

14. KONTAMINANTY POTRAVIN

vstup do potravin (neúmyslný)

- zemědělská prvovýroba
- znečištění životního prostředí
- skladování, doprava, prodej
- technologické a kulinární zpracování

klasifikace

- kontaminanty primární (exogenní)
- kontaminanty sekundární (endogenní)

vnější zdroje
vznik v potravine

zdroje kontaminace

zemědělská produkce

- používání pesticidních přípravků
- hnojení
- imise, emise
- použití závlivkové povrchové vody
- napadení mikroorganismy, zejména plísněmi
- veterinární ošetření

skladování a zpracování

- posklizňová aplikace pesticidů
- vznik z relativně netoxických pesticidů
- napadení mikroorganismy
- technologické či kulinární úpravy
- penetrace aditiv z plastů

kritéria hodnocení

- potenciální rizika a závažnost negativních účinků na zdraví člověka
- frekvence případů, kdy daná cizorodá látka byla prokázána jako příčina intoxikací lidí či zvířat
- častý výskyt v potravinách představujících důležité položky potravního koše
- perzistence a četnost výskytu daného kontaminantu v prostředí, možná konverze na produkty s vyšší toxicitou, schopnost akumulace v potravním řetězci člověka
- objem vstupů (emisi) daného kontaminantu do prostředí z průmyslu, zemědělství, městských aglomerací a dalších zdrojů
- význam potravin, ve které se daný kontaminant vyskytuje, z pohledu mezinárodního obchodu

prioritní kontaminanty

- mykotoxiny a jiné mikrobiální toxiny
- toxické minerální látky
- radioaktivní isotopy
- nitrososloučeniny
- polycyklické aromatické uhlovodíky
- halogenované organické sloučeniny
- rezidua pesticidů

- rezidua veterinárních léčiv
- další kontaminanty (ethylkarbamát, kontaminanty z obalů)

standardy a doporučení - *Codex Alimentarius FAO/WHO*

legislativa v ČR *Zákon o potravinách a tabákových výrobcích č. 110/1997 Sb., Vyhláška č. 298/1997 Sb*

mykotoxiny

toxické sekundární metabolity vláknitých hub (plísní), ~ 20 toxikologicky významných mykotoxinů

producenti

plísně rodů *Aspergillus*
Penicillium
Fusarium

výskyt

- plesnivé potraviny
- rezidua v živočišných tkáních a produktech
- výrobky získávané s využitím kulturních plísní
- produkty biotechnologií

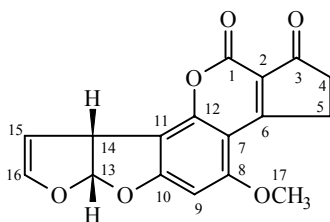
faktory ovlivňující kontaminaci

- biologické
- chemické
- prostředí (aktivita vody, teplota aj.)

aflatoxiny

• *Aspergillus* sp. (*A. flavus*, *A. parasiticus*), teplota, vlhkost (subtropické a tropické klimatické podmínky)

- aflatoxiny řady B a G
- vysoké hladiny - kukuřice, podzemnice olejná, pistácie
- nižší hladiny - mandle, vlašské ořechy, hrozinky, koření
- toxicita (hepatotoxicita, mutagenita, karcinogenita)



aflatoxin B₁

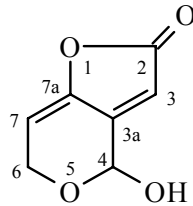
- v živočišných organismech biotransformace (hydroxylace) - metabolity
- přechodový faktor=poměr množství prekursoru a metabolitu 100:1-300:1 (mléko), 1000-14000 (svalovina)
- inhibitory – konzervační prostředky
- stimulatory – vyšší mastné kyseliny, propionová kyselina
- detoxikace kontaminovaných materiálů (velmi obtížná) (extrakce NH₄OH)
- tepelné zpracování - vesměs pokles, komplexy s proteiny

hygienické limity

např. obecně	20 - 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (suma)
dětská výživa	2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (M_1)
kojenecká výživa	1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (M_1)

patulin

- *Penicillium patulinum*, *P. expansum*
- jablka, hrozny, pomeranče apod., relativně velmi běžný kontaminant koncentrátů a džusů ($< 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$)



4-hydroxy-4*H*-furo(3,2-*c*)pyran-2(6*H*)-on

- relativně stabilní v pH 3,0-6,5
- antibiotické, antifungální, antivirové účinky vs. kancerogenita, mutagenita

změny při zpracování potravin

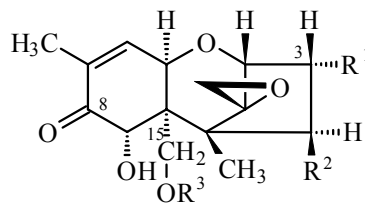
- skladování - pomalé snižování obsahu
- zahuštění šťávy vakuovou destilací - snížení o 25 %
- pasterace (90 °C/10 s) - snížení o 20 %
- ethanolové kvašení – rychlá degradace
- mikrovlnný ohřev - snížení o 40 - 95 %

hygienické limity

např. obecně	0,05 - 0,10 mg.kg^{-1}
kojenecké výrobky	0,001 mg.kg^{-1}

trichotheceny

- *Fusarium* sp.
- cereálie, olejniny, pivo
- deoxynivalenol, nivalenol, T-2 toxin



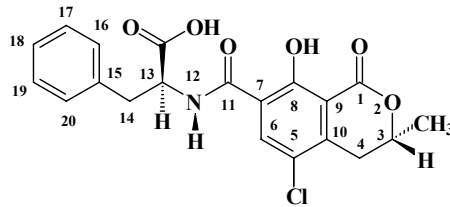
deoxynivalenol, $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$

hygienické limity

např. obiloviny	2 mg.kg^{-1} (deoxynivalenol)
mouka	1 mg.kg^{-1}

ochratoxiny

- *Aspergillus ochraceus*, *Penicillium viridicatum*
- cereálie, zelené kávové boby, ledviny hosp. zvířat
- nefrotoxická, hepatotoxická, karcinogenní, perzistence



ochratoxin A

hygienické limity 5-10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
změny při zpracování

další mykotoxiny

sterigmatocystin, cyklopiazonová kyselina, rokvefortin C, zearalenon, citrinin, penicillová kyselina, fusarin C, alternarioly a altertoxiny, námelové alkaloidy, aj.

toxiny bakterií

- exotoxiny a endotoxiny
- exotoxiny – enterotoxiny, cytotoxiny neurotoxiny

hygienické limity nejsou

botulotoxiny

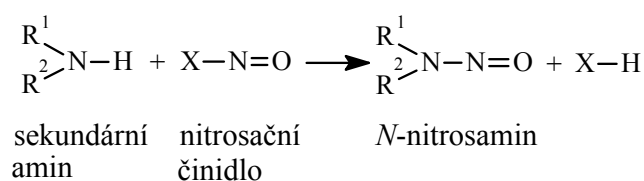
- *Clostridium botulinum*
- neurotoxiny, polypeptidy, 19 aminokyselin
- nekyselé konzervované produkty (uzeniny)
- anaerobní podmínky, pH 4,8-8,5, 30 °C
- inaktivace 80 °C/10 minut, 100 °C/sekundy
- faktory a_w , t, NaCl, dusitany

další bakteriální toxiny

- *Staphylococcus aureus*, *C. perfringens*, *Bacillus cereus*
- infekce, množení zárodků a tvorba toxinů v trávicím traktu
- *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*, *S. typhimurium*
- primárním zdrojem maso, mléko a vejce

nitrososloučeniny

- produkty reakce sek. aminů s nitrosačnými činidly



- sekundární aminy: aminokyseliny, biogenní aminy aj.
- nitrosační činidla: nitrosylový kation NO^+ , oxidy dusíku
- faktory: pH, teplota, doba, katalyzátory, inhibitory reakce

klasifikace

- těkavé nitrosaminy: *N*-nitrosodimethylamin

obsah

- netěkavé nitrosaminy : *N*-nitrososarkosin

obsah

toxikologie

- mutagenní, teratogenní, především karcinogenní účinky

NDMA = *N*-nitrosodimethylamin

NDEA = *N*-nitrosodiethylamin

NPIP = *N*-nitrosopiperidin

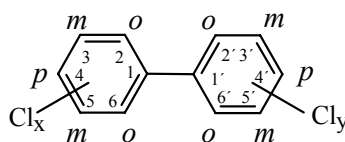
NPYR = *N*-nitrosopyrrolidin.

perzistentní organochlorové sloučeniny

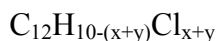
polychlorované bifenyly

obsah v prostředí

- 209 kongenerů
- planární kongenery (max. 2 substituenty v poloze *ortho*)
- indikátorové kongenery: č. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180



kruh 1 kruh 2



($x+y = 1-10$, $x =$ počet Cl v kruhu 1, $y =$ počet Cl v kruhu 2)

fyzikálně-chemické vlastnosti technických PCB

- termostabilita a fotostabilita
- nehořlavost
- chemická inertnost
- vysoká permitivita a výborné teplotnosné vlastnosti
- výborná mísitelnost s organickými rozpouštědly
- vysoké body varu

výskyt

ve všech složkách životního prostředí

bioakumulace

- biokoncentrace (pasivní difúze)
- biomagnifikace (důsledkem přenosu potravním řetězcem)

toxikologické hodnocení

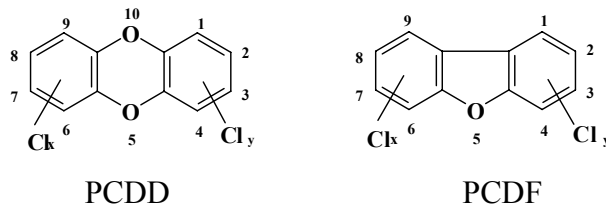
- nízká akutní toxicita technických směsí
- karcinogenní riziko nepotvrzeno
- hygienické limity (suma 7 indikátorových kongenerů)
- nejvyšší přípustná množství 0,2-5 mg.kg⁻¹ tuku

polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany

názvosloví

fyzikálně chemické vlastnosti

17 kongenerů s vysokou toxicitou



vznik a hlavní zdroje

- průmyslové technologie (výroba pesticidů, PCB, bělení celulosy chlorem)
- termické reakce s Cl sloučeninami (spalování, metalurgie)
- fotochemické reakce v atmosféře
- sekundární kontaminace potravin (atmosférický spad, skládky, kaly)

výskyt v potravinách

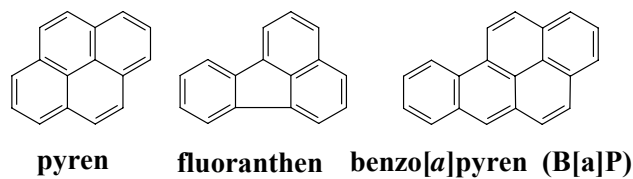
- hladiny na úrovni jednotek až desetin μg.kg⁻¹ tuku
- hl. zdrojem živočišné produkty s vyšším obsahem tuku

polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

fyzikálně-chemické vlastnosti

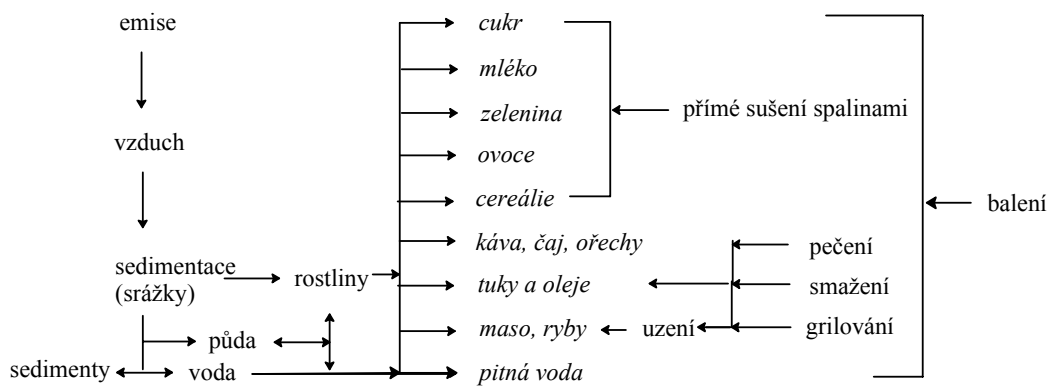
zdroje

sloučeniny s 2-6 kondenzovanými benzenovými jádry



- vznik pyrosyntézou organické hmoty (500-900 °C, např. spalováním fosilních paliv)
- některé mutageny, karcinogeny

možnosti kontaminace potravin PAU



pesticidy

- vyšší výnosy
- negativní dopady chemizace

klasifikace

- podle cílových škodlivých činitelů
 - insekticidy (hmyz)
 - akaricidy (pavoukovití)
 - fungicidy (plísně, cizopasně houby)
 - herbicidy (plevelné rostliny)
 - moluskocidy (měkkýši)
 - rodenticidy (hlodavci)
 - regulátory růstu rostlin, desikanty (kulturní rostliny)
- podle způsobu působení
 - kontaktní
 - systemové
 - požerové
 - respirační
- podle mechanismu biologického účinku

insekticidy

- interakce s membránami buněk, neurotoxická
- (perzistentní chlorované uhlovodíky)
- inhibice acetylcholinesterasy, neurotoxická (organofosfáty, karbamáty, pyrethroidy)
- inhibice biosyntéza chitinu (estery benzoylmočoviny)

herbicidy

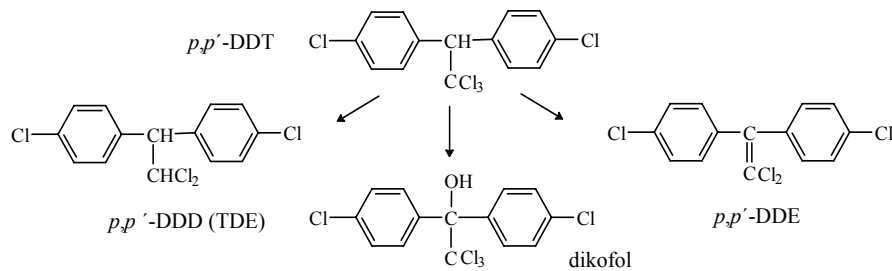
- interference s biosyntézou nukleových kyselin
- (fenoxyalkanové a benzoové kyseliny)
- interference s fotosyntézou (triaziny, uracily)
- reakce s membránami buněk (bipyridylové)
- retardace klíčení (nitroaniliny)

fungicidy

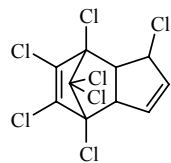
- inhibice enzymových systémů (ethylenbisdithiokarbamáty, ftalimidy)
- interference s biosyntézou DNA (benzimidazoly)

perzistentní chlorované uhlovodíky

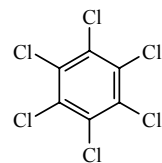
kontaktní insekticidy: DDT, aldrin, dieldrin, toxafen, heptachlor, hexachlorbenzen (HCB), γ -HCH, lindan, hexachloran, pentachlorfenol



produkty transformace *p,p'*-DDT



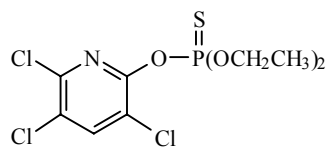
heptachlor



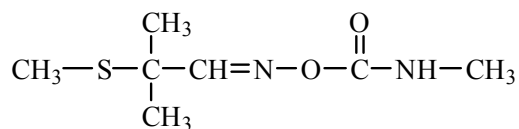
HCB

fyzikálně-chemické vlastnosti

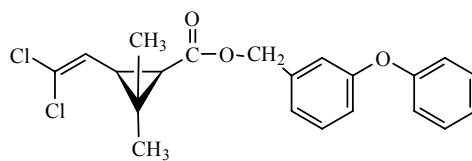
moderní insekticidy



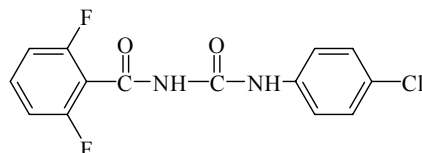
chlorpyrifos (organofosfát)



aldikarb (karbamát)

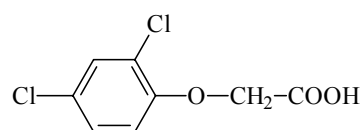


permethrin (pyrethroid)

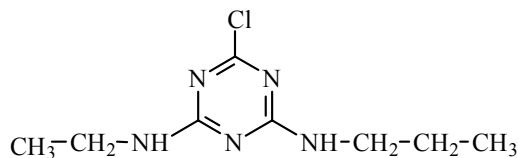


diflubenzuron (estery benzoylmočoviny)

herbicidy

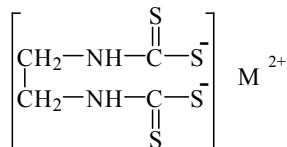


2,4-D (fenoxyalkanové kyseliny)



atrazin (triazin)

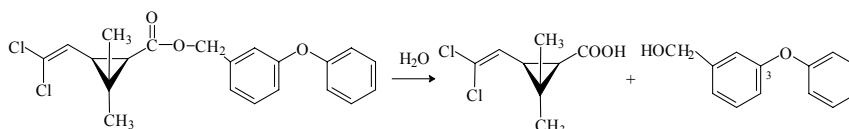
fungicidy



zineb (ethylenbisdithiokarbamat, M = Zn)

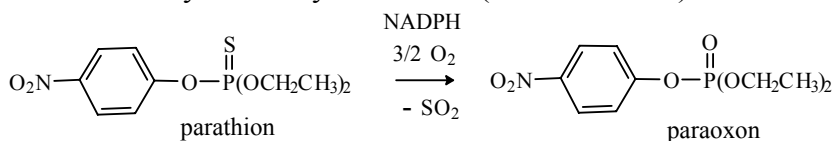
transformace pesticidů

- vznik méně toxických a netoxických produktů

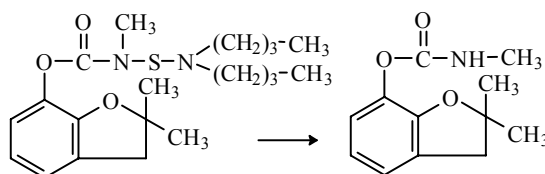


permethrin isomery dichlorovinylderivátu chrysanthemové kyseliny 3-fenoxybenzylalkohol
hydrolyza permethrinu

- vznik produktů se zesíleným toxickým účinkem (dikofol z DDT)



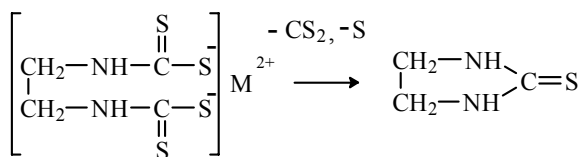
transformace parathionu na paraoxon



karbosulfan karbofuran
transformace karbosulfanu na karbofuran

vliv technologických operací a kulinárních úprav

- degradace, těkání, selekce jedlého podílu
- zkoncentrování rezidua v daném podílu
- tvorba toxických degradačních produktů



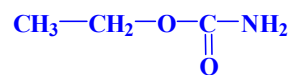
ethylenbisdithiokarbamat ethylthiomočovina

toxikologické hodnocení

- inhibice acetylcholinesterasy
- inhibice oxidativní fosforylace
- potenciální lidské karcinogeny
- estrogenní účinky

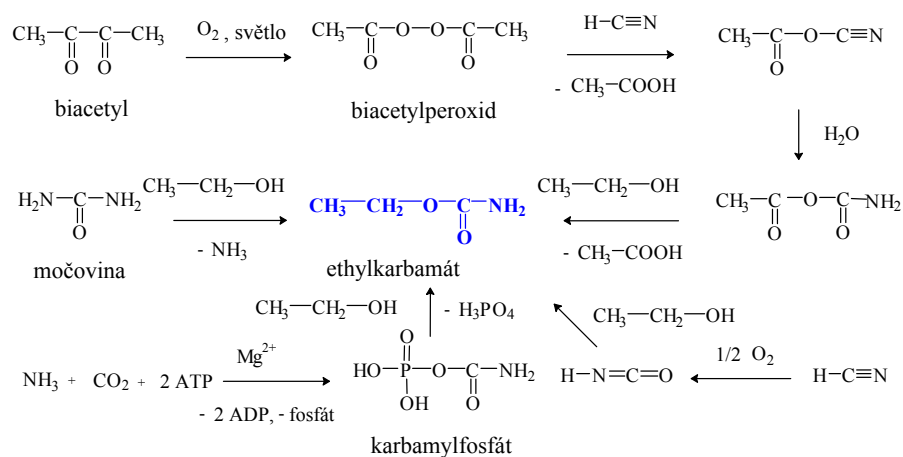
další kontaminanty

ethylkarbamát



- přirozená složka fermentovaných výrobků
- potenciální lidský karcinogen
- hygienické limity pro víno, ovocné destiláty

vznik a hlavní zdroje



vliv technologických operací

- světlo, teplota kvašení
- speciální měděné katalyzátory
- snížení obsahu prekurzorů

kontaminanty z obalových materiálů

korozí, migrace

kovy

sklo a keramika

papír

dřevo

polymerní materiály

rezidua výchozích látek

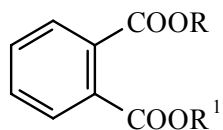
rezidua pomocných látek (aditiv)

rezidua produktů degradace nebo aditiv

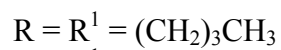
ftaláty

- změkčovadla plastických hmot
- všudypřítomné organické kontaminanty
- možné teratogenní, karcinogenní účinky

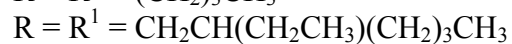
- estrogenní aktivita ()
- **hygienické limity**
příпустné množství pro lihoviny 1,0 mg.kg⁻¹ (suma DBP, DEHP)



dibutylftalát



bis(2-ethylhexyl)ftalát



výskyt v potravinách

kontaminace surovin a meziproduktů

kontaminace hotových výrobků z obalů

faktory ovlivňující migraci

druh polymerního obalového materiálu

druh potravin

teplota

doba kontaktu

množství tuku v potravine aj.