīs, gaļā, olās), graudu produktus (graudi, maize) un dārzeņus un augļus (kopā tika analizēti 120 paraugi).

1.2. darba uzdevumu veikšanas detalizēts izklāsts un laika grafiks:

- Analītiskās metodes izstrāde, optimizācija un validācija prioritāro četru PFAS komponentu analīzēm pārtikā, nodrošinot procedūras analītisko parametru atbilstību EK likumdošanas aktiem (2022. gada maijs – septembris).
- Prioritāro četru PFAS komponentu analīze Latvijas dzīvnieku izcelsmes produktos (zivīs, gaļā, olās), graudu produktos (graudi, maize), dārzeņos un augļos (kopā vismaz 120 paraugi) (2022. gada jūnijs – oktobris).
- Iegūto rezultātu apkope, datu nosūtīšana EFSA saskaņā ar EK rekomendāciju un Latvijas nacionālās pozīcijas pamatošana par plānotajām izmaiņām ES normatīvajos aktos par PFAS sastopamību pārtikā (2022. gada septembris – novembris).

PARAUGU ŅEMŠANA

Informācija par paraugiem apkopota tabulā:

Parauga Nr.	Informācija par paraugu
<i>Maize, milti, graudaugi</i>	
1G	griķi
2G	griķi
3G	miežu putraimi
4G	mannas putraimi
5G	pilngraudu auzu pārslas
6G	makaroni "pasta fusilli"
7G	lēcas dzeltenās
8G	rīsi
9G	rīsi
10G	apaļie rīsi
11G	tostermaize
12G	rudzu burkānmaize
13G	rudzu pilngraudu maize
14G	saldskabmaize
15G	bioloģiskie kviešu milti
16G	rudzu milti
17G	kviešu milti
<i>Gaļa un gaļas produkti</i>	
1M	cūkas karbonāde bez kaula
2M	liellopa gulašs
3M	liellopu nierēs
4M	liellopu gaļa
5M	cūkgaļas maltā gaļa
6M	cāļa stilbi
7M	cāļa fileja
8M	cāļu pusspārni atdzesēti
9M	liellopu gaļas šķiņķis bez kaula
10M	liellopa maltā gaļa
11M	liellopu aknas
12M	cāļu krūtiņas mazās filejas
13M	cāļu aknas
14M	liellopa šķiņķis
15M	broileru šķiņķi bez kaula
16M	cūkgaļas lāpstīņa bez kaula
17M	tītara aknas atdzesētas
18M	cūkgaļas kakla karbonāde
19M	cūkgaļas karbonāde ar kaulu
<i>Olas</i>	
1E	paipalu olas

2E	brīvās turēšanas olas
3E	lielās brokastu olas (sprostā dētas)
4E	Latvijas vistu olas (sprostā dētas)
5E	vistu olas (sprostā dētas)
6E	Latvijas zemnieku kūtī dētas vistu olas
7E	brīvās turēšanas olas
8E	vistu olas (sprostā dētas)

Piens un piena produkti

1D	piens (2,5% t.s.)
2D	piens (2,0% t.s.)
3D	piens (2,5% t.s.)
4D	piens (2,5% t.s.)
5D	piens (2,8 – 4,2% t.s.)
6D	piens (4,0% t.s.)
7D	piens (3,6% t.s.)
8D	piens (2,5% t.s.)
9D	skābais krējums piens (20% t.s.)
10D	skābais krējums piens (15% t.s.)
11D	skābais krējums piens (15% t.s.)
12D	Jogurts piens (2,6% t.s.)
13D	Jogurts piens (2,8 – 3,6% t.s.)
14D	biezpiens (9% t.s.)
15D	biezpiens (9% t.s.)
16D	biezpiens (9% t.s.)
17D	sviests (82% t.s.)
18D	sviests (82% t.s.)
19D	siers (50% t.s.)
20D	siers (29% t.s.)
21D	siers (50% t.s.)

Augļi un dārzeņi

1FV	zaļie lapu salāti
2FV	tomāti ķiršu
3FV	Ķīnas kāposts
4FV	tomāti ķiršu
5FV	mazie gurķi
6FV	mini plūmju tomāti oranži
7FV	sīpoli
8FV	bumbieri
9FV	banāni mini
10FV	banāni
11FV	sīpoli
12FV	gurķis garais
13FV	citroni
14FV	āboli
15FV	āboli sarkanie
16FV	apelsīni sulai
17FV	bumbieri

18FV	apelsīni
19FV	paprika dzeltena
20FV	kartupeļi
21FV	kartupeļi dzeltenie
22FV	burkāni mazgātie
23FV	burkāni kraukšķīgie
24FV	lielie brūnie šampinjoni
25FV	šampinjoni
26FV	zemenes
27FV	mellenes
28FV	šampinjoni ekoloģiskie
29FV	paprika sarkana
30FV	kartupeļi
<hr/>	
<i>Augu eļļas</i>	
<hr/>	
1O	rapšu eļļa
2O	Rafinēta saulespuķu eļļa
3O	neapstrādāta olīveļļa
<hr/>	
<i>Zivis un zivju produkti</i>	
<hr/>	
1F	garneles neattīrītas (Islande)
2F	karpa (Latvija)
3F	Asaris (Latvija)
4F	kūp. reņģe
5F	krabju nūjiņas (Indija)
6F	krabju nūjiņas (Latvija)
7F	brētliņa (Baltijas jūra)
8F	mīdijas garšvielu sāļījumā (Čīle)
9F	mīdijas
10F	krabju nūjiņas (Lietuva)
11F	garneles attīrītas (Norvēģija)
12F	reņģe (Baltijas jūra)
13F	bute (Baltijas jūra)
14F	makrele (Ziemeļjūra)
15F	siļķe (Ziemeļjūra)
16F	vimba (Latvija)
17F	rauda (Latvija)
18F	ālants (Latvija)
19F	Laša steiks (Norvēģija)
<hr/>	

IZMANTOTĀ ANALĪTISKĀ METODE

1.1. Analīzes mērķis un sfēra

Metode paredzēta četru prioritāro perfluorēto savienojumu (PFOA, PFNA, PFHxS un PFOS) noteikšanai pārtikas produktu paraugos. Metode ietver parauga homogenizēšanu, cietfāzes ekstrakciju, attīrīšanu un savienojumu detektēšanu ar nano-šķidrums hromatogrāfiju - augstas izšķirtspējas Orbitrap masspektrometriju (nano-ŠH-Orbitrap-MS).

1.2. Reāģenti un materiāli:

- 1.2.1. Metanols (piem., Lab-Scan/Pestiscan);
- 1.2.2. Acetonitrils (piem., Lab-Scan/Pestiscan);
- 1.2.3. Nātrija hidroksīds (piem., Fluka/ACS);
- 1.2.4. Skudrskābe (koncentrācija 95 – 98%) (piem., Acros/ACS);
- 1.2.5. Amonija formāts (piem., Fluka/ACS);
- 1.2.6. Amonjaka ūdens šķīdums (piem., Fluka/ACS);
- 1.2.7. Cietfāzes kolonnas ar anjonapmaiņas sorbentu (piem., Strata X-AW 33um 200mg/3mL (Phenomenex)).

1.3. Aparatūra un trauki:

- 1.3.1. Homogenizācijas iekārta Ultra Turrax;
- 1.3.2. VirTis BenchTop™ “K” Series liofilizācijas sistēma;
- 1.3.3. Ultraskaņas vanna;
- 1.3.4. 1,5 ml stikla mikropudeles ar ieliktniem (250 µl);
- 1.3.5. Analītiskie svāri Kern GJ ar precizitāti 0,01g;
- 1.3.6. Slāpekļa ietvaicēšanas sistēma;
- 1.3.7. Pipetes ar maināmo tilpumu 10, 50, 300, 1000 un 5000 µl;
- 1.3.8. Polipropilēna stobriņi (15 ml);

1.3.9. Apgrieztās fāzes ŠH kolonna uz C18 sorbenta bāzes (piem., Kinetex 1.7 μ C18 50 x 3.0 mm (Phenomenex))

1.4. Standartšķīdumi (CIL, LGC Standards, Accustandard vai analogi).

1.4.1. PFOA, PFNA, PFOS un PFHxS mērķa analītu standartšķīdumi (standartšķīdumi metanolā vai acetonitrila no *Cambridge Isotope Laboratories, Wllington-Laboratories, LGC Standards* vai analogi);

1.4.2. ^{13}C -iezīmēto PFOA, PFNA, PFOS un PFHxS iekšējo standartu standartšķīdumi (standartšķīdumi metanolā vai acetonitrila no *Cambridge Isotope Laboratories, Wllington-Laboratories, LGC Standards* vai analogi).

1.5. Darba šķīdumi:

1.5.1. Kalibrācijas darba šķīdumi (CS1 – CS5): atšķaida mērķa analītu un iekšējo standartu standartšķīdumus ar nano-ŠH-Orbitrap-MS sistēmas kustīgo fāzi saskaņā ar koncentrācijām 1.tabulā;

1.5.2. Iekšējo standartu darba šķīdums ISTD-1 (pievieno analizējamiem paraugiem pirms parauga sagatavošanas procedūras analītu atgūstamības korekcijai): atšķaida ^{13}C -iezīmēto PFOA, PFNA, PFHxS un PFOS standartšķīdumus metanolā līdz koncentrācijai 100 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$;

1.5.3. Mērķa analītu darba šķīdums STD-1: atšķaida PFOA, PFNA, PFHxS un PFOS standartšķīdumus metanolā līdz koncentrācijai 200 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$

Kalibrācijas darba šķīdumu koncentrācijas PFOS un PFOA savienojumiem

Savienojums	Koncentrācija kalibrācijas darba šķīdumiem, $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$					
	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-3-VER
PFOA	0.5	5	10	50	100	10
PFNA	0.5	5	10	50	100	10
PFHxS	0.5	5	10	50	100	10
PFOS	0.5	5	10	50	100	10
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_9$ -PFNA	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_6$ -PFHxS	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	20	20	20	20	20	20

1.6. Paraugu sagatavošana un analīze:

1.6.1. Mērķa savienojumu nevēlama fona samazināšana un kontrole:

Lai samazinātu iespējamo fona piesārņojumu no ŠH-MS instrumenta mezgliem, pēc iespējas visi sistēmas kapilāri un caurules tika nomainītas ar rezerves daļām, kas izgatavotas no HDPE, PEEK vai metāla. Rezultātā metanola standartšķīdumu instrumentālās analīzēs, kas satur tikai iekšējos standartus, mērķa analītu klātbūtne netika konstatēta. Tomēr, neskatoties uz paraugu sagatavošanas procedūras kvalitātes nodrošināšanas pasākumiem (intensīvā trauku mazgāšana ar organiskiem šķīdinātājiem u.c.), tukšajos paraugos, kas tika iekļauti katrā analizējamā paraugu sērijā, vienmēr tika konstatētas analizējamo savienojumu fona koncentrācijas. Šī piesārņojuma avots nav zināms, taču tas bija nemainīgs un ievērojami zemāks par koncentrācijām, kas atbilst attiecīgajiem m-LOQ, kas tika pieņemti kā zemākais validācijas līmenis visām analizējamām matricām. Reālo paraugu rezultāti tika koriģēti, ņemot vērā PFAS saturu procedūras tukšajos paraugos.

1.6.2. Paraugu sagatavošana:

Dažādām pārtikas grupām tika ņemtas sekojošās paraugu alikvotas: augļi un dārzeņi – 70 g; graudi un maize - 10 g; piens - 15 g; piena produkti - 5 g; zivis, gaļa un olas - 2 g. Lai samazinātu augļu un dārzeņu parauga tilpumu, pirms parauga ekstrakcijas alikvotas tika liofilizētas. Rūpīgi homogenizēto paraugu alikvotas tika nosvērtas 50 ml PP stobriņos un katram paraugam tika pievienoti 100 µL iekšējo standartu šķīduma metanolā, kas satur ¹³C-izotopu iezīmētu PFAS (20 pg µL⁻¹ katram komponentam). Pēc līdzsvarošanas vismaz 30 minūtes katram paraugam pievieno acetonitrilu (15 ml) un 0, 2 M NaOH šķīdumu (1 ml), un mēģenes enerģiski sajauc un ievieto ultraskaņas vannā ekstrakcijas veikšanai (15 minūtes). Lipīdu un citu lielmolekulāro savienojumu izolēšanai ekstrahētos paraugus vispirms centrifugē 10 minūtes pie 3500 apgr./min, sasaldē - 80 °C temperatūrā 30 minūtes un atkārtoti centrifugē 10 minūtes pie 4700 apgr./min. Tūlīt pēc centrifugēšanas organiskos ekstraktus dekantē 250 ml stikla mērkolbā, atšķaida ar *Milli-Q* kvalitātes ūdeni līdz 250 ml un katram paraugam pievieno 100 µL skudrskābes. Paraugu ekstraktus uznes Strata-X-AW 33 µm 200 mg / 3 ml SPE kolonnās ar plūsmas ātrumu ~ 5 ml min⁻¹ SPE (SPE kolonnas iepriekš kondicionē ar 3 ml 1% NH₄OH MeOH, 3 ml MeOH un 3 ml ūdens). Pēc parauga ekstrakta uznešanas uz SPE kolonnām, kolonnas nomazgā ar 2% skudrskābi (1 ml), MeOH (3 ml),

un pēc kolonnu žāvēšanas 30 minūtes vakuumā analīti tika eluēti ar 6 ml 1% NH₄OH metanolā 10 ml stikla stobriņos. Eluētos ekstraktus iekoncentrē līdz sausam maigā slāpekļa plūsmā 30 °C temperatūrā, rekonstruē 200 µL nano-LC sistēmas sākotnējās mobilas fāzēs, intensīvi maisā (*Vortex*) 30 sekundes un centrifugē 10 minūtes 3500 apgr./min. Suspendēto cieto daļiņu klātbūtnes samazināšanai paraugu gala ekstraktos, pēc centrifugēšanas tos pārnes 2,5 mL PP stobriņos un atkārtoti centrifugē 20 000 apgr./min 10 minūtes (4 °C). Gala ekstraktus pārnes hromatogrāfijas pudelītēs ar 200 µL ieliktniem un analizē ar nano-ŠH-Orbitrap-MS.

1.6.3. Nano-ŠH-Orbitrap-MS instrumentālā analīze:

Instrumentālā analīze tika veikta, izmantojot *Thermo Scientific UltiMate 3000 RSLC nano-ŠH* sistēmu, kas savienota ar *Thermo Scientific Orbitrap Focus* masspektrometru (Brēmene, Vācija). Hromatogrāfiskā atdalīšana tika veikta ar *EASY-Spray PepMap™* (Thermo Scientific, Waltham, MA, ASV) nano-LC kapilāru kolonnu (150 × 0,075 mm, daļiņu izmērs 3 µm) ar integrētu emiteri. Kolonnas temperatūra tika uzturēta 25 °C temperatūrā, un kustīgā fāze sastāvēja no (A) 5 mM amonija formiāta LC-MS kvalitātes ūdenī un (B) 5 mM amonija formiāta 95% LC-MS kvalitātes ACN ar 5% LC-MS kvalitātes ūdeni. Kustīgās fāzes plūsmas ātrums tika uzturēts konstants pie 500 nL min⁻¹. Gradients sākās pie sastāva (A/B) 75:25 (v/v), kas tika lineāri paaugstināts līdz A/B attiecībai 1:99 (v/v) 19,3 minūšu periodā, kur tas tika uzturēts 9,0 minūtes pirms atgriešanās sākotnējos apstākļos 0,5 minūšu laikā. Kolonna tika līdzsvarota ar sākotnējo A/B attiecību 75:25 (v/v) 10,0 minūtes starp analīzēm. 1000 nL injekcijas tilpums cilpas pārpildīšanas opcijā tika piemērots gan standarta šķīdumiem, gan paraugu ekstraktiem. Masspektri tika reģistrēti negatīvo jonu režīmā. Orbitrap-MS noteikšana paralēlās reakcijas monitoringa (PRM) režīmā tika izmantota PFAS savienojumu kvantitatīvai noteikšanai, izmantojot divas intensīvākas pārejas analizējamiem savienojumiem un vienu pāreju attiecīgajam izotopiski marķētam iekšējam standartam. Mērķa fragmentu ekstrakcijas loga platums bija 5 × 10⁻⁶ amu (5 ppm) un Orbitrap-MS sistēmas ārējā kalibrēšana tika veikta reizi nedēļā *m/z* diapazonā no 50 līdz 2000 Da saskaņā ar instrumenta ražotāja vadlīnijām. Informācija par optimizētajiem instrumentālajiem apstākļiem ir apkopota tabulā:

Nano-ŠH – Orbitrap-MS instrumentālie parametri PFAS analīzēm.

Nano-ESI parametri	
Kapilāra temperatūra	200 °C
Izsmidzināšanas spriegums	2,0 kV
S-lēcu radiofrekvence	60

Orbitrap-MS parametri					
Maksimālais injekcijas laiks				50 ms	
"AGC" target				1×10^6	
Detektēšanas režīms				PRM	
MS izšķirtspēja				17,5 K (FWHM)	
Analītu raksturīgie fragmenti, izdalīšanas laiki un fragmentu kolizijas enerģijas					
Komponents	RT, min	Kvantificēšanas m/z → m/z pāreja	HCD, %	Apstiprināšanas m/z → m/z pāreja	HCD, %
PFOA	12,8	413,0 → 368,9668	10	413,0 → 168,9883	20
PFHxS	14,1	398,9 → 79,9537	50	398,9 → 98,9516	50
PFNA	14,3	463,0 → 418,9626	10	463,0 → 218,9795	20
PFOS	17,0	498,9 → 79,9558	60	498,9 → 98,9542	50
¹³ C ₈ -PFOA (ISTD)	12,8	421,0 → 171,9937	20	-	-
¹³ C ₆ -PFHxS (ISTD)	14,1	405,0 → 98,9515	50	-	-
¹³ C ₅ -PFNA (ISTD)	14,3	472,0 → 426,9881	10	-	-
¹³ C ₈ -PFOS (ISTD)	17,0	507,0 → 79,9536	60	-	-

1.6.4. Kvalitātes kontrole

Interesējošie analīti tika identificēti izmantojot to aiztures laikus un reģistrēto jonu izotopu attiecības. Divu reģistrēto jonu (mērķa/apstiprināšanas) pieļaujamā izotopu attiecības novirze tika noteikta kā 30% no vidējās vērtības, kas iegūta kalibrēšanas standartiem no vienas un tās pašas paraugu sērijas. Sešu punktu kalibrēšanas līknes koncentrācijas diapazonā no 0,5 līdz 100 pg μL^{-1} tika izmantotas kvantitatīvai PFAS noteikšanai katrā analītiskā parauga sērijā. Sistēmas veiktspējas un kalibrēšanas derīguma pārbaudei, paraugu sērijas beigās tika analizēts standartšķīdums, kas atbilst kalibrēšanas viduspunktam. Kontroles viduspunkta pieļaujama novirze no teorētiskās vērtības tika pieņemta $\pm 20\%$ robežās. Kvantitatīvā noteikšana tika veikta, pamatojoties uz izotopu atšķaidīšanu ar ¹³C iezīmētajiem surogātiem un iekšējo standartizāciju. Lai kontrolētu iegūto rezultātu piemērotību kvantitatīvai noteikšanai, katram paraugam tika pārbaudīti ¹³C iezīmēto iekšējo standartu hromatogrāfisko joslu laukumi. Kvantitatīvā noteikšana tika veikta tikai tiem paraugiem, kuros iekšējo standartu joslu laukumi bija $\geq 30\%$ no iekšējo standartu vidējā joslu laukuma, kas iegūts no sešu punktu kalibrēšanas. Katrā parauga sērijā tika analizēti procedūras tukšie paraugi ar pievienotiem iekšējiem standartiem un kvalitātes kontroles paraugi (QC) mērķa analītu atgūstamības novērtēšanai. Procedūras tukšie paraugi tika sagatavoti bez matricas, izmantojot tikai analītiskajā protokolā iekļautos reaģentus. Katra paraugu sērija sastāvēja no divpadsmit paraugiem, tostarp viena procedūras tukšā parauga, viena kvalitātes kontroles parauga un desmit analizējamiem paraugiem.

PĀRTIKAS PRODUKTU ANALĪZES REZULTĀTI

Rezultāti par četrp prioritāro PFAS savienojumu noteikšanu pārtikas produktu grupās tiek apkopoti grafiski un tabulās zemāk. Detalizēti rezultāti individuāliem paraugiem apkopoti 1. pielikumā.

Saskaņā ar vadlīnijām, kas tika izstrādātas un apstiprinātas Eiropas Savienības References Laboratorijas darba grupas ietvaros par PFAS analīzes problēmām, iegūto summāro koncentrāciju izvērtējumam tika ņemtas zemākas robežas (neieskaitot kvantitatīvu noteikšanas robežu (KNR)). Lai gan izstrādātās metodes galvenais fokuss ir četrp prioritāro PFAS potenciāli pieņemto maksimālo līmeņu atbilstības testēšana pārtikā, ņemot vērā nesen pieņemtos tiesību aktus un vadlīnijas, ziņošana par līmeņiem, kas ir zemāki par noteiktajiem m-LOQ, varētu arī būt noderīga uzraudzības nolūkos un datu kopu sastādīšanai ar iespējamu PFAS toksikoloģiskās nozīmes un maksimāli pieļaujamu līmeņu iespējamo pārvērtēšanu nākotnē. Tātad rezultāti, kas uzradīti 1. pielikumā ar treknrakstu ir koncentrācijas virs, vai vienādas ar m-LOQ, savukārt rezultāti, kas uzradīti ar slīprakstu ir koncentrācijas zem m-LOQ un var būt uzskatīti par indikatīvām vērtībām.

Visi pētījumā iekļautie PFAS tika detektēti vismaz kādā no paraugiem. Ir zināms, ka toksicitātes dēļ PFOS un PFOA lietošana ir aizliegta vai ierobežota jau vairākas desmitgades, tomēr šie komponenti bija visbiežāk sastopamie savienojumi no četrp prioritāru PFAS grupas, kas apliecina to visuresamību vēsturiskā pielietojuma dēļ un šo savienojumu bioakumulāciju un stabilitāti apkārtējā vidē. Komponenti PFHxS arī tika bieži detektēti, piemēram, zivju produkcijas paraugos un olās šis savienojums tika noteikts visos paraugos. Tomēr šī savienojuma koncentrācijas paraugos nebija augstas sasniedzot maksimālo vērtību $0,25 \text{ ng g}^{-1}$. Visretāk sastopamais komponents no izmeklētiem PFAS savienojumiem bija PFNA, kas netika detektēta augļu, olu un gaļas produktu grupās, savukārt uzradīja sastopamību 46% paraugos no graudu un maizes grupas pie koncentrācijām tuvu metodes kvantitatīvas noteikšanas robežai, kas, savukārt ir par kārtu zemākas, salīdzinot ar PFOS un PFOA koncentrācijām dzīvnieku izcelsmes paraugos. Kopumā četrp prioritāro PFAS savienojumu līmeņu sadalījums starp analizēto paraugu grupām var būt attēlots sekojoši: PFOS > PFOA > PFHxS > PFNA. Izvērtējot analīzes rezultātus individuāliem paraugiem, var redzēt, ka PFAS savienojumu mediānas koncentrācijas visām paraugu grupām, izņemot zivju produkcijas grupu, bija zem m-LOQ. Vidējas koncentrācijas vairumam produktu grupām un PFAS komponentiem bija arī zem m-LOQ. Augu izcelsmes pārtika bija mazāk piesārņota ar PFAS, kuru koncentrācijas tipiski bija zem m-LOQ, savukārt dzīvnieku izcelsmes pārtikā PFAS piesārņojums bija

augstāks. Kā jau tas bija sagaidāms, zivīs un jūras veltēs bija novērotas visaugstākās PFAS koncentrācijas, un visos šīs produktu grupas paraugos tika konstatēta PFOA un PFOS klātbūtne. Maksimālās PFOA un PFOS koncentrācijas $6,6 \text{ ng g}^{-1}$ un $7,5 \text{ ng g}^{-1}$ tika atrastas saldūdens zivju paraugos. No rezultātiem var secināt, ka dzīvnieku izcelsmes paraugos sulfonskābju sastopamība dominē pār karbonskābēm, kas izriet no dažādu PFAS klašu atšķirīgām bioakumulatīvajām īpašībām. Kopumā PFAS savienojumu koncentrācijas analizējamajos paraugos nebija augstas, izņemot zivju produkcijas paraugu grupu, kur summāra PFAS grupas komponentu koncentrācija bija līdz pat $12,4 \text{ ng g}^{-1}$, kas savukārt apstiprina to, ka pastāv pārtikas produktu grupas ar paaugstinātu PFAS piesārņojuma risku.

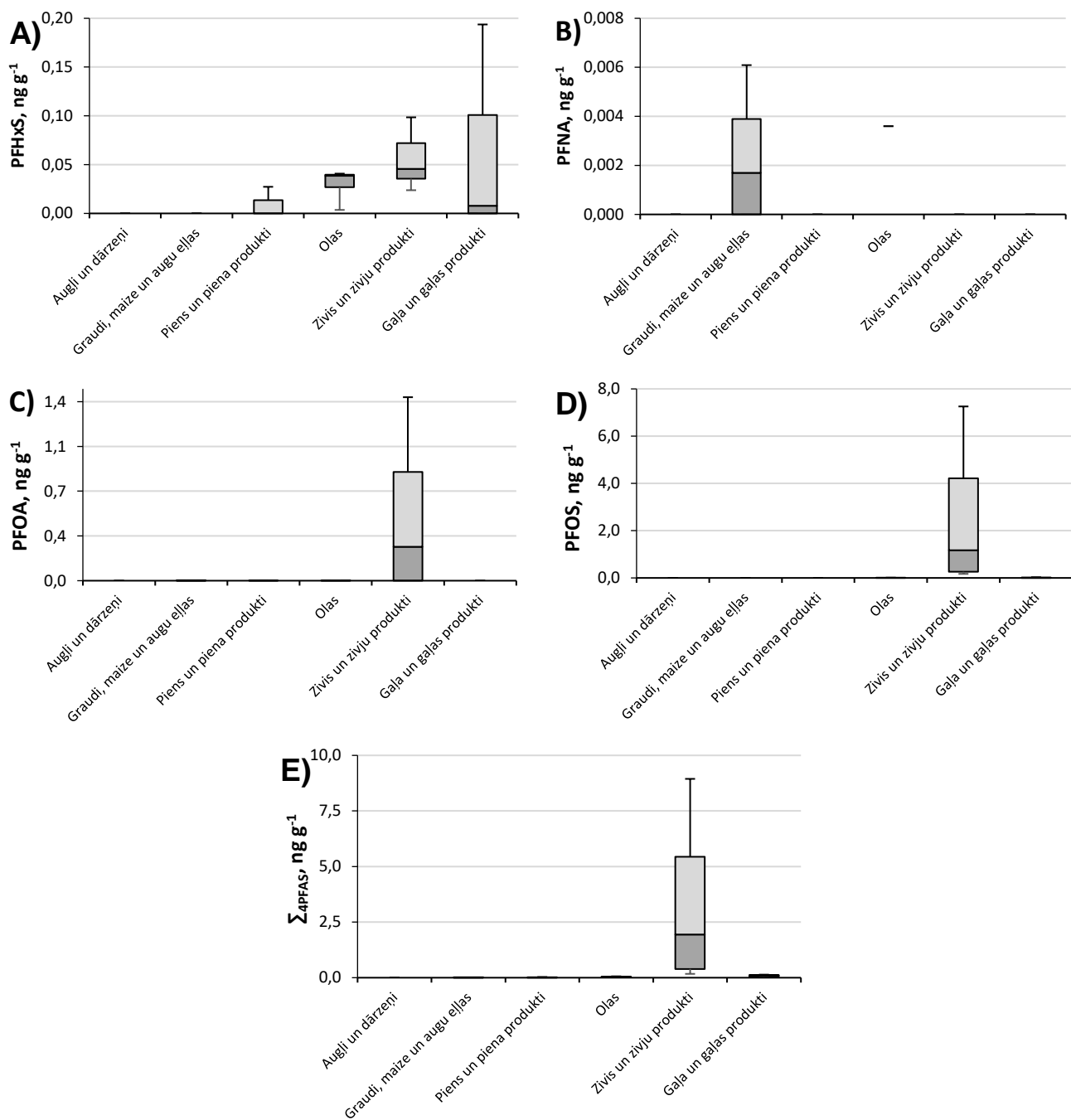
Četru prioritāro PFAS savienojumu analīzes rezultāti pārtikas paraugos.

Savienojums	Min. ^a – maks.	Mediāna ^a	Vidēji ^a	Sastopamība ^b , %	Detektēto koncentrāciju diapazons zem m-LOQ ^c
Augļi, dārzeņi un sēnes (n = 30)					
PFOA	<0,001 – 0,005	<0,001	<0,001	20	0,0004 – 0,0007
PFHxS	<0,001 – 0,002	<0,001	<0,001	7	ND
PFNA	<0,001	<0,001	<0,001	0	ND
PFOS	<0,001	<0,001	<0,001	0	ND
∑4 PFAS (neieskaitot KNR)	<0,001 – 0,005	<0,001	<0,001	-	-
Graudi, maize un augu eļļas (n = 22)					
PFOA	<0,01	<0,01	<0,01	50	0,001 – 0,005
PFHxS	<0,01	<0,01	<0,01	0	ND
PFNA	<0,01 – 0,05	<0,01	<0,01	46	0,003 – 0,004
PFOS	<0,01 – 0,01	<0,01	<0,01	5	ND
∑4 PFAS (neieskaitot KNR)	<0,01 – 0,05	<0,01	<0,01	-	-
Piens un piena produkti (n = 21)					
PFOA	<0,01 – 0,01	<0,01	<0,01	43	0,001 – 0,002
PFHxS	<0,01 – 0,03	<0,01	0,01	33	ND
PFNA	<0,01 – 0,01	<0,01	<0,01	10	0,003
PFOS	<0,01 – 0,05	<0,01	<0,01	24	0,001 – 0,003
∑4 PFAS (neieskaitot KNR)	<0,01 – 0,10	<0,01	0,01	-	-
Olas (n = 8)					
PFOA	<0,30	<0,30	<0,30	25	0,003
PFHxS	<0,30	<0,30	<0,30	100	0,004 – 0,06
PFNA	<0,30	<0,30	<0,30	0	ND
PFOS	<0,30	<0,30	<0,30	38	0,005 – 0,03
∑4 PFAS (neieskaitot KNR)	<0,30	<0,30	<0,30	-	-
Gaļa un gaļas produkti (n = 19)					
PFOA	<0,10	<0,10	<0,10	16	0,001 – 0,004
PFHxS	<0,10 – 0,20	<0,10	0,10	63	0,004 – 0,01
PFNA	<0,10	<0,10	<0,10	0	ND
PFOS	<0,10 – 0,16	<0,10	<0,10	47	0,01 – 0,03
∑4 PFAS (neieskaitot KNR)	<0,10 – 0,20	0,10	0,10	-	-
Zivis un jūras veltes (n = 19)					
PFOA	<0,10 – 6,6	0,27	0,86	68	ND
PFHxS	0,10 – 0,25	0,10	<0,10	100	0,02 – 0,05
PFNA	<0,10 – 0,54	<0,10	<0,10	21	0,03
PFOS	0,20 – 5,7	1,2	2,2	100	ND
∑4 PFAS (neieskaitot KNR)	0,17 – 12,4	2,0	3,2	-	-

a – ņemot vērā tikai koncentrācijas virs vai vienādas m-LOQ;

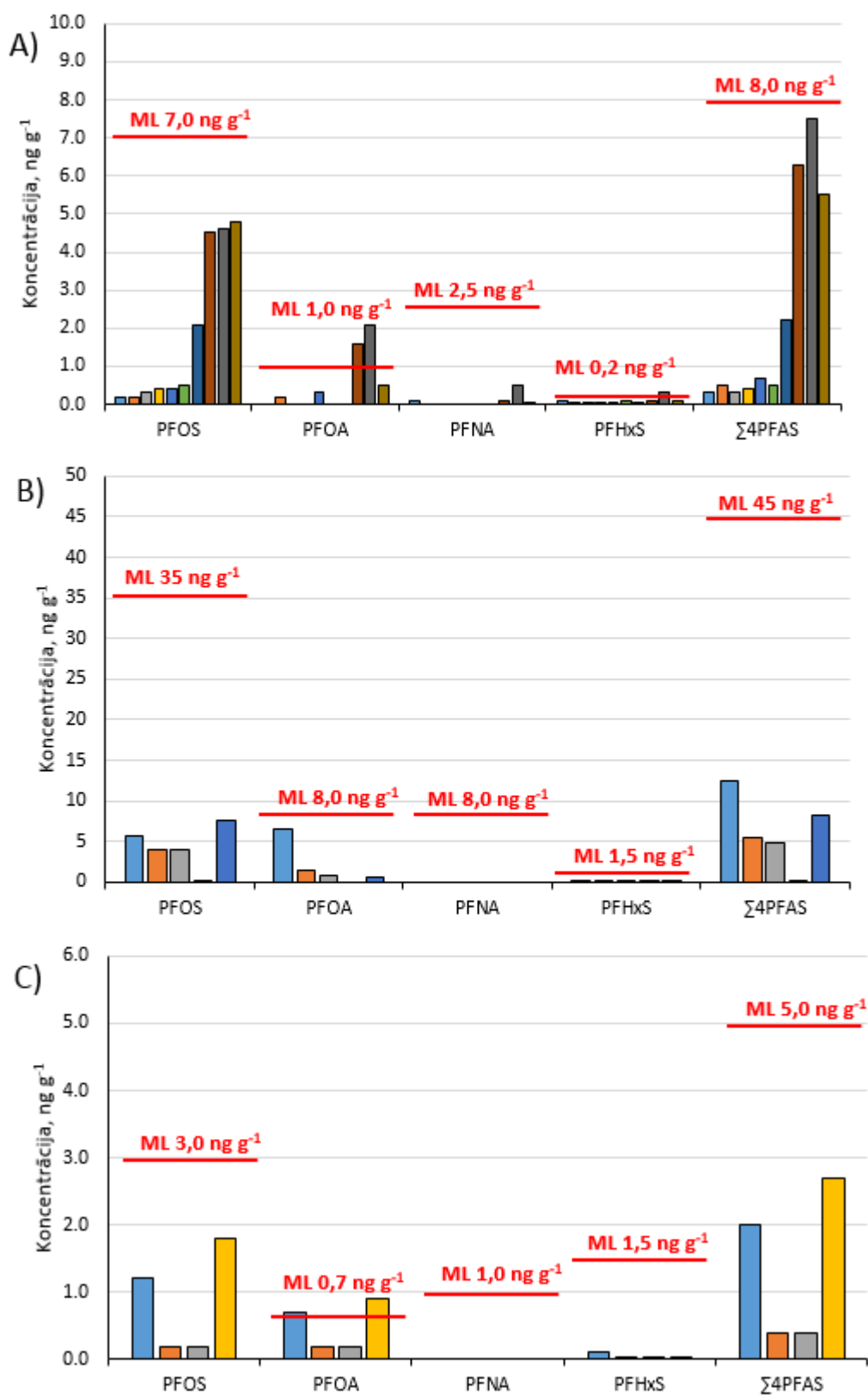
b – ieskaitot rezultātus zem m-LOQ;

c – indikatīvas vērtības.



Četrus prioritāros PFAS savienojumu koncentrāciju sadalījums dažādās pārtikas produktu grupās: A) - PFHxS koncentrāciju sadalījums; B) - PFNA koncentrāciju sadalījums; C) - PFOA koncentrāciju sadalījums; D) - PFOS koncentrāciju sadalījums; E) - Σ4PFAS koncentrāciju sadalījums.

Lai gan Komisija konceptuāli apstiprināja Regulas (EK) Nr. 1881/2006 grozījumus attiecībā uz PFAS ML noteikšanu konkrētos pārtikas produktos, piedāvātās ML vērtības šobrīd nav spēkā un ir pieejama tikai Regulas (EK) Nr. 1881/2006 melnraksta versijā. Saskaņā ar Komisijas piedāvājumu, četru prioritāro PFAS ML koncentrācijas būs regulētās sekojošām pārtikas produktu grupām: gaļa un gaļas produkti; zivis, zivju produkti un moluski; olas. Ņemot vērā piedāvātās ML vērtības var secināt, ka nevienam paraugam no olu grupas, kas tika analizēti projekta ietvaros, ML netika pārsniegti (piedāvātie ML: PFOS – 3,0; PFOA – 0,7; PFNA – 1,0; PFHxS – 1,5; Σ 4PFAS – 5,0 ng g⁻¹). Gaļas un gaļas produktu grupā ML pārsniegumi arī netika konstatēti (piedāvātie ML gaļai: PFOS – 0,3; PFOA – 0,8; PFNA – 0,2; PFHxS – 0,2; Σ 4PFAS – 1,3 ng g⁻¹). Tikai vienam cūkgaļas paraugam savienojuma PFHxS koncentrācija 0,18 ng g⁻¹ bija tuvu ML. Kopumā gaļas produktu grupā atrodamas Σ 4PFAS koncentrācijas nepārsniedza 10 – 15% no ML. Ņemot vērā to, ka zivis un zivju produktu grupa uzrāda visaugstākās PFAS koncentrācijas starp pārtikas produktu kategorijām un to, ka starp dažādām paraugu kategorijām no zivju un zivju produktu grupas pastāv stipras PFAS piesārņojuma atšķirības, tika piedāvāti vairāki ML dažādām apakšgrupām: apakšgrupa 4.2.2.1.2 (galvenokārt jūras zivju sugas), apakšgrupa 4.2.2.1.3 (galvenokārt saldūdens zivju sugas) un apakšgrupa 4.2.2.2 (vēžveidīgie un gliemji). Sekojošie ML tika piedāvāti apakšgrupām: 4.2.2.1.2 - PFOS – 7,0, PFOA – 1,0, PFNA – 2,5, PFHxS – 0,2 un Σ 4PFAS – 8,0 ng g⁻¹; 4.2.2.1.3 - PFOS – 35, PFOA – 8,0, PFNA – 8,0, PFHxS – 1,5 un Σ 4PFAS – 45 ng g⁻¹; 4.2.2.2 - PFOS – 3,0, PFOA – 0,7, PFNA – 1,0, PFHxS – 1,5 un Σ 4PFAS – 5,0 ng g⁻¹. Kā var redzēt no rezultātiem, apakšgrupai 4.2.2.1.3 (saldūdens zivju sugas) ML netika pārsniegti nevienā paraugā un Σ 4PFAS koncentrācijas bija ap 10% no piedāvātiem ML. Savukārt PFOA komponentam ML tika pārsniegti diviem paraugiem no Baltijas jūras un diviem garneļu paraugiem un PFHxS savienojumam tika konstatēts ML pārsniegums vienā reņģes paraugā. Izskatot detalizēti rezultātus zivju paraugiem no Baltijas jūras, var konstatēt, ka Σ 4PFAS koncentrācijas bieži vien sastāda 70% un vairāk no piedāvātās normas. Ņemot vērā to, ka pētījumā tika analizēti tikai daži paraugi no apakšgrupas 4.2.2.1.2 (jūras zivju sugas), var būt sagaidāma paaugstināta ML neatbilstības proporcija šajā grupā.



Dažādu apakšgrupu zivju un zivju produktu paraugu atbilstība piedāvātiem ML: A) - apakšgrupa 4.2.2.1.2; B) - apakšgrupa 4.2.2.1.3; C) - apakšgrupa 4.2.2.2.

SECINĀJUMI

Pētījuma ietvaros tika izstrādāta un validēta analītiskā metode četru prioritāro PFAS savienojumu, proti, PFOA, PFNA, PFHxS un PFOS analīzei pārtikas produktos, izmantojot nano-ŠH – Orbitrap-MS. Metodes validācijas rezultāti uzrāda atgūstamību diapazonā no 83 līdz 118% un reproducējamību no 7 līdz 18%. Savukārt references materiālu analīze uzrāda pareizību diapazonā no 85 līdz 124 % no references vērtībām. Kvantitatīvās noteikšanas metodes robežas (m-LOQ) tika noteiktas, kā zemākie validācijas līmeņi, kas bija diapazonā no 0,001 līdz 0,3 ng g⁻¹ atkarībā no pārtikas produktu grupas. Iegūtie metodes analītiskie raksturlielumi atbilst kritērijiem, kas noteikti Komisijas Regulā (ES) 2022/1428, Komisijas ieteikumā (ES) 2022/1431, kā arī Vadlīniju dokumentā par analītiskajiem parametriem per- un polifluoralkilvielu (PFAS) noteikšanai pārtikā un barībā.

Šis pētījums apstiprina PFAS visuresamību pārtikas produktos. Visaugstākās PFAS koncentrācijas tika konstatētas zivju paraugos, kas apstiprina iepriekšējos pētījumus par noturīgo organisko piesārņotāju, tajā skaitā PFAS klātbūtni ūdens biotā. Zivis un cita ūdens biota filtrē caur organismu lielus ūdens daudzumus un piesārņotāji, kas ir absorbēti uz sedimentu un citu sīkdispersīvu daļiņu virsmām nonāk ūdens iedzīvotāju organismos un bioakumulējas.

Viszemākās PFAS koncentrācijas tika detektētas augu izcelsmes paraugu grupās (augļi, dārzeņi, graudi). Kopumā, četru prioritāro PFAS komponentu sadalījums paraugos bija sekojošs: PFOS > PFOA > PFHxS > PFNA. Visbiežāk sastopamie PFAS savienojumi, kas uzrāda arī visaugstākās koncentrācijas bija PFOS un PFOA. Visierētāk sastopamais PFAS bija PFNA, kas uzrāda par kārtu zemākas koncentrācijas, salīdzinot ar PFOS un PFOA dzīvnieku izcelsmes paraugos. Dzīvnieku izcelsmes paraugos sulfonskābju sastopamība dominē pār karbonskābēm, kas izriet no dažādu PFAS klašu atšķirīgām bioakumulatīvajām īpašībām.

Ņemot vērā piedāvātās ML vērtības var secināt, ka nevienam paraugam no olu grupas, ML netika pārsniegti, savukārt gaļas produktu grupā atrodamas Σ 4PFAS koncentrācijas nepārsniedza 10 – 15% no ML. Saldūdens zivju grupai (apakšgrupa 4.2.2.1.3) ML netika pārsniegti nevienā paraugā un Σ 4PFAS koncentrācijas bija ap 10% no piedāvātiem ML. Savukārt PFOA komponentam ML tika pārsniegti diviem paraugiem no Baltijas jūras (apakšgrupa 4.2.2.1.2) un diviem garneļu paraugiem (apakšgrupa 4.2.2.2), kā arī PFHxS savienojumam tika konstatēts ML pārsniegums vienā reņģes paraugā jūras (apakšgrupa 4.2.2.1.2). Pētījumā tika analizēti tikai daži paraugi no Baltijas jūras un no rezultātiem var secināt, ka diviem paraugiem tika konstatēti ML pārsniegumi PFOA un PFHxS komponentiem, kā arī

šiem paraugiem Σ 4PFAS koncentrācijas bieži vien ir 70% un vairāk no piedāvātas normas, tātad var sagaidīt paaugstinātu ML neatbilstības proporciju šajā zivju grupā. No rezultātiem var secināt par nepieciešamību turpmāk veikt padziļinātu PFAS monitoringu šai paraugu apakšgrupai, lai nodrošinātu diskusiju ar pārtikas drošības iestādēm par iespējamo maksimālo normu korigēšanu un atbalstītu Latvijas pārtikas produktu ražošanas nozares.

PIELIKUMS

PFAS savienojumu koncentrācijas augļu un dārzeņu paraugu grupā.

Augļi un dārzeņi	PFHxS	PFNA	PFOA	PFOS	Σ4PFAS
	Koncentrācija, ng g ⁻¹				
1FV Zāļie lapu salāti	<0,001	<0,001	0,005	<0,001	0,005
2FV Tomāti ķiršu	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
3FV Ķīnas kāposts	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,002
4FV Tomāti ķiršu	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
5FV Mazie gurķi	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
6FV Mini plūmjū tomāti oranži	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
7FV Sīpoli	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
8FV Bumbieri	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
9FV Banāni mini	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
10FV Banāni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
11FV Sīpoli	<0,001	<0,001	0,0004	<0,001	0,0004
12FV Gurķis garais	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
13FV Citroni	0,002	<0,001	0,001	<0,001	0,003
14FV Āboli	<0,001	<0,001	0,0007	<0,001	0,0007
15FV Āboli sarkanie	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,001
16FV Apelsīni sulai	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
17FV Bumbieri	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
18FV Apelsīni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
19FV Paprika dzeltena	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
20FV Kartupeļi	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
21FV Kartupeļi dzeltenie	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
22FV Burkāni mazgātie	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
23FV Burkāni kraukšķīgie	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
24FV Lielie brūnie šampinjoni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
25FV Šampinjoni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
26FV Zemenes	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
27FV Mellenes	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,001
28FV Šampinjoni ekoloģiskie	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
29FV Paprika sarkana	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004
30FV Kartupeļi	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,004

PFAS savienojumu koncentrācijas graudu, maizes un augu eļļu paraugu grupā.

Graudi, maize un augu eļļas	PFHxS	PFNA	PFOA	PFOS	Σ4PFAS
	Koncentrācija, ng g ⁻¹				
1O Rapšu eļļa	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2O Rafinēta saulespuķu eļļa	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3O Neapstrādāta olīveļļa	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1G Griķi	<0,01	0,004	0,001	<0,01	0,005
2G Griķi	<0,01	0,004	0,001	0,02	0,02
3G Miežu putraimi	<0,01	0,004	<0,01	<0,01	0,004
4G Mannas putraimi	<0,01	0,003	<0,01	<0,01	0,003
5G Pilngraudu auzu pārslas	<0,01	0,004	0,001	<0,01	0,005
6G Makaroni "pasta fusilli"	<0,01	0,004	0,002	<0,01	0,006
7G Lēcas dzeltenās	<0,01	0,004	0,001	<0,01	0,004
8G Rīsi	<0,01	0,004	0,001	<0,01	0,005
9G Rīsi	<0,01	0,004	<0,01	<0,01	0,004
10G Apaļie rīsi	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
11G Tostermaize	<0,01	0,05	0,002	<0,01	0,05
12G Rudzu burkānmaize	<0,01	<0,01	0,001	<0,01	0,001
13G Rudzu pilngraudu maize	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
14G Saldskābmaize	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
15G Bioloģiskie kviešu milti	<0,01	<0,01	0,002	<0,01	0,002
16G Rudzu milti	<0,01	<0,01	0,005	<0,01	0,005
17G Kviešu milti	<0,01	<0,01	0,002	<0,01	0,002

PFAS savienojumu koncentrācijas olu paraugu grupā.

Olas	PFHxS	PFNA	PFOA	PFOS	Σ4PFAS
	Koncentrācija, ng g ⁻¹				
1E Paipalu olas	0.04	<0,30	0.003	<0,30	0.04
2E Brīvās turēšanas olas	0.04	<0,30	<0,30	<0,30	0.04
3E Lielās brokastu olas (sprostā dētas)	0.02	<0,30	<0,30	<0,30	0.02
4E Latvijas vistu olas (sprostā dētas)	0.004	<0,30	<0,30	<0,30	0.004
5E Vistu olas (sprostā dētas)	0.04	<0,30	0.003	0.01	0.05
6E Latvijas zemnieku kūtī dētas vistu olas	0.03	<0,30	<0,30	<0,30	0.03
7E Brīvās turēšanas olas	0.06	<0,30	<0,30	0.005	0.06
8E Vistu olas (sprostā dētas)	0.04	<0,30	<0,30	0.03	0.07

PFAS savienojumu koncentrācijas piena un piena produktu paraugu grupā.

Piens un piena produkti	PFHxS	PFNA	PFOA	PFOS	Σ4PFAS
	Koncentrācija, ng g ⁻¹				
1D Piens (2,5% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2D Piens (2,0% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3D Piens (2,5% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
4D Piens (2,5% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
5D Piens (2,8 – 4,2% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
6D Piens (4,0% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
7D Piens (3,6% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
8D Piens (2,5% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
9D Skābais krējums piens (20% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
10D Skābais krējums piens (15% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
11D Skābais krējums piens (15% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
12D Jogurts piens (2,6% t,s,)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
13D Jogurts piens (2,8 – 3,6% t,s,)	<0,01	<0,01	0,002	0,001	0,002
14D Biezpiens (9% t,s,)	0,02	<0,01	0,001	<0,01	0,02
15D Biezpiens (9% t,s,)	0,03	<0,01	0,002	<0,01	0,03
16D Biezpiens (9% t,s,)	0,01	<0,01	0,002	<0,01	0,01
17D Sviests (82% t,s,)	0,02	<0,01	0,002	0,001	0,02
18D Sviests (82% t,s,)	0,02	0,003	0,01	0,03	0,06
19D Siers (50% t,s,)	0,03	0,01	0,01	0,05	0,10
20D Siers (29% t,s,)	<0,01	<0,01	0,001	0,003	0,004
21D Siers (50% t,s,)	0,02	<0,01	0,001	<0,01	0,02

PFAS savienojumu koncentrācijas zivju un zivju produktu paraugu grupā.

Zivis un zivju produkti	PFHxS	PFNA	PFOA	PFOS	Σ4PFAS
	Koncentrācija, ng g ⁻¹				
1F Garneles neattīrītas	0.1	<0,1	0.8	1.2	2.0
2F Karpa	0.1	<0,1	6.6	5.7	12.4
3F Asaris	0.05	<0,1	1.5	3.9	5.4
4F Kūp. reņģe	0.3	0.5	2.1	4.6	7.5
5F Krabju nūjiņas	0.03	<0,1	0.2	0.2	0.5
6F Krabju nūjiņas	0.04	<0,1	0.3	0.4	0.7
7F Brētliņa	0.1	0.1	1.6	4.5	6.3
8F Mīdijas garšvielu sāļījumā	0.04	<0,1	0.2	0.2	0.4
9F Mīdijas	0.04	<0,1	0.2	0.2	0.4
10F Krabju nūjiņas	0.1	0.1	<0,1	0.2	0.3
11F Garneles attīrītas	0.03	<0,1	0.9	1.8	2.7
12F Reņģe	0.1	0.03	0.5	4.8	5.5
13F Bute	0.04	<0,1	<0,1	2.1	2.2
14F Makrele	0.05	<0,1	<0,1	0.3	0.3
15F Siļķe	0.1	<0,1	<0,1	0.5	0.5
16F Vimba	0.05	<0,1	0.8	3.9	4.8
17F Rauda	0.02	<0,1	<0,1	0.2	0.2
18F Ālants	0.04	<0,1	0.7	7.5	8.2
19F Laša steiks	0.04	<0,1	<0,1	0.4	0.4

PFAS savienojumu koncentrācijas gaļas produktu paraugu grupā.

Gaļa un gaļas produkti	PFHxS	PFNA	PFOA	PFOS	Σ4PFAS
	Koncentrācija, ng g ⁻¹				
1M Cūkas karbonāde bez kaula	0.01	<0,10	<0,10	0.03	0.04
2M Liellopa gulašs	<0,10	<0,10	<0,10	0.01	0.01
3M Liellopu nierēs	<0,10	<0,10	0.004	0.10	0.13
4M Liellopu gaļa	0.13	<0,10	<0,10	<0,10	0.13
5M Cūkgājas maltā gaļa	0.11	<0,10	<0,10	<0,10	0.11
6M Cāja stilbi	0.10	<0,10	<0,10	<0,10	0.10
7M Cāja fileja	<0,10	<0,10	<0,10	0.01	0.01
8M Cāju pusspārni atdzēsēti	<0,10	<0,10	0.001	0.16	0.16
9M Liellopu gaļas šķiņķis bez kaula	<0,10	<0,10	<0,10	0.01	0.01
10M Liellopa maltā gaļa	0.01	<0,10	0.001	0.01	0.02
11M Liellopu aknas	0.20	<0,10	<0,10	<0,10	0.20
12M Cāju krūtiņas mazās filejas	<0,10	<0,10	<0,10	0.02	0.02
13M Cāju aknas	0.10	<0,10	<0,10	<0,10	0.10
14M Liellopa šķiņķis	0.004	<0,10	<0,10	0.10	0.10
15M Broileru šķiņķi bez kaula	0.10	<0,10	<0,10	<0,10	0.10
16M Cūkgājas lāpstīņa bez kaula	0.18	<0,10	<0,10	<0,10	0.18
17M Tītara aknas atdzēsētas	0.10	<0,10	<0,10	<0,10	0.10
18M Cūkgājas kakla karbonāde	0.10	<0,10	<0,10	<0,10	0.10
19M Cūkgājas karbonāde ar kaulu	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10