

Kontaminacija hrane organskim štetnim tvarima (Food contamination with organic noxa)

Zorka Knežević

Hrvatski zavod za javno zdravstvo

Većina hrane koju konzumiramo sadrži određene potencijalno štetne tvari, bilo da se radi o tvarima koje su prirodni sastojci hrane ili se radi o tvarima koje su namjerno dodane u hranu odnosno o tvarima koje su nalaze u hrani kao posljedica kontaminacije hrane nekim vanjskim čimbenikom ili na neki drugi način. Međutim, prisutnost štetnih tvari u hrani ne znači nužno da je hrana koju konzumiramo štetna za naše zdravlje. Kada govorimo o sigurnosti hrane moramo razlikovati dva osnovna termina- zdravstveno ispravnu i zdravstveno neispravnu hranu. Hrana se smatra zdravstveno ispravnom ukoliko ne može prouzročiti štetne utjecaje na zdravlje ljudi ako je proizvedena, pripremljena i konzumirana u skladu sa njezinom namjenom dok se hrana smatra zdravstveno neispravnom ukoliko je štetna za zdravlje ljudi i neprikladna za ljudsku konzumaciju (Zakon o hrani, NN 117/2003).

Kako je važnost hrane u našem svakodnevnom životu neupitna tako su zdravstvena ispravnost i neškodljivost hrane posljednjih godina postale bezuvjetan zahtjev, kako od kupaca tako i domaćeg i međunarodnog zakonodavstva. Programi sigurnosti hrane se sve više fokusiraju na kontrolu hrane tzv. pristupom «od farme do stola» (eng. farm-to table approach). Ovakvim pristupom se nastoji kontrolirati svaki korak vezan uz proizvodnju, skladištenje/čuvanje, distribuciju i pripremu hrane. Bez obzira na postupke kontrole hrane od proizvodnje do pripreme hrane prisutnost štetnih tvari u hrani je neizbježna. Upravo zbog činjenice da ne postoji hrana koja ne sadrži bar jednu štetnu tvar nužno je za potencijalno štetnu tvar napraviti ispitivanje procjene rizika i određivanje maksimalno dopuštene koncentracije koja se smije naći u hrani odnosno vrsti hrane.

Procjena rizika

U svrhu procjene koliko prisutnost neke štetne tvari ima utjecaj na sigurnost konzumiranja hrane odnosno na zdravlje ljudi koji konzumiraju hranu definiran je pojam „rizik“. Rizik se definira kao funkcija vjerojatnosti pojavljivanja štetnog utjecaja na zdravlje ljudi, te jačina tog utjecaja kao posljedica izloženosti štetnoj tvari prisutnoj u hrani (Wal i Pascal, 2000).

Procjena rizika je znanstveno utemeljeni proces koji se sastoji od: identifikacije opasnosti, karakterizacije opasnosti, procjene izloženosti i karakterizacije rizika, a koji ima za cilj određivanje mogućeg štetnog utjecaja prilikom izloženosti određene populacije štetnoj tvari.

Identifikacija opasnosti je prvi korak u procjeni rizika, a uključuje detektiranje i identifikaciju potencijalno štetne tvari. Drugi korak je karakterizacija opasnosti koja uključuje određivanje toksikoloških svojstava potencijalno štetne tvari kao i utvrđivanje odnosa između količine štetne tvari koja je unesena u organizam i pojavljivanja štetnih utjecaja odnosno određivanje odnosa doza-reakcija i doza-štetni utjecaj. Različiti internacionalni znanstveni odbori kao što su npr. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) i Joint FAO/WHO Meeting on Pesticides Residues (JMPR), znanstveni odbori Europske Unije itd. utvrđuju prihvatljivi dnevni unos (eng.ADI- Acceptable Daily Intake) ili „podnošljivi“ dnevni unos (eng.TDI- Tolerable Daily Intake) za tvar koja prelazi određeni prag toksičnosti. ADI se najčešće koristi da bi se opisao „siguran“ nivo unosa potencijalno štetne tvari dok se drugi termin TDI može izraziti na dnevnoj ili tjednoj bazi. ADI i TDI se obično određuju na osnovu najnižeg nivoa štetne supstance pri kojem nije uočeno štetno djelovanje (eng. NOAEL-No-Observed-Adverse-Effect-Level).

Treći korak u procjeni rizika je procjena izloženosti koja uključuje kombinaciju podataka kontaminiranosti hrane sa određenom štetnom tvari i podataka o konzumaciji navedene vrste hrane uzimajući u obzir prehrambene navike određene populacije u svrhu procjene dnevnog unosa štetne tvari od interesa. Podatci o kontaminiranosti hrane određenom štetnom tvari temelje se analitičkom određivanju štetne tvari u pojedinim vrstama hrane odnosno hrani od interesa dok se podatci o unosu štetne tvari u organizam temelje na ispitivanjima prehrambenih navika određene populacije. Postoje tri različita pristupa procjene izloženosti određenoj štetnoj tvari putem hrane, a to su: ispitivanje ukupne prehrane, ispitivanje dvostrukog obroka i selektivna analiza pojedinačnih namirnica.

Procjena unosa štetne tvari hranom povezuje podatke o udjelu štetne tvari u određenoj vrsti sa količinom hrane koju je konzumirala određena populacija koja se ispituje.

Unos (mg/kg) = udio štetne tvari (mg/kg) x količina konzumirane hrane (kg/dan)

Zadnji korak u procjeni rizika je karakterizacija rizika koja se sastoji od usporedbe procjene unosa sa ADI odnosno TDI te evaluiranja dobivenih podataka i procjene da li štetna tvar može, i u kolikoj mjeri, imati štetne utjecaje na zdravlje.

Podjela i izvori kontaminanata

Problemi vezani uz sigurnost hrane uzrokovanu kontaminacijom hrane organskim štetnim tvarima u značajnom su porastu u posljednjih nekoliko godina. Kontaminanti su tvari koje nisu namjerno dodane u hranu nego su posljedica kontaminacije hrane vanjskim čimbenikom (okoliš), tijekom proizvodnje, pakiranja, transporta, obrade hrane ili su pak posljedica nekih prirodnih procesa.

Kemijske kontaminante koji se mogu naći u hrani, a s obzirom na njihov izvor, možemo podijeliti na:

1. Prirodne kontaminante

- Mikotoksini

2. Kontaminante iz okoliša

- Organski kontaminanti iz okoliša
- Dioksini
- Policiklički bifenili (PCB)
- Policiklički aromatski ugljikovodici

3. Kontaminante nastale obradom hrane

- Klorpropanoli
- Akrilamid
- Policiklički aromatski ugljikovodici

Prirodni kontaminanti

MIKOTOKSINI su grupa visokotoksičnih, karcinogenih kontaminanata biološkog podrijetla; to su sekundarni produkti metabolizma nekih vrsta plijesni što se sintetiziraju u nizu reakcija kataliziranih enzimima od velikog broja biokemijski jednostavnih međuprodukata primarnog metabolizma. Mikotoksini mogu ući u prehrambeni lanac izravnom ili neizravnom kontaminacijom.

U izravnoj kontaminaciji, prehrambeni materijal je osnova rasta toksikogene plijesni (gotovo sve namirnice mogu biti podloge za rast plijesni u tijeku njihove proizvodnje, prerade, transporta i skladištenja). Nasuprot tome, neizravna će se kontaminacija pojaviti kada su dodaci namirnicama kontaminirani mikotoksinima.

Žitarice malog zrna (pšenica, zob, raž, ječam i riža) i velikog zrna (kukuruz), zatim uljarice (kikiriki), te voće i povrće visokopriljivi su supstrati za rast plijesni tijekom svog rasta, prerade i uskladištenja. Potencijalnu opasnost predstavljaju i fermentirane namirnice zbog tvorbe mikotoksina s pomoću specifičnih plijesni koje sudjeluju u fermentaciji hrane (plijesni koje su npr. uključene u proizvodnju sireva, fermentiranih mesnih proizvoda i sl.). Mikotoksini se mogu naći i u životinjskim proizvodima, mlijeku i mesu, ukoliko je stočna hrana bila kontaminirana plijesnima.

Mikotoksini koji se mogu javljati kao prirodni kontaminanti u hrani su: aflatoksini, okratoksin A, fumonizini, trihoteceni, zearalenon i patulin.

Aflatoksini

Aflatoksini su poznati mutageni, karcinogeni i teratogeni spojevi. Unos ovih spojeva u organizam u ekstremno malim količinama tijekom dužeg vremenskog perioda može biti opasno po ljudsko zdravlje. Aflatoksine sintetizira ograničen broj sojeva plijesni iz rodova *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*. Oni su smjese kemijskih srodnih spojeva, derivata difurokumarina.

Tri vrste roda *Aspergillus* odgovorne su za tvorbu ovih toksičnih metabolita, ako se uzme u obzir kontaminacija namirnica. To su *A. flavus*, *A. parasiticus* i *A. nomius*.

Najvažniji prirodni predstavnici aflatoksina jesu aflatoksini B1, B2, G1, G2, M1 i M2

A. flavus sintetizira aflatoksine B1 i B2, dok *A. parasiticus* i *A. nomius* proizvode aflatoksine G1 i G2. Aflatoksini M1 i M2 su dihidroderivati (roditeljskih) aflatoksina B1 i B2, tj. produkti su njihove biološke pretvorbe u mliječnim žlijezdama sisavaca hranjenih stočnom hranom koja je sadržavala aflatoksine spomenute B-skupine. Oni su izolirani iz mlijeka (stoga su i nazvani aflatoksinima M-skupine) takvih životinja i mogu se nalaziti u mlijeku i mliječnim proizvodima.

Okratoksin A

Najvažniji toksin kojeg proizvode *Penicillium* vrste je okratoksin A (7-karboksi-5-kloro-8-hidroksi-3,4-dihidro-3R-metilizokumarin-L-fenilalanin, OTA) sintetizira ga i nekoliko vrsta plijesni iz roda *Aspergillus*. Žitarice, kava, biljke slatkog korijena često su kontaminirane sa okratoksinom A.

Kontaminacija može biti za vrijeme rasta, skladištenja ili prerade sirovog materijala. Najčešće kontaminirane namirnice okratoksinom A su: žitarice, kava, grožđe, te proizvodi dobiveni preradom navedenih namirnica

Važni supstrati za rast okratoksikogenih plijesni i sintezu okratoksina jesu zrnje ječma i pšenice kontaminirano u polju ili u toku skladištenja i zrnje koje se upotrebljava za pripremu kruha ili piva. Može ga se naći i u nekim mahunarkama, kavi, kakau, smokvama, lješnjacima, proizvodima od kokosovog oraha, kao i u mlijeku i mesu (budući da je okratoksin A topiv u mastima i ne izlučuje se brzo, nagomilava se u masnom tkivu životinja i odatle biva prenesen u organizam ljudi).

Fumonisini

Fumonisini pripadaju velikoj grupi mikotoksina koje sintetiziraju plijesni iz roda *Fusarium* i *Alternaria*. Najčešće se nalaze, kao prirodni kontaminanti, na kukuruзу i proizvodima od kukuruza. Osim izolata iz kukuruza, *Fusarium moniliforme* pronađena je u riži, sijerku, slatkom krumpiru, lješnjaku, orasima i nekim sirevima.

Smatra se da su fumonizini B-skupine mikotoksini koje kultura plijesni *F. moniliforme* proizvodi tijekom rasta na hranjivoj podlozi odgovorni uzročnici najvećeg broja toksičnih i karcinogenih učinaka u životinja. Postoje tri vrste navedenih mikotoksina, a to su: B1, B2 i B3.

Trihoteceni

Trihoteceni su najveća grupa mikotoksina proizvedenih iz roda *Fusarium*. Odvode se od osnovnog spoja, trihotecena i posjeduju strukturu tetracikličkog terpenoida.

Do sada je izolirano i karakterizirano 170 trihotecena koji se mogu na osnovu svoje kemijske strukture podijeliti u četiri skupine: A, B, C i D.

Skupine A, B i C su ne-makrociklički trihoteceni (obzirom na položaj kisika u šesteročlanom prstenu), a pod skupinom D se podrazumijevaju makrociklički trihoteceni.

Oni koji pripadaju grupi A i B najčešće se nalaze kao kontaminanti u hrani, i to u pšenici, kukuruзу, ječmu i zobi, a mogu se nalaziti i u prerađenim proizvodima: brašnu, kukuruznim pahuljicama, hrani za dojenčad, sladu i pivu.

Najvažniji trihoteceni su:

- Tip A: T-2 toksin, HT-2 toksin i diacetoksiscirpenol (DAS)
- Tip B: Nivalenol (NIV), deoksinivalenol (DON), Fusarenon X (FUS X), 3-acetil-deoksinivalenol (3-ac-DON), 15-acetil-deoksinivalenol (15-ac-DON)

Zearalenon

Zearalenon (ZON) dolazi kao metabolit plijesni iz roda *Fusarium*, uključujući *F. roseum*, *F. culmorum*, *F. tricinctum* i *F. moniliforme*. To je nesteroidni estrogenski mikotoksin i nalazi se u prirodi u zrnu kukuruza sa visokim sadržajem vode, zatim na usjevima ječma, pšenice i zobi.

Obzirom da su zearalenon i njegovi metaboliti poznati po estrogenim i anaboličkim osobinama, a i osobinama rasta, uključeni su kao agensi poboljšanja rasta i djelotvornijeg iskorištenja stočne hrane. Smatra ga se, također i fungalnim spolnim hormonom. Zearalenon (ZON) je izuzetno stabilan spoj koji se ne raspada ni pri visokim temperaturama, što znači da zaostaje u hrani i nakon termičke obrade hrane (kuhanja, pečenja). Plijesni iz roda *Fusarium* osim zearalenona sintetiziraju i nekoliko metabolita zearalenona i to: α -zearalenol (α -ZOL), β -zearalenol (β -ZOL), α -zearalanol (α -ZAL), β -zearalanol (β -ZAL) i zearalanon (ZAN).

Patulin

Patulin je jedna od najmanjih, ali ne nužno i najjednostavnijih molekula među mikotoksinima. Kada je otkriven kao metabolit plijesni *Penicillium patulum*, mnogo je obećavao kao antibiotik širokog spektra djelovanja; međutim nakon što je izoliran i iz različitih vrsta rodova *Aspergillus*, *Paecilomyces* i *Bissochlamys* i dokazana mu toksičnost odbačen je kao antibiotik i uvršten u ovu skupinu toksičnih laktana.

Najvažnija vrsta iz roda *Penicillium* koja proizvodi patulin jest *P. expansum*, poznati patogen na voću, osobito na trulim plodovima jabuka. Upotreba takvih plodova za pripremu voćnog soka, ili npr. jabučnog octa može rezultirati velikim količinama patulina u tim proizvodima

Razine patulina u komercijalnim voćnim sokovima od jabuke nemaju kroničan utjecaj na ljude i ne izazivaju zabrinutost, međutim nema sumnje da je njegova prisutnost u takvom proizvodu dokaz da je u proizvodnji upotrijebljeno voće loše kvalitete.

Kontaminanti iz okoliša

Glavni uzrok kontaminacije hrane je zagađenost zraka, vode i tla. Kako okoliš postaje zagađeniji tako se povećava rizik od kontaminacije hrane. Emisija plinova iz industrijskih postrojenja i ispušni plinovi

iz motornih vozila glavni su zagađivači zraka, a toksične čestice iz zraka se apsorbiraju u voće, povrće, žitarice i sl. Industrijski i otpad iz domaćinstava često završava u vodi, toksične kemikalije se apsorbiraju u ekosistem i na taj način ulaze u hranidbeni lanac.

Zagađenost tla i biljaka često je rezultat industrijskih aktivnosti koje proizvode otrovni otpad koji se ne zbrinjava na adekvatan način. Doprinos u zagađenosti tla svakako ima i uporaba pesticida i umjetnih gnojiva, koji se mogu u tlu zadržati i po nekoliko godina.

Dioksini

Kada se govori o dioksinima onda se misli na grupu stabilnih kloriranih kemijskih spojeva, polikloriranih dibenzodioksina (PCDD ili dioksini) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF ili furana) koji imaju slična svojstva i sličnu kemijsku strukturu, a imaju i slične biološke karakteristike, uključujući i toksičnost. Dioksini se generiraju kao nenamjerni nus-produkti procesa sagorijevanja (industrija i domaćinstva) i zbog toga se dioksini primarno najčešće nalaze u zraku. Međutim, dolazi do depozicije dioksina iz zraka u tlo, vodu i biljke i dalje preko životinja odnosno hrane animalnog porijekla (meso i mlijeko) ulaze u hranidbeni lanac čovjeka.

Poliklorirani bifenili (PCB)

Poliklorirani bifenili (PCB) su grupa kemijskih spojeva kod kojih je jedan ili svih deset atoma vodika iz bifenilne molekule zamijenjeno s atomom klora. PCB su grupa kloriranih kemijskih spojeva koja je usko vezana uz dioksine. Neki PCB-i pokazuju sličnu toksičnost kao i dioksini, pa se često nazivaju «PCB-i slični dioksinima». PCB-i su imali jako široku uporabu u industriji (u proizvodnji boja, premaza, tinte, adheziva, u hidrauličnim sistemima, u električnim transformatorima, u proizvodnji plastičnih masa itd). Od 1970 g. zabranjena je proizvodnja polikloriranih bifenila, ali tim nije i riješen problem kontaminacije okoliša navedenim spojevima. Kako su poliklorirani bifenili imali široku primjenu u pojedinim granama industrije, a svojstvo snažnog apsorbiranja u tlo i vrlo spori proces biodegradacije još uvijek su uzrok kontaminacije hrane PCB-ima.

PCB su u hrani prisutni u vrlo malim koncentracijama i to u mesu, ribi i mliječnim proizvodima, a unosom u organizam se akumuliraju u masnom tkivu.

Polciklički aromatski ugljikovodici (PAH)

Polciklički aromatski ugljikovodici predstavljaju veliku skupinu organskih spojeva koji sadrže dva ili više spojenih aromatskih prstena koji se sastoje samo od atoma ugljika i vodika. Stotine pojedinačnih PAH-ova može nastati za vrijeme nepotpunog sagorijevanja ili pirolize organskih tvari, za vrijeme industrijskih procesa i drugih aktivnosti. PAH-ovi također nastaju i kao posljedica prirodnih procesa kao što je karbonizacija.

Od nekoliko stotina PAH-ova najispitivaniji je benzo[a]piren, koji se često koristi kao indikator za prisutnost PAH-ova u hrani i zraku. Eksperimentalnim ispitivanjima, pojedinačnih PAH-ova na životinjama benzo[a]piren je pokazao različite toksikološke efekte. Najveću pažnju privukao je kancerogeni i genotoksični potencijal benzo[a]piren-a. Toksikološkim studijama pokazano je da i drugi PAH-ovi također imaju izražen kancerogeni i genotoksični potencijal.

PAH-ovi u hranu mogu doći na dva načina: iz okoliša i obradom hrane.

Hrana može biti kontaminirana PAH-ovima iz okoliša, odnosno PAH-ovima koji su prisutni u zraku (depozicija/taloženje), u tlu (migracija iz tla) i iz vode (depozicijom i migracijom). U područjima koja su udaljena od velikih urbanih i industrijskih središta (ruralna područja) razina PAH-ova u neobrađenoj hrani posljedica je zagađenosti okoliša i to obično nakon velikih šumskih požara ili erupcija vulkana.

U blizini velikih industrijskih područja, te u blizini autocesta razina PAH-ova u hrani može biti i do deset puta veću nego u ruralnim područjima.

Izvori PAH-ova u okoliš su mnogobrojni, pa tako do emisije PAH-ova u okoliš dolazi tijekom procesa obrade ugljena, sirovog ulja, nafte i prirodnog plina, uslijed proizvodnje aluminijske, željezne i čelike, spaljivanjem smeća, požarima, sagorijevanjem drva, ispušni plinovi iz automobila itd. Kada se govori o zagađenosti okoliša PAH-ovima, posebno PAH-ovima visoke molekulske mase, onda se prvenstveno misli na zagađenost atmosfere. Zagađivanje vode i tla PAH-ovima se smatra sekundarnim zagađenjem jer se PAH-ovi prisutni u zraku deponiraju u tlo odnosno vodu. Naravno, to nije jedini način kontaminacije tla i vode koji se mogu kontaminirati i odlaganjem određenog otpada, izlivanje ulja i nafte i sl.

Kontaminacija hrane sa PAH-ovima iz okoliša ovisi o određenim fizikalno-kemijskim svojstvima PAH-ova kao što su: relativna topljivost u vodi i organskim otapalima, hlapljivost, kemijska reaktivnost biotička i abiotička razgradljivost. PAH-ovi su lipofilni spojevi koji se slabo otapaju u vodi. Topljivost u vodi se smanjuje sa povećanjem molekulske mase. Zbog toga se PAH-ovi neće akumulirati u biljkama koje imaju visoki sadržaj vode, pa će zbog toga migracija PAH-ova iz tla u korijen biljke biti

ograničena, a zbog vrlo niske hlapljivosti većina PAH-ova ima vrlo visoku tendenciju adsorpcije u organsku tvar, pa je koncentracija PAH-ova veća na površini biljke nego u unutarnjem tkivu biljke.

U atmosferi zagađenoj PAH-ovima može doći do sinteze nitro-derivata PAH-ova, reakcijom PAH-ova prisutnih u atmosferi sa dušikovim oksidima ili dušičnom kiselinom, koji također mogu kontaminirati hranu.

Kontaminanti nastali obradom hrane

Obrada hrane, bilo da se radi o kuhanju ili nekom drugom načinu obrade, može kao rezultat imati stvaranje toksičnih kemijskih spojeva.

Osnovna svrha kuhanja hrane je dobiti bakteriološki sigurnu hranu sa optimalnim senzorskim svojstvima i minimalnim sadržajem mogućih štetnih tvari. Međutim, kuhanjem hrane i obradom hrane pri visokim temperaturama dolazi do stvaranja određenih vrsta genotoksičnih tvari.

Danas, najčešće nađeni kontaminant koji je nastaje obradom hrane pri visokim temperaturama je akrilamid. Zabrinutost vezana uz prisutnost akrilamida u hrani naglo je porasla 2002g. nakon što su švedski znanstvenici našli neočekivano visoke koncentracije akrilamida u hrani bogatog ugljikohidratima, a koja je obrađivana pri visokim temperaturama]. Pored akrilamida veliki interes znanstvenika usmjeren je na klorpropanole i policikličke aromatske ugljikovodike odnosno na njihov utjecaj na zdravlje čovjeka, a koji također nastaju termičkom obradom hrane.

Klorpropanoli

U posljednje vrijeme povećao se interes znanstvenika za grupu spojeva koji se zovu klorpropanoli. Klorpropanoli su kontaminanti koji nastaju obradom različitih vrsta hrane ili sastojaka hrane. Najvažniji spojevi iz grupe klorpropanola se 3-monoklorpropandiol (3-MCPD) i 1,3-diklor-2-propanol. Prisutnost klorpropanola prvi put je dokazana kiselim hidrolizom biljnog proteina Međutim, 3-MCPD je nađen i u obrađenoj hrani bez kisele hidrolize, kao što je prženi sir ili pržene žitarice. Značajne količine su nađene u ječmu za vrijeme proizvodnje slada, kao i tostiranog kruha. 3-MCPD se može naći i u drugim vrstama hrane kao što su: umaci od soje i slični proizvodi, tostirani kruh ili biskvit, kuhana usoljena riba ili meso. Stvaranje klorpropanola u hrani nije u potpunosti razjašnjeno, pa postoji više predloženih mehanizama nastajanja 3-monoklorpropandiola u hrani kao i više potencijalnih prekursora klorpropanola. Grijanjem potaknuta reakcija koja vodi do stvaranja klorpropanola uključuje reakciju kloroidne kiseline s glicerolom, lipidima i ugljikohidratima. Sve reakcije zahtijevaju temperaturu iznad 100°C. Ključni korak u sintezi uključuje nukleofilnu supstituciju kloridnog aniona na acilnu skupinu na poziciji koja je aktivirana susjednom esterskom skupinom. Međuprodukt reakcije je klorpropandiol-diester koji pod hidrolitičkim uvjetima vodi do formiranja klorpropanola.

Međutim, ne zahtijevaju svi kemijski mehanizmi prisutnost triglicerida za formiranje klorpropanola, pa tako alternativni mehanizam koji uključuje alil alkohol (prop-2-en-1-ol) koji u prisutnosti hipoklorne kiseline (HOCl) može dovesti do stvaranja klorpropanola. Ova reakcija može biti važna u slučajevima «grijanja» luka i češnjaka u kojima je glavni prekursor stvaranja klorpropanola alil alkohol tj. aminokiselina cistein alin [(S)-alil-L-cistein sulfoksid]. Ispitivanjem prisutnosti klorpropanola u različitim vrstama namirnica, 3-MCPD je nađen u nekoliko fermentiranih namirnica, kao i u namirnicama koje nisu bile podvrgnute termičkoj obradi npr. šunka, salama, riba i fermentirani sir. Do sada ne očekivani izvori 3-MCPD-a u tragovima u mnogim vrstama hrane vodi do toga da se ispita mogući utjecaj hidrolitičkih enzima u stvaranju klorpropanola. Ovaj mehanizam, potaknut enzimom lipazom, pri relativno niskim temperaturama u prisustvu ulja, vode i natrijevog klorida dovodi do stvaranja klorpropanola. Smatra se da hidroliza masnih kiselina nastalih iz triacilglicerola odvija djelovanjem lipaze u različitim katalitičkim stupnjevima, te da enzimski katalizirana sinteza 3-MCPD ovisi o aktivitetu i specifičnosti lipaze, pH-vrijednosti, koncentraciji Cl⁻ iona, temperaturi i aktivnosti vode u hrani.

Akrilamid

U travnju 2002 g. švedske institucije za kontrolu hrane su objavile prisutnost akrilamida (2-propenamid) u širokom spektru pržene i pečene hrane čime su privukli veliku pozornost javnosti jer je akrilamid od strane Internacional Agency for Research on Cancer (IRAC) svrstan u (grupa 2A) karcinogene. Početna ispitivanja su pokazala da se relativno visoke koncentracije akrilamida nalaze u hrani bogatoj ugljikohidratima kao što su čips, prženi krumpirići (French fries), pečeni krumpiri i tostirani kruh. Paralelna ispitivanja su pokazala da pržena svinjetina, piletina, govedina, bakalar, kobasice, hamburger sadrže vrlo male količine akrilamida u usporedbi sa hranom bogatom ugljikohidratima. Kako je nastanak akrilamida u vezi sa stupnjem preprženosti hrane, do izražaja dolazi važnost Maillard-ove reakcije posebno aminokiseline asparagina. Kruh odnosno kora kruha, žitarice i kava sadrže značajne koncentracije akrilamida.

Ubrzo nakon što je objavljeno otkriće akrilamida u prženoj i pečenoj hrani pokrenute su mnoge studije o mogućim izvorima i mehanizmima nastanka akrilamida. U početku su znanstvenici bili

usmjereni na biljno ulje/lipide kojima je okružena hrana bogata ugljikohidratima. Vrlo brzo se došlo do spoznaje da veliku važnost u formiranju akrilamida ima slobodna amino kiselina asparagin odnosno da do sinteze akrilamida dolazi prema Millard-ovoj reakciji .

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH)

Policiklički aromatski ugljikovodici su poznati kao karcinogeni spojevi koji nastaju kao posljedica nepotpunog izgaranja organskih spojeva i geokemijskim procesima. Pri visokim temperaturama organski spojevi se djelomično razgrađuju (piroliza) na manje nestabilne fragmente, uglavnom radikale, koji međusobno reagiraju stvarajući relativno stabilne spojeve policikličkih aromatskih ugljikovodika (pirosinteza). Veliki udio PAH-ova može nastati i pri nižim temperaturama (100-150°C), ali je u tom slučaju je potreban duži vremenski period pri čemu nastaju uglavnom alkilirani PAH-ovi.

Postupci obrade hrane, kao što su dimljenje i sušenje, kao i kuhanje/pečenje/roštiljanje hrane obično predstavljaju glavne izvore kontaminacije PAH-ovima. Točni mehanizmi formiranja PAH-ova nisu poznati, ali se zna da PAH-ovi nastaju pirolizom otopljenih masnoća iz hrane.

PAH-ovima mogu biti kontaminirana i neka biljna ulja. Procesom sušenja sjemena direktnim zagrijavanjem u svrhu proizvodnje vrućeg zraka za posljedicu može imati kontaminaciju biljnog ulja policikličkim aromatskim ugljikovodicima. Rafiniranjem ulja drastično se reducira sadržaj PAH-ova.

Prisutnost PAH-ova u hrani je proučavana na nekoliko uzoraka mesa i ribe koji su pripremani na dva geometrijski različita plinska roštilja. U tu svrhu korišteni su horizontalni i vertikalni tip roštilja. Kod vertikalnog roštilja izbjegnuto je kapanje otopljenih masnoća na izvor topline, dok je u slučaju horizontalnog roštilja otopljena masnoća padala na izvor topline. Uzorci mesa i ribe pripremljeni na vertikalnom roštilju su imali 10-30 puta manju količinu PAH-ova nego uzorci mesa pripremljeni na horizontalnom tipu roštilja.

Literaturni podatci koji govore o prisutnosti PAH-ova u dimljenoj hrani su jako varijabilni. Glavni razlog takvom neslaganju su razlike u procesima koji se koriste u dimljenju hrane. Na sadržaj PAH-ova svakako može utjecati i tip i vrsta drveta, temperatura generiranja dima i vrijeme dimljenja. Značajne količine PAH-ova mogu se naći i u kavi kao posljedica prženja i sušenja kave.

Literatura

[1] Zakon o hrani, NN 117/2003

[2] J.L.Herman, M.Younes, Background to the ADI/TDI/PTWI, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 30 (1999) 109-113

[3] European Union (EU). Food and Feed Safety, Chemical Safety, Contaminants (13.11.2006). Dostupno:
<http://www.europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants.htm>

[4] S.Duraković, L.Duraković, Specijalna mikrobiologija, Zagreb:Durieux (2000)

[5] G.J.A. Speijers, M.H.M. Speijers, Combined toxic effects of mycotoxins, Toxicology Letters 153 (2004) 91-98

[6] J.M. Soriano, S.Dragacci, Intake, decontamination and legislation of fumonisins in foods, Food Research International 37 (2004) 367-374

[7] J.M. Soriano, S.Dragacci, Occurrence of fumonisins in foods , Food Research International 37 (2004) 985-1000

[8] J.Perkowski, T.Basinski, Natural contamination of oat with group A trichotecenes mycotoxins in Poland, Food additives and Contaminants, 19 (2002) 478-482

[9] M. Schollenberger, H.M. Müller, M. Rühle, S. Suchy, S.Planck, W.Drochner, Survey of Fusarium toxins in foodstuff of plant origin marketed in Germani, International Journal of Food Microbiology, 97 (2005) 317-325

[10] A.Bocio, J.L.Domingo, daily intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDFs) in foodstuffs consumed in Tarragona, Spain: a review of recent studies (2001-2003) on human PCDD/PCDF exposure through the diet, Environmental Research 97 (2005) 1-9

[11] F.E.Ahmed, Analysis of polychlorinated biphenyls in food products, trends in Analytical Chemistry, 22(3) (2003) 179-185

[12] M.C.Rojo Camargo, M.C.F.Toledo, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits, Food Control 14 (2003) 49-53

- [13] A.M.Tritscher, Human health risk assessment of processing-related compounds in food, Toxicology letters 149 (2004) 177-186
- [14]K.Granby, S.Fagt, Analysis of acrylamide in coffee and dietary exposure to acrylamide from coffee, Analytica Chimica Acta 520 (2004) 177-182
- [15]K.Hoenicke, R.gatermann, W.Harder, L.Hartig Analysis of acrylamide in different foodstuffs using liquid chromatography – tandem mass spectrometry and gas chromatography – tandem mass spectrometry, Analytica Chimica Acta 520 (2004) 207-215
- [16]S.Moret, L.S.Conte, Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods, Journal of Chromatography A 882 (2000) 245-253
- [17]P.Šimko, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives, Journal of Chromatography B 770 (2002) 3-18
- [18] A.Stolyhwo, Z.E.Sikorski, Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish – a critical review, Food Chemistry 91 (2005) 303-311
- [19]M.Jägerstad, K.Skog, Genotoxicity of heat-processed foods, Mutation Research 574 (2005) 156-172

Kontakt adresa :

Zorka Knežević
Služba za zdravstvenu ekologiju
Hrvatski zavod za javno zdravstvo
Tel: 01 4863 256
e-mail: zorka.knezevic@hzjz.hr