Određivanje teških metala i aflatoksina u mlijeku

Sukačić, Jelena

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:380246

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Jelena Sukačić

Određivanje teških metala i aflatoksina u mlijeku

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Određivanje teških metala i aflatoksina u mlijeku

Sirovine animalnog podrijetla
dr.sc. Vedran Slačanac, izv. prof.

Student/ica: Jelena Sukačić (MB: 3538/11)
Mentor: dr.sc. Vedran Slačanac
Predano (datum):
Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

_____ _____

SAŽETAK

Aflatoksini predstavljaju veliku opasnost za ljudsko zdravlje budući da izazivaju mutacije DNA i oslabljuju imunološki odgovor. U organizam se unose putem hrane životinjskog (mlijeko i mliječni proizvodi) i biljnog podrijetla te udisanjem kontaminiranog zraka. Postoje 4 vrste aflatoksina (B-1, B-2, G-1,G-2), najopasniji je B-1 koji se u jetri metabolizira u kancerogeni M-1. Spojevi aflatoksina su termostabilni te se ne uklanjaju pasterizacijom. Zbog navedenih svojstava potrebne su redovite kontrole kojima se sprječava onečišćenje sirovina i hrane.

Teški metali su oni s gustoćom većom od 5 g/cm^3. Dio su mineralnih sastojaka u mlijeku potrebnih za normalno odvijanje funkcija organizma, prisutni u tragovima. U tu skupinu ubrajaju se olovo, živa, kadmij i arsen. Zajednička im je karakteristika da se nagomilavaju u tkivima (osobito u jetri i bubrezima). Za njihovo uklanjanje primjenjuju se kelati ili prirodna sredstva poput zeolita, klorofila ili zelene gline. Željezo, bakar i cink prirodno se nalaze u mlijeku, ali njihova povećana koncentracija negativno utječe na stabilnost i kvalitetu mlijeka i mliječnih proizvoda. Također su donesene zakonske odredbe kojima se vrši kontrola i nadzor kako bi se opasnost od aflatoksina i teških metala svela na minimum.

Ovaj rad opisuje zašto, kako i na koji način teški metali i aflatoksini dospijevaju u mlijeko i mliječne proizvode. Kako djeluju na organizam, na koji način se zaštititi od njihova djelovanja, te pomoću kojih metoda se oni mogu analizirati te kako i na koji način ih ukloniti iz mlijeka i mliječnih proizvoda kako bi oni bili sigurni za upotrebu.

Ključne riječi: teški metali, aflatoksini, mlijeko i mliječni proizvodi

SUMMARY

Aflatoxins represent serious danger for human health since they cause DNA mutations and they weaken immune system. They enter the organism through food of animal(milk and dairy products) and vegetable origin and by breathing contaminated air. There are 4 kinds of aflatoxins (B-1, B-2, G-1, G-2), the most dangerous is B-1 which ismetabolizedin the livertocarcinogenic M-1. Compoundsof aflatoxinarethermostable and they are not removed by pasteurization. Due to theseproperties, often checks are necessary to prevent thecontamination ofraw materialsandfood. Heavy metals are those with density bigger than 5 g/cm3. They are a part of mineralingredients in milk necessary for normal functioning of organism, that are present in small quantity. This group consists of plumb, mercury, cadmium and arsenic. Their commoncharacteristic is that they accumulate in tissues (especially inside the liver and kidneys). For their removal chelates are applied or natural resources such as zeolite, chlorophyll, green clay. Iron, copperandzincare naturallyfound in milk, but theirincreased concentration has a negative effect on the stability and quality of milk and dairy products. Also legislation has been made that serve control and supervision so the danger of aflatoxins and heavy metals is minimized. This thesis describes why, how and in which way to protect yourself from their activity, and with help of which methods they can be analyzed and in what way to remove them from milk and dairy products so they could be safe to use.

Keywords: heavy metals, aflatoxins, milk and dairy products

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. AFLATOKSINI 2

2.1. Što su aflatoksini, koje vrste postoje i kako dospijevaju u mlijeko 2

2.2. Aflatoksin u organizmu 5

2.3. Aflatoksini u mlijeku i mliječnim proizvodima 7

2.4. Aflatoksin M1 u mlijeku i mliječnim proizvodima 8

2.5. Metode analize aflatoksina 9

3. TEŠKI METALI 11

3.1. Teški metali u mlijeku i mliječnim proizvodima 11

3.2. Djelovanje na organizam – otrovnost 12

3.3 Na koji se način zaštititi od djelovanja teških metala 14

3.4. Djelovanje teških metala na sastav i kvalitetu mlijeka i mliječnih proizvoda 16

3.5. Metode analize teških metala 18

4. SUVREMENE MJERE ZAŠTITE I SIGURNOSTI HRANE 19

5. SIGURNO I KVALITETNO „OD POLJA DO STOLA“ 21

6. ZAKLJUČAK 23

7. LITERATURA 24

1.UVOD

Mlijeko se oduvijek pa i danas smatra dijelom zdrave i uravnotežene prehrane zbog čitavog niza hranjivih tvari, a pritom ima važnu ulogu jer pomaže zadovoljiti dnevne potrebe organizma. Nutritivno je vrlo vrijedna namirnica ako je zdravstveno ispravna. Može sadržavati veći ili manji udio proteina ili masti što utječe na njegovu nutritivnu vrijednost.

Problemi se javljaju ako je kvaliteta mlijeka neodgovarajuća. Loša kvaliteta mlijeka obično podrazumijeva lošu mikrobiološku kvalitetu (tj. prevelik broj mikroorganizama) ili prisutnost nepoželjnih tvari (npr. antibiotika, pesticida, deterdženata i drugih štetnih tvari). U sirovo mlijeko također može biti dodana voda ili neke tvari za sprječavanje razmnožavanja mikroorganizama (najčešće vodikov peroksid), koji je zakonom zabranjen. Prema Pravilniku o sirovom mlijeku, sirovo mlijeko ne smije sadržavati antibiotike i rezidue iznad dopuštenih granica i u njega nije dopušteno ništa dodavati (uglavnom se dodaje voda), niti mu oduzimati (uglavnom se oduzima mliječna mast). Radi toga mlijeko je potrebno kontrolirati na samom ulazu u mljekaru. Nedavna vijest o pronalasku aflatoksina M1 u nekim uzorcima mlijeka veoma je uznemirila potrošače i pobudila sumnju u zdravstvenu ispravnost i sigurnost hrane na našem tržištu, pa se često čuju pitanja sa stajališta – što jedemo? ; tko to kontrolira? ; što uvozimo? i kakva je naša hrana?. Tome svemu se trebaju pridodati i nerješivi problemi primarne proizvodnje mlijeka, nezadovoljstvo poljoprivrednih proizvođača, zatvaranje mliječnih farmi te probleme i stanje poljoprivredne proizvodnje kod nas. Cilj ovog završnog rada je upoznati se sa opasnostima koje prijete potrošačima odnosno što su to aflatoksini i teški metali, kakav utjecaj imaju po zdravlje ljudi i na koji način spriječiti njihovu pojavu u mlijeku i općenito u hrani. [5]



2. AFLATOKSINI

2.1. ŠTO SU AFLATOKSINI, KOJE VRSTE POSTOJE I KAKO DOSPJEVAJU U MLIJEKO

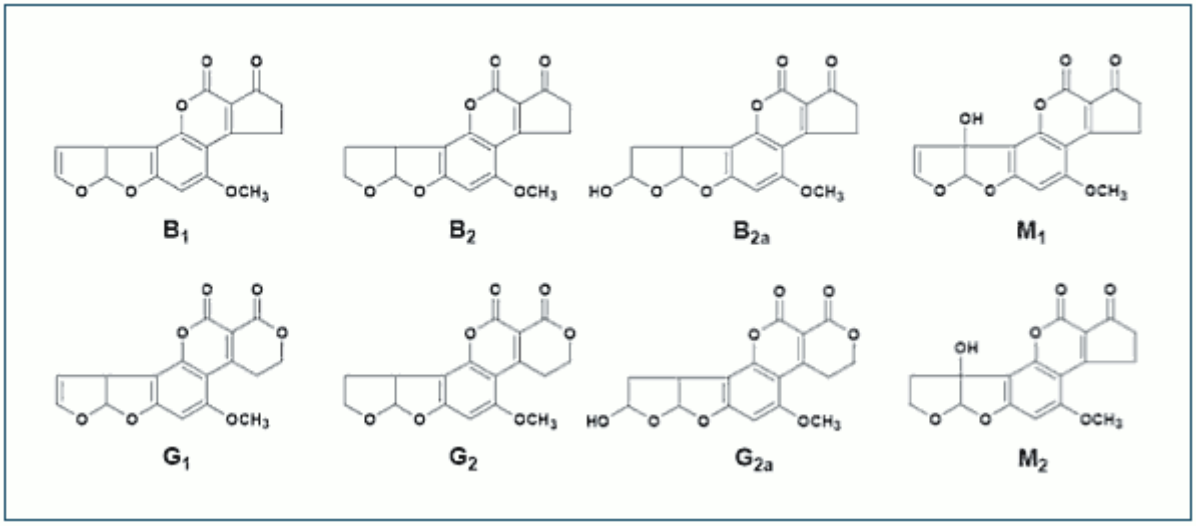
Aflatoksini su spojevi koji su poznati već duže vrijeme, čija je struktura objavljena prije 50 – tak godina. To su toksični spojevi koji nastaju kao produkt metabolizma gljivica, pljesni rodova *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*,… koje se najčešće razvijaju u toplim i vlažnim klimatskim područjima. Također se prirodno nalaze u velikom broju namirnica i ubrajaju se među najjače kancerogene tvari, takva plijesan se često može naći (ako uvjeti nisu kontrolirani) u kontejnerima i silosima za skladištenje namirnica kao što su žitarice, voće, kakaovac, kokos ili kukuruz.



Slika 1 Aflatoksin

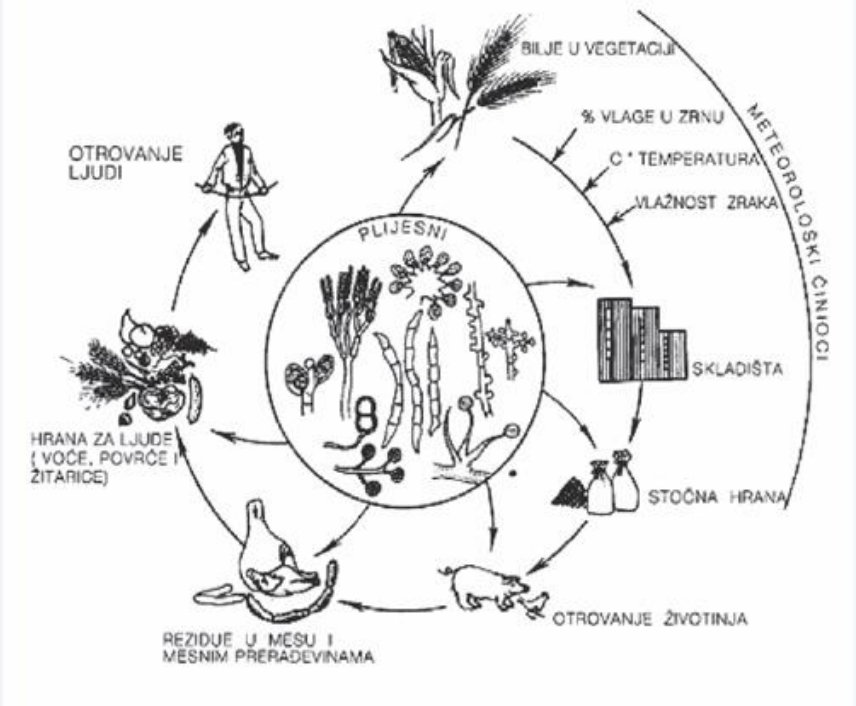
Postoje četiri vrste aflatoksina koji se prirodno nalaze u hrani, a to su B-1, B-2, G-1 i G-2. Od navedenih najopasniji je aflatoksin B-1 zbog toga jer se veoma brzo resorbira u probavnom traktu te se u jetri pretvara u kancerogeni aflatoksin M-1.

Aflatoksini M grupe odnosno M-1 i M-2 su metabolički produkti koji se nalaze u mlijeku i urinu životinja čija je hrana sadržavala aflatoksine B grupe.



Slika 2 Strukture aflatoksina

Aflatoksini su u organizam krava dospjeli preko hrane koja se koristi za ishranu stoke, odnosno u tu hranu je bila dodana smjesa mljevenih žitarica radi povećanja udjela bjelančevina, među ostalim i kukuruza, a kojemu se razvila ta toksična plijesan i to je razlog prisutnosti u mlijeku. Osim u stočnoj hrani, aflatoksini također mogu biti prisutni u sirovinama i poluproizvodima za proizvodnju ljudske hrane (npr. žitarice, voće, krumpir, sjemenke pamuka, mlijeko i mliječni proizvodi,…).



Slika 3 Put mikotoksina u hranidbenome lancu

Aflatoksini koji se nalaze u mlijeku najjači su poznati kancerogeni u prirodi koji su povezani sa nastankom raka, napadaju čovjekov imunološki sustav i na taj način ga čine veoma podložnim virusnim oboljenjima.

Kontaminirano mlijeko nije ono najopasnije što prijeti s polica supermarketa. Europska agencija za sigurnost hrane upozorila je da je količina aflatoksina u siru koji je proizveden iz kontaminiranog mlijeka pet do šest puta veća pa bi trebalo dobro pripaziti čiji se mliječni proizvodi kupuju. Najučinkovitiji način kontroliranja aflatoksina M-1 u mlijeku je sprječavanje onečišćenja sirovina i hrane za životinje aflatoksinom B-1.

Molekula aflatoksina je veoma termostabilna pa se zbog toga može javiti i u prerađenoj hrani (npr. kikiriki maslacu). Njihova otpornost na visoku temperaturu ovisi i o drugim faktorima kao što su vlaga i pH što znači da ne može sa sigurnošću tvrditi da kuhanje uništava aflatoksine (npr. pečenjem sirove kave na 180°C kroz 10 minuta udio aflatoksina B-1 smanji se samo za 50%). Stabilnost aflatokisna M-1 u procesu fermentacije mlijeka još se istražuje, a značajne količine ovog toksina otkrivene su u siru i jogurtu. [6]

Aflatoksini se mogu uništiti kiselom i baznom hidrolizom kao i djelovanjem oksidacijskih sredstava, ali se prilikom toga također mogu stvoriti nusproizvodi koji nose rizik od trovanja. Najbolja mjera prevencije trovanja aflatoksinima je redovita kontrola hrane koja se mora provoditi od usjeva, primjenom pravila dobre poljoprivredne prakse, preko skladišta (kontrola vlažnosti) pa sve do prodavaonica.

Fizičko odvajanje kontaminiranog materijala može biti korisno u smanjenju koncentracije aflatoksina dok se načini kemijske dekontaminacije još uvijek istražuju, osobito kada je riječ o hrani za životinje, no većina metoda se pokazala nepraktičnom ili dolazi do nastanka toksičnih nusprodukata.

Biološka dekontaminacija se također proučava, neka istraživanja pokazuju da se aflatoksin B-1 iz kikirikija i kukuruza može ukloniti djelovanjem bakterije *Flavobacterium aurantiacum*, također se proučavaju i metode dekontaminacije aflatoksina M-1 iz mlijeka i mliječnih proizvoda, ali nijedna nije primjenjiva u mljekarskoj industriji. Najučinkovitiji način kontrole je smanjenje kontaminacije stočne hrane. [6]

2.2. AFLATOKSIN U ORGANIZMU

Štetan utjecaj aflatoksina na organizam ovisi o dužini izloženosti, zdravlja, imuniteta te o prehrani i utjecaju sredine. Problemi se mogu javiti i kod unošenja male količine aflatoksina tijekom dužeg vremenskog razdoblja. U tom slučaju također može doći do problema kod rasta i razvoja djece, ali i do nastanka raka jetre uslijed mutacije DNK pod utjecajem aflatoksina.

Ljudi toksine gljivica u organizam unose preko životinjskih proizvoda (npr. kravljeg mlijeka) i biljne hrane (npr.žitarice, orašasto voće).

Molekula aflatoksina u organizam se može unijeti udisanjem kontaminiranog zraka ili unosom putem probavnog trakta te konzumiranjem namirnica koje sadrže ili su kontaminirane toksinom. Kada se unosi hranom, aflatoksin dolazi putem crijeva u krv i potom krvlju u druge organe. Najprije krvotokom iz probavnog sustava dospijeva u jetru i tu stvara derivat u obliku epoksida koji je veoma reaktivan prema pojedinim nukleinskim bazama što znači da je upravo jetra jedan od prvih organa koji je najčešće ugrožen samim postojanjem aflatoksina u krvi.

Nakon što se dogodi prva transformacija molekule u epoksid, spoj se trajno veže na genetski materijal stanice, odnosno na DNA, i stvara takozvane adukte na nukleinske baze u obliku kovalentno vezanih spojeva. Jednom kad nastane promjena genoma, dolazi do interferencije s normalnim staničnim metaboličkim procesima kao što je dioba, popravak oštećene DNK i čuvanje integriteta staničnog genoma. Stanica zaražena aflatoksinom, odnosno ona u koju se on ugradi, nije sposobna prepoznati mutacije jer je oštećen mehanizam kojim se stanica brani od štetnih mutacija u svojim daljnjim diobama. Time je omogućena ponovna dioba stanica s oštećenim genetskim materijalom, mutiranim genomom i svakim se staničnim ciklusom povećava vjerojatnost da će se neka od tih stanica oteti sveukupnoj kontroli i homeostazi u ciljanom organu, te poprimiti obilježja nekontroliranog bujanja, odnosno malignog rasta.

To znači da je već došlo do razvoja mutacija samo jednokratnim izlaganjem stanica aflatoksinu, a mogućnost da će doći do malignih promjena povećava s vremenom izloženosti i sveukupnom akumulacijom tih promjena u genetskom materijalu stanice.

Aflatoksin toksično djeluje na imunološki sustav. Poznato je da aflatoksini mijenjanju metabolizam i djelomično inaktiviraju djelovanje proteinskih čimbenika koje luče stanice limfocita - interferona, čija je zaštitna uloga veoma bitna u brojnim imunološkim reakcijama. Izloženost aflatoksinima dovodi do smanjenja imunološkog odgovora organizma, a posebno mijenja osjetljivost prema virusima čineći organizam osjetljivim i podobnim za razvoj brojnih viroza. [3]

2.3. AFLATOKSINI U MLIJEKU I MLIJEČNIM PROIZVODIMA

Pljesnivost hrane i hranjiva za životinje je veoma česta pojava kojoj se baš i nije pridodavalo mnogo pažnje jer se smatralo da plijesni nisu opasne za zdravlje, nego samo dovode do organoleptičkih promjena proizvoda. Posljednjih godina utvrđeno je da velik broj plijesni u procesu metabolizma sintetizira mikotoksine, koji izazivaju bolesti i kod ljudi i kod životinja.

Poznata je činjenica da se aflatoksini u mliječnim proizvodima pojavljuju u različitim stabilnostima ovisno o vrsti proizvoda i brojnim utjecajnim čimbenicima. No, sigurno je da se aflatoksin M1 veže uz proteine mlijeka što može povećati njegovu koncentraciju u nekim sirevima (kazein). U fermentiranim mliječnim proizvodima (npr. jogurt) aflatoksini se zbog prisutnosti organskih kiselina, niskog pH, bakterija mliječne kiseline te koagulacije proteina mogu metabolizirati u manje toksične oblike. [1]



Slika 4 Jogurt s pljesnima

2.4. Aflatoksin M1 u mlijeku i mliječnim proizvodima

Kao što je prije spomenuto, mikotoksini su toksične tvari koje su produkti metabolizma gljivica, a njihov rast i stvaranje mikotoksina može se pojaviti u raznim biljnim vrstama te predstavlja ozbiljan rizik za zdravlje ljudi i životinja. U povoljnim uvjetima za razvoj mikotoksini mogu nastati u bilo kojoj fazi proizvodnje. Mikotoksini koji se najčešće analiziraju su aflatoksini, okratoksin, zearalenon i deoksivalenol. Utvrđivanje prisutnosti aflatoksina u hrani za životinje je veoma važno kako bi se spriječila kontaminacija mlijeka.

Aflatoksin M1

Hepatokancerogeni metabolit koji je dobiven hidroksilacijom aflatoksina B1, a pronađen je u mlijeku krava koje su konzumirale hranu kontaminiranu aflatoksinom B1. Ovisno od životinje do životinje, smatra se da se oko 1 do 3% aflatkosina B1 koji je prisutan u hranjivu za životinje pojavljuje u mlijeku kao aflatoksin M1 što ovisi o vremenu izdavanja mlijeka te o mnogim drugim faktorima. Ukoliko se za ishranu životinja primjenjuje hrana koja je kontaminirana, aflatoksin M1 će se u mlijeku pojaviti dva do tri dana nakon ingestije, dok će do smanjenja koncentracije aflatoksina M1 doći ako će se dva do tri dana primjenjivati hrana bez aflatoksina. S obzirom na molekulu aflatoksina B1, karcinogenost aflatoksina M1 je oko 2 – 10% izvorna oblika. Aflatoksinu M1 najviše su izložena djeca i dojenčad jer su najveći potrošači mliječnih namirnica.

Aflatoksin M1 je relativno stabilan spoj kako u sirovom tako i u obrađenom mlijeku, na kojeg ne djeluje postupak pasterizacije ili prerade u sir. Tijekom procesa, koji podrazumijevaju izdvajanje masnoće, aflatoksin se veže na hidrofobni dio molekule kazeina te se u tom obliku nalazi u nemasnim frakcijama.

Spojevi aflatoksina su termostabilni te se zbog toga pasterizacijom ne mogu ukloniti. Također se javljaju u mlijeku koje je obrađeno na ultra visokim temperaturama te u fermentiranim mliječnim proizvodima. Kontaminacija mlijeka i mliječnih proizvoda također ovisi i o geografskom položaju, razvijenost države s obzirom na stupanj obrazovanja, godišnjem dobu, raznim prehrambenim i fiziološkim čimbenicima, stupnju digestije te zdravlju životinja.

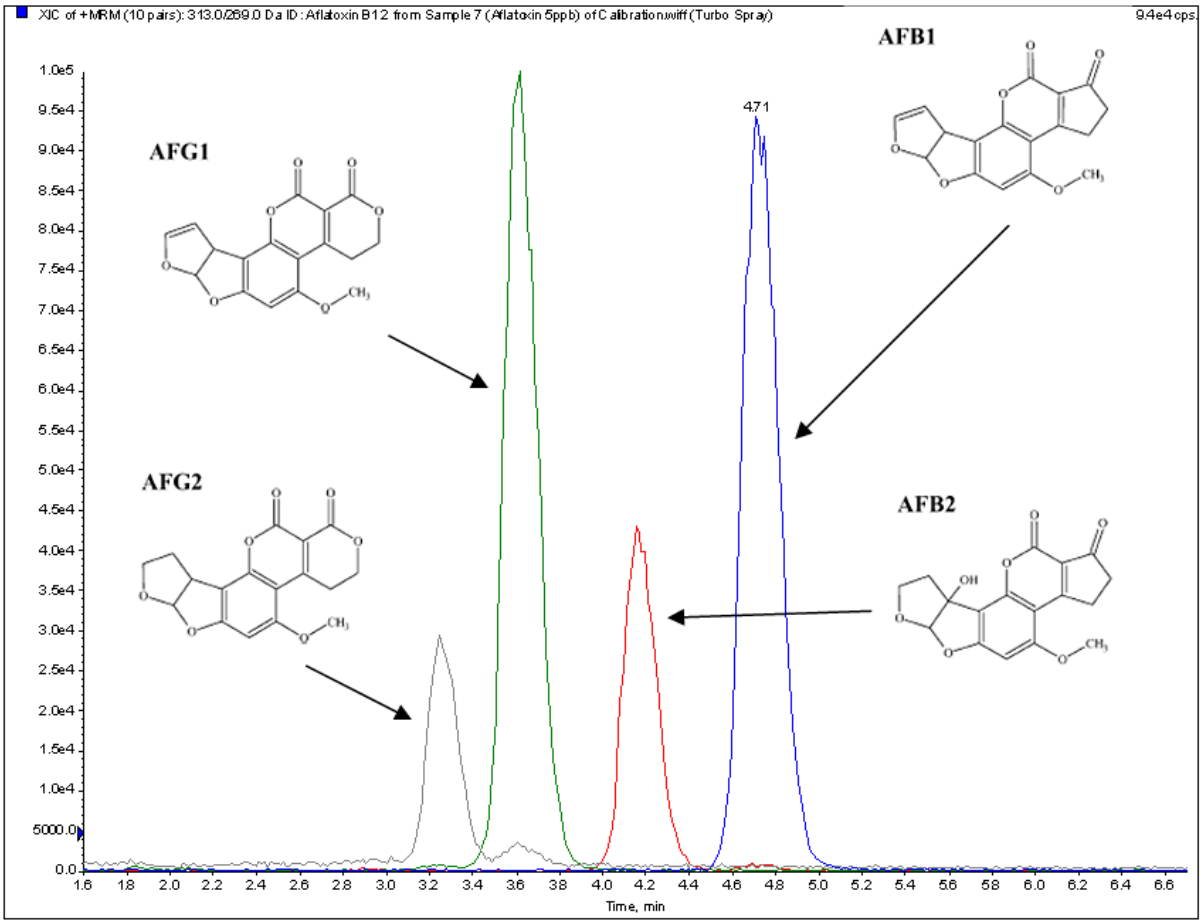
Analitičke metode za određivanje aflatoksina M1

Za određivanje aflatoksina danas se primjenjuju imunokemijske metode (ELISA) i to zbog svoje jednostavnosti i brzine te zbog osjetljivosti određivanja u količinama manjim od 0,1 µg/L . ELISA metode temelje se na sposobnosti protutijela da razlikuju trodimenzionalnu strukturu mikotoksina. Ukoliko su povišene koncentracije aflatoksina, odnosno ukoliko su rezultati pozitivni, provode se potvrdne metode koje su puno osjetljivije i selektivnije pa se primjenjuju tekućinska kromatografija s masenom spektrofotometrijom te visokoučinkovita kromatografija s fluorescentnim detektorom. S ciljem osiguranja kvalitete analitičkih rezultata provode se validacije metode koje podrazumijevaju točnost i preciznost te rutinske provjere laboratorija koje se osnivaju na kontrolnim uzorcima. [4]

2.5. Metode analize aflatoksina

Metode za određivanje aflatoksina su visokotlačna tekućinska kromatografija (UHPLC) i masena spektrofotometrija. Te metode omogućuju ultraosjetljivo i selektivno određivanje različitih mikotoksina (aflatoksina G1, G2, B1, B2, M1 i okratoksina A). Budući da su ti spojevi veoma osjetljivi prije analize provodi se ekstrakcija čvrste faze na imunoafinitetnoj koloni, a nakon toga se provodi ekstrakcija uzorka s acetonitrilom i vodom u omjeru 80:20. Zbog visoke osjetljivosti visokotlačne tekućinske kromatografije i selektivnosti koja je poboljšana pomoću masenog analizatora, kromatografsko razdvajanje provodi se u veoma kratkom vremenu. Posljednjih nekoliko godina tekućinska kromatografija (HPLC) u kombinaciji sa masenom spektrofotometrijom postala je univerzalna metoda za određivanje poznatih toksina u hrani. Provodi se primjena imunoafinitetnih stupaca koji predstavljaju visoku specifičnost i selektivnost za tvari koje se određuju, uklanjanjem tvari koje smetaju kod određivanja. Imunoafinitetni stupci uglavnom su namijenjeni samo za jednu vrstu otrova što smanjuje učinkovitost metode, no taj se nedostatak može riješiti uvođenjem stupova sa specifičnim antitijelima za aflatoksine kao alternativu koja smanjuje propusnost uzorka i istovremeno omogućuje analizu svih spojeva.

Uvođenjem visokotlačne tekućinske kromatografije (UHPLC) omogućena je brža i učinkovitija kromatografska separacija te je smanjeno vrijeme rada, rezultat analize su kromatografske krivulje koje pokazuju povećanu osjetljivost i efektivnost analize. Visokotlačna tekućinska kromatografija u kombinaciji sa masenom spektrofotometrijom danas se smatra jednom od najboljih metoda za kvantifikaciju i utvrđivanje organskih kontaminanata i rezidua u hrani. [8]



Slika 5 Prikaz kromatografskog razdvajanja aflatoksina

3. TEŠKI METALI

3.1. Teški metali u mlijeku i mliječnim proizvodima

U mlijeku i mliječnim proizvodima teški metali se nalaze u sklopu mineralnih sastojaka u tragovima. Većinom se nalaze u obliku soli od kojih su neke topljive a neke netopljive u vodi, a neke dolaze zajedno s proteinima.

Male količine teških metala koje se prirodno nalaze u živežnim namirnicama su vrlo bitni i potrebni sastojci za normalan rast i razvoj organizma.

U teške metale ubrajaju se olovo, živa, kadmij i arsen. Naziv teški metali dobili su zbog toga jer im je gustoća veća od 5 g/cm^3. Životinje i biljke ih upijaju iz zraka, a zatim se prehranom unose u organizam, gdje se talože u organima, centralnom živčanom sustavu i kostima. Osobito stradaju bubrezi i jetra. Povišene koncentracije nalaze se u vodi iz olovnih cijevi, u krumpirima, gljivama i tuni.

Hranidbeni lanac zapravo postaje glavno mjesto putem kojeg toksini ulaze u organizam. Ti spojevi su antropogenog podrijetla, pa njihova koncentracija u okolišu raste zbog urbanih, poljoprivrednih i industrijskih utjecaja. Prema tome kontrola koncentracije tih elemenata u hrani nije samo važan pokazatelj kvalitete hrane, već se na taj način neizravno prati utjecaj tih elemenata na tlo, zrak i vodu. Oni su također rani pokazatelji pojave zagađenja u kontroli kvalitete tla i kakvoće zraka.

3.2. Djelovanje teških metala na organizam – otrovnost

Olovo

Otrov koji napada organe i tkiva te oštećuje stanične organizme. Najrašireniji je teški metal u okolišu jer je produkt sagorijevanja nekih vrsta benzina. U organizam se unosi putem hrane i vode za piće, no najviše udisanjem. Najviše olova ima u šumskim gljivama i iznutricama pa se te namirnice nebi trebale često konzumirati.

Organizam uspijeva nešto olova izlučiti urinom, izmetom ili znojem, ali se većina olova taloži u organima i tkivima. Olovo se veže za mnoge enzime i na taj način ometa metabolizam. Simptomi koji ukazuju na otrovanost olovom su depresija, glavobolja, umor, nesanica i smušenost.

Za zaštitu od olova veoma je bitno vrlo dobro oprati voće i povrće, a osobito zeleno lisnato povrće. Ako u kućama postoje olovne cijevi, poželjno je napraviti analizu vode za piće da se provjeri dali je potrebno mijenjati instalacije, a pokusima je dokazano da proteini mlijeka vežu olovo i na taj način sprječavaju njegovu resorpciju u organizmu te se zbog toga ono uzima kao protuotrov kod akutnih i kroničnih trovanja olovom.

Kadmij

Kadmij je odmah iza olova drugi najveći onečišćivač. Kadmij u zrak dospijeva iz dimnjaka spalionica smeća i čelićana. Zagađenjem zraka dolazi i do zagađenja voda i tla pa tako i hrane koja se konzumira. Najviše kadmija nalazimo u sipi i iznutricama. Kruh je većini stanovništva osnovna namirnica te postoji velika zabrinutost da pšenica i pšenične klice također sadrže određenu količinu kadmija. Kadmij je također jedan od nusprodukata pušenja što znači da su pušači (aktivni i pasivni) još dodatno izloženi djelovanju toksičnom kadmija. Štetan učinak ovog teškog metala najviše se očituje na jetri i bubrezima.



Slika 6 Dim cigarete



Slika 7 Spalionica smeća

Živa

Većina ljudi u svom tijelu ima živu, a da uopće nisu ni svjesni. Ona se nalazi kod svakog tko u svojim ustima ima amalgamske plombe te se kod tih ljudi svakodnevno otpušta određena količina žive, koja završava u tkivima i organima. Dio žive se također taloži u mozgu i djeluje kao živčani otrov.

Uz manjak cinka i selena u mozgu, kod oboljelih od Alzheimerove bolesti nerijetko se pronalaze povišene vrijednosti žive pa se pretpostavlja da bi baš ona mogla biti jedan od uzroka nastanka te degenerativne bolesti.

Kako bi se organizam koji je opterećen živom obranio od otrova pojačano crpi zalihe cinka što dovodi do kroničnog manjka tog minerala. Cink je veoma važan čimbenik metaboličkih procesa, proizvodnje hormona te imunološkog sustava pa njegov nedostatak dovodi do mnogih poteškoća u normalnom funkcioniranju organizma.



Slika 8 Živa

3.3. Na koji način se zaštititi od djelovanja teških metala

Kada teški metali uđu u organizam, nagomilavaju se u unutrašnjim organima, tkivima i kostima i tijelo ih se vrlo teško može riješiti, no uz pomoć kelata (agensi koji vežu teške metale) pomažemo organizmu da ih ukloni.

Pomoću sintetičkih kelata toksini se mogu ukloniti iz organizma, ali opasni su za zdravlje zbog brojnih nuspojava. No, postoje i prirodni načini pomoću kojih se organizam može očistiti od toksina i teških metala.

To su:

Zeolit

Najbolji poznati detoksikator, koji se u vrijeme černobilske katastrofe vrlo uspješno primjenjivao s ciljem sprječavanja kontaminacije vode radioaktivnim supstancama, prirodni je ionski izmjenjivač pa vrlo učinkovito čisti organizam na način da iz tijela uzima pozitivno nabijene čestice toksina i veže ih unutar rešetkaste strukture.

Čisti organizam od pogubnog utjecaja organskih i kemijskih toksina, ponajprije teških metala poput olova, arsena, žive, nikla, kroma itd.

Njegova svojstva uklanjanja toksina veoma dobro se odražavaju na poboljšanje rada živčanog sustava pa čak i kod onih koji su oboljeli od Alzheimerove bolesti, autizma i demencije.

Na temelju kliničkih istraživanja koja su provedena diljem svijeta, potvrđeno je da zeolit uvelike olakšava neugodne nuspojave kemoterapije i zračenja (povraćanje, mučninu, gubitak apetita i težine) te omogućava brži oporavak, a s obzirom da je veoma moćan detoksikator uklanja nusprodukte kemoterapije i u vrlo kratkom roku uklonit će posljedice poput gljivičnog oboljenja kože, sluzokože i unutrašnjih organa.

Klorofil

Zeleni pigment kojeg sadrže biljke (zeleno povrće, voće i alge). Također je poznat kao čistač organizma zbog toga jer je on jedan od najvažnijih kelata u prirodi.

Kelacija je proces vezanja atoma teških metala na kompleksne organske spojeve i izbacivanja iz organizma.

Sposobnost klorofila da veže i ukloni teške metale poput žive čini ga veoma moćnim sredstvom za čišćenje organizma. Također se nakon uklanjanja amalgamskih plombi preporučuje unos klorofila kako bi se uklonili tragovi žive iz organizma.

Zelena glina

Jedno od najmoćnijih i najstarijih sredstava fizičkog obnavljanja. Više generacija prije nas vjerovalo je u moć gline. U drevnom Egiptu koristila se za liječenje i mumificiranje faraona.

Drevni Grci su je upotrebljavali za liječenje prijeloma, na frakturu su stavili gipsane trake namazane glinenim blatom.

Vrlo jednostavna metoda za čišćenje tijela od toksina i teških metala je kupka sa zelenom glinom, ona prodire kroz pore u organizam i na taj način izvlači toksine i teške metale.

Opasnosti tijekom čišćenja organizma od toksina

Uz pomoć prirodnih kelata čišćenje organizma nije opasno. Kod vađenja amalgamskih plombi zubari moraju biti veoma pažljivi jer se tijekom bušenja i vađenja mogu osloboditi velike količine žive. Nakon vađenja tih plombi preporučuje se da se organizam očisti od zaostalih tragova žive sa klorofilom ili drugim prirodnim kelatima.

Čišćenje organizma od teških metala i toksina veoma je važno jer oni mogu ometati normalan rad organizma i tijekom određenog vremena mogu dovesti i do ozbiljnih zdravstvenih problema.

3.4. Djelovanje teških metala na sastav i kvalitetu mlijeka i mliječnih proizvoda

Bakar, željezo i cink prirodno se nalaze u tragovima u mlijeku i mliječnim proizvodima.

Bakar

Količina bakra u kravljem mlijeku kreće se od 0,5 do 0,85 ppm, a u maslacu i sirevima oko 0,6 ppm, kiselost i toplina mlijeka i mliječnih proizvoda koji dolaze u kontakt s bakrom pogoduju njegovom otapanju.

Željezo

Normalna količina željeza u mlijeku kreće se od 0,2 do 0,5 ppm, a ukoliko se pronađu veće vrijednosti to je posljedica dužeg kontakta mlijeka s posuđem. Sirevi ovisno o vrsti sadrže od 0,3 čak do 1 ppm željeza dok ga u maslacu ima oko 0,2 ppm.

Cink

Kravlje mlijeko prirodno sadrži oko 3 do 5 ppm cinka. Stajanjem mlijeka u pocinčanom posuđu količina cinka se povećava te dovodi i do povećanja kiselosti mlijeka. Također je eksperimentalno utvrđeno da se stajanjem različitih tekućina u pocinčanim posudama kroz neko određeno vrijeme količina cinka povećala.

Tablica 1 Praćenje povećanja količine cinka u uzorcima kroz određeno vrijeme

	Količina cinka nakon:	
	17 sati	41 sat
Mlijeko	438 ppm	1054 ppm
Pitka voda	5	21
Destilirana voda	9	27

S obzirom na podatke o vrijednostima za teške metale u mlijeku i mliječnim proizvodima primijećeno je da se radi o vrlo malim količinama, ali također vrlo malo povećanje može imati negativan utjecaj na sastav i kvalitetu mlijeka i mliječnih proizvoda. Također je dokazano da tragovi metala imaju katalitičko djelovanje na autooksidaciju masti odnosno njihovih sastojaka. Mlijeko i mliječni proizvodi su osobito podložni autooksidaciji zbog mliječne masti koja sadrži nezasićene masne kiseline, a to negativno utječe na sastav i kvalitetu. Na primjer bakar u količini od 1,5 ppm mlijeku daje neugodan, trpkast okus, također negativno utječe na vitamin C, a tragovi bakra ujedno i ubrzavaju uništavanje vitamina A. Povećana koncentracija željeza ima isti učinak kao i bakar. Koncentracija bakra od 5 ppm, odnosno željeza od 20 ppm u mlijeku u prahu smanjuju njegovu stabilnost osobito kod punomasnog mlijeka u prahu. Iako se mlijeko u prahu čuva u praktički hermetički zatvorenim posudama koje su izrađene od nemetala zbog prisutnosti bakra i željeza dolazi do oksidativnih promjena u nezasićenim masnim kiselinama pa mlijeko zbog toga poprima miris po loju. Koncentracija željeza od 6 ppm u kondenziranom mlijeku stvara nepoželjnu sivu boju, dok bakar u koncentraciji od 2 ppm stvara okus po loju. Maslac je zbog relativno većeg sadržaja nezasićenih masnih kiselina osobito osjetljiv na tragove bakra i željeza, pa tako dodatak od 1 ppm bakra maslacu koji je čuvan na temperaturi od 15°C uzrokuje miris na ribu u roku od 60 sati, loj u roku od 100 sati, a za tjedan dana maslac je u potpunosti pokvaren. Dodatak bakra u koncentraciji od 2 ppm kod istih uvjeta uzrokuje miris po ribi u roku 48 sati, a po loju u roku 72 sata. [9]

3.5. Metode analize teških metala

Danas postoji niz metoda pomoću kojih se mogu obaviti kvantitativne analize teških metala iako se oni u uzorcima nalaze u tragovima. Ovisno o količini i materijalu u kojem se nalaze teški metali se mogu odrediti:

1) gravimetrijski
2) titrimetrijski
3) potenciometrijski
4) mikrobiološki
5) kolorimetrijski
6) kromatografski
7) polarografski i drugim metodama.

Najviše se upotrebljavaju kolorimetrijske metode zbog svoje osjetljivosti, specifičnosti, točnosti te relativno lake i brze izvedbe.

Budući da se radi o biomaterijalu u kojem se teški metali nalaze u tragovima, problem kod analiza je u tome što je u prisutnosti velikih količina drugih sastojaka u uzorku potrebno odrediti vrlo malu količinu metala. Analiza se provodi kao makroanaliza s količinom uzoraka većom od 1 gram, dok je završetak analize mikroanaliza zbog toga jer se radi o određivanju uzorka količine od 1 miligram i to s točnošću od ± 5 do 10%. Budući da se radi o količini metala u tragovima, greške tijekom analize su vrlo česte. Postoji mogućnost unosa tih metala preko laboratorijskog pribora jer je gotovo sav pribor, izuzev kvarcnog izrađen od tih metala. Destilirana voda i kemikalije, unatoč vrlo visokoj čistoći, mogu uzrokovati povećanje koncentracije metala pa je zbog toga potrebno vodu uvijek redestilirati, a kemikalije pročistiti prekristalizacijom, destilacijom ili ekstrakcijom pazeći pritom da se tim postupcima najprije ukloni onaj metal koji se određuje. Također je poželjno izbjegavati upotrebu metalnog pribora. Gubici obično nastaju vezanjem metala u čvrsti oblik ako se upotrebljava porculan ili staklo ili stvaranjem hlapivih spojeva koji tijekom razaranja biomaterijala uz povišenu temperaturu mogu ishlapiti. Uklanjanje izvora svih pogrešaka u praksi nažalost nije moguće.

Kako bi se gubici ili unos teških metala uklonili također se paralelno provode i slijepe probe u kojima se na kraju mogu naći i izmjeriti tragovi metala koji su dospjeli iz kemikalija, pribora i samih uvjeta rada. Dobivena vrijednost za slijepu probu se oduzima od vrijednosti dobivene za analizirani uzorak i na taj se način navedene pogreške uklanjaju. [9]

4. SUVREMENE MJERE ZAŠTITE I SIGURNOSTI HRANE

Zbog problema koji su se nedavno javili, a koji su vezani uz sumnjive uzorke mlijeka, ali i drugih namirnica na tržištu, institucije poput Svjetske zdravstvene organizacije (World Health Organisation, WHO) upozorile su na opasnosti i nepravilnosti za neke namirnice vezano uz njihov sastav, zdravstvenu ispravnost i kvalitetu. Prema tim upozorenjima, neke su zemlje prilagodile svoje zdravstvene standarde na način da su uvele strože mjere u proizvodnji i preradi hrane. To se osobito odnosi na područje Europske unije, koja je svoje članice, a također i zemlje koje joj pristupaju, obvezala na prilagodbu propisa i mjera u standardima zdravstvene ispravnosti i kvalitete hrane na cijelom području koje pokriva. Prema tome zakonodavstvo o hrani Republike Hrvatske je posljednjih nekoliko godina provelo značajne promjene. Izmijenjeni su Zakon o hrani i Zakon o veterinarstvu te je prihvaćena skupina propisa o higijeni hrane koja je poznata pod nazivom „Higijenski paket“. Razlog proizlazi iz obaveza Republike Hrvatske pristupa Europskoj uniji, a naveden je u dokumentu pod nazivom acquis communuautaire. Uvedene promjene također su promijenile pristup inspekcijskog nadzora, sustav laboratorijske kontrole i verifikacije službenih analiza, nadležnost institucija i laboratorija te sveukupni pristup i interpretaciju kvalitete i zdravstvene ispravnosti hrane. [5]



Slika 9 Mlijeko – jedna od najsigurnijih namirnica

Opasnosti za potrošače

U opasnosti koje su vezane za hranu najprije treba spomenuti one globalne, koje predstavljaju problem gladi u svijetu, postojeću recesiju, svjetsku trgovinsku razmjenu, prirodne nepogode, korištenje zastarjelih tehnologija, nesavjesne proizvođače…. Opasnosti su vezane i za onečišćenje okoliša, uvođenje novih tehnologija poput GMO, kloniranja i drugih, te potencijalnih terorističkih aktivnosti. Trajne opasnosti koje su vezane uz konzumiranje hrane i dalje su vezane za mikroorganizme i njihove toksine, uporabu kemijskih tvari, štetnih aditiva, lijekova, hormona i opasnosti od prirodnih otrova životinja i biljaka, posebno u uzorcima hrane za životinje. Svemu tome treba nadovezati i izloženost rizične populacije (dojenčad i mala djeca, starije, bolesne osobe i trudnice) u odnosu na pojavu oslabljenog imuniteta, intolerancije, različite vrste alergija, te sve veću zastupljenost pretilosti u razvijenim zemljama.

Sve to zbunjuje potrošače i stvara sumnju po pitanju pravilnosti i kompetentnosti nadležnih službi u zaštiti zdravlja potrošača i kvalitete hrane na tržištu. Potrošače treba upoznati sa sustavom kontrole koji se primjenjuje za provjeru sigurnosti mlijeka i mliječnih proizvoda kod nas. Osobito se to odnosi na zakonodavni okvir i praksu inspekcijskog nadzora u proizvodnji, preradi i prometu mlijeka i mliječnih proizvoda. [5]

5. SIGURNO I KVALITETNO „OD POLJA DO STOLA“

Današnji moderni razvoj tehnologije i jačanje konkurencije u gotovo svim granama prehrambene industrije pa tako i u mliječnoj industriji postavlja kvalitetu i sigurnost proizvoda na prvo mjesto. Proizvodnja visokokvalitetnih i zdravstveno ispravnih proizvoda temelji se na načelima upravljanja kvalitetom i sigurnosti hrane uz dobru proizvođačku praksu. Danas je veoma bitno potrošaču osigurati nutritivno vrijedan i zdravstveno ispravan mliječni proizvod od početka proizvodnje pa do stavljanja na tržište. Kako bi se osigurala proizvodnja sigurnog i zdravstveno ispravnog mliječnog proizvoda uspostavljeni su sustavi koji se temelje na analizi rizika kroz cijeli prehrambeni lanac. Kako bi se identificirala opasnost i procijenio rizik vrlo je bitno prikupiti podatke te ih analizirati i na temelju njih nadležna tijela provode mjere koje su zasnovane na procjeni rizika.

Proizvodnja stočne hrane

Proizvodnja sirovina za pripremu stočne hrane provodi se prema principima Global G.A.P – Standard za primarnu proizvodnju pa proizvođači stočne hrane ne kontroliraju nutritivnu vrijednost i zdravstvenu ispravnost hrane dok tvornice stočne hrane imaju uveden HACCP (Hazard Analysis Critical Control Points – Opasnost analiza kritičnih kontrolnih točaka) koji služi za uočavanje nepravilnosti u proizvodnji te se zasniva na analizama opasnosti i preventivnim postupcima.

Farme

Poljoprivrednici, odnosno proizvođači mlijeka provode dobru poljoprivrednu praksu (GAP), dobru proizvođačku praksu (GMP) i dobru higijensku praksu (GHP) kako bi dobili kvalitetno i zdravstveno ispravno sirovo mlijeko. Također je vrlo važno osigurati odgovarajuće hlađenje i transport mlijeka do mljekara.

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda

Skoro svaka mljekara ima certificirane standarde kvalitete ISO, IFS, BRC, HACCP itd. Ti standardi omogućuju sigurniji rad, dobro praćenje slijeda sirovina i gotovih proizvoda. Rade se stalna poboljšanja, izrađuju se planovi za kontrolu svih ulaznih sirovina, provjere

higijenske ispravnosti alata i tehnoloških linija te nabavu sirovina od provjerenih dobavljača s kojima se stvaraju partnerski odnosi s ciljem bolje kvalitete i razvoja novih proizvoda.

Također se redovno rade planovi servisa i preventivnog održavanja strojeva i cjelokupne opreme u proizvodnim pogonima i ostalim dijelovima mljekarske industrije. Provjeravaju se eventualne reklamacije kupaca, koje postaju osnova za poboljšanje kvalitete i udovoljavanja zahtjevima kupca. Mljekarska industrija također provodi redovitu edukaciju svih zaposlenih u različitim dijelovima industrije od proizvodnje, laboratorija, nabave, servisiranja, prodaje itd.

Skladištenje i distribucija

U skladištima se redovito kontroliraju temperature kako se nebi narušila kvaliteta mliječnih proizvoda. U skladištima se provodi FI – FO, odnosno to znači da stariji proizvodi idu prije van u distribuciju. Proizvodi su složeni određenim redoslijedom kako bi se skladišni prostor bolje održavao i kako nebi došlo do oštećenja proizvoda unutarnjim transportom. Distribucija se provodi u kontroliranim uvjetima i odgovarajućim vozilima koja moraju biti čista i ispravna.

Prodajno mjesto

Danas se na tržištu osim malih prodajnih mjesta nalazi i sve veći broj trgovačkih lanaca koji zahtijevaju kvalitetu i sigurnost mliječnih i ostalih prehrambenih proizvoda. Trgovački sustavi su sve bolje organiziraniji i sve više obavljaju nadzor nad proizvodnjom i sigurnošću proizvoda koji se nalaze na policama. Također se prate potrebe kupaca te se razvijaju novi proizvodi zajedno s proizvodnom kampanjom. Prodajna mjesta također moraju imati uveden HACCP sustav, a kako bi se on uveo moraju se zadovoljiti pred uvjetni programi. Tim sustavima objašnjeni su postupci praćenja temperaturnih režima, kontrola ulaznih proizvoda, praćenje rokova trajanja, održavanje higijene, rukovanje proizvodom itd. [5]

6. ZAKLJUČAK

Nedavna vijest o pronađenoj povećanoj koncentraciji aflatoksina iznenadila je potrošače i pobudila je sumnju u zdravstvenu ispravnost mlijeka i mliječnih proizvoda na našem tržištu. Prema EU standardima najviša dopuštena koncentracija aflatoksina u mlijeku je 0,05 μg/l. Budući da do sada nikada nije bilo problema sa aflatoksinima analize se ni nisu pojačano provodile, iako neke zemlje u koje se mlijeko uvozi provode pojačanu kontrolu. Ta vijest također je pobudila sumnju da se hrana za životinje nedovoljno kontrolira. Kako bi se zaštitili potrošači određene šarže mlijeka u kojima je pronađena povećana koncentracija povučene su sa tržišta. Iz svega ovog mogu zaključiti da je vijest o pronalasku aflatoksina u mlijeku prenapuhana jer mlijeko prolazi niz kontrola prije nego dođe na tržište, npr. najprije se kontrolira kukuruz koji zatim završi u stočnoj hrani, zatim se uzorkuje mlijeko koje je pomuženo na farmi, nakon toga se mlijeko u cisterni odvozi u mlijekaru gdje se ponovo uzorkuje, a također se uzorkuje i za vrijeme prerade te se na kraju nasumično odabire s polica i analizira. Istina je da su aflatoksini u mlijeku najjači poznati kancerogeni u prirodi koji su povezani s nastankom raka ali isto tako smatram da te količine koje su bile pronađene u mlijeku toliko male da je i netko popio to mlijeko nebi mu se ništa dogodilo.

7. LITERATURA

1. Aflatoksini u mlijeku, 2013. http://www.gospodarski.hr/Publication/2013/4/aflatoksini-u-mlijeku/7767#.VBcQbVeleGc [5.8.2014.]
2. Čišćenje od toksina i teških metala, http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/kako-ocistiti-organizam-od-toksina-i-teskih-metala [5.8.2014.]
3. Doc.dr.sc. Donatella Verbanac, dipl. ing. medicinske biokemije, znanstvena savjetnica: Aflatoksin, 2013. http://www.plivazdravlje.hr/aktualno/clanak/23139/Aflatoksin.html [5.8.2014.]
4. Dr. sc. Nina Bilandžić, dipl. ing. biotehnol., znanstvena savjetnica, Ivana Varenina, dipl. ing. biotehnol., Đurđica Božić, dipl. ing. biotehnol., Marija Sedak, dipl. ing. prehr. tehnol., Maja Đokić, dipl. ing. kem. tehnol., Božica Solomun Kolanović, dipl. ing. biotehnol., dr. sc. Željko Cvetnić, dr. med. vet., znanstveni savjetnik, izvanredni profesor, Hrvatski veterinarski institut, Zagreb, 2013. http://veterina.com.hr/?p=21123 [8.8.2014.]
5. Mlijeko i ja – časopis o značaju mlijeka i mliječnih proizvoda u pravilnoj prehrani, 2013.
6. Što su aflatoksini, 2013., http://www.zdravahrana.com/ishrana/principi-zdrave-ishrane/sta-su-aflatoksini.html
7. Teški metali – kako olovo, kadmij i živa utječu na naše zdravlje, http://zdravozdravo.blogspot.com/2013/12/teski-metali.html [10.8.2014.]
8. UHPLC – MS/MS highly sensitive determination of aflatoxins, the aflatoxin metabolite M1 and ochratoxin A in baby food and milk, 2011., http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610014743
9. Veljko Jović: Teški metali u mlijeku i mliječnim proizvodima, Tehnološki fakultet Zagreb