

STRANE I ŠTETNE TVARI U MLIJEKU I MLJEČNIM PROIZVODIMA

Darko ŠKRINJAR, dipl. inž., RO »DUKAT« MLJEKARA, Zagreb

Uvod

Pojave preosjetljivosti, alergične reakcije kao i različite bolesti potrošača nepoznate etiologije što ih uzrokuju promjene kakvoće mlijeka, mlječnih proizvoda i ostalih vrsti namirnica gotovo su iz dana u dan sve učestalije. Razlozi su tome trojaki:

1) gospodarska nužda racionalizacije poslova u poljoprivredi u odnosu na nekadašnja vremena znatno je povećala upotrebu kemijskih sredstava za zaštitu bilja i stoke kao i lijekova za liječenje oboljele stoke, osobito mliječnih krava.

2) sve veća tvornička proizvodnja i sve razgranatiji cestovni promet povećali su količinu otpadnih otrovnih soli teških kovina (olova, kadmija, žive, metil-žive, cinka i sl.) i nekovina u životnom okolišu pa one posredno ili neposredno dopijevaju u prehrambeni lanac; i

3) nagli razvoj suvremene mikroanalitike omogućio je dokazivanje neznatnog stupnja onečišćenosti (kontaminacije) namirnica stranim tvarima upotrebom vrlo osjetljivih analitičkih postupaka. Osjetljivost dokazivanja primjesa nečistoće u tragovima kreće se danas u području vrijednosti od 1 μg (10^{-6} g) do 1 ng (10^{-9} g).

Zaštita bilja uz zaštitu zdravlja i liječenje stoke zahtijeva točnost i poštivanje tehnološko-tehničkih uputa pri upotrebi pojedinih zaštitnih i ljekovitih sredstava. Prema Tolle-u i drugima (4, 5, 6) mlijeko iz mlječne žlijezde, tj. iz zdravog vimena je slobodno od stranih i štetnih tvari, kao i od mikroorganizama (mlijeko je u zdravom vimenu prirodno sterilno).

Zdravlje vimena, odnosno kemijsku i mikrobiološku kakvoću mlijeka s obzirom na količinu i vrste mikroorganizama i kemijskih zaostataka u njemu moramo promatrati i mjeriti s gledišta njihova djelovanja na ljudsko zdravlje.

Količina potrošenog mlijeka (prosjeck u litrama po stanovniku) uzima se kao osnova za izračunavanje prosječne količine primljenih zaostataka (rezidua) štetnih tvari. Ti su zaostaci u načelu odraz neželjenih posljedica suvremene intenzivne poljoprivredne proizvodnje i uzgoja stoke, odnosno sve većeg nakupljanja otpadnih tvari iz brojnih tvornica, cestovnog prometa, nuklearnih elektrana i pri izvedbi nuklearnih pokusa.

Pesticidi

Upotreba pesticida leži (možda) unutar granica očekivanih prednosti u biljnoj i stočarskoj proizvodnji i predviđenog rizika kako za sigurnost ljudi tako i svih ostalih živih bića u prirodi. Naravno, bolje je ako se djelotvorna

zaštita može postići takvim postupkom poput, primjerice melioracije kojom se prekida razvojni ciklus nametnika (parazita) bez ikakve upotrebe pesticida. No veći dio svjetskih poljoprivrednih površina pretežno se obrađuje kemijskim sredstvima za zaštitu bilja. Pri tome iskrsava socijalno i ekonomsko pitanje: koje sredstvo uzeti, kada i gdje ga upotrebljavati i u kojim količinama? Da li svestrano upotrebljiva sredstva dugotrajnijeg djelovanja ili alternativna sredstva kratkotrajnijeg djelovanja (organski esteri, fosfor i karbaminske kiseline, odnosno prirodni biocidi)? Alternativna kemijska sredstva znatno su skuplja i moraju postići jednaki učinak kao i svestrana, ali im je velika prednost da se ne nakupljaju u prehrambenom lancu pa ne ugrožavaju prirodne životne zajednice (ekosisteme) ni čovječje zdravlje.

Glavni izvor onečišćenosti mlijeka zaostacima pesticida čini krma (stočna hrana). K tome pridolaze i kemijska sredstva koja se upotrebljavaju na koži mliječnih grla (parazitocidi) radi uništavanja vanjskih nametnika (ektoparazita). Zakonodavac i potrošači, pri znanstvenoj obradi neželjenih nuspojava što prate upotrebu tih kemikalija pitaju se koliko su one štetne za životni okoliš i zdravlje ljudi. Pri tom je osobito odsudna količina primljene kemikalije, odnosno trajanje njezina djelovanja.

Definicije i pojmovi

Pesticidi se prema specifičnom učinku na određene biljne ili životinjske nametnike svrstavaju prema Organizaciji za prehranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (Food and Agricultural Organization — FAO) u ove skupine:

PESTICIDI	DJELOVANJE NA:
1) INSEKTICIDI	insekte
2) AKARICIDI	grinje
3) OVICIDI	jaja insekata i grinja
4) FUNGICIDI	gljivice (plijesni i kvasce)
5) NEMATICIDI	oblice (nematode)
6) PARAZITICIDI	parazite
7) HERBICIDI	korove i bilje
8) RODENTICIDI	glodavce
9) MOLUSKICIDI	puževe
10) FASCIOLICIDI	metilje
11) STERILANTI	insekte
12) REPELANTI	insekte

DOPUŠTENI DNEVNI PRIMITAK (ACCEPTABLE DAILY INTAKE == ADI) je određena količina pesticida u mg/kg tjelesne mase (težine) što je čovjek može doživotno dnevno unositi u svoj organizam bez opasnosti po zdravlje ili organske promjene. Kao osnova za njegovo određivanje služe podaci višegodišnjeg istraživanja i pokusi u trajanju od najmanje dvije godine. Pri tom se u pokusima na pojedinim grlima ustanovljuju doze nekog pesticida koje ne izazivaju bilo koje dokazljive biokemijske ili organske promjene u životinjskom tijelu.

Za čovjeka se pri tome uzima u obzir 10 puta veću osjetljivost prema tim tvarima nego za životinje, a radi veće sigurnosti uzima se još i dodatni faktor 10. Tako dopušteni dnevni primitak pesticida koji je pušten u promet i upotrebu nakon dugotrajnog istraživanja i provjeravanja u hranidbi, na pokusnim ži-

votinjama, ne utječe na zdravlje ljudi. Ako dnevna doza nekog pesticida od npr. 2,5 mg/kg tjelesne mase nije izazivala bilo koje zdravstvene smetnje u pokusnih životinja tada se može odrediti da je ADI te tvari za čovjeka 0,025 mg/kg tjelesne mase.

TOLERANCIJA je najviša (maksimalna) dopuštena količina zaostatka nekog pesticida u mg/kg namirnica koje se može unositi u čovječji organizam bez opasnosti po njegovo zdravlje. Tolerancija može biti obvezna ili neobvezna. Za sredstva za zaštitu bilja ne vrijede tolerancije (kao ni za lijekove).

PRAKTIČNA GRANICA ZAOSTATKA (PRACTICAL RESIDUE LIMIT) je s obzirom na određenu namirnicu najviša (maksimalna) dopuštena količina zaostatka u mg/kg. Ona omogućuje upotrebu nekog pesticida u određenoj i mogućoj mjeri, odnosno koncentraciji, ako su nađene količine pesticida u namirnici niže od dopuštenih vrijednosti. Ako su nađene vrijednosti veće tada treba upotrebu dotičnog pesticida spriječiti odnosno zabraniti.

Tolerancija, praktična granica zaostatka, način upotrebe, isključni rok, nedjelotvorna razina i dr. određuju se zakonskim odredbama i pravilnicima.

ZAOSTACI NENAMJENSKIH PESTICIDA (UNINTENTIONAL RESIDUE) su zaostaci takvih pesticida u namirnicama koji nisu bili prikladni niti namijenjeni za izravnu zaštitu namirnica od štetnika. Oni otkrivaju posrednu onečišćenost neke namirnice. Nenamjenski zaostaci pesticida u mlijeku posljedica su onečišćenosti krme.

DOBRA POLJOPRIVREDNA PRAKSA (GOOD AGRICULTURAL PRACTICE) — Upotreba nekog pesticida u uništavanju štetnika i nametnika mora biti znanstveno provjerena u pogledu rizika za potrošače. Na osnovi takvih istraživanja daju se preporuke i u praksi omogućuju sniženje štetnih zaostataka određenog pesticida.

ISKLUJUČNI ROK (CUT OFF DATE) je vremensko razdoblje koje mora proteći između posljednje obrade pesticidima i prestanka njihova aktivnog djelovanja, odnosno potrošnje neke namirnice, tj. kada ta namirnica nije više opasna za ljudsko zdravlje.

NEDJELOTVORNA RAZINA (NON EFFECT LEVEL) je ona količina pesticida koja u pokusnih životinja ne izaziva bilo koji dokazljivi učinak na njihovo zdravlje.

U analitici zaostaka pesticida svi podaci o njihovoj koncentraciji izražavaju se u ppm (parts per million). Jedan ppm odgovara količini pesticida od jednog mg/kg namirnice.

Vrijednosti nađenih zaostataka mogu se samo onda točno prosuditi ako se naznači i osjetljivost upotrebljenog analitičkog postupka. FAO je već god. 1972. uglavio za određene pesticide ADI-vrijednosti pa tako i za mlijeko i mlječne proizvode (8).

ONEČIŠĆIVANJE ŽIVOTNOG OKOLIŠA — Prema Gunther-u i Westlake-u (7) tlo, voda i zrak mogu se onečistiti vidljivim i nevidljivim djelovanjem pesticida:

A) vidljivo, neposredno djelovanje: 1) biljke, 2) životinje, 3) tlo, 4) voda, 5) kućanstva, 6) tkanine; i

B) nevidljivo, posredno djelovanje: 1) otpadna voda iz tvornica (proizvođači pesticida, kemijske i farmaceutske tvornice, proizvođači tkanina i namir-

nica i sl.) 2) ispusni kanali, 3) otpadna voda, 4) tankovi za preradu sirovina, 5) zahvati za zaštitu bilja, 6) ispiranje, ispuštanje i erozija obrađenih površina.

Prema Međunarodnom mljekarskom savezu (International Dairy Federation -- IDF) upotreba kloriranih insekticida u životnom okolišu mliječnih grla (ovisno o pojedinoj državi) ograničena je ili sasvim zabranjena. U usporedbi s ostalim kemikalijama koje se upotrebljavaju u zaštiti bilja, klorirani insekticidi su se pokazali kao najpostojanije tvari pa su zbog toga u namirnicama zabranjeni. Pri pogrešno upotrebljenim dozama, trajanju izloženosti i koncentraciji tih spojeva mogu nastati akutne toksične histopatološke promjene u raznim organima, osobito u mozgu a oštete se i brojni enzimi.

Zbivanja u prehrambenom lancu biljka-životinja-čovjek

Prema Kiermeier-u, odnosno Frehse-u i Wegeller-u (9, 10) onečišćivanje mliječnih grla insekticidima zbiva se na dva načina: dobro nadziranim putovima i 2) loše nadziranim putovima. Onečišćivanje insekticidima dobro nadziranim putovima neznatnog je značenja, jer se insekticidi većim dijelom izlučuju iz životinjskog organizma. Zeleno bilje može se onečistiti sredstvima za zaštitu bilja iz četiri izvora: 1) neposredno — prskanjem ili zaprašivanjem u okviru planske provedbe zaštite bilja; 2) posredno — primitkom raznih štetnih tvari iz tla kroz korijen; 3) posredno — kišom, snijegom i vjetrom; 4) posredno — primitkom raznih para koje sadrže pesticide.

Na osnovi istraživanja Brown-a (11) tome se još pridružuje i onečišćivanje uskladištenja bilja. Downey (17) je dokazao da je 30 do 60% nađenih pesticida u mlijeku potjecalo iz krme.

Utjecaj zaostataka insekticida na tehnološke procese

Prema Hugunin-u i Bradley-u (13) insekticidi se vežu za trigliceride u vanjskom sloju kapljica mliječne masti. S mljekarsko-tehničke i tehnološke strane na njih se može utjecati vrlo teško; upotreba vakuuma uz istodobno grijanje pri određenim temperaturama može djelomice smanjiti pojavu tih zaostataka. Antibakterijsko djelovanje insekticida u proizvodnji fermentiranih mliječnih proizvoda, sireva i maslaca od onečišćenog mlijeka uzrokuje razne poteškoće, sve do prekida odnosno nemogućnosti bilo kakve proizvodnje. Zbog toga se preporuča redoviti nadzor proizvodnje i nadzor sirovog mlijeka s obzirom na prisutnost određenih stranih i štetnih tvari u mlijeku.

Nakupljanje zaostataka pesticida u čovječjem organizmu i njihovo izlučivanje ženinim mlijekom

U prehrambenom lancu (tlo-biljka-mliječno-grlo-krvlje-mlijeko-čovjek) na posljednjem se mjestu nalazi (preko ženinog mlijeka) — dojenče. Razmjerno s tjelesnom masom, dojenče prima apsolutno i relativno najveće količine pesticida iz ženinog mlijeka. Zaostaci pesticida dopijevaju u ženino mlijeko u većim koncentracijama nego u kravlje mlijeko. Na žalost o štetnom djelovanju tako onečišćenog ženinog mlijeka na dojenče, nema do danas još dovoljno vjerodostojnih podataka. U tvornički proizvedenoj hrani za dojenčad i djecu nalazi

se znatno manje zaostataka sredstava za zaštitu bilja, lijekova za liječenje stoke, antibiotika i dr., jer takvi proizvodi uopće ne smiju sadržavati nikakve zaostatke.

Organski esteri fosforne kiseline i karbamati

U usporedbi s kloriranim organskim spojevima, za životni okoliš a osobito za životinjski organizam, povoljniji su esteri fosforne kiseline mnogo manje, jer su održivi (perzistentni). Brza hidrolitička razgradnja tih estera u životinjskom organizmu utječe na njihovo smanjenje. Prema Downey-u (12) klorirani insekticidi nađeni su u 70—85%, esteri fosforne kiseline u 5—20% i karbamati u 5—10% pretraženih uzoraka namirnica. S druge pak strane Rosenberger (14) tvrdi da esteri fosforne kiseline i karbamati pokazuju akutno otrovno djelovanje na organizam mliječnog grla.

Upotreba sredstava za zaštitu bilja i za opću zaštitu od insekata na mliječnim grlima

U upotrebi kemijskih zaštitnih sredstava za bilje nastoji se dugotrajno održive klorirane insekticide zamijeniti organskim fosfatima i karbamatima koji se brže razgrađuju. Krma se općenito vrlo rijetko pretražuje pa se na osnovi rezultata istraživanja Frehse-a i Wegeler-a odnosno Downey-a (10, 12) takvi zaostaci ne otkrivaju u mlijeku; zbog toga se za njih ne primjenjuje ni isključni rok. Neka istraživanja pokazuju da mlijeko kratko vrijeme nakon onečišćenosti esterima fosforne kiseline i karbamatima praktički ne sadrži njihove zaostatke. Zbog brzog metabolizma estera fosforne kiseline i karbamata, u životinjskom organizmu oni u mlijeku ne ostavljaju zaostatke koji bi štetili ljudskom zdravlju.

Herbicidi i fungicidi

Racionalizacija poljoprivredne proizvodnje neminovno je uzrokovala promjene ekoloških međuzavisnosti i s tim u vezi učestaliju pojavu nametničkih bolesti bilja i širenja korova odnosno trave. Takav je razvoj nužno uvjetovao upotrebu herbicida i fungicida u biljnoj proizvodnji početkom ovog stoljeća. Dok su šezdesetih godina prema Frehse-u i Wegeler-u (10) u zaštiti bilja prevladavali insekticidi i fungicidi, idućih godina sve više preteže upotreba herbicida kačo u ukupnoj količini tako i u broju dopuštenih pripravaka (preparata). Otkako je zabranjena upotreba arsena i selenskih spojeva, fungicidi se sve rjeđe upotrebljavaju.

Fasciolicidi

Fasciolicidi se upotrebljavaju kao kemoterapeutici u liječenju metiljavosti (fasciole) goveda. Ta nametnička bolest nanosi velike ekonomske štete govedarstvu. Suzbija se djelotvornim kemoterapeuticima i odvodnjavanjem pašnjaka da se uklone pužići koji omogućuju razvojni ciklus metilja (*Fasciola hepatica*). Isključni rok fasciolicida je 4—14 dana. U sirarstvu su uočene smetnje u proizvodnji zbog zaostataka tih lijekova u mlijeku. Količine fasciolicida koje se izlučuju mlijekom kreću se od 0,1 do 1 ppm.

Antibiotici i sulfonamidi u liječenju mastitisa

Nema nikakve dvojbe da su bolesti vimena odnosno mliječne žlijezde i danas u središtu pozornosti u međunarodnim razmjerima zbog njihovog velikog značenja za higijenu proizvodnje, obradu i preradu mlijeka. Reichmuth (5) navodi ove temeljne razloge toj pozornosti: 1) ekonomska važnost upala vimena za proizvođače mlijeka, 2) promijenjen kemijski sastav isporučenog mlijeka od supklinički bolesnih mliječnih krava smanjuje prehrambenu vrijednost mlijeka, 3) poteškoće u obradi i preradi promijenjenog mlijeka i njegov nepovoljni utjecaj na gotove proizvode, 4) zaostaci antibiotika u mlijeku nakon nekontroliranog davanja tih lijekova što ih stočari neovlašteno vrlo često upotrebljavaju u liječenju mastitisa svojih bolesnih grla (a što je štetno za zdravlje potrošača i preradu takvog mlijeka), 5) mogućnost štetnog djelovanja mlijeka koje sadrži uzročnike mastitisa (mikroorganizme) i njihove metabolite na zdravlje potrošača.

O higijenskom i tehnološkom značenju zaostataka antibiotika u mlijeku kao i поблиže o mastitisu mliječnih krava vidi članak »Higijenska vrijednost sirovog mlijeka«, Mljekarstvo, 11/1983. (3).

Sredstva za čišćenje, pranje i raskužbu

Mlijeko i mlječni proizvodi su po svom sastavu i fizikalno-kemijskoj građi izvrsna podloga za rast i razmnožavanje mnogih vrsta mikroorganizama kako saprofitnih tako i onih patogenih. Zato se u proizvodnji mlijeka, uz ostale mjere, upotrebljavaju i sredstva za čišćenje, pranje i raskužbu (dezinfekciju) da ih se ukloni odnosno uništi. No ta se sredstva moraju znalački upotrebljavati kako u staji i mljekarniku tako i u prijevozu, obradi i preradi mlijeka u mljekarama. Njihovi zaostaci mogu se naći u mlijeku i mlječnim proizvodima samo onda ako se čišćenje, pranje i raskužba pravilno ne provode, odnosno ako se tako obrađene površine završno ne isperu vodom (koja po svojoj kakvoći mora odgovarati onoj za pitku vodu) ili tehnološkom parom propisane kakvoće. Nestručna upotreba tih sredstava i nepridržavanje propisanih tehničko-tehnoloških uputa može ugroziti zdravlje poslužioaca ili potrošača ako ona zbog nekog propusta, dospiju u mlijeko i mliječne proizvode. U mljekarama se općenito upotrebljavaju lužnata i kisela sredstva, spojevi kalcija, površinsko aktivne tvari i razni kombinirani pripravci. Zaostaci svih sredstava za čišćenje, pranje i raskužbu (detergenata i dezinficijensa) u proizvodnji mlijeka i mlječnih proizvoda mogu se sigurno dokazati suvremenim analitičkim postupcima. Kao raskužna sredstva najčešće se upotrebljavaju klor, klorni pripravci, jodofori, formalin, vodikov peroksid, alkohol, vodena para i mnogi kemijski spojevi koji se na tržištu pojavljuju pod raznim tvorničkim nazivima. Vodena para ne smije sadržavati štetne kemijske spojeve (npr. hidrazin koji služi za čišćenje kotlova i sprečavanje rđanja cijevi) koji bi mogli dospjeti u mlijeko i tako ugroziti ljudsko zdravlje. Poznato je da zaostaci klora i klornih pripravaka u mlijeku djeluju nadražajno na čovječji organizam i da se u crijevima i pojedinim organima nakuplja otrovni klorcijan.

Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili (PBC) nalaze se u prometu i upotrebi već dulje od 50 godina. No njihovo je značenje za životni okoliš bolje proučeno tek god. 1966.

Od tada se naglo smanjuje prodaja odnosno upotreba PCB-a. Ti su spojevi vrlo slični po svojim fizikalnim, kemijskim i farmakološkim osobinama insekticidima DDT-skupine i mogu se nakupljati u organizmu životinja i ljudi. PCB-i se odlikuju izvanredno dugotrajnom održljivošću koja u tom pogledu nadmašuje onu kloriranih insekticida pa se u prehrambenom lancu izjednačuju s DDT-ijem i njegovim metabolitima. Otrovnost PCB-a istraživali su brojni autori tako, da su mliječnim kravama davali krmu s poznatim količinama PCB-a i zatim određivali količinu izlučenih PCB-a u mlijeku, izmetinama i mokraći. O zaostacima PCB-a u mlijeku i mliječnim proizvodima i drugim namirnicama, odnosno njihovu štetnom i otrovnom djelovanju na organizam potrošača postoji premalo podataka, budući se takva istraživanja nalaze još u toku.

Hormoni

Dodavanje hormona u krmiva radi povišenja mliječnosti krava svugdje je zabranjeno. Isto tako je zabranjena i upotreba svih hormona u stočarskoj proizvodnji. Namirnice životinjskog podrijetla ne smiju se stavljati u promet ako sadrže hormone, jer oni mogu ozbiljno ugroziti zdravlje potrošača.

Nastavak u broju 4/86.