

Opera suspicionată (OS)**Suspicious work****Opera autentică (OA)****Authentic work**OS RIVIŞ, A. *Contaminanti agroalimentari*. Timișoara: Editura Eurostampa, 2004.OA DUMITRACHE, S.; SEGAL, B. Nitrați și nitrați, In: POPA, G.; SEGAL B. (Eds) *Toxicologia produselor alimentare*. București: Editura Academiei RSR 1986, pp.100-108.**Incidența minimă a suspiciunii / Minimum incidence of suspicion**

p.246:03 – p.247:11 p.100:01-p.100:18

p.250:03-p.255:15 p.100:24-p.104:45

p.251:Tabel p.101: Tabelul nr.3

p.252: Tabel p.102: Tabelul nr.4

Fișa întocmită pentru includerea suspiciunii în Indexul Operelor Plagiate în România de la
www.plagiate.ro

302681

**GAVRILĂ POPA
SEBASTIAN DUMITRACHE
CONSTANTIN APOSTOL**

**BRAD SEGAL
RODICA SEGAL
VITALIE TEODORU**

TOXICOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE

Coordonatorii volumului:

GAVRILĂ POPA, BRAD SEGAL

BCU Cluj-Napoca



RBCFG201202492

**EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
Bucureşti, 1986**

C U P R I N S

<i>Curînt înainte</i>	9
Implicațiile prezenței substanțelor toxice în produsele alimentare (G. Popa, B. Segal)	11
Bibliografie selectivă	15
Partea I	
SUBSTANȚE FIZIOLOGIC ACTIVE NATURALE	
Substanțe toxice naturale (B. Segal, Rodica Segal)	17
Peptide și aminoacizi toxici 17	Proteine toxice 21
25 Substanțe fenolice 30	Afăloizi 22
Substanțe cancerigene naturale 34	Glicozizi 32
Bibliografie selectivă	34
Substanțe antinutritive prezente în produsele alimentare (Rodica Segal, B. Segal)	36
Antiproteinogene 37	Antimineralizante 41
Factorii de natulență 48	Antivitamine 45
Bibliografie selectivă	49
Partea a II-a	
SUBSTANȚE TOXICE DE POLUARE BIOLOGICĂ	
Micotoxine (B. Segal, G. Popa, Rodica Segal)	51
Factorii care influențează biosintезa micotoxinelor 51	Principalele micotoxine 53
Prezența micotoxinelor în diverse produse alimentare 61	<i>Micotoxinele în cereale</i> 61
<i>Micotoxinele în semințele oleaginoase și în ulei</i> 63	<i>Micotoxinele în legume și fructe</i> 64
<i>Micotoxinele în cafea și cacao</i> 65	<i>Micotoxinele în băuturi fermentate</i> 65
<i>Micotoxinele în carne și preparatele de carne</i> 65	<i>Micotoxinele în lăptă și produsele lactate</i> 66
<i>Micotoxinele în preparatele enzimatiche fungice</i> 68	<i>Micotoxinele în preparatele de carne</i> 65
Limitările admise de micotoxine în produsele alimentare 70	<i>Micotoxinele în produsele alimentare</i> 70
Posibilități de reducere a conținutului de micotoxine în produsele alimentare 71	Posibilități de reducere a conținutului de micotoxine în produsele alimentare 71
Bibliografie selectivă	72
Partea a III-a	
SUBSTANȚE TOXICE DE POLUARE ȘI CONTAMINARE CHIMICĂ	
Pesticide (B. Segal, S. Dumitrasche, Rodica Segal)	75
Clasificarea pesticidelor 76	Mecanismele de acțiune toxică a pesticidelor 77
Acțiunea pesticidelor asupra organelor și sistemelor organismului 79	Pesticide organoclorurate 82
Pesticide organofosforate 86	Carbamații și ditiocarbații 88
Contaminarea produselor alimentare cu pesticide 90	Prezența

pesticidelor în produsele vegetale	91
Prezența pesticidelor în produsele de origine animală	93
Influența proceselor de prelucrare asupra reziduurilor de pesticide	
Problema rezistenței induse la pesticide	96
Bibliografie selectivă	97
Nitrați și nitriți (S. Dumitache, B. Segal, Rodica Segal)	100
Nitrați și nitriți în alimentele de origine vegetală	100
Nitrați și nitriți în produsele alimentare de origine animală	103
Efectele nocive ale nitrătilor și nitriților	104
Alte efecte ale nitrătilor și nitriților	106
Bibliografie selectivă	107
Compuși N-nitrozo (S. Dumitache, B. Segal)	109
ACTIONEA toxică a nitrozaminelor	109
Sinteza nitrozaminelor	110
Formarea endogenă a nitrozaminelor	113
Factorii care influențează formarea nitrozaminelor	114
Conținutul în nitrozamine al produselor alimentare	115
Bibliografie selectivă	119
Hidrocarburi policiclice aromatice (S. Dumitache, B. Segal)	122
Răspândirea în natură	122
Formarea HPA	123
Prelucrarea produselor alimentare ca sursă de formare a HPA	124
Mecanismul acțiunii toxice a HPA	127
Doze admise de HPA în alimente	129
Bibliografie selectivă	130
Metale cu potențial toxic (B. Segal, S. Dumitache, G. Popa)	132
Aluminiu	134
Cadmiul	134
Cobaltul	138
Cuprul	139
Mercurul	140
Plumbul	
143	
Seleniul	148
Staniul	149
Zincul	150
Arsenul	152
Bibliografie selectivă	153
Antibiotice (G. Popa, B. Segal, C. Apostol)	155
Bibliografie selectivă	160
Hormoni (G. Popa, B. Segal, C. Apostol)	161
Bibliografie selectivă	163
Materiale plastice (B. Segal, S. Dumitache)	164
Migrarea componentelor maselor plastice în produsele alimentare	165
Toxicitatea componentelor maselor plastice	167
Toxicitatea adjuvanților materialelor plastice	169
Bibliografie selectivă	171
Detergenți (B. Segal)	172
Bibliografie selectivă	174
Radionuclizi (B. Segal, G. Popa)	175
Bibliografie selectivă	179

Partea a IV-a

TOXICITATEA ADITIVILOR

Principii generale (B. Segal)	181
Bibliografie selectivă	183
Coloranți alimentari sintetici (B. Segal, S. Dumitache)	184
Bibliografie selectivă	189
Antioxidanți (B. Segal, Rodica Segal)	190
Implicațiile antioxidantilor în cancerogeneză	193
Bibliografie selectivă	194
Conservați alimentari (B. Segal, S. Dumitache)	196
Dioxid de sulf și generatorii de dioxid de sulf	197
Acidul benzoic	199
Esterii acidului p-hidroxibenzoic	200
Acidul salicilic (acidul hidroxibenzoic)	201
Acidul sorbic și sorbații alcalini	201
Acidul propionic și propionatii (de sodiu, potasiu și calciu)	202
Acidul acetic și acetatii	202
Acidul formic și formiații (de	

NITRAȚI ȘI NITRIȚI

Nitrații și nitriții sunt compoziți naturali ai solului provenind din mineralizarea substanțelor organice azotoase de origine vegetală și animală. Mineralizarea azotului se dă în primul rînd microorganismelor existente în sol. În țările cu climat temperat, acest proces se desfășoară cu maximum de intensitate în sezonul cald.

O parte din nitrații și nitriții este absorbită de rădăcinile plantelor și servește ca materie primă pentru sinteza proteinelor și a altor compozitori cu azot, iar altă parte este antrenată de apele de suprafață sau de cele care traversează solul, regăsindu-se în riuri, lacuri sau în apele subterane (în special în pinza de apă freatică).

În mod natural, între nitrații și nitriții din sol, apă și plante se stabilește un echilibru, care poate fi însă rupt de utilizarea intensivă în agricultură a îngrășământelor organice naturale (gunoi de grajd) și mai ales a celor azotoase sintetice. Producții lor de degradare îmbogățesc solul și se pot acumula în plantele cultivate pînă la niveluri dăunătoare pentru consumatori.

Prin intermediul furajelor și al apei, nitrații și nitriții ajung și în organismul animalelor ale căror produse intră în alimentația omului. Ambele categorii de substanțe mai sunt utilizate ca aditivi alimentari în preparate din carne și uneori în laptele destinat producției de brânzeturi, pentru ameliorarea insușirilor senzoriale și prelungirea duratei de păstrare.

Nitrații și nitriții în alimentele de origine vegetală

Plantele absorb din sol azotul în principal sub formă de nitrați sau de amoniac. La leguminoase mai intervine fixarea azotului gazos de către bacterii simbiotice, care îl folosesc la sinteza de amide și aminoacizi. Acești compozitori organici sunt apoi preluăți de plantă, care, în schimb, asigură bacteriilor glucidele necesare acestei sinteze.

Primele transformări pe care le suferă nitrații în plante constau în două reduceri succesive, catalizate de enzimele nitratreductază și nitrit-reductază : $\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{nitratreductază}} \text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{nitritreductază}} \text{NO}$.

Ambele enzime sunt metalo-flavo-enzime. Nitratreductază conține molibden, iar nitritreductază fier și cupru.

Oxidul de azot este transformat mai departe, tot pe cale enzimatică, în hidroxilamină, amide și aminoacizi.

Transformarea nitrațiilor în nitriți se face preponderent în rădăcini și frunze. Cantitatea de nitrați existentă în plantă la un moment dat este rezultatul bilanțului dintre cantitatea absorbită și cea utilizată în proteino-geneză. Orice factor susceptibil de a interveni în absorție sau într-un punct oarecare al lanțului metabolic, ce asigură transformarea azotului nitric în azot aminat și azot proteic, poate influența cantitatea de nitrați liberi din plantă.

O cauză principală a acumulării nitrațiilor o constituie, desigur, folosirea îngrășămintelor azotoase pe terenurile de cultură. În condiții de fertilizare intensă se ajunge ca unele legume să conțină de 3—4 ori mai mulți nitrați decât în absența îngrășămintelor. La fructe și la semințe de cereale, efectele fertilizării sunt mult mai puțin evidente decât la legume (24).

Acumularea de nitrați poate fi favorizată și de alți factori cum sunt: existența în plantă a unor cantități mici de nitratreductază, așa cum se întâmplă la legumele din familiile *Chenopodiaceae* (spanac, sfeclă, ridichi și.a.) și *Umbelliferae* (morcov, mărari, pătrunjel și.a.); insorirea slabă (de exemplu, plantele de seră), deoarece nu se asigură energia necesară reacțiilor; careneța în oligoelementele ce participă la activitatea enzimelor reducătoare (de exemplu, insuficiența molibdenului) și a altor elemente minerale care stimulează creșterea plantelor.

Multitudinea factorilor care intervin în bilanțul azotat al plantelor explică mariile variații ale conținutului de nitrați în produsele vegetale consumate de om. Pentru exemplificare, în tabelul nr. 3 se prezintă limitele raportate de diversi autori.

Tabelul nr. 3

Conținutul de nitrați al unor legume (după 13 și 35)

Produsul	Nitrat, mg/kg *	Produsul	Nitrat, mg/kg
Spanac	130—4 090	Ridichi	350—3 520
Salată	396—3 550	Morcovi	18—947
Sfeclă	682—8 008	Ceapă uscată	0—240
Țelină	70—6 500	Cartof	10—217
Pătrunjel	62—4 125	Castraveți	40—445
Leuștean	230—3 660	Ardei	16—275
Mărari	40—5 500	Tomate	39—162
Varză	35—580		

În țara noastră, Răutu și colab. (35), în anul 1972, și Dumitracă și colab. (13), în anul 1980, au raportat cantitățile medii de nitrați ale unor legume, în probe provenite din unitățile comerțului de stat și de la producători particulari, cantități prezentate în tabelul nr. 4, concentrații care se încadrează în limitele determinate pe plan mondial.

Spre deosebire de nitrați, conținutul de nitriți din legume și fructe este foarte redus. Aceasta se datorează faptului că, în procesele de transformare pe care le suferă nitratiile în plante, etapa nitrițiilor este tranzitorie: pe măsură ce nitriții se formează sub influența nitratreductazei, ei sunt reduși mai departe cu aceeași viteză de către nitritreductază în oxizi de azot. Așa se explică de ce cantitățile de nitrați în spanac, sfeclă, țelină,

ridichi și alte legume ajung frecvent pînă la 2 000 — 3 000 mg/kg, în timp ce nitriții nu depășesc 1—5 mg/kg.

Păstrarea, după recoltare, a fructelor și mai ales a legumelor în condiții necorespunzătoare, care favorizează dezvoltarea microorganismelor de degradare (în grămezi mari, în spații umede și calde etc.), poate determina acumularea de cantități mari de nitriți prin reducerea nitraților. Stagnările în fluxul tehnologic al fabricării conservelor din legume și fructe constituie de asemenea cauze de convertire a nitraților în nitriți. Conținutul mediu de nitriți în 10 probe de piure din spanac menținute timp de 3 zile la temperatură camerei a crescut de la 3,15 la 23,3 mg/kg (35). Efecte asemănătoare de îmbogățire în nitriți au constatat și alții autori (22, 36, 47). Păstrarea produselor la temperatură de refrigerare (0 ... + 4°C) sau în stare congelată atenuază foarte mult sau oprește, practic, procesul de transformare a nitraților în nitriți.

Tabelul nr. 4

Conținutul mediu de nitrați în unele legume (mg NO₃⁻/kg)

Produsul	Sursa bibliografică	
	Răduț și colab. (1972)	Dumitrache și colab. (1980)
Telină	2 900	821
Ridichi	2 840	—
Mărar	2 174	—
Leuștean	1 737	—
Sfeclă	—	1 441
Pătrunjel frunze	1 549	—
Pătrunjel rădăcină	583	—
Spanac	1 159	774
Morcov	947	473
Salată verde	935	634
Varză	352	567
Castraveți	149	—
Cartofi	119	217
Ceapă uscată	74	—
Ardei	66	275
Tomate	61	162
Usturoi	40	—

Pentru reducerea conținutului de nitrați și nitriți în produsele pe bază de legume și fructe, în special destinate alimentației copiilor mici, s-au propus o serie de măsuri, dintre care amintim:

— încheierea de contracte între industria de conserve și producătorii de legume și fructe, care să reglementeze utilizarea îngrășămintelor naturale și sintetice pe terenurile de cultură. În R. D. G., pentru fertilizarea terenurilor cultivate cu spanac nu se admite mai mult de 80 kg N/ha, iar pentru fabricarea conservelor destinate copiilor spanacul nu trebuie să conțină mai mult de 600 mg nitrați/kg;

— legumele care se caracterizează prin sisteme reducătoare puternice, cum sunt spanacul, salata verde, rădăcinoasele, care transformă rapid nitrații în nitriți, nu se depozitează decât un timp scurt înainte de a fi supuse prelucrării;

— în procesul de fabricație trebuie să se aleagă acele procedee care asigură scăderea nitrătilor. Astfel, spălarea cu multă apă a legumelor fragmentate și în special opărirea sau fierberea de scurtă durată, cu aruncarea apăi, pot reduce nitrătii pînă la 30 % din cantitatea inițială. Aceste practici, însă, prezintă neajunsul că, în același timp, se pierd și cantități însemnante din substanțele nutritive hidrosolubile : vitamina C, vitamine din grupul B, elemente minerale etc. (1, 2, 10).

În afară de legume și fructe, prezența nitrătilor a fost pusă în evidență și în alte produse de origine vegetală. Astfel, în produsele de panificație normală s-au determinat 39,0 — 97,6 mg NO₃/kg și 26,6 mg NO₂/kg, iar în cele de făină integrală 30 — 112,2 mg/kg și, respectiv, 26,6 mg/kg (8). În vinurile din California s-au determinat 16,4 mg NO₃/l în vinurile albe și 8,5 mg NO₃/l în vinurile roșii (32).

Nitrătii și nitriții în produsele alimentare de origine animală

Deși animalele pot ingera cantități mari de nitrăti din furaje și apă, totuși conținutul de nitrăti și nitriți al cărnii și ouălor este foarte redus. Aceasta se explică prin faptul că nitrătii ajunși în intestinul subțire se absorb cu ușurință, trec în singe și sunt excretați prin rinichi. În cazul animalelor erbivore rumegătoare, o mare parte din nitrătii existenți în furaje sunt folosiți ca materie primă pentru sinteza de substanțe organice azotoase de către microorganismele care populează stomacul lor.

O cantitate mică de nitrăti se poate secreta prin lapte. În general, concentrația acestora nu depășește 40 — 50 mg/l. Azotii sint practic absenți în lapte. Într-un număr de 200 de probe de lapte provenite din mai multe județe din țara noastră, centrele sanitarioantiepidemice au găsit o cantitate medie de 21,1 mg nitrăti și 0,34 mg nitriți/l.

Conținutul de nitriți din lapte depinde mult și de modul de prelucrare tehnologică a acestuia. După pasteurizare, cantitatea de nitriți a crescut de 2,2 ori, iar după pasteurizare și sterilizare mai mult de 4 ori (19).

În produsele lactate, Nijhuis și colab. (31) au determinat următoarele cantități de nitrăti și nitriți, exprimate în mg/kg : în frișcă 0,43 și 0,02 ; în smintină 0,3 și 0 ; în iaurt 0,54 și 0 ; în brinză 0,31 și 0,05 ; în brinza Camembert 0,83 și 0,14. S-a estimat că produsele lactate pot aduce 48 mg nitrat în răția zilnică.

Legislațiile unor țări, în special din zonele calde și în condiții de igienă mai precare, acceptă adăugarea de nitrăti sau de nitriți în laptele destinat preparării brinzeturilor. Scopul constă în prevenirea alterării precoce (produsă în special de bacteriile coliforme) și mai ales a balonării tardive a brinzeturilor maturate fermentate (tip cașcaval Olanda, Trapist etc.), prin dezvoltarea germenilor din grupa clostridiilor (*Cl. butyricum*, *Cl. tyrobutyricum*, *Cl. sporogenes* și a.).

În tolerarea utilizării nitrătilor și nitriților în laptele destinate brinzeturilor se are în vedere că mare parte din aditiv se elimină în zer, iar cantitățile reziduale din brinză scad treptat în timpul maturării produsului finit. Nu trebuie uitat însă că nitriții au o puternică acțiune oxidantă asupra unor substanțe nutritive din lapte (vitamina A, vitamine din grupul B, unii aminoacizi).

În țara noastră nu este permisă adăugarea de nitrați-nitriți în lapte. În preparatele din carne (șuncă, salamuri, cirnați s.a.) nitrați și nitriți se utilizează în mod curent pentru menținerea culorii roz-roșie și pentru efectele lor bacteriostatice, antioxidante și de dezvoltare a aromei produselor (9, 11, 12, 21, 26, 27, 38, 41).

Pentru a difuza uniform în masa de carne, nitrați și nitriți se adaugă de obicei în sareea uscată sau în saramură (de exemplu, 1 kg nitrat sau 0,5 kg nitrit la 100 kg sare). Sub influența florei reducătoare din saramură și din carne, nitrați trec în nitriți. Aceștia oxidează mioglobina și hemoglobina din resturile de singe în nitrozomioglobină și, respectiv, nitrozohemoglobină, care își păstrează culoarea roșie după tratamentul termic. În lipsa lor, mezelurile fierte sau opărite ar avea o culoare gri-cenușie.

Deoarece elementul activ este constituit din nitrit, astăzi există tendința de a se utiliza numai acesta sub denumirea tehnologică de „silitră tare”. Nitrați („silitra moale”) sau amestecul de nitrați-nitriți sunt indicați pentru mezelurile cu durată lungă de preparare și păstrare (de exemplu, salamuri crude tip Sibiu, pastramă etc.).

Nitriți au și o evidentă acțiune bacteriostatică-bactericidă în special față de bacteriile anaerobe în grupa căroră intră și clostridiile. Prin acest efect se prelungește durata de păstrare a preparatelor din carne și se face profilaxia botulismului. Sarea și pH-ul acid potențează efectul bacteriostatic.

În 1980, grupul de experti OMS, pe baza a 500 de referințe bibliografice, a conchis că nitrați și nitriți, în concentrațiile existente curent în alimente de origine animală, nu prezintă pericol pentru sănătatea adulților și copiilor, dar în același timp, a atras atenția asupra riscului pentru sugari, în special în primele 3 luni de viață (49).

Raportul menționează existența unui risc al expunerii umane la compuși N-nitrozo, dintre care cei mai mulți s-au dovedit mutageni, iar unii teratogeni și cancerogeni, în experiențele pe animale. Majoritatea toxicologilor acceptă însă acest risc, având în vedere riscul mult mai mare și imediat determinat de toxinfecțiile cu *Clostridium botulinum* (16, 17, 24). S-au făcut, totuși, recomandări de înlocuire sau de reducere a nitrițiilor în preparatele din carne prin folosirea unor factori fizici și chimici antibotulinici alternativi. Diversi autori au raportat că se poate realiza un control al dezvoltării lui *Cl. botulinum* prin reducerea umidității, păstrarea la temperaturi mai mici de 3,3°C, iradiere, mărirea concentrației de sare, acidificarea mediului, folosirea de acid ascorbic, ascorbați sau izoascorbați, antioxidanti fenolici, polifosfați, agenți sechestranti, extracte de condimente (3, 4, 37–42).

În țara noastră, concentrația nitrițiilor în produsele finite este limitată la maximum 70 mg/kg. În multe alte țări se acceptă cantități mai mari, care ajung pînă la 200 mg/kg și chiar mai mult. Riscul formării de nitrozamine a adus însă în actualitate problema revizuirii acestor norme, în sensul reducerii lor.

Efectele nocive ale nitrațiilor și nitrițiilor

Acțiunea toxică a nitrațiilor și nitrițiilor este cunoscută de mult timp. Problema a devenit deosebit de actuală de cînd s-au semnalat frecvente intoxicații acute și cronice la copiii mici care au consumat produse alimen-