

Strane i štetne tvari u mlijeku i mlječnim proizvodima (Foreign and harmful substances in the milk and in dairy products)

Darko ŠKRINJAR, dipl. inž. RO »Dukat« Mljekara, Zagreb

Stručni rad — Professional Paper
Prispjelo: 20. 10. 1985.

UDK: 637.058

Otrovne tvari, njihove nepoželjne koncentracije i štetne posljedice

»Pravilnik o količinama pesticida i drugih otrovnih tvari, hormona, anti-biotika i miktoksina koji se mogu nalaziti u namirnicama« (Službeni list SFRJ, 59/1983) u čl. 3 pod otrovnim tvarima razumijeva: olovo, kadmij, živu, metil-živu, cink, kositar, arsen, bakar, željezo i druge otrovne kovine i nekovine (1).

Brojne i raznovrsne tvornice i cestovni promet ispuštaju mnoge otrovne tvari. Prema Kloke-u i Leh-u (15) gotovo 7% oranica izvrgnuto je takvom onečišćavanju otrovnim tvarima. Za mljekarsku je privredu važno razjasniti omjer između onečišćenih površina oranica ili pašnjaka (ili drugim riječima, krme) i čovjeka kao potrošača mlijeka i mljećnih proizvoda, gdje mliječno grlo služi kao »filter za izmjenu tvari«.

Potrebno je odrediti i znati gdje je granična vrijednost pojedinih otrovnih tvari koje se mogu nalaziti u krmi, a koje se kasnije neće naći kao zaostaci u mlijeku. Zatim, koje količine i koje otrovne tvari se nakupljaju u mliječnom grlu i u kojim koncentracijama svaka od njih prelazi u mlijeko. Najzad, potrošače zanima ukupna opterećenost otrovnim tvarima što ih primaju iz mlijeka i mljećnih proizvoda.

Međunarodni mljekarski savez podijelio je kovine u:

- 1) **otrovne:** olovo, živa, metil-živa, kadmij, arsen, selen;
- 2) **tehnološki potencijalno štetne:** bakar, željezo, cink; i
- 3) **ostale kovine:** aluminijski, nikal, cink, antimon.

U posljednje vrijeme izrađeni su brojni suvremeni analitički postupci za dokazivanje kovina u tragovima (i njihovih spojeva) u mlijeku Walsh (16) je god. 1953. uveo vrlo osjetljiv postupak dokazivanja kovina u namirnicama pa tako i u mlijeku. To je atomsko apsorpcijski spektrofotometrijski postupak koji se osniva na Lambert-Beerovu zakonu. Istraživanja mnogih autora pokazuju da je za mliječne krave najvažniji izvor onečišćenosti otrovnim kovinama — krma.

OLOVO — Biljke uzimaju olovo iz tla i zraka. Kloke i Leh (15) tvrde da količinu olova u bilju uvjetuju ovi činioci: 1) udaljenost biljaka od tvornica, 2) gustoća cestovnog prometa (broj vozila/dan), 3) udaljenost biljaka od cesta i zrakoplovnih uzletišta, 4) vrijeme izloženosti biljnih organa, 5) površina listova u biljaka (glatka, valovita, hrapava, tvrda, meka, 6) položaj listova na

biljci, 7) količina i godišnja raspodjela oborina, 8) količina olova u tlu, 9) jačina i smjer vjetrova, 10) godišnje doba i klimatski uvjeti. Prema navedenim autorima biljke u blizini auto-cesta sadržavale su god. 1972. 100 — 228 ppm olova ovisno o udaljenosti od auto-cesta, smjera vjetra i dr. Komisija Europske zajednice (EZ) za krmu dopušta 10 ppm olova u suhoj tvari krme kao najvišu i neprekoračivu koncentraciju. Prema Rosenberger-u i Bentz-u (14, 17) otrovna doza nalazi se pri 6 — 8 mg Pb/kg na dan, a što odgovara količini od kojih 300 ppm Pb/kg krme (u suhoj tvari) na dan. Olovo se izlučuje iz životinjskog organizma mokraćom, izmetinama i mlijekom. U pokusu hranidbe mliječnih krava tijekom 126 dana krmom koja je sadržavala različite količine olova pokazalo se da se olovo odlaže u kostima, a potom u jetri, bubrezima i u mlijeku. Mlijeko u prosjeku sadrži 0,02 do 0,03 ppm olova. Pri potrošnji jedne litre mlijeka po osobi na dan, mlijeko i mlječni proizvodi pokrivaju ADI s manje od 10%.

Mliječno grlo je djelotvoran filter između krme onečišćene olovom i čovjeka. No pri hranidbi i ispaši mliječnih grla pokraj auto-cesta i raznih tvornica (osobito kemijskih i farmaceutskih) postoji opasnost od onečišćivanja prevelikim količinama olova. Zbog toga su mnoge zemlje u svijetu prešle na potrošnju bezolovnog benzina kao pogonskog goriva za cestovna vozila. Time se postupno uklanja taj jaki izvor onečišćivanja mlijeka olovom.

ŽIVA — Tolerancija najmanjih ili najvećih dopuštenih količina zaostataka žive u namirnicama ravna je — ništici. Goveda su prema živi i živinim spojevima osobito osjetljiva. Hranidba krmom koja je onečišćena živom, primanje lijekova koji sadrže živu, pojenje onečišćenom vodom kao i raskužba sredstvima koja sadrže živu uzrokuje znakove otrovanja u goveda. Krmno bilje nakuplja živu iz tla i iz atmosfere u različitim količinama. Mnoga istraživanja o izlučivanju živinih spojeva mlijekom, a osobito vrlo otrovne metil-žive, još predstoje.

FLUOR — Nalaz fluora u tlu i krmnom bilju ovisi o udaljenosti biljaka od tvornica i o glavnim smjerovima vjetrova. Mliječna grla primaju fluor krmom u prosječnoj količini od 200 do 360 mg na svaki dan. Prema normativima Međunarodnog mljekarskog saveza, kao normalna vrijednost fluora u kravljem mlijeku uzima se do 0,12 ppm. Na osnovi dosadašnjih istraživanja mogućnost onečišćivanja mlijeka fluorom nema općenito neku važnost.

ARSEN — Ukupna količina arsena u ljudskom organizmu koleba od 15 — 20 mg. Nalaz arsena u krmnom bilju ovisi o tlu; primitak biljem je neznan, a osim toga krave razmjerno brzo resorbiraju arsen. Najveći dio primljenog arsena odlaže se u organizmu životinje i za neko vrijeme izlučuje mokraćom i izmetinama. U normalnim uvjetima života ne može se uopće računati sa zaostacima arsena u mlijeku pa ni onečišćivanje mlijeka arsenom nema bilo kakvo značenje.

KADMIJ — Izvori onečišćenosti životnog okoliša kadmijem su tvornice i rudnici. Onečišćenost mlijeka kadmijem ovisi o ovim činiocima: 1) količina kadmija u krmu, 2) način mužnje (strojna ili ručna), 3) vrst materijala od kojeg su cjevovodi i hladnjaci kroz koje protječe odnosno hladionici u koje se skla-

dišti mlijeko, 4) stanje spremnika. Količina kadmija u netom pomuzenom mlijeku je neznatna, ali se kasnije može povisiti tijekom obrade i prerade.

Prema *Underwood*-u (18) pasterizirano mlijeko sadrži 0,01 do 0,09 ppm, a kondenzirano mlijeko 0,1 ppm kadmija što po potrošaču daje prosječno dnevno opterećenje kadmijem iz mlijeka od 3,0 mg. U Zapadnoj je Europi ukupni prosječni primitak kadmija iz namirnica po osobi 48 mg/dan tako, da normalne količine kadmija u mlijeku nisu iole značajne.

SELEN — Unatoč tome da je selen za ljude i životinje esencijalni kemijski element, veće količine mogu biti otrovne. Raširenost selena u životnom okolišu (kako ljudi tako i mliječnih grla) važna je okolnost za higijensku proizvodnju mlijeka. Selen ulazi u organizam kroz usta, pluća i kožu. Prema istraživanjima *Rosenbergera*-a (14) poznata su otrovanja mliječnih grla selenom što ih je uzrokovala krma s povećanom količinom selena. Akutna smrtonosna doza (dosis letalis) za goveda je 3 mg selena/kg tjelesne mase/dan (kao selenit). Količina selena u mlijeku koleba od 0,005 do 3 mg/litru i ovisi o količini selena u krmi. Mlijekom se izlučuju neznatne količine selena. Ljudski organizam može izlučiti veće količine selena a da se taj kemijski element u njemu ne nakupi.

BAKAR — Značenje bakra u mlijeku ne leži u toksikološkom području, već je bakar mnogo važniji zbog izrazita utjecaja na enzimne reakcije u mlijeku, osobito na oksidativno kvarenje mliječne masti. Količina bakra u krmi vrlo je različita pa otrovanje mliječnih grla bakrom nastupa primitkom otrovne doze od 3 — 5 g bakrenog sulfata. U otrovanih grla javlja se teška hemolitična žutica s izrazitom anemijom. Bakar dospijeva u mlijeko iz tijela mliječnog grla, a osobito upotrebom posuda i pribora koji ga sadrže. Mljezivo (kolostrum) nosi razmjerno veće količine bakra, no nakon 4 tjedna one se vraćaju u normalu. Godišnje doba utječe na količinu bakra u mlijeku.

Bakar je vrlo nepogodan u mljekarstvu, jer je dobar katalizator pa ubrzava oksidativne procese i time izaziva izrazite promjene u okusu mlijeka i mliječnih proizvoda; okus im postaje »kovinast« ili »oksidiran«. Osim toga, ako mlijeko sadrži više od 100 ppm bakra sirevi će potamnjeti, a maslac s 1 ppm bakra proizveden od kiselog vrhnja pokvarit će se za vrlo kratko vrijeme (nakon nekoliko dana) pri temperaturi od 10 °C.

U ispravno visokogrijanom mlijeku s 3 ppm bakra, pokus na peroksidazu pokazat će pogrešnu sliku, tj. da je ono toplinski »nedovoljno« obrađeno. U kondenziranom mlijeku količina bakra ne smije prijeći 0,5 ppm, a u suhoj tvari tog mlijeka ne smije prekoračiti 5 ppm (zato treba pripaziti pri izboru prikladne ambalaže i posuda).

ŽELJEZO — Za ljude, životinje i biljke željezo je esencijalni kemijski element. U prirodi je uvelike raširen kao željezni oksid, sulfid, karbonat, ali se nalazi i u drugim oblicima. Količina željeza u krmi ovisi o vrstama bilja i vrsti tla, kao i o vrsti tvornica koje ga ispuštaju. Krma ne treba sadržavati više od 40 — 60 ppm željeza preračunato u suhoj tvari.

Komisija EZ za prehranu predlaže kao graničnu vrijednost količine željeza u vodi 0,1 ppm, a u manjim uređajima za opskrbu pitkom vodom do 0,3 ppm

(željezo mora biti u postojanom obliku). Dnevna preporučena količina željeza za odraslo govedo je 50 — 100 ppm. Mlijeko je razmjerno siromašno željezom. Između količine željeza u krvi i u mlijeku postoji signifikantna koleracija. Pasma, laktacijski stadij, opće zdravlje mliječne krave i zdravlje mliječne žlijezde utječu na količinu željeza u mlijeku podjednako kao i krma kojom se mliječna grla hrane. Visoka koncentracija željeza u mlijeku (5 mg/ml) djeluje tako da posivi, a kasnije posivi i sir kako je to u svojim pokusima dokazao Kästli (19).

Ljudski organizam može resorbirati mlijeko koje sadrži veće količine željeza. No u mljekarstvu željezo nije poželjno, jer nepovoljno utječe na organoleptičku kakvoću mlijeka i mliječnih prerađevina.

CINK — Za ljude, životinje i biljke to je također esencijalni kemijski element. U tlu ga ima kojih 50 ppm. Djeluje na održljivost i osobine mlijeka i mliječnih prerađevina. Krma sadrži cink u količinama koje ovise o načinu njezine pripreme. Izlučuje se izmetinama i mokraćom. Količina cinka u mlijeku ovisi o laktacijskom stadiju, hranidbi, načinu mužnje i držanju mliječnih krava, kao i o godišnjem dobu. U mlijeku ima 1,34 do 5 ppm cinka, a u mljezivu ga je 15 do 25 ppm. Isključena je svaka mogućnost otrovanja cinkom. No ne može se isključiti da cink, slično kao bakar i željezo, djeluje katalitički i biokemijski pa su potrebna daljnja znanstvena istraživanja.

RADIOAKTIVNE TVARI — Onečišćenost prehrambenog lanca radioaktivnim tvarima i posljedice koje se odnose na mljekarsku privredu opisane su u članku: »Nuklearne elektrane i mljekarska industrija«. Mljekarstvo, 2/1981.

ZAKLJUČAK — Mnoge tvari što ih prikazuje shema na kraju ovog članka mogu uzrokovati sekrecijsku i postsekrecijsku onečišćenost mlijeka i mliječnih proizvoda. U prehrambenom lancu ZRAK-TLO-BILJKE-VODA-MLIJEČNO GOVEDO-MLIJEKO-ČOVJEK nakupljaju se takve strane i štetne tvari pa one u obliku zaostataka pogoršavaju životne uvjete, sve do otrovanja pa i smrti živih bića. Biološka ravnoteža, prirodna otpornost i osjetljivost se remete, a javljaju se i mutirani oblici svakovrsnih nametnika neosjetljivih prema dosadašnjim zaštitnim sredstvima i lijekovima. A ta sredstva (pesticidi, lijekovi, antibiotici i dr.) istodobno nekontrolirano ulaze u organizam pa i u kravlje i ženino mlijeko, što se očituje u mnoštvu vrlo nepovoljnih posljedica. Nestručnost upotrebe tih sredstava još više povećava štetne posljedice. Većina suvremenih onečištila (kontaminanata) poznati su kao otrovi koji se nakupljaju u prehrambenom lancu s čovjekom na njegovu kraju. I ne nakupljaju se samo u odraslom čovjeku, već i u dojenčetu kao — najnježnijem i najosjetljivijem organizmu. Zbog otpornosti nametnika prema dosadašnjim pesticidima potrebno je pronaći nove djelotvorne pesticide. A za ozdravljenje životnog okoliša upotrebljavati neškodljive biocide kraće održljivosti koji se ne nakupljaju u prehrambenom lancu i ne ugrožavaju životne zajednice — pa ni ljudsko zdravlje i život.

Čovječanstvo se mora okrenuti prema budućnosti koja postavlja ozbiljne zahtjeve našoj sadašnjosti. Mjerila o štetnim tvarima u namirnicama koja vrijeđe u pojedinim zemljama, pa i u našoj zemlji, potrebno je uskladiti s među-

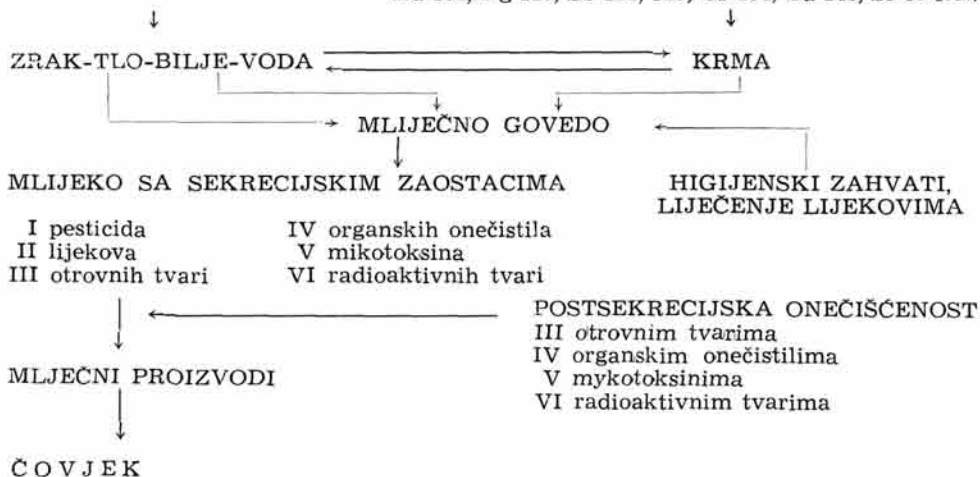
Strane i štetne tvari u mlijeku i...

narodnim mjerilima ako želimo trgovati namirnicama na evropskom odnosno svjetskom tržištu. No naš se razvoj mora osnivati i na našoj znanosti kao obrani naše gospodarstvene (ekonomske) neovisnosti i napretka.

Shematski prikaz sekrecijske i postsekrecijske onečišćenosti mlijeka i mlječnih proizvoda

PODJELA ONEČISTILA (KONTAMINANATA)

- I PESTICIDI — (insekticidi, akaricidi, fungicidi, herbicidi, parazitocidi, ovidi, nematocidi, rodenticidi, moluskicidi, fasciolocidi, repelanti, sterilaniti)
- II LIJEKOVI — (antibiotici, sulfonamidi, karbamati, hormoni i dr.)
- III OTROVNE TVARI — (olovo, kadmij, živa, metil-živa, cink, kositar, arsen, bakar, željezo i dr.)
- IV ORGANSKA ONEČISTILA — (poliklorirani bifenili, sredstva za čišćenje, pranje i dezinfekciju)
- V MYKOTOKSINI
- VI RADIOAKTIVNE TVARI — (radionuklidi: J 131, Sr 90, Cs 137, CO 60, 58, 57, Cr 51, Mn 54, Fe, 59, Zn 65, Zr 95, Nb 95, Ru 103, Ru 106, Ag 110, Sb 124, 125, Cs 134, Ba 140, Sr 89 itd.)



Literatura

- 1 Pravilnik o količinama pesticida i drugih otrovnih tvari, hormona, antibiotika i mikotoksina koji se mogu nalaziti u živežnim namirnicama. Službeni list SFRJ, 50/1983.
- 2 ŠKRINJAR, D.: Nuklearne elektrane i mljekarska industrija. **Mljekarstvo**, 2/1981.
- 3 ŠKRINJAR, D.: Higijenska vrijednost sirovog mlijeka. **Mljekarstvo**, 11/1983.
- 4 TOLLE, A., HEESCHEN, W.: Chemische Rückstände in Milch und Milchprodukten. **Welt der Milch**, 11/1981.

D. Škrinjar

5. TOLLE, A., HEESCHEN, W., BLÜTHGEN, A., HAMANN, A., REICHMUTH, J., THOMASOW, J.: Rückstände von Bioziden und Umweltchemikalien in der Milch. Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte (KMF), 25, 4/1973.
6. TOLLE, A.: Milch. Umwelt und Mensch. KMF 26, 1974.
7. GUNTHER, F. & WESTLAKE, W.: Adv. Chem. Ser. 60, 110, 1968.
8. FAO: Pesticide residue in food. Technical Report Nr. 502, Rom, 1972.
9. KIERMEIER, F.: Medizin und Ernährung, 10, 229, 1964.
10. FREIHE, H. & WEGELER, R.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band II: Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Nahrung und Umwelt. Berlin, 1970.
11. BROWN, R.: Jahresbericht des Stadtchemikers d. Stadt Zürich, 1970.
12. DOWNEY, W.: Pesticide residue in milch. IDF 55. Annual Session, Dublin, 1971.
13. HUGININ, A., BRADLEY, R.: Dairy Sci. 54, 355, 1971.
14. ROSENBERGER, G.: Krankheiten des Rindes. 1970.
15. KLOKE, A. & LEH, H.: Proc. 1. Europ. Congr. Influence of air pollut on plant and animals, 259, 1968.
16. WALSH: Varian-Techtron. Technische Information. Spezifikation AA 5.
17. BENTZ, H.: Nutztiervergiftungen. VEB, Jena, 1969.
18. UNDERWOOD, E.: Trace elements in human and animal nutrtrion. Academic Press, New York and London, 1971.
19. KÄSTLI, A.: Milchkunde und Milchhygiene, I. Teil: Wesen und Eigenschaften der Milch. Bern, 1963.