

ЛЕКЦИЯ 3

Загрязнение сырья и пищевых продуктов химическими элементами

1. Источники загрязнения тяжелыми металлами
2. Загрязнение супертоксикантами
3. Загрязнение биомикроэлементами



Металлы

- Металлы широко распространены в живой природе и многие из них являются эссенциальными факторами для организма человека, то есть биомикроэлементами. Для большинства из них определена оптимальная физиологическая потребность, так как они участвуют в жизненно важных функциях организма.
- Токсичные элементы (в частности, некоторые тяжелые металлы) составляют обширную и весьма опасную в токсикологическом отношении группу веществ. К ним относятся: ртуть, свинец, кадмий, цинк, мышьяк, алюминий, медь, железо, стронций и др.

Загрязнение водоемов, атмосферы, почвы, сельскохозяйственных растений и пищевых продуктов токсичными металлами происходит за счет:

- выбросов промышленных предприятий (особенно угольной, металлургической и химической промышленности);
- выбросов городского транспорта (имеется в виду загрязнение свинцом от сгорания этилированного бензина);
- применения в консервном производстве некачественных внутренних покрытий, технологии припоев;
- контакта с оборудованием (для пищевых целей допускается весьма ограниченное число сталей и других сплавов).
- Для большинства продуктов установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных элементов, к детским и диетическим продуктам предъявляются более жесткие требования.

Все микроэлементы, даже эссенциальные, в определенных дозах токсичны

- Из них только 4 могут быть безоговорочно отнесены к токсичным:
 - свинец,
 - мышьяк,
 - кадмий,
 - ртуть
- Они не являются жизненно необходимыми, и даже в малых дозах приводят к нарушению нормальных метаболических функций организма.

Ртуть

- *Ртуть* – один из самых опасных и высокотоксичных элементов, обладающих способностью накапливаться в растениях и в организме животных и человека, т. е. является ядом кумулятивного действия.
- Токсичность ртути зависит от вида ее соединений, которые по-разному всасываются, метаболизируются и выводятся из организма.
- Наиболее токсичны алкилртутные соединения с короткой цепью – метилртуть, этилртуть, диметилртуть.
- Механизм токсичного действия ртути связан с ее взаимодействием с сульфгидрильными группами белков. Блокируя их, ртуть изменяет свойства или инактивирует ряд жизненно важных ферментов.

- Неорганические соединения ртути нарушают обмен аскорбиновой кислоты, пиридоксина, кальция меди, цинка, селена; органические – обмен белков, цистеина, аскорбиновой кислоты, токоферолов, железа, меди, марганца, селена.
- Защитным эффектом при воздействии ртути на организм человека обладают цинк и, особенно, селен. Полагают, что защитное действие селена обусловлено деметилированием ртути и образованием нетоксичного соединения – селено-ртутного комплекса.
- О высокой токсичности ртути свидетельствуют и очень низкие значения ПДК: $0,0003 \text{ мг/м}^3$ в воздухе и $0,0005 \text{ мг/л}$ в воде.
- В организм человека ртуть поступает в наибольшей степени с рыбопродуктами (80 – 600 мкг/кг), в которых ее содержание может многократно превышать ПДК.

- Мясо рыбы отличается наибольшей концентрацией ртути и ее соединений, поскольку активно аккумулирует их из воды и корма, в который входят различные гидробионты, богатые ртутью.
- Организм рыб способен синтезировать метилртуть, которая накапливается в печени.
- У некоторых рыб в мышцах содержится белок – металлотионеин, который с различными металлами, в том числе и с ртутью, образует комплексные соединения, способствуя тем самым накоплению ртути в организме и передаче ее по пищевым цепям.
- В грибах также может синтезироваться метилртуть. При варке рыбы и мяса концентрация ртути в них снижается, при аналогичной обработке грибов остается неизменной.

Свинец

- *Свинец* - один из самых распространенных и опасных токсикантов.
- История его применения очень древняя, что связано с относительной простотой его получения и большой распространенностью в земной коре ($1,6 \times 10^{-3} \%$).
- Соединения свинца Pb_3O_4 и $PbSO_4$ – основа широко применяемых пигментов: сурика и свинцовых белил.
- В настоящее время перечень областей его применения очень широк: производство аккумуляторов, электрических кабелей, химическое машиностроение, атомная промышленность, производство эмалей, лаков, хрусталя, пиротехнических изделий, спичек, пластмасс и т.п.

- В результате производственной деятельности человека в природные воды ежегодно попадает 500 – 600 тыс. т, а в атмосферу в переработанном и мелкодисперсном состоянии выбрасывается около 450 тыс. тонн, подавляющее большинство которого оседает на поверхности Земли.
- Основными источниками загрязнения атмосферы свинцом являются выхлопные газы автотранспорта (260 тыс. тонн) и сжигание каменного угля (около 30 тыс. тонн).
- Многие растения накапливают свинец, который передается по пищевым цепям и обнаруживается в мясе и молоке сельскохозяйственных животных, особенно активное накопление свинца происходит вблизи промышленных центров и крупных автомагистралей.
- Ежедневное поступление свинца в организм человека с пищей – 0,1 – 0,5 мг; с водой – 0,02 мг. Содержание свинца в мг/кг в различных продуктах составляет от 0,01 до 3,0.

- В организме человека усваивается в среднем 10 % поступившего свинца, у детей – 30 – 40 %. Из крови свинец поступает в мягкие ткани и кости, где депонируется в виде трифосфата.
- Механизм токсического действия свинца имеет двойную направленность. Во-первых, блокада SH– групп белков и, как следствие, инактивация ферментов, во-вторых, проникновение Pb в нервные и мышечные клетки, образование лактата свинца, затем фосфата свинца, которые создают клеточный барьер для проникновения ионов Ca^{2+} .
- Свинцовая интоксикация может приводить к серьезным нарушениям здоровья, проявляющихся в частых головных болях, головокружениях, повышенной утомляемости, раздражительности, ухудшениях сна, гипотонии, а наиболее тяжелых случаях к параличам, умственной отсталости.

- Не полноценное питание, дефицит в рационе кальция, фосфора, железа, пектинов, белков, увеличивает усвоение свинца а, следовательно, – его токсичность.
- Допустимая суточная доза (ДСД) свинца составляет 0,007 мг/кг; величина ПДК в питьевой воде – 0,05 мг/л.
- Мероприятия по профилактике загрязнения свинцом сырья и пищевых продуктов должны включать государственный и ведомственный контроль за промышленными выбросами свинца в атмосферу, водоемы и почву. Необходимо существенно снизить или полностью исключить применение тетраэтилсвинца в бензине, красителях, упаковочных материалах и т.п.

Кадмий

- *Кадмий* широко применяется в различных отраслях промышленности. В воздух кадмий поступает вместе со свинцом при сжигании топлива на ТЭЦ, с газовыми выбросами предприятий, производящих или использующих кадмий.
- Загрязнение почвы кадмием происходит при оседании кадмий-аэрозолей из воздуха и дополняется внесением минеральных удобрений (суперфосфата, фосфата калия, селитры).
- В некоторых странах соли кадмия применяют в качестве антисептических и антигельминтных препаратов в ветеринарии.

Содержание кадмия (в мкг/кг) в различных продуктах следующее.

Растительные продукты: зерновые – 28-95; горох – 15-19; картофель – 12-50; капуста – 2-26; фрукты – 9-42; грибы – 100-500; в продуктах животноводства: молоко – 2,4; творог – 6,0; яйца – 23-250.

- Установлено, что приблизительно 80 % кадмия поступает в организм человека с пищей, 20 % - через легкие из атмосферы и при курении. С рационом взрослый человек получает до 150 мкг/кг и выше кадмия в сутки. В одной сигарете содержится 1,5 – 2,0 мкг Cd.
- Механизм токсического действия кадмия связан с блокадой сульфгидрильных групп белков; кроме того он является антагонистом цинка, кобальта, селена, ингибирует активность ферментов, содержащих указанные металлы.
- Известна способность кадмия нарушать обмен железа и кальция. Все это может привести к широкому спектру заболеваний: гипертоническая болезнь, анемия, ишемическая болезнь сердца, почечная недостаточность и другие.
- Отмечены канцерогенный, мутагенный и тератогенный эффекты кадмия. По рекомендациям ВОЗ допустимая суточная доза (ДСД) кадмия – 1 мкг/кг массы тела.

Мышьяк

- Мышьяк как элемент в чистом виде ядовит только в высоких концентрациях. Он принадлежит к тем микроэлементам, необходимость которых для жизнедеятельности организма человека не доказана, за исключением его стимулирующего действия на процесс кроветворения.
- Соединения мышьяка - мышьяковистый ангидрид, арсениты и арсенаты, сильно токсичны.
- Мышьяк содержится во всех объектах биосферы (в земной коре – 2 мг/кг, в морской воде – 5 мкг/кг).
- Известными источниками загрязнения окружающей среды мышьяком являются электростанции, использующие бурый уголь, медеплавильные заводы.
- Мышьяк используется при производстве полупроводников, стекла, красителей, инсектицидов, фунгицидов и т.д.

- Поступающие в организм человека ионы Al^{3+} в форме нерастворимого фосфата выводятся с фекалиями, частично всасываются в кровь и выводятся почками.
- При нарушении деятельности почек происходит накопление алюминия, которое приводит к нарушению метаболизма Ca, Mg, P, F, сопровождающееся ростом хрупкости костей, развитием различных форм анемии.
- Кроме того, были обнаружены: нарушение речи, ориентации, провалы в памяти, нарушение ориентации и т.п.
- Все это позволяет приблизить «безобидный», считавшийся нетоксичным алюминий к «мрачной тройке» супертоксикантов: ртуть, свинец, кадмий.

- Нормальный уровень содержания мышьяка в продуктах питания не должен превышать 1 мг/кг.
- Фоновое содержание мышьяка (мг/кг): в овощах и фруктах 0,01-0,2; в зерновых 0,006-1,2; в говядине 0,005-0,05; в печени 2,0; яйцах 0,003-0,03.
- Повышенное содержание мышьяка отмечается в рыбе и других гидробионтах, в частности, в ракообразных и моллюсках.
- По данным ФАО/ВОЗ, в организм человека с суточным рационом поступает в среднем 0,05 – 0,45 мг мышьяка. ДСД – 0,05 мг/кг массы тела.
- В зависимости от дозы мышьяк может вызывать острое и хроническое отравление. Разовая доза мышьяка 30 мг – смертельна для человека.

Алюминий

- Первые данные о токсичности алюминия были получены в 70-х годах прошлого века, и это явилось неожиданностью для человечества. Будучи третьим, по распространенности элементом земной коры и обладая ценными качествами, Al нашел широкое применение в технике и быту.
- Поставщиками алюминия в организм человека является алюминиевая посуда, если она контактирует с кислой или щелочной средой, вода, которая обогащается ионами Al^{3+} при обработке ее сульфатом алюминия на водоочистительных станциях.
- Существенную роль в загрязнении окружающей среды ионами Al^{3+} играют и кислотные дожди. Как буферную добавку вводят гидроксид алюминия и в губную помаду.
- Среди пищевых продуктов наивысшей концентрацией алюминия (до 20 мг/г) обладает чай.

Медь

- Содержание меди в земной коре составляет 4,5 мг/кг, морской воде – 1-25 мкг/кг, в организме взрослого человека – около 100 мг/кг.
- Медь жизненно необходимый элемент, входит в состав ряда ферментных систем. Суточная потребность – 4-5 мг. Дефицит меди приводит к анемии, недостаточности роста, ряду других заболеваний, в отдельных случаях – к смертельному исходу.
- В организме присутствуют механизмы биотрансформации меди. При длительном воздействии высоких доз меди наступает «поломка» механизмов адаптации, переходящая в интоксикацию и специфическое заболевание.
- Основная опасность - промышленные выбросы, передозировки инсектицидами, токсичными солями меди, потребления напитков, пищевых продуктов, соприкасающихся в процессе производства с медными деталями оборудования или тары.

Цинк

- Содержится в земной коре в количестве 65 мг/кг, морской воде – 9-21 мкг/кг, организме взрослого человека – 1,4-2,3 г/кг.
- Цинк как кофактор входит в состав около 80 ферментов, участвуя тем самым в многочисленных реакциях обмена веществ. Типичными симптомами недостаточности цинка являются замедление роста у детей, половой инфантилизм у подростков, нарушения вкуса (гипогезия) и обоняния (гипосмия) и др.
- Суточная потребность в цинке взрослого человека составляет 15 мг, при беременности и лактации – 20-25 мг.
- Цинк из продуктов животного происхождения усваивается на 40%, а содержащийся в растительных продуктах, менее доступен для организма, поскольку фитин растений и овощей связывает цинк (10% усвояемости).

- В суточном рационе взрослого человека содержание цинка составляет 13-25 мг. Цинк и его соединения малотоксичны. Концентрация цинка 40 мг/л в воде безвредно для человека.
- Возможны случаи интоксикации при нарушении использования пестицидов, небрежного терапевтического применения препаратов цинка.
- Признаками интоксикации являются тошнота, рвота, боль в животе, диарея. Отмечено, что цинк в присутствии сопутствующих мышьяка, кадмия, марганца, свинца в воздухе на цинковых предприятиях вызывает у рабочих «металлургическую» лихорадку.
- Известны случаи отравлений пищей или напитками, хранившимися в железной оцинкованной посуде. Такие продукты содержали 200-600 мг/кг и более цинка. В этой связи приготовление и хранение пищевых продуктов в оцинкованной посуде запрещено. ПДК цинка в питьевой воде – 5 мг/л, для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,01 мг/л.

Олово

- Необходимость олово для организма человека не доказана. Вместе с тем пищевые продукты содержат этот элемент до 1-2 мг/кг, организм взрослого человека – около 17 мг олова, что указывает на возможность его участия в обменных процессах.
- Неорганические соединения олова малотоксичны, органические – более токсичны, находят применение в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, в химической промышленности – как стабилизаторы поливинилхлоридных полимеров.
- Основным источником загрязнения пищевых продуктов оловом являются консервные банки, фляги, железные и медные кухонные котлы, другая тара и оборудование, изготовленные с применением лужения и гальванизации.

- Активность перехода олова в пищевой продукт возрастает при температуре хранения выше 20°C, высоком содержании в продукте органических кислот, нитратов и окислителей, которые усиливают растворимость олова.
- Опасность отравления оловом увеличивается при постоянном присутствии его спутника – свинца.
- Не исключено взаимодействие олова с отдельными веществами пищи и образование более токсичных органических соединений.
- Повышенная концентрация олова в продуктах придает им неприятный металлический привкус, изменяет цвет.
- Имеются данные, что токсичная доза олова при его однократном поступлении – 5-7 мг/кг массы тела, т.е. 300-500 мг. Отравление оловом может вызвать признаки острого гастрита (тошнота, рвота и др.), отрицательно влияет на активность пищеварительных ферментов.

Железо

- Занимает четвертое место среди наиболее распространенных в земной коре элементов (5% земной коры по массе).
- Этот элемент необходим для жизнедеятельности как растительного, так и животного организма.
- У растений дефицит железа проявляется в желтизне листьев и называется хлорозом, у человека вызывает железодефицитную анемию, поскольку двухвалентное железо – кофактор в гемсодержащих ферментах, участвует в образовании гемоглобина.
- Железо выполняет целый ряд других жизненно важных функций: перенос кислорода, образование эритроцитов, обеспечивает активность негемовых ферментов – альдолазы, триптофаноксигеназы и т.д.

- В организме взрослого человека содержится около 4,5 г железа. Содержание железа в пищевых продуктах колеблется в пределах 0,07-4,00 мг/100г.
- Основным источником железа в питании являются печень, почки, бобовые культуры (6-20 мг/100 г). Потребность взрослого человека в железе составляет около 14 мг/сут., у женщин в период беременности и лактации она возрастает.
- Железо из мясных продуктов усваивается организмом на 30%, из растений – 10%(фитинообразует с железом соли, что препятствует его усвояемости).
- Чай также снижает усвояемость железа в результате связывания его с дубильными веществами в трудно растворимый комплекс.

Токсическое действие железа

- Несмотря на активное участие железа в обмене веществ, этот элемент может оказывать токсическое действие при поступлении в организм в больших количествах.
- У детей после случайного приема 0,5 г железа или 2,5 г сульфата железа наблюдали состояние шока.
- Широкое промышленное применение железа, распространение его в окружающей среде повышает вероятность хронической интоксикации.
- Загрязнение пищевых продуктов железом может происходить через сырье, при контакте с металлическим оборудованием и тарой, что определяет соответствующие меры профилактики.