

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
București, 1986

CUPRINS

<i>Cuvînt înainte</i>	9
Implicațiile prezenței substanțelor toxice în produsele alimentare (<i>G. Popa, B. Segal</i>) . . .	11
Bibliografie selectivă	15

Partea I

SUBSTANȚE FIZIOLOGIC ACTIVE NATURALE

Substanțe toxice naturale (<i>B. Segal, Rodica Segal</i>)	17
Peptide și aminoacizi toxici 17 Proteine toxice 21 Alcaloizi 22 Glicozizi 25	
Substanțe fenolice 30 Substanțe vasoactive prezente în mod natural 32	
Substanțe cancerigene naturale 34	
Bibliografie selectivă	34
Substanțe anti nutritive prezente în produsele alimentare (<i>Rodica Segal, B. Segal</i>)	36
Antiproteinogenetice 37 Antimineralizante 41 Antivitamine 45 Factorii de	
natarență 48	
Bibliografie selectivă	49

Partea a II-a

SUBSTANȚE TOXICE DE POLUARE BIOLOGICĂ

Micotoxine (<i>B. Segal, G. Popa, Rodica Segal</i>)	51
Factorii care influențează biosinteza micotoxinelor 51 Principalele micotoxine 53	
Prezența micotoxinelor în diverse produse alimentare 61 Micotoxinele în cereale 61	
Micotoxinele în semințele oleaginoase și în ulei 63 Micotoxinele în legume și fructe 64	
Micotoxinele în cafea și cacao 65 Micotoxinele în băuturi fermentate 65	
Micotoxinele în carne și preparatele de carne 65 Micotoxinele în lapte și produsele lactate 66	
Micotoxinele în preparatele enzimice fungice 68	
Limitele admise de micotoxine în produsele alimentare 70	
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 (<i>B. Segal, S. Dumitrache, Rodica Segal</i>)	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 Carbamati și ditiocarbamați 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 95 Problema rezistenței induse la pesticide 96	
Bibliografie selectivă	97
Nitrați și nitriți (S. Dumitrache, B. Segal, Rodica Segal)	100
Nitrații și nitriții în alimentele de origine vegetală 100 Nitrații și nitriții în produsele alimentare de origine animală 103 Efectele nocive ale nitraților și nitriților 104 Alte efecte ale nitraților și nitriților 106	
Bibliografie selectivă	107
Compuși N-nitrozo (S. Dumitrache, B. Segal)	109
Acțiunea 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. Dumitrache, 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. Dumitrache, G. Popa)	132
Alumiul 134 Cadmiul 134 Cobaltul 138 Cuprul 139 Mercurul 140 Plumbul 143 Seleniul 148 Staniul 149 Zincul 150 Arsenu 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. Dumitrache)	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. Dumitrache)	184
Bibliografie selectivă	189
Antioxidanți (B. Segal, Rodica Segal)	190
Implicațiile antioxidantilor în cancerogenă 193	
Bibliografie selectivă	194
Conservanți alimentari (B. Segal, S. Dumitrache)	196
Dioxidul 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 propionății (de sodiu, potasiu și calciu) 202 Acidul acetic și acetatii 202 Acidul formic și formiații (de	

HIDROCARBURI POLICICLICE AROMATICE

Hidrocarburi policiclice aromatice (HPA) iau naștere prin combustia materialelor organice și sunt contaminanți universali ai mediului, în particular ai lanțului alimentar. Zamfir (35, 36, 37) menționează că există un circuit al HPA cancerigene în natură care determină poluarea și afectează, în final, omul.

Diferitele procese tehnologice aplicate alimentelor pot, în anumite condiții, da naștere la astfel de compuși, mărină contaminarea prealabilă. Implicațiile diferitelor HPA în fenomenele de cancerogeneză sînt perfect demonstrate la animalele de laborator, în special la nivelul tractusului digestiv (1, 16, 17, 18, 19, 21).

Hidrocarburi policiclice aromatice au similitudine structurală cu sterolii și acizii biliari, din care se pot obține pe cale chimică.

Pînă în prezent s-au izolat peste 500 de HPA, dar numai o mică parte dintre acești compuși au fost identificați și evaluați toxicologic, datorită, în primul rînd, structurilor complexe și apoi dificultăților de determinare. Cele mai bine caracterizate sînt: benz(a)pirenol, benz(a)antraceneol, benz(c)fenantrenol și crisenol.

Răspindirea în natură

HPA pot rezulta din sinteze naturale, endogene, ca urmare a acțiunii microorganismelor, plantelor și a organismelor acvatiche. Numeroase microorganisme, dintre care *E. coli*, diferite clostridii, alge, planctonul au capacitatea de a efectua biosinteza HPA. S-au extras cantități mici de hidrocarburi policiclice din numeroase produse vegetale ce intră frecvent în hrana omului: cartofi, morcovi, sparanghel, castraveți, conopidă, gulii, salată, țelină, ciuperci, mere, pere etc. Interesant este faptul că, pentru plante, în special în fazele inițiale de dezvoltare, HPA exercită un rol biologic, favorizînd dezvoltarea lor, reprezentînd deci un stimulator de creștere.

După Suess, citat de Zamfir (37), concentrația de fond a HPA în mediu, exprimată în benzpiren ar fi de 10–20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de substanță organică uscată. În straturile superioare poate ajunge la 100–1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Cea mai mare cantitate de HPA provine din descompunerea plantelor, existînd un adevărat circuit în natură. Prin infiltrația apelor de precipitații în sol, aceste substanțe pot ajunge și în apele subterane. Planctonul poate ab-

sorbi și concentra HPA provenite din surse exogene, pe care, apoi, le transmite viețuitoarelor marine.

S-a determinat prezența HPA în drojdia de panificație, drojdiile de vin și cele cultivate pe diferite substraturi ca lactoză sau hidrocarburi, sub formă de fenantren, antracen, piren, benzpiren și benzperilen. În drojdia uscată s-au găsit între 18 și 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ benz(a)piren (14). Prin spălare se pot elimina majoritatea hidrocarburilor policiclice.

Astăzi este bine stabilit că HPA se formează în cantități mari în cursul combustiei și pirolizei substanțelor organice. Cercetări detaliate au demonstrat că unele substanțe organice, ca lignina, diferite glucide, aminoacizii, acizii grași, colesterolul și β -carotenul, supuse la tratamente termice drastice (la temperaturi cuprinse între 350 și 700°C, în mediu mai mult sau mai puțin oxidant), conduc la formarea de diverse HPA cancerogene, printre care și 3, 4-benzpiren. Astfel, toate procesele de combustie spontană (incendiile) sau determinate de activitatea umană (producerea de energie pentru activitatea umană, arderea paielor) sînt generatoare de HPA. La aceasta se mai adaugă prezența acestor substanțe în hidrocarburile fosile, în cantități mari găsindu-se în fracțiunile de distilare grele (motorină, uleiuri, gudroane). Mediul marin este foarte expus la această sursă de contaminare, ca urmare a pierderilor accidentale de petrol sau în urma golirii tancurilor.

Arderile intense de combustibil datorită industrializării, gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă, piroliza plantelor și a pădurilor datorită incendiilor spontane determină cantități apreciabile de HPA care, exprimate în benzpiren (BP), sînt estimate la 5 000 t anual.

Aerul în regiunile poluate poate să conțină între 25—137 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ BP iarna și 244—415 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vara. Radiațiile solare, prin efect fotochimic, pot reduce concentrația de HPA, dar numai într-o proporție mică, de 5%. Praful, în special particulele cu dimensiuni mai mici de 300 μ , absoarbe HPA și se depune lent pe suprafața produselor vegetale. Ploaia poate să accelereze procesul, conținutul în hidrocarburi fiind în funcție de natura suprafeței produsului și timpul de expunere. Astfel, pe roșiile netede și cu suprafață mică, conținutul ajunge la 0,22 $\mu\text{g}/\text{kg}$, iar pe spanac, cu suprafață mare de expunere, la 7,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

În 1967, Günther (15) semnala prezența a aproape 25 ppb antracen și alți 6 policiclici pe portocalele cultivate în zone cu aer poluat. Pe baza acestor date s-a considerat necesar să se studieze conținutul în HPA în regiunile industrializate și s-a constatat că griul, porumbul, secara, orzul cultivate în aceste regiuni au un conținut mai mare de contaminanți decît cele cultivate în zone mai puțin poluate.

O altă cale de acumulare a HPA în plante este absorbția din sol, stabilindu-se o corelație între gradul de contaminare a solului și conținutul determinat în plantă.

Formarea HPA

În mod obișnuit, HPA se formează prin arderea incompletă a unor substanțe naturale la temperatură ridicată, existînd o strînsă legătură între temperatură și sinteza lor. S-a stabilit că există o zonă relativ îngustă de temperatură, 660—740°C, în care procesele de piro-sinteză au loc în condiții optime. Mecanismul de sinteză, conform cercetărilor lui Badger, are la

bază formarea radicalilor liberi. Materialul de plecare se disociază formînd radicali care se recombina în diverse moduri, dînd produse mai puțin hidrogenate și mai puțin condensate. Gradul de hidrogenare a compușilor intermediari nu este important, deoarece atît hidrogenarea, cît și dehidrogenarea au loc ușor, la temperaturi ridicate. Schema de formare a benzpirenului decurge după fazele prezentate în figura 47.

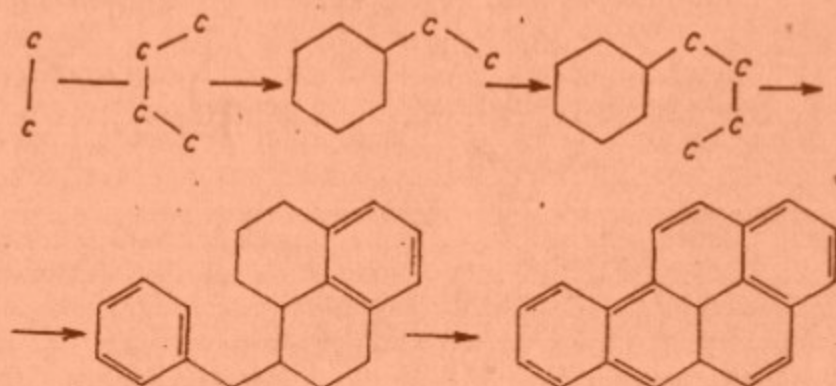


Fig. 47. — Schema de formare a HPA din hidrocarburi.

Prelucrarea produselor alimentare ca sursă de formare a HPA

Prelucrarea termică a produselor alimentare, în special la temperaturi ridicate, poate favoriza formarea și acumularea de HPA. O serie de investigații au pus în evidență prezența acestor substanțe în carnea friptă la grătar. Mai mulți autori (26, 27, 37) au găsit între 5 și 8 ppb HPA și s-a ajuns la concluzia că grăsimea sau alți compuși din carne, care conțin carbon și oxigen, sînt sursa probabilă de formare pirolitică a componentelor policiclice. Un rol important îl au și sterolii care se pot transforma ușor în HPA după reacția din figura 48.

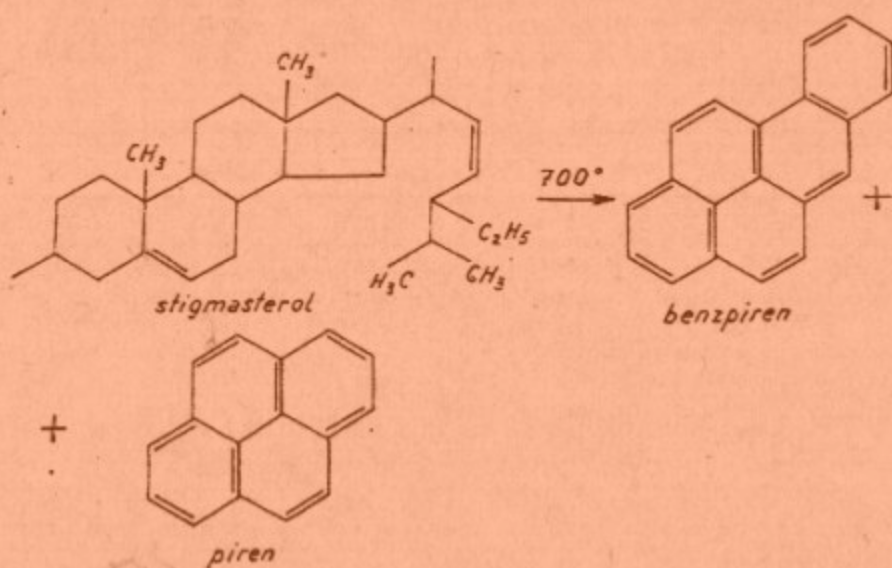


Fig. 48. — Formarea HPA din steroli.

Cercetările comparative privind formarea HPA din diverși constituenți ai alimentelor, glucide, aminoacizi și acizi grași, au stabilit că la 500°C cei mai mulți compuși policiclici s-au format din glucide, în timp ce la 700°C mai mulți au derivat din acizii grași. La 300°C nu s-au găsit HPA (17).

Trebuie avut în vedere că multe procese de gătire și prelucrare a alimentelor utilizează temperaturi mai mari de 300°C. Astfel, la coacerea piinii, temperatura cojii poate ajunge la 400°C, o valoare asemănătoare fiind înregistrată și la coacerea biscuiților.

Cercetările efectuate au stabilit că pentru a reduce conținutul de benzpiren din carnea friptă trebuie să se prevină contactul acesteia cu flacăra de prăjire, încălzirea să se facă o perioadă mai lungă de timp, la o temperatură mai mică, iar carnea folosită să aibă un conținut minim de grăsime. Se consideră că grăsimea și conținutul de steroli sînt responsabili în cea mai mare măsură de producerea HPA.

Formarea HPA se poate înregistra și în produsele alimentare bogate în glucide supuse la temperaturi ridicate, ca : biscuiții, coaja de pîine, cafeaua și înlocuitorii de cafea. Studiile privind comportarea pirolitică a amidonului au stabilit că la temperatura de 370 — 390°C, în reziduu de la distilare se acumulează 0,7 ppb benz(a)piren, iar la 650°C, 17 ppb (3, 10, 11, 21).

HPA au fost puse în evidență în cafeaua prăjită încă din 1957 de către Karatsune, procesul fiind studiat ulterior de numeroși cercetători (3, 10, 11). În țara noastră, analizele efectuate de Nistor (23) au scos în evidență că, în condiții normale de prăjire, compușii policiclici sînt în cantitate neglijabilă, fiind determinați de apariția unor puncte calde care apar în urma pirolizei locale.

În extractele de înlocuitori de cafea fabricate din cicoare, sfeclă, malt, orz s-au indentificat 3,4-benzpiren, 1,2-benzperilen și fluorantra-cen (7).

Afumarea reprezintă o operație care este responsabilă, în mare măsură, de contaminarea produselor alimentare cu HPA.

O primă constatare asupra efectului cancerigen al acestor hidrocarburi a fost făcută cu ocazia stabilirii unui procent mare de cancer faringian la pescarii din Islanda, mari consumatori de pește afumat. În procesul de obținere a fumului, piroliza lemnului favorizează formarea HPA, acumularea fiind dependentă de natura combustibilului, modul de afumare și de durata de expunere (6, 11, 29).

Numeroase studii efectuate în diferite țări au evidențiat cantități importante de benzpiren ($\mu\text{g}/\text{kg}$) în : cirnații afumați (0,8), șunca afumată (2,1), peștele alb afumat (4,3), peștele mic afumat (6,9), codul afumat (4,0). Conținutul de HPA variază în limite destul de largi, datorită numeroaselor variabile implicate în procesul de afumare : tipul de generator, temperatura de combustie, gradul de afumare etc. Diferiți autori au constatat că depunerea pe suprafața produsului a constituenților fumului depinde de afinitatea materialului față de compușii policiclici, iar migrarea lor în interiorul alimentului depinde de caracterul produsului și de condițiile de depozitare.

Studiile întreprinse de Potthast (27, 28) au relevat că există o strînsă corelație între temperatura la care lucrează generatorul de fum și conținu-