

Министерство торговли и материальных ресурсов
Российской Федерации
Красноярский институт советской торговли

В. П. Сургутский
В. П. Кириллова

КСЕНОБИОТИКИ И ТОКСИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ПИЩЕ

Учебное пособие

Красноярск 1992

МИНИСТЕРСТВО ТОРГОВЛИ И МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Красноярский институт советской торговли

В.П.Сургутский

В.П.Кириллова

Ксенобиотики и токсические вещества в пище

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Красноярск 1992

В.П. Сургутский, В.П. Кириллова. Ксенобиотики и токсические вещества в пище. Учебное пособие. Под ред. д.т.н., профессора Н.И. Ковалева. - КИСТ, 1992, 76с.

В пособии рассмотрены свойства ксенобиотиков /чужеродных веществ/ и токсических веществ, встречающихся в пищевых продуктах, влияние хранения, технологической и кулинарной обработки на содержание вредных веществ в продуктах питания, методы их детоксикации.

Учебное пособие предназначено для студентов технологических специальностей торговых вузов.

Рецензенты: к.б.н., доцент В.Д. Некрасова
к.м.н., доцент Л.Г. Макарова

С

Красноярский институт советской торговли, 1992

Оглавление

I. Введение	3
2. Канцерогенные и другие биологические свойства ксенобиотиков	5
3. Канцерогенные вещества в пищевых продуктах	10
4. Токсичные элементы	12
5. Пестициды	17
6. Нитраты и нитриты в продуктах питания	22
7. Токсикологическое действие нитратов и нитритов	29
8. Образование нитрозосоединений в пищевых продуктах и в организме	30
9. Влияние хранения, технологической и кулинарной обработки на содержание нитрозаминов в пищевых продуктах	33
10. Диоксины	38
11. Полициклические ароматические углеводороды /ПАУ/	39
12. Природные токсиканты	41
12.1. Биогенные амины	41
12.2. Алкалоиды	46
12.3. Гликозиды	48
12.4. Другие природные токсиканты и антивитамины	51
13. Яды и токсины биологического происхождения	52
13.1. Микотоксины	53
14. Антибиотики	58
15. Влияние термической обработки на содержание вредных веществ в продуктах питания	59
16. Методы детоксикации ксенобиотиков	60

Заказ № 2632. Тир. 200 экз. Тип. "Сибирь".
Цена договорная.

1. Введение

Все живые существа постоянно подвергаются многократному, а часто и непрерывному действию химических веществ, т.к. современный человек вводит в свой обиход все большие количества химических веществ.

Поиски новых источников и резервов питания, совершенствование сельскохозяйственного производства и пищевой индустрии порождают поток неизвестных ранее веществ - гербицидов, инсектицидов, стимуляторов роста, пищевых добавок, консервантов и т.д. Можно по-разному относиться к этим веществам, однако их применение неизбежно: без всех этих веществ человечество уже не прокормить.

Из общего количества чужеродных химических веществ, проникающих из окружающей среды в организм людей, в зависимости от местных условий 30-80% и более поступает с пищей.

В наше время процессы технологической переработки пищевого сырья и получения пищевых продуктов все больше приобретают индустриальный характер, становятся многоступенными, что увеличивает вероятность проникновения в пищевую продукцию канцерогенных веществ.

В процессе производства продуктов питания, их последующей кулинарной обработки порой создаются условия искусственного их загрязнения.

В ходе эволюции человек имел контакт только с теми веществами, которые входят в состав пищи, питьевой воды и воздуха. Именно эти соединения формировали системы метаболизма /обмена веществ/ и детоксикации /нейтрализации опасных веществ/. Современная эпоха внесла в рацион питания человека совершенно новые ингредиенты, ранее не попадавшие в человеческий организм. Независимо от их назначения, выгоды, уровня безопасности все они чужеродны для человека. Поэтому их называют ксенобиотиками, от греческих слов ксенос - "чужой" и биос - "жизнь".

В настоящее время к основным загрязнителям пищевых продуктов относят токсичные металлы, пестициды, нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения, полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные ди- и трифенилы, стимуляторы роста сельскохозяй-

зависимых животных, фтористые соединения, селен и органические соединения, освобождающиеся из упаковочного материала.

Человек использует столь широкий круг химических веществ в связи с тем, что в процессе его практической деятельности их применение экономически выгодно. Так, эффективность применения удобрений, стимуляторов роста животных, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства общеизвестна. Однако при нарушении технологии их внесения, завышении доз и прочим причинам они могут через пищевые системы стать для человека ядами, т.к. являются чужеродными для организма. Наша ферментная система не приспособлена к подобным "компонентам" пищи и участие их в обмене веществ ведет к разбалансировке основных функций организма и различным заболеваниям.

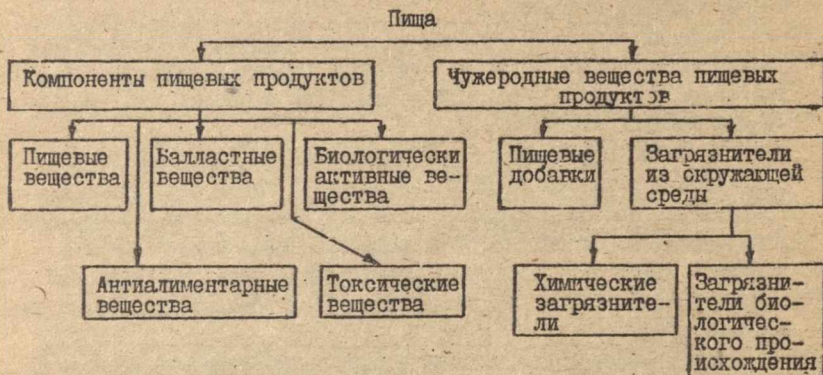
Ксенобиотики могут быть неорганической и органической природы, в том числе микробиологического происхождения.

Спектр возможного воздействия ксенобиотиков, поступающих в организм с пищей, широк. Они могут неблагоприятно влиять на пищеварение и усвоение основных компонентов пищи /нутриентов/, понижать защитные силы организма, оказывать общетоксическое действие, вызывать тератогенный, мутагенный и канцерогенный эффекты.

Все химические вещества могут быть условно отнесены к собственно компонентам пищевых продуктов /пищевые, балластные, биологически активные, токсические вещества/; к пищевым добавкам - веществам, специально вносимым в пищевую продукцию для достижения определенного технологического эффекта /красители, эмульгаторы, консерванты, антиоксиданты и др./; к загрязнителям из окружающей среды химической и биологической природы /тяжелые металлы, пестициды, нитраты, нитриты, N-нитрозамины, полихлорированные дифенилы, бактерии и бактериальные токсины и др./ /См. схему, приводимую в одной из работ В.А. Тутельяна/.

Чесомненно, что наибольшую опасность для здоровья человека представляют загрязнители пищевых продуктов, поступающие из окружающей среды, антропогенного и природного происхождения.

Схема. Химический состав пищевых продуктов



2. Канцерогенные и другие биологические свойства ксенобиотиков

Многие чуждые организму химические вещества физиологически активны, т.к. могут взаимодействовать с белками, липидами, другими нутриентами /собственно компоненты пищевых продуктов/, входящими в состав клеток. С биомембранами клеток обычно вступают в контакт естественные биорегуляторы: нейромедиаторы /химические посредники, передающие информацию от клетки к клетке/ и биомодуляторы /посредники, которые подстраивают работу клеток, выводят их на оптимальный режим жизнедеятельности/. Когда же с биомембранами взаимодействуют не естественные, а чужеродные вещества, то изменяются функции самих клеток, органов и даже систем организма в целом.

Известны многочисленные примеры достаточно резких нарушений всех видов обмена /белкового, углеводного, жирового, витаминного, минерального/ под действием ядов. Например, тяжелые металлы поражают преимущественно ферментные системы, имеющие свободные активные сульфгидрильные группы, целый ряд фосфорорганических соединений инактивируют холинэстеразу, некоторые другие яды могут являться конкурентными аналогами метаболитов /например, оксид углерода конкурирует с кислородом за соединение с гемоглобином/. Токсические вещества в одних случаях могут оказывать избиратель-

ное действие на те или иные органы и системы, в других – токсический агент обладает политропным действием, вызывая поражение многих органов и систем.

В таких случаях ксенобиотики создают дисбаланс в системе регуляции организма – это и приводит к различным заболеваниям, в том числе и к таким распространенным, как атеросклероз, ишемическая болезнь сердца и т.д.

Особенно опасны вещества, содержащие определенные комбинации атомов, в которых атом с неподеленной парой электронов непосредственно связан с нуклеофильным центром. Высокая реакционная способность некоторых ядовитых веществ – цианид-иона $/CN^-/$ и других – может быть объяснена именно таким образом. Указанный эффект /называемый α -эффектом/ позволяет объяснить действие некоторых ядов.

Для ксенобиотиков введены строго контролируемые предельно допустимые дозы и концентрации – в воздухе, в воде, в пище и т.д. Тем не менее, какие бы ограничения мы не вводили, ксенобиотики попадают в наш организм и определяют степень риска нормального функционирования организма.

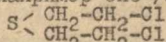
Повышение концентрации ксенобиотиков приводит к увеличению степени их токсичности в организме; в таких ситуациях они могут выступать в роли ядов, мутагенов и даже канцерогенов. Ксенобиотики очень разнообразны по химической структуре и поэтому токсичность их варьирует. Среди них имеются слаботоксические и высокотоксические вещества. Первые активны только в присутствии дополнительных ферментных систем, а вторые для проявления биологического, и, в частности, токсического действия не нуждаются в дополнительном метаболизме. Клинические проявления действия токсичных веществ могут быть самыми разнообразными – от легкого токсикоза до серьезного поражения отдельных органов, центральной нервной системы с вытекающими последствиями.

Отдельные химические агенты могут вызывать изменения /мутации/ на уровне геномов; происходят генетические изменения в клетках и они передают приобретенные дефекты последующему ряду поколений.

Для выживания нормально функционирующих клеток организму необходимо сохранить их копии генома. Однако под действием некоторых химических веществ, физических воздействий, а также при случайном включении вирусной ДНК в хромосомы возникают мутации. Вредные мутации уносят многие человеческие жизни в раннем возрас-

те. Считают, что высокая частота заболеваний раком у людей старшего возраста обусловлена, в какой-то мере, накоплением мутаций.

При возникновении мутаций реализуются различные способы изменений ДНК. Наиболее часто встречаемые мутации обусловлены заменами пар оснований /точковые мутации/. При этом меняется кодовая карта белка. Может происходить также выпадение из цепи или включение в цепь нуклеотидов /мутации со сдвигом рамки/. К наиболее сильным мутагенам относятся алкилирующие агенты и некоторые серосодержащие бифункциональные соединения, вызывающие поперечные сшивки цепей ДНК, например бис /2-хлорэтил/ сульфид:



Наш организм обладает определенными защитными функциями: клетки содержат целые наборы ферментов, которые перемещаются вдоль двойных спиралей ДНК, "заделывают" /восстанавливают/ повреждения и тем самым способствуют снижению частоты появлений мутаций.

Вместе с тем защитные силы организма могут иссякнуть, чему способствует подверженность человека воздействию мутагенных веществ, количество которых, используемое в практической деятельности человека, постоянно возрастает.

Следует иметь в виду возможность суммарного действия на человека соединений, обладающих слабой и средней мутагенной активностью. А суммарный эффект может превосходить действие сильных мутагенов. Поэтому при использовании в качестве любых пищевых добавок необходимы данные об отсутствии их даже слабого мутагенного действия. Для этого используются разнообразные методы генетического тестирования химических веществ.

Чужеродные вещества, обладая генетической активностью, при длительном воздействии на организм даже в самых минимальных количествах могут нести потенциальную генетическую опасность. Возникновение мутационного процесса в клетках организма может приводить к наследственным заболеваниям и злокачественным образованиям.

Вещества, вызывающие опухоли у человека, получили название канцерогенных. Их действие связано с нарушением обменных процессов, что ведет к перерождению клеток.

Изменение течения обменных процессов ведет к перерождению клетки в опухолевую, характеризующуюся избыточным, не координированным с организмом болезненным разрастанием тканей. В отличие от доброкачественной, злокачественная опухоль характеризуется способностью проникать в окружающие ткани и разрушать их,

а также давать метастазы, т.е. распространяться по организму током крови и лимфы.

В процессе эволюции человеческий организм в определенной мере адаптировался к фоновому уровню онкогенной нагрузки. Онкогенная нагрузка может возрасти во много раз, по сравнению с природным фоном, при загрязнении пищевых продуктов канцерогенными химическими веществами.

Канцерогенной активностью обладают ряд химических соединений, хотя причиной раковых заболеваний могут быть многие факторы — например, физические /ионизирующее и УФ облучение/ и биологические /фильтрующиеся вирусы/.

Химический канцерогенез связан и с питанием: с одной стороны канцерогены могут поступать в организм человека через пищу, с другой стороны, известна и защитная функция питания в возникновении злокачественных образований.

Как уже указывалось, важнейшей группой канцерогенных веществ являются некоторые полициклические ароматические углеводороды — это продукты переработки и сжигания нефти, угля, сжигания и гидролиза органического сырья. Сильными канцерогенными свойствами обладают также пестициды, большая группа алкилирующих соединений, микотоксины. Есть доказательства канцерогенного действия ряда металлов, их оксидов, солей. Так, профессиональный рак органов дыхания вызывают соединения хрома, кадмия, кобальта.

Важно учитывать также возможность синтеза в организме канцерогенных веществ из неканцерогенных. Это может произойти, например, при превращениях нитратов в нитриты и затем в нитрозосоединения. Таким образом, сами по себе нетоксические вещества могут стать токсичными и даже канцерогенными после биотрансформации в организме.

Возможно образование в организме соединений канцерогенного характера и эндогенным путем. Подобным действием могут обладать и производные аминокислот, например, триптофана.

Канцерогенными могут быть и вещества природного происхождения /биогенные/.

Биогенные канцерогены — метаболиты микроорганизмов, низших и высших растений. Так, многие виды плесневых грибов могут продуцировать канцерогенные микотоксины, полициклические ароматические углеводороды /ПАУ/. В некоторых высших растениях /семейство сложноцветных/ синтезируются канцерогены типа пирролизидиновых алкалоидов, сафрола, нитрозосоединений. В организме млекопитающих могут синтезироваться обладающие канцерогенной активнос-

тью стероидные гормоны, нитрозосоединения и др.

Для проявления действия канцерогенного вещества характерен латентный /скрытый/ период. Он весьма длителен и составляет для некоторых злокачественных заболеваний многие годы, а иногда и десятилетия. В этом случае проявляется их интегральный эффект влияния /т.е. накопления в организме/.

Многие исследования последних лет показали, что существует общее свойство физиологических, физических и химических агентов, приводящих к образованию злокачественных опухолей - способность этих факторов индуцировать появление свободных радикалов, изменяющих структуру и функцию жизненно важных компонентов клеток, прежде всего их генетический аппарат. Канцерогенные вещества рассматриваются как потенциальные источники свободных радикалов: при этом резко повышается их химическая активность и индуцируются реакции, которые приводят к сдвигам нормального обмена, осуществляемого в организме. При этом определяющую роль играют процессы нарушения клеточных мембран и свободнорадикальное окисление липидов клетки.

Пятициклические углеводороды, афлатоксины, нитрозамины и другие канцерогенные вещества в печени подвергаются окислительно-му гидроксилированию. Ксенобиотики при этом превращаются в менее токсические соединения, но могут образовываться и высокореакционноспособные свободнорадикальные соединения и эпоксиды. Последние, будучи электрофильными соединениями, могут вызвать алкилирование нуклеиновых кислот /и вызвать мутацию/ или подвергнуться детоксикации за счет фактора питания.

Многие химические загрязнители среды могут играть роль промоторов, повышающих действие химических и физических онкогенов. При взаимном действии даже слабых химических канцерогенов может наблюдаться взаимное усиление онкогенного эффекта.

Канцерогенная активность чужеродных веществ весьма разнообразна: если аминокислотные соединения вызывают опухоли печени в суточной дозе 9 мг, ПАУ - 0,75 мг, то афлатоксины - дозе 0,01 мг. С другой стороны, действие отдельных канцерогенов может в течение длительного времени и не проявляться /например, ПАУ/, другие же /например, афлатоксин/ весьма токсичны и сразу же вызывают аномалии.

Природа канцерогенов полностью не расшифрована, однако предполагается, что большинство из них содержит реактивный электрофильный центр - атом с недостатком электронов, который способен ак-

тивно взаимодействовать с нуклеофилами - анионами или другими отрицательно заряженными фрагментами молекул. Многие химические агенты, распадаясь в организме, превращаются в электрофильные продукты, алкилирующие нуклеиновые кислоты и белки. Распад этих веществ до алкилирующих промежуточных продуктов осуществляется на основе гидролиза, катализируемого сульфгидрильными и другими группами, и варьирует в организме в зависимости от pH среды, присутствия катализаторов и ингибиторов, структуры ацильных и алкильных остатков и других условий.

Метаболические превращения ксенобиотиков имеют прямое отношение к проявлению их канцерогенного действия. Химические канцерогены проявляют при этом избирательное действие на те или иные органы. Многочисленные исследования показали, что главным местом метаболизма является печень. Однако метаболизм возможен также в почках, легких, пищевом тракте и других органах. Для афлатоксинов и некоторых других канцерогенов характерно локальное действие, для других же спектр действия оказывается более широким /например, для нитрозаминов/.

Таким образом, многие химические вещества оказывают отрицательное действие на генетические структуры человека. В настоящее время установлена мутагенная опасность нитратов и нитритов, нитрозосоединений, выявлены мутагенные свойства солей тяжелых металлов, алкилирующих соединений /например, метилртуть/, пестицидов. Получены данные о мутагенном действии гормональных препаратов, некоторых веществ естественного происхождения /например, отдельных гликозидов/, микотоксинов и т.д.

3. Канцерогенные вещества в пищевых продуктах

Роль фактора питания в онкологии разнообразна. Пища может быть причиной возникновения у человека злокачественных новообразований в результате нарушения обмена веществ, вызванного недостатком или избытком ряда пищевых факторов.

Кроме того, в пище могут содержаться природные химические канцерогены, а также чужеродные канцерогены, попадающие в нее из окружающей среды или возникающие из-за нарушений технологии ее приготовления.

Изучение структуры заболеваемости раком во многих странах показало, что питание играет особенно значительную роль в развитии опухолей желудочно-кишечного тракта и гормонозависимых опухолей, таких как рак молочной железы, рак тела матки, рак предста-

тельной железн. В нашей стране удельный вес рака желудка, прямой кишки и молочной железн, т.е. тех его форм, которые связаны с питанием, в среднем равен 35% от общей заболеваемости раком.

Круговорот канцерогенов во внешней среде и "пищевая цепь" схематически изображены на рис. I. Из почвы, воды и воздуха канцерогены переходят в живой мир - растения, ткани животных и рыб, попадают в организм людей непосредственно или в составе продуктов питания.

Источниками загрязнения рациона питания могут быть натуральные продукты и технологическая обработка сырья посредством копчения, жарки, сушки и др.

Наиболее существенным источником канцерогенов являются продукты растительного происхождения, так как человек их непосредственно употребляет в пищу, и, кроме того, через растительные корма они накапливаются в мясе, молоке, яйцах и других сельскохозяйственных продуктах животного происхождения. Так, имеются сведения, что человек за сутки потребляет канцерогенные полициклические ароматические углеводороды с водой, растительными маслами и овощами в соотношениях 1 : 10 : 100.

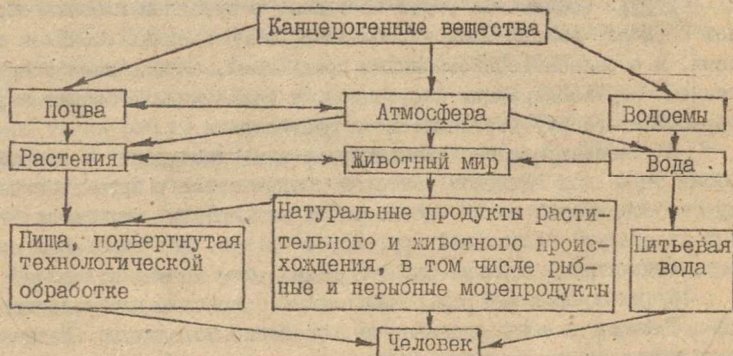


Рис. 1. Круговорот канцерогенов во внешней среде и "пищевая цепь"

В ряде пищевых продуктов могут содержаться весьма сильные мутагены. При этом они могут иметь как химическую природу, так и биологическую. Например афлатоксины, опасные канцерогены, синтезируемые *Aspergillus flavus* могут содержаться в арахисе и других съедобных продуктах.

К химическим загрязнителям можно отнести и стимуляторы роста

животных. Использование их экономически выгодно. Половые гормоны, например, дают до 20% привеса массы животного. Наша страна их не производит, однако импортируемое мясо может содержать стимуляторы. Они накапливаются в мясе, молоке и могут попадать в организм человека. Гормоны в организме разрушаются очень медленно, т.к. наша ферментная система не приспособлена к синтетическим аналогам гормонов. В результате может нарушиться гормональный фон у организма.

Многие нитрозосоединения в настоящее время признаны наиболее сильнодействующими из известных химических канцерогенов. Они широко распространены в окружающей среде, в том числе в пищевых продуктах.

Металлы являются наиболее распространенными загрязнителями пищевых продуктов. Часть элементов относят к жизненно необходимым — биомикроэлементам. Все микроэлементы, даже жизненно необходимые, в определенных дозах токсичны. Особой токсичностью отличаются некоторые тяжелые металлы.

4. Токсичные элементы

Ртуть. Соединения ртути поступают в организм главным образом с рыбой, выловленной из водоемов, загрязненных сточными водами, и с сельскохозяйственными продуктами, выращенными с применением ртутьсодержащих пестицидов, а также использования зерна, обработанного ртутьорганическими фунгицидами.

В условиях водоема элементарная или находящаяся в ионной форме ртуть под влиянием бактерий превращается в органические и другие соединения ее, в частности, в метилртуть. Осуществляется так называемый "локальный круговорот" ртути. Метилирование ртути осуществляется в верхних слоях органических донных отложений.

Среди соединений ртути наибольшую опасность для человека представляют ее алкилпроизводные, особенно метилртуть. Наличие метильного радикала обуславливает высокую липотропность этого соединения. Оно вызывает сравнительно быстрое и тяжелое нарушение функции центральной нервной системы. Органические соединения ртути являются ферментными и противоплазматическими ядами, обладают высокой способностью блокировать сульфгидрильные группы ферментных белков и вызывать тяжелые изменения в клетках печени, селезенки, головного и спинного мозга.

Метилртуть обладает высокой кумулятивной способностью, медленно выводится из организма. Алкилпроизводные ртути более или менее стабильны в почве, а остальные соединения легко распадаются

под влиянием микроорганизмов до углеводов и металлической ртути. Концентрация ртути зависит от возраста животных, наибольшее накопление отмечено в печени животных старше 10 лет.

Концентрация ртути в продуктах растительного происхождения зависит от вида, кратности и сроков обработки продовольственных культур, зависит от состава почвы, вида растений. Ртуть обнаружена в тканях животных и птиц, яйцах кур. Чаще всего повышенное ее содержание связывается с кормлением животных и птиц протравленным зерном. Степень риска для человека загрязнения метилртутью рассматривается как глобальная проблема.

Ртуть больше в тех зерновых продуктах, которые содержат большую примесь оболочек зерна. Больше, чем в растениях, концентрация ртути в шляпочных грибах. Если при варке рыбы и мяса концентрация ртути в них снижается, то при аналогичной обработке грибов остается без изменений. Это различие объясняется тем, что в грибах ртуть связана с аминокислотами азотсодержащих соединений, а в рыбе и мясе с серосодержащими аминокислотами, комплексы ртути которых менее устойчивы.

С увеличением уровня ртути в корме концентрация ее в продуктах животноводства возрастает, в особенности в почках и печени, молоке и яйцах. Более высокий фон ртути в мышечной ткани наблюдается у старых животных, а также у водоплавающей птицы.

Рыба является мощнейшим аккумулятором этого токсиканта. В мышечной ткани рыб не менее чем 25-30% ртути находится в виде метилртути. С возрастом ее количество возрастает до 98%. При увеличении массы рыбы в 8 раз уровень ртути повышается в 2,5-3 раза. Рыбы из проточных водоемов содержат значительно меньше ртути /в 3-8 раз/.

Имеются семейства рыб, отличающиеся высоким содержанием ртути /тунцы, рыба-сабля и др./. Предполагают, что мышцы подобных рыб содержат белок металлотioneин, с которым ртуть и другие металлы образуют комплексные соединения, фиксируемые в тканях. Как правило, в мясе хищных рыб более высокий уровень ртути.

Некоторые гидробионты способны еще больше, чем рыбы, накапливать ртуть, особенно метилированную, растворимую в липидах. Устрицы, например, накапливают ртуть в большей мере, чем другие гидробионты.

Токсическое действие ртути зависит от вида соединения: алкилртутные соединения токсичнее неорганических. Наиболее токсичные алкилртутные соединения с короткой цепью - метилртуть, этилртуть.

Они легче проникают через биологические мембраны.

В механизме токсического действия ртути ведущую роль играет взаимодействие с SH-группами белков. Блокируя их, ртуть инактивирует ряд ферментов. Ртуть, проникнув в клетку, может включаться в структуру ДНК. Соединения ртути нарушают обмен аскорбиновой кислоты, пиридоксина, кальция, меди, цинка, селена, токоферола, цистеина, белков и т.д.

Свинец - опаснейший токсикант глобального значения. Механизм токсического действия свинца таков же, как и других тяжелых металлов. При этом большую роль играет лактат свинца, образующийся в мышцах при взаимодействии свинца с молочной кислотой. Лактат свинца, легко проникая в клетки, взаимодействует с фосфатами и образует на оболочке клетки барьер из плохо растворимых фосфатов свинца, препятствующий нормальному проникновению в них ионов кальция. Биологический период полувыведения свинца из мягких тканей около 20 дней, а из костей - до 20 лет. Свинец проявляет свой мутагенный эффект при комбинированном действии с другими металлами.

Соединения свинца вносятся в пищевые продукты в результате загрязнения им биосферы. Он трансформируется в наш организм через растения, мясо животных, рыбу. Растения, выросшие на почвах, загрязненных свинцом, вблизи промышленных районов или автострад, богаче этим элементом. Значительная часть свинца, попадающая в водоемы, осаждается, поэтому донные отложения богаты им.

Пища может также обогащаться свинцом при контакте с содержащими его материалами. К ним можно отнести глазурованную глиняную посуду, посуду пищевых котлов и другие материалы, содержащие примеси свинца. Свинец может переходить в продукты из оловянного покрытия жести и свинцового припоя в швах консервной банки, упаковочных материалов, изделий из поливинилхлорида, изготавливаемых со свинцовым стабилизатором.

Наблюдались многочисленные и тяжелые отравления свинцом при хранении кислых продуктов жидкой консистенции /простокваши, домашнего вина, пива, яблочного сока и др./ в глазурованной керамической посуде некачественного изготовления /глазурь при этом содержит 40-60% плохо связанного свинца/.

Кадмий - яд высокой токсичности. Кадмия содержится в пищевых продуктах примерно в 5-10 раз меньше, чем свинца. Повышенные концентрации его наблюдаются в какао-порошках, почках животных и рыбе. Повышенное содержание кадмия может быть в консервах за счет

некачественного выполнения жестяной тары.

Токсическое действие повышенных концентраций кадмия изменяется в зависимости от состава пищи, в частности, минерального состава. Например, при недостатке в продуктах питания цинка токсичность кадмия возрастает, т.к. место цинка в биологических системах занимает кадмий, имеющий близкие химические свойства, в результате чего возникают функциональные расстройства этих систем. Кроме этого, большие дозы кадмия снижают обеспеченность организма витамином Д и С.

Кадмий принадлежит к токсикантам, обладающим высокой способностью кумулироваться в тканях. Из организма он удаляется медленно /в течение 20-30 лет/. Соединения кадмия оказывают существенное влияние на обмен кальция, они могут вызывать почечнокаменную болезнь, являются причиной изменений в костях.

Кадмий считают одним из наиболее опасных металлических загрязнителей пищи. В растениях кадмий связан с органическими соединениями, в животных тканях - низкомолекулярным белком, богатым цистеином и, следовательно, SH-группами.

Считают, что основной механизм токсического действия кадмия - блокирование сульфгидрильных групп ферментов. Кадмий конкурирует со многими металлами и селеном за акцепторные участки белковых молекул, способствует нарушению их обмена, что и определяет его высокую токсичность.

Кадмий в организм человека поступает в основном с пищей. Мясные, рыбные продукты и птица являются источником 39% кадмия, зерновые ~ 23%, картофель и овощи ~ 20%. Резко возрастает содержание кадмия в рационе при включении в него устриц и других моллюсков, почек, печени. Считается, что значительные содержания кадмия в растительных и животных организмах связаны с загрязнением кадмием биосферы, увеличивающимся применением удобрений и пестицидов, содержащих примесь кадмия.

Загрязнение пищи может наблюдаться в процессе ее приготовления, и чаще всего причиной этого является посуда, различные емкости.

Опасность отравления металлами заключается в том, что они кроме токсикоза вызывают мутации. Так, выявлены мутагенные свойства металлов /хрома, мышьяка, свинца, цинка, кадмия, ртути/, которые содержатся не только в воздухе и воде, но и в пищевых продуктах.

Соединения хрома вызывают изменения хромосом в клетках костного мозга. Соединения кадмия, мышьяка, цинка вызывают генные

мутации, а также хромосомные изменения в крови.

Большую мутагенную опасность представляет органическая, а именно метилированная ртуть, которую относят к алкилирующим соединениям. Мутагенный эффект алкилирующих соединений состоит в том, что они являются источником введения в азотистые основания ДНК метиловых, этиловых, пропиловых и других радикалов. Установлено, что даже в незначительных количествах метилированная ртуть дает мутагенный эффект.

Токсические элементы могут попасть в опасных для человека концентрациях в пищевые продукты из сырья и в процессе технологической обработки.

По данным ВОЗ, промышленные, транспортные, а также городские сточные воды содержат большое количество соединений тяжелых металлов, обладающих различной степенью токсичности, что оказывает влияние на содержание их в продуктах питания.

В число тех компонентов, содержание которых контролируется при международной торговле продуктами питания, входят, кроме рассмотренных, также мышьяк, медь, стронций, цинк, железо. При наличии показаний подлежат контролю и другие химические элементы.

Причиной многих загрязнений пищевых продуктов является миграция металлов из технологического оборудования, различных емкостей, посуды. В этом отношении пищу больше загрязняют алюминий, олово и цинк.

Обогащение пищи алюминием может происходить в процессе ее приготовления или хранения в алюминиевой посуде. Растворимость алюминия возрастает в щелочной или кислой среде. Антоциановые пигменты из овощей и фруктов, анионы органических гидроксидов, поваренная соль усиливают растворение алюминия. Иногда для хранения фруктов и овощей алюминиевую емкость покрывают изнутри защитным слоем.

Олово — естественный компонент пищи. Главным источником загрязнения оловом пищевых продуктов являются покрытия /луженые консервные банки из белой жести, кухонные котлы, фляги для молока и пр./. Переход олова в пищевые продукты зависит от природы пищевого продукта /наличие в нем пищевых кислот усиливает растворимость олова/, длительности и температуры хранения /до 20°C олово растворяется медленно/, а также наличия защитного лакового покрытия. Растворимость олова максимальна при pH 4.

Следует иметь в виду, что после вскрытия консервных банок под действием кислорода и влаги воздуха олово быстро растворяется и концентрация его возрастает. Повышенная концентрация олова в

продуктах придает им неприятный металлический привкус, изменяет окраску /например, сладких и кислых вишневых компотов вследствие образования фиолетово-голубых соединений/. При значительных количествах олова в пищевых продуктах возможна острая интоксикация организма.

Соединения цинка малотоксичны. Однако отмечены отравления пищей или напитками, хранившимися в железной оцинкованной посуде. Чаще всего это была жидкая, кислой реакции пища, способствующая растворению цинка: клюквенный кисель, квас, пиво, морс, компоты, квашеные или соленые овощи, моченные яблоки, кислый борщ и др.

В растительном сырье токсические элементы могут появиться при нарушении правил применения ядохимикатов, содержащих в своем составе ртуть, свинец, мышьяк и др. Такие токсические элементы, как свинец и кадмий, могут появиться в консервном производстве при применении некачественных внутренних покрытий.

В домашнем питании также необходим контроль за возможным загрязнением пищевых продуктов. Нельзя хранить маринование, соленые и кислые овощи и фрукты в оцинкованной посуде во избежание загрязнения продуктов цинком и кадмием. Содержание вскрытых консервов сразу же рекомендуется помещать в стеклянную или фарфоровую посуду во избежание коррозии банок и возможного увеличения содержания олова в продукте.

Органами санитарного надзора установлены жесткие нормы содержания токсичных элементов в пищевом сырье и готовых продуктах питания. Более жесткие требования предъявляются к детским продуктам питания и диетическим продуктам.

Особое внимание должно быть уделено использованию субпродуктов. В субпродуктах /печень, почки/ концентрация тяжелых металлов наивысшая. Так, кадмия в субпродуктах в 5 раз больше, чем в мясе этих же животных. По этой причине вымачивание субпродуктов должно производиться в обязательном порядке.

5. Пестициды

В настоящее время в сельском хозяйстве успешно применяется для борьбы с сорняками, вредителями и болезнями растений весьма широкий круг химических веществ, называемых ядохимикатами. Использование их весьма эффективно. Без них, по расчетам ученых, мы лишились бы трети урожая.

Некоторые химические средства используются как стимуляторы роста растений, как средства, тормозящие прорастание корнеплодов и клубнеплодов при их длительном хранении.

Применяемые в народном хозяйстве ядохимикаты принадлежат к различным классам химических соединений. Все они объединяются под общим названием "пестициды" /от латинского "pestis" - зараза и "caedere" - убивать/.

В тех остаточных количествах, которые при правильном применении пестицидов могут содержаться в продуктах, они не превышают допустимые нормы и совершенно безвредны. Опасность для здоровья возникает при неправильном их использовании и, прежде всего, при нарушении сроков опрыскивания и применении завышенных доз.

В ряде случаев причиной отравлений является вода и пищевые продукты, загрязненные ядохимикатами. Особенно опасны для человека те ядохимикаты, которые длительно сохраняются в почве, воде, растениях и некоторых других объектах. Поэтому при выборе ядохимикатов учитывают их персистентность /продолжительность сохранения во внешней среде/, способность кумулироваться в организме людей и животных и ряд других факторов.

Все пестициды по степени опасности подразделяют на 5 групп: высокотоксичные пестициды; препараты не опасные сами по себе, но их метаболиты или комбинации с другими веществами крайне опасны; пестициды с умеренной активностью; препараты с низкой активностью; вещества, практически не токсичные.

Их прежде всего подразделяют на ядохимикаты органические и неорганические. Однако большинство ядохимикатов являются органическими соединениями.

В зависимости от химического состава органические ядохимикаты подразделяются на ряд групп, к числу которых относятся органические соединения фосфора, хлорсодержащие соединения, различные производные аминов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот, карбамида, металлоорганические вещества и т.д.

Наибольшее применение получили: антисептики, бактерициды, гербициды, инсектициды, фунгициды. К числу ядохимикатов относятся и другие вещества, применяемые, в частности, для стимулирования роста растений, удаления листьев, для подсушивания растений перед уборкой, а также применяемые для отпугивания насекомых.

Хлорсодержащие органические ядохимикаты. Эти соединения ха-

рактируются наличием в углеводородах таких групп атомов /одной или нескольких/, как $C-Cl$, $>CHCl$, $>C-Cl_2$, $-CCl_3$, от присутствия которых зависят их токсические /ядовитые/ свойства. Характерным для этих веществ является плохая растворимость в воде и хорошая растворимость в жирах и жироподобных веществах /липидах/. Это свойство данных веществ способствует при попадании их в организм быстрому распространению в нем, особенно концентрированию в нервных центрах, богатых жироподобными веществами. Это в свою очередь вызывает нарушение деятельности нервной системы, что может привести к гибели организма.

Данные ядохимикаты обладают политропным действием, депонируются в органах и тканях животных и растений. Они мало изменяются под действием влаги и температуры, солнечного света и некоторых других факторов внешней среды. Поэтому отдельные ядохимикаты могут длительное время сохраняться в почве, воде, растениях, продуктах питания растительного происхождения. Например, ДДТ может быть обнаружен в почве через 8-12 лет после обработки растений.

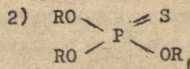
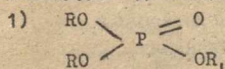
Отдельные хлорсодержащие органические ядохимикаты могут сохраняться в пищевых продуктах, полученных из растений, обработанных этими препаратами, в течение нескольких месяцев. Хлорсодержащие ядохимикаты могут накапливаться в тканях и жире животных. Некоторые ядохимикаты этой группы найдены в молоке животных. Нагревание пищевых продуктов, с примесью хлорсодержащих ядохимикатов, существенно не снижает содержание этих веществ в продуктах.

Установлено, что в мясных и молочных продуктах частота обнаружения и содержание хлорорганических соединений выше, чем в пищевых продуктах растительного происхождения /овощи, фрукты, мучные изделия/.

Большинство хлорсодержащих органических ядохимикатов обладает кумулятивными свойствами. Поэтому при многократном попадании в организм даже небольших количеств этих веществ могут развиваться хронические отравления.

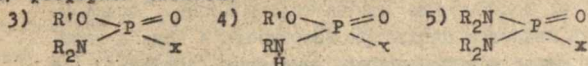
Фосфорсодержащие органические соединения. Фосфорсодержащие органические ядохимикаты являются производными кислот фосфора /фосфорной, пиррофосфорной, тиофосфорной, дитиофосфорной и др./.

Среди производных фосфорной /1/ и тиофосфорной /2/ кислот инсектицидное действие проявляют соединения типа:



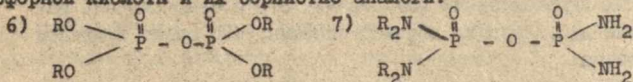
где R и R₁ различные радикалы жирного или ароматического ряда.

Инсектицидные свойства проявляют эфиры-амиды /3, 4/, амиды /5/ фосфорной кислоты:



где x - галоген или остаток органической кислоты.

В качестве инсектицидов выступают эфиры /6/ и амиды /7/ пирро-фосфорной кислоты и их сернистые аналоги:

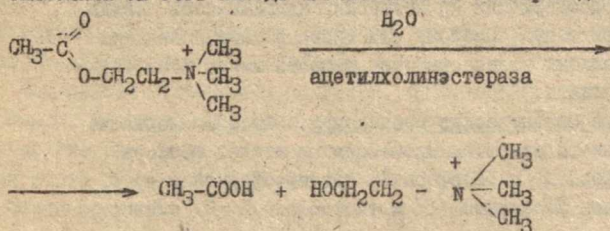


Многие из фосфорсодержащих ядохимикатов имеют некоторые преимущества перед другими ядохимикатами: высокая инсектицидная активность, быстро разлагается в организме и не накапливается в больших количествах в органах и тканях, большинство продуктов разложения этих ядохимикатов нетоксичны или малотоксичны.

Существенным недостатком этого класса ядохимикатов является их высокая токсичность по отношению к организму человека, некоторые из них могут проникать в организм через кожу.

Относительно высокую токсичность фосфорсодержащих органических соединений объясняют угнетающим действием этих веществ на ферментные системы людей. Особенно сильно они угнетают холинэстеразу, которая играет важную роль в регуляции физиологических процессов организма. Ядохимикаты данного класса фосфолируют активные центры холинэстеразы, в результате чего она теряет способность регулировать процессы разложения ацетилхолина, что приводит к нарушению ряда функций организма.

Основное назначение холинэстеразы - регулирование уровня ацетилхолина за счет вывода его избытка по нижеприведенной схеме:



В активном центре ацетилхолинэстеразы содержится остаток серина, который реагирует с фосфорорганическими соединениями, при этом фермент инактивируется, ацетилхолин не выводится из организма, что ведет к его токсикации и гибели. Угнетение холинэстеразы

может быть обратимым и необратимым, что зависит от природы взаимодействующего фосфорсодержащего соединения. Очевидно, что в организме имеются и другие чувствительные к этим веществам биохимические системы.

Другие ядохимикаты. К ним относятся производные нитрофенолов, пирана, тиокарбамида, карбаминовой и дитиокарбаминовой кислот.

К неорганическим ядохимикатам могут быть отнесены фосфид цинка, фторид натрия, этилртутихлорид. Используются и металлоорганические соединения.

В качестве пестицидов используют также алкалоиды. К их числу относятся, например, анабазин и никотин.

Выявлено мутагенное действие большинства пестицидов. Они обладают исключительно высокой стойкостью по отношению к химическому и биологическому разложению. Пестициды циркулируют во внешней среде, загрязняя почву, воду, растения, а через них — и продукты питания человека.

Источником отравлений могут быть молоко и мясо животных, поедающих растения, обработанные ядохимикатами. Ядохимикаты, длительное время сохраняющиеся в объектах внешней среды, могут проникать из почвы в водоемы. Вода, взятая из таких водоемов, также может служить источником отравлений.

В организме человека и животных ядохимикаты подвергаются различным превращениям. Продукты превращения этих веществ /метаболиты/ выделяются из организма различными путями. Отдельные метаболиты являются более токсичными, чем сами ядохимикаты, из которых они образовались.

Учитывая высокую токсичность ряда ядохимикатов и возможность отравления ими, должны систематически осуществляться мероприятия в области профилактики отравлений этими веществами.

Ослабление или предупреждение токсичного действия пестицидов производится путем соответствующей коррекции питания.

Весьма важен контроль за их содержанием в пищевых продуктах.

Биологические инсектициды. В связи с отрицательным экологическим воздействием ядохимикатов в последние годы широкое развитие получило производство и применение бактериальных инсектицидов для биологической борьбы с насекомыми — вредителями сельскохозяйственных огородных и садовых культур. В нашей стране для этой цели производят энтобактерин, дендробацилин, инсектин, биотоксибацилин, БИИ и т.д.

По мнению многих исследователей, данные препараты безвредны. С другой стороны, показано, что при приеме пищевых продуктов, массовно обсемененных этими препаратами, последние вызывали заболевания у людей, протекающие по типу пищевых токсикоинфекций.

Существующие методы кулинарной обработки и технологические условия изготовления ряда продуктов и блюд не гарантируют полного уничтожения спор-продуцентов бактериальных инсектицидов. При достаточно высоком уровне обсеменения пищевых продуктов наступает их порча.

Довольно интенсивное размножение бактериальных продуцентов наблюдается в картофельном пюре, винегрете, овощных салатах, жареном картофеле, тушеной капусте, сваренных щах и борще. При этом с течением времени развиваются органолептические изменения: происходит помутнение бульона, появляется серо-коричневый налет на продуктах, их ослизнение, появляется неприятный кислослизкий запах.

Считают, что безопасность использования растительных продуктов гарантируют следующие нормативы: не более 10^3 спор в 1 г для овощей /картофель, капуста и томаты/ и не более 10^5 в 1 г для фруктов и ягод /яблоки, смородина, крыжовник и виноград/.

Факторами, определяющими развитие рассматриваемых бактериальных продуцентов, являются pH среды и концентрации некоторых консервантов: развитие спор возможно лишь при интервале pH, равном 6,0-9,0, и концентрации сахара не выше 25%, а поваренной соли не выше 6%. Поэтому соленье и маринование способствует очищению микрофлоры; этому же способствуют различные приемы кулинарно-технологической обработки - мытье в проточной воде, термическая обработка. Важной профилактической мерой на пути снижения воздействия биологических инсектицидов на растительное сырье и готовую продукцию является соблюдение норм расхода препарата и сроков последующей уборки урожая.

6. Нитраты и нитриты в продуктах питания

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур в связи с применением минеральных удобрений несомненно. Важнейшая роль в этом принадлежит азотным удобрениям, поскольку именно с ними в почву вносится азот, который трансформируется растениями в белковые соединения. Азотные удобрения оказывают благоприятное влияние на растения: улучшают их химический состав, содержание белка, каротина. В то же время использование минеральных удобрений в чрез-

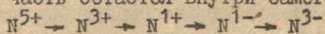
мерно больших количествах может оказать неблагоприятное влияние на качество растительных продуктов питания, что выражается прежде всего в накоплении в них нитратов, нитритов и нитрозаминов, изменении макро- и микроэлементного состава.

Накопление нитратов более выражено в тех растениях и их частях, которые являются кормом для скота. В дальнейшем они переходят в продукты питания животного происхождения, что представляет опасность для человека. Поэтому при внесении удобрений необходим разумный компромисс между урожайностью и качеством продукции. Это особенно важно в случае некоторых листовых овощей, обладающих способностью накапливать в продуктивных органах большое количество нитратов.

Нитраты - это соли азотной кислоты, широко распространенные в природе, хорошо растворимые в воде.

В растения нитраты поступают из почвы, а в почву - через азотные удобрения, содержащие нитратный и аммонийный азот и мочевины, содержащую амидный азот.

Растительной клетке выгоднее ассимилировать амидный азот, вносимый, например, с помощью мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - мочевина - более эффективное удобрение, она легко усваивается, минеральный же азот /в форме нитратов/ лишь частично восстанавливается редуцентами, а часть остается внутри самого растения в виде нитрата.



Количество нитратов, попадающих в организм человека, зависит от культуры возделывания овощей и других растительных продуктов. Несвоевременное /очень позднее/ внесение удобрений, в больших количествах и несбалансированных с другими удобрениями, приводит к тому, что растение уже не успевает к концу вегетации переработать избыточный азот. Погодные условия, густота посева и прочие факторы могут определять степень ассимиляции нитратного азота.

При определенных условиях нитраты могут накапливаться и без внесения удобрений. В любой почве присутствуют микроорганизмы - нитрификаторы, под воздействием которых происходит минерализация органического вещества /гумуса/ и внесенных органических удобрений /навоза, торфа, перегноя/ до нитратов. Под действием тех же нитрифицирующих микроорганизмов аммонийный и амидный азот переходит в нитратный. При благоприятных условиях / $t^\circ = 25-35^\circ\text{C}$, влажность 60-70%, $\text{pH} = 6-7$ / реакция нитрификации всего содержащегося

в почве азота до нитратного происходит за 2-3 дня. Нитратный азот в почве очень подвижен и в дождливую погоду легко вымывается.

Таким образом, накопление нитратов — это естественное физиологическое явление. Главное, чтобы они не были в растениях в избыточных количествах, достигающих токсических уровней. Своевременное и равномерное внесение удобрений способствует получению абсолютно безвредного урожая.

Избыточное накопление нитратов зависит от многих причин: биологических особенностей, почвенно-экологических условий и режима минерального питания растений.

Накопление нитратов в растениях зависит от погодных условий и характера почвы. Большое значение имеет также сбалансированность минеральной подкормки растений, в частности, соотношение азотных, калийных и фосфорных удобрений. Определенную роль в ассимиляции нитратов растениями играют также микроэлементы, особенно молибден, который способствует синтезу белка из азотных соединений. При недостатке молибдена в почве накопление нитратов в растениях может достигать высокого уровня. Недостаточная освещенность приводит к тому, что в тепличных овощах, выращиваемых зимой, содержание нитратов в 4-6 раз выше, чем в овощах, выращиваемых в открытом грунте. Важно также применение таких удобрений, которые могут постепенно растворяться и обеспечивать питание в течение всего вегетационного периода. Особенно удобны гранулированные минеральные удобрения покрытые тонкими полимерными пленками. Имеет значение и время сбора урожая. Лиственные овощи лучше собирать в вечерние часы, когда содержание нитратов на 30-40% меньше, чем в утренние.

Разные виды растений, применяемые в питании, при одинаковых условиях могут накапливать различные количества нитратов. Большим накоплением отличается черная редька, кресс-салат, шпинат, свекла, щавель, редис, ревен, сельдерей, петрушка, капуста и т.д. Основные продукты питания — злаки, картофель, фрукты, ягоды, не накапливают опасных для здоровья человека количеств нитратов.

Нитраты распределяются в плодах различных растений не равномерно. В основном нитраты накапливаются в листьях и стебле растений. В кабачках, патиссонах, огурцах, тыкве, арбузах, дыне повышенное содержание нитратов наблюдается в плодах. Из корнеплодов больше всего накапливает нитраты свекла /в 15 раз больше, чем картофель/. У капусты нитраты накапливаются в кочерыжке, у моркови — в сердцевине, в огурцах — больше в кожуре, чем в мякоти.

В молодых растениях нитратов, как правило, больше, чем в зрелых. Наблюдается разница и в содержании для разных сортов одного и того же растения. Например, морковь Нантская содержит нитратов в два раза больше, чем Шантанэ.

В решении проблемы накопления нитратов в растительных продуктах существенна роль селекции — разница накопления их в различных сортах одной и той же культуры достигает 200-500%. На основании этого выведены сорта растений, в съедобной части которых концентрируется мало нитратов.

Установлено, что хранение овощей в аэробных условиях тормозит образование нитратов, хотя при таких условиях ускоряется разрушение витаминов. Если овощи загрязнены землей, имеются поврежденные листья, то при этом создаются благоприятные условия для проникновения микроорганизмов внутрь листьев, что способствует образованию в них нитратов.

Учитывая все вышесказанное, можно констатировать, что содержание нитратов и нитритов в овощах и другой растениеводческой продукции можно регулировать и свести к гигиенически допустимым нормативам.

Содержание нитратов и нитритов может колебаться в широких пределах /табл. I/.

Таблица I

Содержание нитратов и нитритов в растительных пищевых продуктах, мг/кг сырого продукта*

Наименование продукта	Нитраты	Нитриты	Наименование продукта	Нитраты	Нитриты
Овощи, корнеплоды, зелень, бобовые /открытый грунт/	700-2520,1	1,12	<u>Ягоды, фрукты</u>		
			Редька /черная/		
Морковь	9-334	0,44	Клубника	49,7	0,22
Свекла /красная/	40-3200	0,8	Малина	7,9	0
Капуста белокочанная	10-1900	0,25	Черная смородина	12,2	0
Картофель	5-220,9	0,32	Виноград	4-142	0
Огурцы	6-359	0,27	Вишня	3,4	0
Редис /осенний/	121-1593	1,77	Яблоки	1,2-99,2	0
Салат листовой	240-3600	-	Черника	9,3	0
Ревень	3200	0,78	Клюква	1,4	0
			Арбузы	10-300	-
			<u>Зерновые</u>		
			Хлеб ржаной	36,9	0,18
			Пшеница-зерно	10,0	185

<u>Парниковые</u>					
Салат	2,04-3975,2				
Редис	1805-2106	4,6	Мука пшеничная	8,9	0
Листья капусты	2247,2	0,33	<u>Молочные продукты</u>		
Огурцы	110-656,2	0,45	Молоко	0,1-2,8	0
Свекла	1306-3026		Творог	0,1-3,5	0

* Использованы данные, приведенные в кн.: Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ /Табович Р.Д., Припутина Л.С. - Киев. 1987/.

Содержание нитратов в овощах и фруктах при их длительном хранении уменьшается. Например, есть данные, что при хранении картофеля в течение 5-6 месяцев содержание нитратов в нем уменьшается в 1,6-2,0 раза. В литературе данные разноречивы, но, во всяком случае, ощутимого снижения уровня нитратов можно ожидать только через несколько месяцев. Поэтому главным в контроле за нитратами становится время перед уборкой. Согласно установленному порядку за неделю-полторы до сбора урожая на полях и плантациях по определенной схеме отбирают пробы овощей для исследования в специализированных лабораториях. Если нитраты в норме, выдается соответствующий сертификат. Если же норматив превышен, хозяйство получает заключение, в котором могут быть даны рекомендации о мерах по снижению уровня нитратов. Например, если есть возможность повременить с уборкой, то есть вероятность, что по мере приближения овощей к ботанической зрелости растение успеет использовать часть своих нитратных запасов.

Замечено, что содержание нитратов для одного и того же овоща зависит от его сорта. Следовательно, сорта менее восприимчивые к нитратам, можно убирать раньше по срокам, остальным сортам - дать "дозреть". В принципе возможно и перспективное разделение сортов овощей, аккумулирующих в конечном итоге нитраты в меньшем количестве, но это может быть не всегда экономически оправданным, если учитывать урожайность, вкусовые качества и т.д.

Для снижения содержания нитратов овощи используют в условиях рассредоточения, то есть в составе многокомпонентных блюд вроде салатов. Или после отваривания: в отвар переходит до 50% исходного количества нитратов и более, особенно если овощи были перед варкой нарезаны. Сочетание этих способов - рассредоточение и варка - вполне приемлемо и даже полезно - и не только в общепите, на который рекомендации в основном и рассчитаны, но и в домашних условиях.

Следует учитывать также, что минеральный азот распределяется

в тканях овощей неравномерно. Поэтому, при повышенном содержании нитратов, следует удалить части овощей, наиболее богатые ими. У свеклы наибольшее количество нитратов сосредоточено в верхних и нижних частях корнеплода — их удаляют. По этим же соображениям следует удалить верхние кроющие листья белокочанной капусты, очистить от кожицы огурцы и баклажаны. При очистке клубней картофеля содержание нитратного азота, как указывается в литературных источниках, снижается на 29%, а при варке — еще на 28-50%.

Нитраты практически отсутствуют в зерне и скапливаются в листьях, стеблях, сочных плодах овощных и бахчевых культур. Неравномерность их распределения в растении скорее всего связана с разной скоростью транспортных и синтетических процессов в разных органах.

О влиянии высокотемпературной обработки на содержание нитратов данных мало, однако они свидетельствуют о снижении нитратов по меньшей мере на 15-20% при термической обработке овощей.

Предварительная очистка, тщательное мытье овощей удаляют еще примерно 10% нитратов /зеленые овощи при полутора-двухчасовом вымачивании и периодической замене воды теряют нитратов еще больше, но одновременно ухудшаются их вкусовые достоинства/. Тем не менее, при варке овощей с повышенным содержанием нитратов отвар их использовать не следует, несмотря даже на то, что при этом теряется значительная часть питательных веществ. Картофель можно вымачивать в растворе поваренной соли /1%/. Конечно, это следует делать только при обработке овощей с повышенным содержанием нитратов.

При использовании моркови с повышенным содержанием минерального азота ее следует нашинковать, ошпарить, а затем спассеровать и вводить в супы и соусы.

Следует помнить, что особенно большое количество нитратов скапливается в зеленых частях растений. Однако концентрируется минеральный азот в стеблях и черешках листьев, а в самих листьях его много меньше. Так, например, стебель укропа содержит ~ 487, а листья — 95 мг минерального азота на 1 кг их веса. Поэтому для ароматизации блюд пряностями со значительным содержанием нитратов следует использовать преимущественно листья этих растений /петрушки, укропа, кориандра, сельдерея и т.д./.

Снижает содержание нитратов в овощах и консервирование. Частично они теряются при бланшировании, частично переходят в заливочную жидкость. Если консервы подвергаются стерилизации, нитра-

ты разрушаются в результате высокотемпературной обработки. Квашение также существенно снижает их содержание, хотя в первые дни ферментации, по некоторым данным, наблюдается временное увеличение количества нитратов. Квашение капусты снижает, например, содержание нитратов в ней в 2,3 раза, маринование - в 2,1 раза.

На хранение следует закладывать хорошо отсортированные - не поврежденные и чистые овощи, т.к. поверхностная микрофлора овощей при их травмировании или измельчении приводит к накоплению нитратов. Овощные соки и пюре лучше готовить непосредственно перед употреблением, в противном случае есть риск, что уже через несколько часов концентрация нитритов в этих диетических блюдах резко возрастет. Хранение на холоде снижает скорость процесса, но не останавливает его.

В небольших количествах нитраты содержатся в морской рыбе /в сельди, камбале, минтае и др./: в свежей нитратов /мг/кг/ - 6,78, в копченой - 12,0, в консервах - 12,0; нитритов соответственно - 0,62, 4-26 и 0,59. Соевое масло содержит 380-450, копченые колбасы - до 300 мг/кг нитритов. Соль, используемая в технологии приготовления пищи, также содержит нитраты.

Нитриты могут поступать в организм и в готовом виде. Показано, что трансформация нитратов в нитриты обусловлена жизнедеятельностью бактерий и происходит главным образом во время складирования, транспортировки, переработки, приготовления блюд и их хранения.

Помимо естественного содержания нитриты и нитраты вносятся в мясные и рыбные, а также некоторые молочные продукты в качестве пищевых добавок, улучшающих вкус и аромат, стабилизирующих цвет, и задерживающих развитие микрофлоры. Нитраты, реагируя с миоглобином, образуют нитрозогемоглобин /не является канцерогеном!/, который при тепловой обработке преобразуется в гемохромоген, сообщаящий колбасным изделиям стойкий розово-красный цвет. Нитраты применяют против развития посторонней микрофлоры при производстве сыров. Нарушение технологии получения указанных продуктов /завышенное внесение нитратной смеси/ является источником дополнительного внесения нитратов в организм.

Кроме деминерализации, отрицательное действие нитратов на организм можно снизить, обеспечивая в рационе и блюдах повышенное содержание витамина С. В последнее время накоплен определенный экспериментальный материал, свидетельствующий о защитном действии витамина С от ряда канцерогенов.

Эпидемиологические исследования в большинстве своем показывают, что повышенное содержание в рационе продуктов богатых витамином С понижает степень риска заболеванием раком желудка. Это связывают с тем, что аскорбиновая кислота предотвращает или в большой степени снижает канцерогенный эффект нитрозаминов, возникающих, как полагают, при токсикации нитратами. Явление это подтверждено экспериментально.

7. Токсикологическое действие нитратов и нитритов

Так как нитраты являются нормальным продуктом обмена азотистых веществ, то "безнитратных" продуктов в природе быть не может. Основными источниками пищевых нитратов являются исключительно растительные продукты. Животные продукты /мясо, молоко/ их содержат, как правило, незначительно.

При весьма существенном избытке нитратов в нашей пище, обусловленном нарушением правил использования удобрений, отсутствием в отдельных случаях культуры земледелия и контроля за содержанием нитратов в продуктах, возможны случаи тяжелых отравлений. Однако нитратная опасность на порядок менее актуальна, чем опасность отравления тяжелыми металлами, или пестицидами. Так, максимально допустимое содержание дихлофоса в капусте /остаточных количеств/ - не более 0,05 мг/кг, карбофоса - 0,5 мг/кг, а нитратов - 300 мг/кг по нитрат-иону. Допустимое же содержание таких наиболее опасных элементов, как ртуть, свинец, кадмий в свежих овощах составляет 0,04-0,5 мг/кг.

Нитраты быстро всасываются в тонком кишечнике и поступают в кровь. Часть из них выделяется из организма, другая часть подвергается в кишечнике воздействию нитрат-восстанавливающей микрофлоры. Здесь происходит процесс нитрификации с образованием определенных количеств нитритов. Нитраты сами по себе не обладают выраженной токсичностью. Образование нитритов служит главной причиной острой интоксикации, называемой нитратно-нитритной метгемоглобинемией. Гемоглобин трансформируется в метгемоглобин, неспособный осуществлять обратимое связывание кислорода. Таким образом уменьшается кислородная емкость крови и тканевого дыхания. Более того, избыточные нитриты в организме участвуют в образовании более сложных соединений - нитрозаминов, которые считаются канцерогенными.

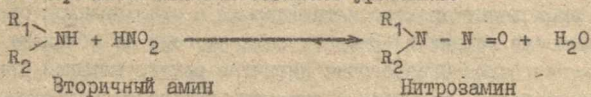
С током крови нитраты и нитриты переносятся к щитовидной железе, слонным железам, где влияют на активность ферментов и про-

цесса обмена, увеличивает вероятность образования нитрозаминов. У взрослых людей небольшие количества нитратов выводятся из организма почками, а увеличение метгемоглобина компенсируют ферментные системы. У детей ферментные системы развиты слабо, а нитраты в организме практически полностью переходят в нитриты. Известны случаи острого отравления и смерти детей из-за употребления продуктов, содержащих значительные количества нитрат-ионов: шпоре из свеклы, шпината и несвежих овощей. При длительном хранении содержание нитритов и канцерогенных нитрозаминов в продуктах увеличивается.

Повышенное содержание нитратов в диете человека приводит к нарушению многих жизненно важных функций организма. Люди чаще болеют, у них повышенное содержание в крови метгемоглобина, снижены защитные силы организма и нарушен обмен веществ. Все это связано с токсическим действием нитратов и нитритов: они вызывают метгемоглобинемию, замедляют тканевое дыхание, влияют на деятельность щитовидной железы, вызывают мутации и развитие опухолевых клеток.

8. Образование нитрозосоединений в пищевых продуктах и в организме

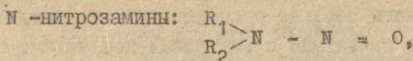
Действующим началом канцерогеноза являются не собственно нитраты или нитриты, а продукты метаболизма замещенных аминов, происходящего при их участии. Пища всегда содержит то или иное количество нитратов, в некоторых случаях эти количества достаточно велики. В организме, как уже отмечалось, происходит их частичная трансформация в нитриты. Как полагают, нитриты далее взаимодействуют с вторичными аминами согласно уравнения



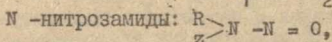
Значительную роль в образовании нитрозосоединений играет влияние микрофлоры. Некоторые микроорганизмы, населяющие пищеварительную систему человека, могут синтезировать вторичные амины, превращая нитраты в нитриты, осуществлять синтез нитрозосоединений и /или/ катализировать его продуктами своей жизнедеятельности.

Различают нитрозамины и нитрозамиды, отличающиеся по химической стойкости, механизму канцерогенности и мутагенности.

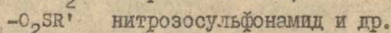
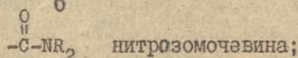
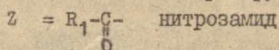
Общие формулы нитрозосоединений:



где R_1 и R_2 = алкил- или арилгруппа;



где R = алкил- или арилгруппа;



Нитрозамины сравнительно устойчивы в физиологических средах, но легко разлагаются под действием ультрафиолетового излучения и других физических факторов. Эта группа соединений проявляет канцерогенность только после предварительной химической модификации.

Нитрозамиды быстро гидролизуются, особенно в нейтральной или щелочной среде. Они проявляют канцерогенное и мутагенное действие без предварительной модификации.

Наиболее легко нитрозосоединения образуются при взаимодействии вторичных аминов с нитритами. Однако в широком смысле к предшественникам нитрозосоединений относятся вещества, содержащие способную нитрозироваться аминогруппу, а также окислы азота и нитраты, непосредственно или после соответствующих превращений нитрозирующие азотсодержащие соединения.

В ряде пищевых продуктов содержится значительное количество аминов, являющихся промежуточными продуктами метаболизма белков. Амины могут образовываться при хранении и при различных видах технологической и кулинарной обработки продуктов, особенно связанных с нагреванием, накапливаются в результате молочнокислого и спиртового брожения, при декарбоксилации аминокислот, разложения фосфолипидов и т.п.

Широко распространенные в пищевых продуктах соединения, содержащие карбонильные группы, ПАВ, соли ряда металлов, комплексные соединения Mo , Fe , Cu , Hg и Co , галогениды, фосфаты, активные нуклеофильные агенты заметно ускоряют реакцию нитрозирования. Среди карбонильных соединений, ускоряющих реакцию образования нитроаминов, следует отметить формальдегид, содержащийся в копильном дыме как продукт неполного сгорания органических веществ.

Факторами, влияющими на скорость образования N-нитроаминов,

являются: рН среды, температура, соотношение предшественников, а также наличие катализаторов и ингибиторов. Найдено, что константа скорости реакции нитрозирования обратно пропорциональна основности амина, поэтому опасность, связанная с внутрижелудочным нитрозированием, может быть много выше от слабоосновных аминов. С увеличением времени реакции нитрозирования и повышением температуры существенно возрастает выход нитрозоаминов, что играет важную роль в образовании их при хранении и в процессе обработки продуктов.

Таким образом, процесс образования нитрозосоединений многофакторный. И чтобы его предотвратить, прежде всего нужно снизить содержание соединений, необходимых для синтеза /нитратов, нитритов, аминов, амидов/, а также искать ингибиторы процесса нитрозирования.

Выявлен целый ряд веществ - аскорбиновая кислота, танины, α -токоферол, цистеин, некоторые фенолы, глутатион, кофеин, витамин А и другие, способные тормозить образование нитрозосоединений. Наиболее эффективным ингибитором нитрозирования аминов считается аскорбиновая кислота.

Установлено, что нитрозирование может происходить внутри живого организма. Эндогенное образование нитрозосоединений происходит при наличии определенных патологических состояний в организме. Например, при воспалении мочевого пузыря, различных отклонениях функции желудочно-кишечного тракта и др.

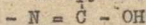
Подавляющее число соединений, контакт с которыми вызывает опухоли, сами по себе вовсе не являются канцерогенными. Вещества, ответственные за их канцерогенный эффект, образуются, как правило, лишь в результате их многообразных химических превращений в организме: гидроксирования, ацетилирования, образования соединений с глюкуроновой, фосфорной кислотами и т.д.

Например, нитрозодиметиламин, попадая в организм, окисляется - образуется гидроксинитрозамин. В результате его последующего расщепления появляется чрезвычайно активный продукт - метилкарбониевый катион. Он содержит электрон-дефицитный атом и поэтому связывается с имеющим избыточный электрон клеточным рецептором - нуклеотидным основанием в составе ДНК. Это и приводит к изменению генетической программы клетки, то есть к мутации.

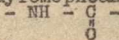
Ковалентная структура молекул ДНК и РНК сравнительно устойчива, что предопределяет их способность служить генетическим материалом. Гликозидные связи в ДНК более лабильны, чем в РНК. Од-

нако, как ДНК, так и РНК вступают во множество химических реакций.

Азотистая кислота реагирует с аминогруппами оснований, превращая их в OH-группы. Образующаяся в результате группировка



подвергается таутомеризации и принимает вид



Таким образом, азотистая кислота при взаимодействии с нуклеиновыми кислотами превращает цитозин в урацил. Предполагают, что нарушение кодирования вызывает алкилирование нитрозамином гуанина, аденина и тимина. Можно считать, что азотистая кислота является эффективным химическим мутантом; образуемые продукты мутации способны внедряться в ДНК или видоизменить первичную ее структуру за счет сдвига спирали.

Нитрозосоединения относятся к супермутагенам. Они обладают в десятки и сотни раз большей мутагенной активностью, чем ионизирующее излучение, и способны вызывать генные мутации в больших концентрациях.

Канцерогенный эффект установлен при совместном присутствии вторичных, третичных аминов или амидов и нитрита натрия. При раздельном введении этих веществ образования опухолей не происходит.

Как правило, нитрозосоединения вызывают опухоли в нескольких или во многих органах. Подмечено, что симметричные замещенные диалкилнитрозамины поражают печень, а несимметричные — пищевод. Главной мишенью в мутагенезе служит ДНК.

Для нитрозосоединений характерна прямая зависимость канцерогенного эффекта от дозы и времени их влияния на организм. Чаще всего и в большем количестве нитрозамины содержат растительные продукты, богатые нитратами — нитритами и подвергшиеся обработке и длительному хранению. Резко замедляет образование нитрозосоединений хранение продуктов при низких температурах.

9. Влияние хранения, технологической и кулинарной обработки на содержание нитрозаминов в пищевых продуктах

Хранение многих видов пищевых продуктов, особенно в неблагоприятных условиях, приводит к увеличению содержания в них нитрозаминов. В наибольшей степени это относится к мясным продуктам и продуктам растительного происхождения. Хранение продуктов

при низких температурах резко замедляет образование нитрозаминов. Таким образом, уровень нитрозаминов при хранении пищевых продуктов определяется временным и температурным фактором, а также процессами, протекающими в пищевом продукте при его хранении и ведущими к изменению качественного и количественного состава нутриентов пищевого сырья и готовой продукции.

Интенсивность образования нитрозаминов определяется первоначальной концентрацией предшественников и в первую очередь нитратов и нитритов. Первичная кулинарная обработка снижает содержание нитратов. Так, очистка, мытье и вымачивание продуктов уменьшает его на 5-15%. Хранение очищенных овощей в холодильнике не повышает концентрации нитратов, тогда как при комнатной температуре оно возрастает. При варке овощей до 80% нитратов и нитритов вымывается в отвар. При варке инактивируются ферменты и прекращается восстановление нитратов в нитриты. Даже при бланшировании овощей горячей водой содержание нитратов уменьшается на 10-50%. Полагают, что при жесткой термической обработке нитраты не только вымываются, но и частично разрушаются с образованием оксидов азота и кислорода. Таким образом, в готовых овощных блюдах нитратов меньше, чем в исходных продуктах /в среднем на 20-25%/. При использовании овощей, богатых нитратами, следует применять рациональный способ кулинарной обработки.

В свежих продуктах как растительного, так и животного происхождения нитрозосоединения встречаются в незначительных количествах. Наибольшим уровнем загрязнения отличаются продукты, подвергнутые кулинарной обработке или заложенные на длительное хранение. Высоким содержанием их отличаются те продукты, которые в ходе переработки подвергаются различной степени ферментации. При этом процессе создаются условия, способствующие синтезу нитрозосоединений - изменение pH среды в кислую сторону, частичный распад белковых молекул и высвобождение аминных групп, восстановление нитратов в нитриты и т.д. Использование специй и посолочных компонентов так же приводит иногда к увеличению количества нитрозосоединений. Установлено, например, что черный перец, выращенный в отдельных странах, содержит нитрозопирролидин, а паприка нитрозопиперидин.

При варке белковые продукты могут образовывать пролин, гидроксипролин и аргинин, а также амины - пирролидины и пиперидин, которые также способны нитрозироваться.

Технологические особенности приготовления и консервирования пищевых продуктов являются одним из факторов, определяющих уровень

поступления в организм человека канцерогенных нитрозаминов. Для каждой группы продуктов устанавливается оптимальный срок хранения засоленных и копченых продуктов. Не допускается пережаривание продуктов.

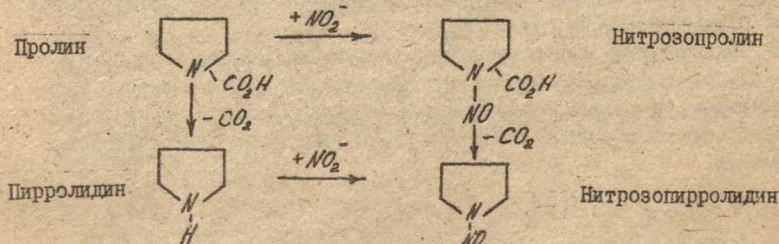
Мясные продукты. В свежих продуктах, особенно растительного происхождения, N-нитрозосоединения либо отсутствуют, либо обнаруживаются в ничтожно малых концентрациях. В то же время в отдельных образцах мясных продуктов домашнего копчения и мяса, подвергнутого обильной засолке и длительному хранению при температуре выше 10°C, спектр обнаруженных нитрозаминов шире, а содержание их намного выше.

В процессе посола происходит необратимый распад некоторой части белковых веществ мяса, образуются полипептиды и низкомолекулярные азотсодержащие соединения, в частности, аминокислоты и амины, которые в результате реакции нитрозирования служат источником нитрозосоединений.

Обработка мясных продуктов копильным дымом ускоряет ряд процессов, в том числе и реакции нитрозирования. Нитрогазы, содержащиеся в копильном дыме, способствуют образованию нитрозаминов.

Консервирование ряда мясopодуKтов, особенно из предварительно посоленного мяса, содержащего определенное количество нитритов /нитратов/, способствует образованию нитрозаминов. Предварительный посол, как было отмечено выше, ведет к образованию аминокислот и аминов, что благоприятствует процессу нитрозирования. Тепловая обработка при консервировании, в частности бланшировка, обжарка и стерилизация, также способствуют этим реакциям.

Определенный интерес представляет влияние процессов жарки и варки на образование нитрозаминов. В большей степени нитрозамины образуются при жарке уже готовых изделий. Так, из предполагаемых путей образования нитрозаминов в жареном беконе наиболее вероятны два: нитрозирование пролина с последующим декарбоксилированием нитрозопролина и декарбоксилирование пролина с последующим нитрозированием пирролидина:



Нитрозамины при этом образуются в больших количествах в жареных жирных слоях и в вытопленном из них жире. Предполагают, что обнаружение нитрозаминов в жирных частях бекона связано с его липофильностью, а более низкие концентрации в постных — с достаточно высокой летучестью некоторых нитрозаминов.

На содержании нитрозаминов существенно сказывается продолжительность тепловой обработки и температура. Как правило, увеличение времени нагревания мясопродуктов приводит к значительному повышению содержания нитрозаминов. Высокие температуры также способствуют этому процессу.

Таким образом, для получения безопасной пищи необходимо прежде всего выполнить следующие мероприятия: сведение к минимуму содержания в продуктах предшественников нитрозаминов, максимально использовать мясо в свежесваренном виде, четко выполнять рецептуры, режимы обработки и другие технологические требования при производстве колбасных и копчено-соленых изделий, а также баночных консервов.

Рыбные продукты. Частота обнаружения некоторых нитрозаминов в рыбе и рыбных продуктах достаточно высока, хотя и несколько уступает солено-копченым мясным продуктам.

Из различных технологических процессов изготовления рыбных продуктов в наибольшей степени способствуют образованию нитрозаминов посол, созревание, копчение и консервирование.

В свежей рыбе нитрозаминов содержится незначительно, что, видимо, связано с составом рыбной ткани: в свежей рыбе содержание аминов незначительно. Однако при хранении, и особенно при порче рыбы, содержание аминов резко возрастает, причем охлаждение рыбы полностью не приостанавливает это накопление.

При посоле и созревании рыбы под влиянием ферментов происходит расщепление белков, что повышает в продукте содержание аминов и способствует образованию нитрозаминов. Наличие нитратов, добавление специй и сахара также благоприятствуют образованию нитрозаминов. Содержание нитрозаминов в соленой рыбе зависит и от качества соли. Так, в сельди, соленой технической солью, количество нитрозаминов значительно выше, чем в этой же рыбе, приготовленной с использованием чистой соли.

Вяление рыбы также приводит к повышению содержания в продукте нитрозаминов. Протекающие при хранении консервов процессы способствуют образованию нитрозаминов за счет протекающего со временем гидролиза белков и жиров и увеличения количества небелковых веществ.

Копчение рыбы – важная операция, применяемая при изготовлении рыбных продуктов. Однако оно способствует образованию нитрозаминов, в особенности при несоблюдении режима копчения. Желательно при этом копчение проводить при возможно более низкой температуре. Показана также эффективность замены технологического дыма, из которого продукт сорбирует около 10% окислов азота, способствующих образованию нитрозаминов, копильной жидкостью. Соблюдение технологии копчения и использование копильной жидкости позволяет получать копченую рыбу, практически не содержащую нитрозаминов.

Молочные продукты. Иногда высок и уровень загрязненности летучими нитроземинами молочных продуктов. Отмечается, например, содержание в них диметилнитрозамина, диэтилнитрозамина, а в кисломолочных продуктах /простокваша, сметана, брынза овечья/ порой содержатся нитрозамины в еще большем количестве.

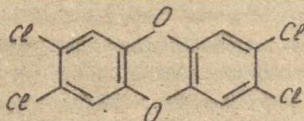
Особо следует отметить повышенное содержание нитрозаминов в продуктах переработки молока, прежде всего в сырах. Попадать в сыр нитроамины могут в результате внесения избытка нитратов при его изготовлении. Во-первых, на этапе его посола как примесь к соли. Нитраты натрия или калия добавляют также в молоко для подавления или торможения действия газообразующей микрофлоры, вызывающей вспучивание сыров.

Предшественники нитроаминов появляются в сыре и при его созревании. При созревании сыра под воздействием ферментов происходит распад белков с образованием альбумоз, пептонов, полипептидов, дипептидов и аминокислот, образуются также продукты более глубокого разложения белков – аммиак, амины, кислоты, спирты, альдегиды, кетоны и др. Наличие в сыре легко нитрозирующихся соединений, а также нитратов, легко восстанавливающихся в нитриты, создает благоприятные условия для образования нитроаминов. Некоторые технологические приемы – увеличение времени созревания, копчение сыров и другие способствуют повышению содержания в них нитроаминов.

Нитроамины содержатся также и в некоторых напитках. Из напитков нитроамины выявляются, например, в пиве. В натуральных винах и алкогольных напитках они встречаются реже, чем в пиве. Обнаружение нитроаминов в некоторых напитках, видимо, связано с технологическим процессом их приготовления и качеством зерна. Наибольшее количество нитроаминов образуется в солоде и в прямом методе сушки, содержание их в винах определяется условиями ферментации сусла и мезги.

10. Диоксины

Определенную опасность для здоровья человека представляют так называемые диоксины. Под диоксинами следует понимать не какое-то конкретное вещество, а несколько десятков семейств, включающих трициклические кислородосодержащие ксенобиотики, а также семейство бифенидов, не содержащих атомы кислорода, и их изомеры. Наиболее токсичным, действие которого сильнее цианидов, стрихнина, отравляющих газов /зомана, зарина, табуна, VX -газа/ является 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-пара-диоксин, существующий в 22 возможных изомерах:



Молекула диоксина имеет форму прямоугольника размером $3 \cdot 10 \text{ \AA}$. Это позволяет ей точно вписываться в рецепторы живых организмов. Они физиологически очень активны и подавляют жизненные функции рецепторов. Симптоматика диоксинового отравления крайне сложна. Диоксин может годами накапливаться в организме и со временем подавлять иммунные возможности организма. Результатом действия диоксинов являются злокачественные опухоли, наследственные генетические изменения, приводящие к рождению детей уродов, психические расстройства и т.д.

Диоксины образуются при уничтожении отходов в мусоросжигательных печах, особенно при сжигании синтетических органических материалов, содержатся в выхлопных газах автомобилей, в табачном дыме и практически везде, где ионы хлора, брома или их сочетания взаимодействуют с активным углеродом в кислородной среде. Естественно, что наибольшие их количества получаются при определенных видах химического синтеза или в технологических процессах, связанных, например, с хлорированием. Так, диоксин встречается практически в любой бумаге: для получения целлюлозы древесную массу хлорируют, чтобы освободить ее от лигнина. Подходящие условия для образования диоксинов создаются при попадании фенолов в хлорируемую воду. Они могут и сопутствовать фенолам из-за несовершенства технологии производства последних.

Пыль - основной источник диоксина, попадающего в организм человека. Причем главный носитель пыли - не воздух, а пища. Гол-

ландские исследователи, например, утверждают, что 96% всего потребляемого человеком диоксина попадает в организм во время еды. Немецкие химики обнаружили опасные уровни содержания этого вещества в мясе, рыбе и молочных продуктах. В зелени и овощах его меньше.

Стекая с отходами производства в реки, водоемы, почву, ксенобиотики усваиваются живыми организмами и попадают на обеденный стол человека вместе с мясом, рыбой, молоком. Диоксин может попадать в пищу из упаковки, например, кофе и чай. Особо опасны разовые пакетики с кофе: это продукт маслянистый, а диоксин - вещество липофильное, легко растворимое в жирах.

Наиболее приемлема поэтому целлофановая упаковка. Не следует держать на открытом воздухе даже короткое время еду, которую нельзя ополоснуть водой, как и не следует заворачивать ее в бумагу, особенно продукты животного происхождения с высоким содержанием жиров.

Официально установленная суточная санитарная норма диоксина в разных странах колеблется от 0,006 до 10 пикограмм / 10^{-12} г/ диоксина на 1 кг веса. Это весьма ничтожная величина - поэтому обнаружить их и измерить степень заражения очень сложно и дорого. Требуется сверхчувствительные приборы: хроматографы и масс-спектрометры только высшего класса. Вредное действие диоксинов усугубляется еще и тем, что они способны накапливаться в организме и являются весьма стабильными ядами: период полураспада их, например, в почве - 10-12 лет, в организме человека - 6-7 лет. Они не растворимы в воде, устойчивы к изменениям температуры, к действию кислот и щелочей.

II. Полициклические ароматические углеводороды /ПАУ/

Около двухсот лет назад один из английских врачей обратил внимание на то, что трубочисты болеют раком кожи чаще, чем люди других профессий. Примерно в то же время была высказана гипотеза о существовании канцерогенных /вызывающих рак/ химических соединений.

Впоследствии выяснилось, что это заболевание вызывает не конкретно сажа, а продукты, сопровождающие ее. Аналогичные компоненты, как оказалось, содержит и деготь. К концу 20-х годов нашего века было установлено, что рак у подопытных животных вызывают некоторые соединения из класса полициклических углеводородов /но далеко не все/. Наиболее типичный представитель канцерогенов - 3,4 бензапирен - $C_{20}H_{12}$, который можно рассмотреть

как производное циклического углеводорода - пирена.

К настоящему времени идентифицировано более 200 канцерогенных представителей ПАУ. Среди них бензапирен обладает наибольшей стабильностью. Он относится к наиболее сильным канцерогенам из числа ПАУ.

ПАУ могут образовываться за счет биогенных процессов - синтеза ПАУ растениями, микрофлорой, дрожжами. Существенную роль в загрязнении окружающей среды играют техногенные источники ПАУ: печные предприятия, теплоэнергетические установки, а также транспорт.

Предполагают, что воздушно-пылевое загрязнение сельскохозяйственных культур имеет доминирующее значение. Благодаря электростатическим и адсорбционным силам канцерогены могут прочно удерживаться в листьях /плодах/ и вследствие растворимости в липоидах проникать затем в восковидный слой.

Накопление бензапирена в растениях мигрирующим путем через корневую систему незначительно, т.к. бензапирен плохо растворяется в воде и слабо трансформируется клеточным соком. В зеленой части растений /стебли, листья/ уровень бензапирена на порядок больше, чем в семенах, а в оболочке плодов и зерен на 10-30% и более выше, чем в сердцевине. По степени накопления бензапирена в съедобных частях растений культуры располагаются в следующем порядке: салат > редис > картофель > морковь > капуста > огурцы > шпинат. Имеются и другие особенности.

Высокие концентрации бензапирена могут встречаться в растительных маслах. В растительные продукты он может попадать в процессе обжаривания или сушки, особенно при непосредственном контакте с дымом. Бензапирен обнаруживали в подгоревшей корке хлеба, в подгоревшем бисквите, при сушке зерна дымом.

Незначительное содержание бензапирена в продуктах животного происхождения - молоке, свежем мясе. Жаренье лишь немного увеличивает концентрацию бензапирена в мясе, а копчение - значительно. При копчении в наружной части продукта бензапирена в несколько раз больше, чем во внутренней. При хранении происходит миграция бензапирена внутрь продукта. Поэтому рекомендуется сокращать сроки хранения копченостей.

В одних продуктах этот канцероген поступает из окружающей среды, в других пищевых продуктах накапливается в процессе термической обработки /копчение, жарение, сушка/ или неправильной технологической обработки /например, использование жиров при повторном и длительном нагревании их/.

В большем или меньшем количестве они образуются в процессах неполного сгорания всех видов топлива. Канцерогенные полициклические углеводороды есть и в саже. Они накапливаются в копоти, оседающей на стенках коптильных камер, а оттуда могут проникнуть в копчености. Следует отметить, что чистый 3,4-бензапирен действует на клетки слабее, чем, например, адсорбированный на поверхности твердых частиц – сажи, пыли и т.д. Все эти обстоятельства необходимо учитывать в практической работе технолога общественного питания.

Бензапирен образуется при жарке зерен кофе, в подгоревшей корке хлеба, в копченой домашним способом рыбе или мясе, во многих растительных пищевых продуктах на фоновом уровне. Фоновый уровень бензапирена, например, в зерне непостоянен и колеблется в значительных пределах.

Содержание бензапирена в напитках зависит от сорта чая и технологии его изготовления. Не рекомендуется употребление большого количества горячего чая крепкой заварки.

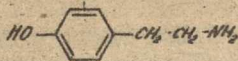
Существует прямая зависимость между заболеваемостью раком и количеством поглощаемых с пищей канцерогенных полициклических ароматических углеводородов, в частности, бензапирена. Поэтому роль мероприятий, направленных на предупреждение непосредственного контакта человека с канцерогенными веществами, трудно переоценить.

12. Природные токсиканты

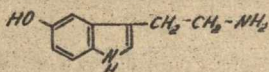
Природные токсиканты – это натуральные, присущие данному виду продукта биологически активные вещества, которые могут при определенных условиях потребления вызвать токсичный эффект. К природным токсикантам относятся биогенные амины, некоторые алкалоиды, цианогенные гликозиды, кумарины и ряд других соединений.

12.1. Биогенные амины

Согласно гипотезе о роли биогенных аминов, депрессия возникает как результат истощения нейромедиаторов, которые ответственны за сон, возбудимость, аппетит и психомоторную активность. Считают, что они выступают в качестве ингибиторов моноаминоксидазы. К таким веществам относится, например, тирамин. Тирамин чаще всего обнаруживается в ферментированных продуктах /например, в сыре/, а также в некоторых рыбных продуктах /например, в маринованной сельди/. Его формула:



Серотонин /5-окситриптамин/ - индолалкильный амин



содержится главным образом в овощах и фруктах /например, томаты, оливки/ а также в шоколаде. Так же, как и тирамин, вызывает депрессивное состояние.

Из других биогенных аминов, обладающих более слабым действием на организм, следует отметить путресцин, кадаверин и спермидин /соответственно четырех-, пяти- и семуглеродистый диамин/:



Путресцин



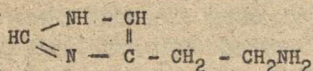
Кадаверин



Спермидин

Указанные диаминны содержатся в некоторых сырах и консервированной рыбе. При этом их содержание увеличивается при хранении рыбной продукции.

Частн отравления гистамином, образующимся из гистидина. В некоторых сортах рыб концентрация гистидина довольно высока. Количество гистидина в различных тушках рыб одного и того же вида может колебаться в 100-кратных пределах. Образование гистамина в рыбе связано с бактериальным загрязнением после ее вылова.



Гистамин

Отравление гистамином, содержащимся в пищевых продуктах, часто называют "скумбриевым отравлением", поскольку оно обусловлено употреблением в пищу рыб из семейства скумбриевых /скумбрия, тунец, макрель/.

Свежая рыба не токсична, однако при температуре 20-30°C и воздействии ферментов многих микроорганизмов происходит интенсивное дека-бокислирование гистидина с образованием больших коли-

честв гистамина. Гистамин термостоек, поэтому сохраняется даже в баночных консервах. При жарении рыбы содержание гистамина возрастает.

При концентрации гистамина в рыбе 50-100 мг/кг может наступить легкое отравление, 100-1000 мг/кг - отравление средней тяжести, более 1000 мг/кг - тяжелое. Гистамин может способствовать проявлению пищевой аллергии и являться предшественником канцерогенных нитрозосоединений. Пострадавшие часто отмечают специфический резкий или горький /перечный/ вкус рыбы. В ряде случаев зарегистрированы отравления гистамином при употреблении креветок, раков, сыра.

Для уменьшения риска поражения токсинами рекомендуется до использования рыбы ее хранение при низких температурах с соблюдением регламентированных сроков хранения; в необходимых случаях контролируют содержание гистамина химическими методами.

Потребление рыбы, содержащей в мясе ≥ 50 мг% гистамина приводит к острым кишечно-желудочным заболеваниям.

Возможны отравления, вызванные биотоксинами продуктов моря. К ним относятся фитотоксины, которые продуцируются водорослями и динофлагелляты /одноклеточные панцирные жгутиковые/. Чаще фитотоксины воздействуют на человека при переносе по трофическим цепям: водоросль - рыба - хищные рыбы - человек. В каждом последующем звене концентрации токсина, как правило, возрастает до одного порядка. Поэтому крупные и хищные рыбы наиболее токсичны, особенно токсична их печень.

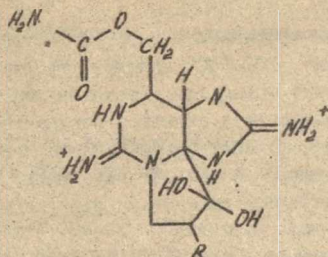
Сигуатера - собирательное название пищевых отравлений, вызываемых рыбами, кормившимися токсичными динофлагеллятами при красном, зеленом и буром цветении воды при бурном развитии водорослей. Токсикацию могут вызвать свыше 400 видов рыб, среди них сардинелла, ставрида, некоторые виды тунца.

Сигуатоксин $C_{54}H_{78}O_{24}$ - принадлежит к сильноокисленным липидам, близок полиэфирам жирных кислот, содержит антихолинэстеразную фракцию, не разрушается при термической обработке, сушке, замораживании. Этот токсин, как и омега-3 кислота, воздействует на проницаемость клеточных мембран для ионов Na^+ , K^+ , Ca^{+2} .

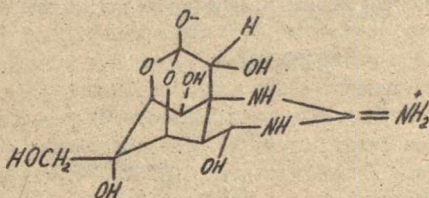
Токсин способен накапливаться в организме.

Сине-зеленые водоросли продуцируют токсичные пептиды, бурные водоросли - высокотоксичные диэтиловые перекиси. Из токсинов динофлагеллятов реальную опасность для здоровья человека представляет сакситоксин /сложный алкалоид состава $C_{10}H_{17}NO_4$, производ-

ное тетрагидропурина/, вызывающий паралич дыхания:



R : Н- сакситоксин, ОН-гониаутоксин



тетродотоксин

Некоторые виды придонного планктона продуцируют высокотоксичную омега-3 кислоту / $C_{44}H_{68}O_{13}$ /.

К высокоактивным токсинам относится тетродотоксин, продуцируемый некоторыми видами рыб. Он специфически блокирует мембранный транспорт натрия. Является аминоперекисным соединением канозолина / $C_{10}H_{21}O_{16}$ /.

Токсин термостабилен, смертельная доза для человека 0,01 мг на 1 кг массы тела. Продуцируется отдельными видами рыб, моллюсков и других гидробионтов. По пищевой цепи они могут попадать в организм, приводя к тяжелым заболеваниям. Они вызывают диарею, а также содействуют раковым заболеваниям.

Большую группу токсических компонентов пищи составляют фитотоксины пептидной природы. Высокоактивный лектин-вискумин состоит, например, из двух полипептидных цепей, объединенных дисульфидными связями. Он блокирует процесс биосинтеза белка. Высокое содержание лектинов обнаружено в фасоли обыкновенной, соевых бобах и некоторых других бобовых. Лектины являются термолabile соединениями и при обычной кулинарной обработке продуктов разрушаются. Однако при употреблении сырой или недоваренной

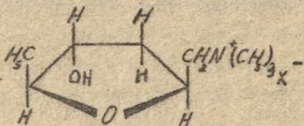
фасоли или других бобовых могут наблюдаться случаи острых пищевых отравлений. Замачивание фасоли в воде в течение 18 ч приводит к удалению 20–65% лектинов. Красная фасоль содержит больше лектинов. Важно подчеркнуть, что в некоторых случаях при термической обработке фасоли токсичность лектинов возрастает – видимо, при температуре образуются субъединицы с меньшей молекулярной массой, способные проникать через клеточные мембраны.

К токсинам пептидной природы относятся отличающиеся исключительно высокой токсичностью циклопептиды, продуцируемые шляпочными грибами – аматоксины /группа циклических октапептидов/ и фаллотоксины /группа циклических гептапептидов/. Аматоксины значительно более токсичны, чем фаллотоксины.

Кулинары-технологи часто имеют дело с приготовлением грибных блюд. Нередки и отравления. Чаще всего они связаны с попаданием в пищу несъедобных грибов.

Общезвестна опасность, которую таит в себе бледная поганка – самый ядовитый гриб из всех встречающихся на территории нашей страны. Существуют зеленая, желтая и белая поганка. Все они содержат очень ядовитое вещество – фаллоидин. 25–30 мг этого яда, содержащихся в одном грибе бледной поганки достаточно, чтобы вызвать смертельное отравление. Высокая токсичность объясняется необычными свойствами фаллоидина. Он совершенно не растворяется в воде, сохраняет свою ядовитость даже после 20 минут кипячения. Поэтому кулинарная обработка не спасает от отравления бледной поганкой. Действие яда начинается через несколько часов. Токсин гриба, проникший в кровь, удалить из организма практически невозможно.

Отмечены и отравления мухоморами. Основное ядовитое начало мухоморов – алкалоид мускарин. Это сильный яд; 3–5 мг которого могут привести к смерти /3–4 гриба мухомора/. Симптомы отравления появляются через 30–40 минут после того, как гриб съеден.



Мускарин

Мускарин перевозбуждает вегетативную нервную систему. Снять это перевозбуждение можно с помощью атропина.

Существуют и неспецифические грибоые отравления: они обычно сводятся к желудочно-кишечным расстройствам. Причиной их мо-

гут быть, например, ложные опята. Аналогичное заболевание бывает от свинушек, сыроежек, волнушек, если перед употреблением их не отварить.

Нужно иметь также в виду, что старые грибы в какой-то степени всегда ядовиты: в них накапливаются продукты распада белковых и жировых веществ, которые вызывают расстройства нервной системы, пищеварения, одышку, упадок сердечной деятельности.

Грибные отравления лечат, как правило, в стационаре. До прибытия врачебной помощи нужно прежде всего вывести ядовитые вещества из организма: принять слабительное, промыть желудок раствором марганцевокислого калия. Чтобы облегчить состояние больного: нужно дать ему холодно, слегка подсоленную воду, холодный крепкий чай, кофе, молоко.

Известны белки, специфически связывающие витамины. Таким антивитамином белковой природы является авидин. Авидин содержится в яичном белке, имеет биотинсвязывающий центр и исключительно прочно связывает биотин /витамин группы В/, в результате чего последний теряет свою биохимическую активность.

12.2 Алкалоиды

Многие продукты растительного происхождения содержат алкалоиды и гликозиды, обладающие сильным биологическим действием на живой организм.

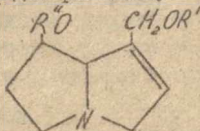
Алкалоиды имеют сложное химическое строение, в основе их лежат самые разнообразные гетероциклические ядра: пирролидин, пирридин, хинлолин, индол, имидазол, пурин и т.д. Имеют основной характер. Обычно алкалоиды содержатся в растениях в виде солей органических кислот: яблочной, лимонной, щавелевой, янтарной и кислот, специфических для ряда алкалоидов /хинная, меконовая и др./

В большинстве случаев в растениях находится смесь алкалоидов, близких по химическому строению. Они содержатся в основном в определенных частях растений, чаще всего в цветках, плодах, листьях, коре. Количественное содержание и качественный состав алкалоидов может меняться в растениях в зависимости от времени года.

Алкалоиды — это группа веществ, относящаяся к азотистым основаниям. Алкалоидоносными растениями являются в основном растения нескольких семейств: бобовых, маковых, пасленовых, лютиковых, мареновых и сложноцветных. В растительном мире алкалоиды распространены неравномерно. Их содержание обычно невелико /не

выше 1% сухой массы/, за исключением небольшого числа видов растений /хищное дерево, опиный мак, некоторые пасленовые/. В растениях содержится, как правило, группа родственных алкалоидов, хотя имеются растения, концентрирующие отдельные алкалоиды в тех или иных тканях. Во флоре нашей страны найдено свыше 300 алкалоидных растений.

Отдельные представители этих классов соединений могут выступать, с одной стороны, как ценнейшие фармацевтические препараты, оказывать полезное для организма действие, и, с другой стороны, могут являться ядами для чужего организма. Во многих случаях их действие определяется применяемыми дозами: отдельные представители их в малых дозах чаще всего оказывают полезное физиологическое действие, в больших концентрациях проявляют свойства ядов. Сильнейшими печеночными ядами являются пирролизидиновые алкалоиды, содержащиеся в 1200 видах растений.



R', R'' - углеводородные радикалы

Пирролизидиновые алкалоиды

В клетках печени при их поступлении в организм образуются исключительно реакционноспособные соединения - пирролы. У некоторых из них обнаружены канцерогенные свойства.

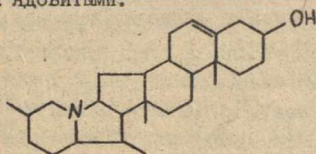
Алкалоиды весьма разнообразны по спектру своего воздействия на организм. Они, как правило, гидролизуются под действием ферментов и выделяют продукты с ярко выраженной способностью окислять Zn -глутатион. Могут блокироваться аминогруппы остатков аминокислот, что также вызывает сильный токсикоз и тяжелые заболевания.

Как уже отмечалось, одни алкалоиды могут оказывать положительное действие на организм, другие - нежелательное действие и даже являться ядами. Так, некоторые растительные продукты являются природным источником пуриновых алкалоидов, которые используются для приготовления напитков - листья чая, зерна кофе, бобы какао. Они содержат алкалоиды кофеин, теобиллин, теобромин. Установлено влияние указанных напитков на стимулирование работы центральной нервной системы и сердца. Действие на сердце и скелетные мышцы особенно сильно выражено у кофеина. Теобромин и теобиллин являются мочегонными и расширяющими коронарные сосуды сред-

ствами. В значительных количествах эти же алкалоиды оказывают угнетающее действие на организм.

Алкалоиды образуются непосредственно из ароматических аминокислот по реакции Манниха /из аминов и альдегидов/, причем аминокислоты могут дать начало обоим главным реагентам. Реакция Манниха идет через образование шиффова основания и приводит к циклизации. В результате окисления цикла образуется изохинолиновое ядро - характерный структурный элемент большой группы алкалоидов. Этой схемой можно объяснить образование папаверина и морфина, образующихся в опиийном маке.

Вырабатываемые растениями алкалоиды во многих случаях являются производными стероидов. К числу таких соединений относится соланидин, присутствующий в кожуре и побегах картофеля и делающий их весьма ядовитыми.



Соланидин - алкалоид
из кожуры картофеля

Клубни картофеля с повышенным содержанием соланина неоднократно были причиной тяжелых отравлений, иногда с летальным исходом, а также обострения таких заболеваний, как гастрит и язва желудка.

Шляпочные грибы могут продуцировать алкалоиды, обладающие галлюциногенным действием: триптаминовые производные, мускарин и буфотенин.

12.3 Гликозиды

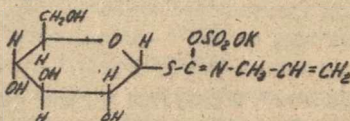
Гликозиды - это большая группа веществ, молекулы которых состоят из остатка сахаридов, а также из остатка того или другого органического соединения, не относящегося к сахарам. Сахарная часть гликозида называется гликоном, а несugarная часть - агликоном.

Связь сахара с агликоном в гликозидах осуществляется через атомы O, N и S. В химическом отношении гликозиды в основном имеют нейтральный характер. Сахарная часть гликозидов способствует растворимости гликозидов, их проницаемости через клеточные мембраны, тем самым усиливая действие агликона. Встречаются чаще всего в плодах, корне, коре. меньше содержатся в листьях.

Гликозиды гидролизуются в желудочно-кишечном тракте до соответствующих агликонов, которые обладают способностью окислять SH -глутатион, создают его острый дефицит, что сопровождается развитием гемолитического синдрома.

Гликозиды чрезвычайно широко распространены в растениях, в качестве неуглеводного компонента в них могут содержаться самые разнообразные соединения. Так, в ростках картофеля, в ботве, в клубнях содержится гликозид соланин, обладающий ядовитым действием. Он содержится обычно на поверхности клубней, при очистке которых удаляется, а при варке картофеля разрушается. Агликоном гликозида соланина является алкалоид соланидин /см. выше/.

Гликозиды в большинстве случаев являются веществами, обладающими горьким вкусом и специфическим ароматом. Эти свойства используются в пищевой промышленности. Например, синигрин, содержащийся в семенах горчицы, придает ей характерный запах и горький вкус. Связь агликона с сахаром в синигрине происходит через атом серы, а действующим началом этого гликозида является аллил-изоотиоцианат:

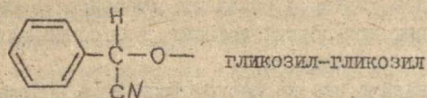


Обычно гликозиды в растениях сочетаются с ферментами, осуществляющими их гидролиз. Для горчицы таким ферментом является мирозин, который при замешивании с водой порошка горчицы, гидролизует синигрин с образованием горчичного масла /аллил-изоотиоцианата/ - $H_2C=CH-CH_2-N=C=S$. Горчицу готовят с теплой водой. При действии горячей воды фермент мирозин инактивируется, и расщепления гликозида с выделением горчичного масла не происходит. Другой пример - глюковалин, находящийся в плодах ванили, подвергается ферментативному гидролизу с образованием ванилина и глюкозы, создающих соответствующие органолептические свойства пищевого продукта.

Синигрин - гликозид, содержится в таких используемых человеком в пищу растениях, как хрен обыкновенный, горчица сарептская, цветная капуста некоторых видов. Он обладает генетической активностью и проявляет мутагенные свойства. Мутагеном является не сам синигрин, а его метаболит - аллил-изоотиоцианат, образующийся в кишечнике после ферментативного гидролиза синигрина.

Во многих растениях довольно широко распространены циано-

генные гликозиды, особенно в семенах растений. Агликоном цианогенных гликозидов являются нитрилы, или эфиры синильной кислоты.



Амигдалин /в масле горького миндаля/.

Типичным представителем цианогенных гликозидов является амигдалин. Ферментативный гидролиз его не заканчивается разделением на сахар и агликон. Агликон подвергается более глубокому гидролизу, при этом выделяется синильная кислота - сильнейший яд. Ферментом при этом выступает эмульсин. Отравления людей происходят в том случае, если семена содержат одновременно эмульсин и цианогенные гликозиды. Ниже приводятся данные о распространенных цианогенных гликозидах:

<u>Гликозид</u>	<u>Растение /семена/</u>
Амигдалин	Миндаль, яблоня, рябина, боярышник, слива, айва
Дуррин	Сорго
Пруназин	Черемуха

Иногда синильная кислота образуется у таких растений, как гречиха; листья красной смородины содержат самбунагрин, изомер пруназина, являющегося цианогенным гликозидом.

С наличием амигдалина связан горький вкус горького миндаля, а также абрикосовых, сливовых и персиковых косточек. При большом потреблении горького миндаля может наступить отравление, вызываемое синильной кислотой, которая освобождается при распаде амигдалина в желудочно-кишечном тракте и является одним из наиболее сильных ингибиторов цитохромоксидазы.

В наливках и настойках, полученных из фруктов с косточками, амигдалин гидролизуются ферментами с образованием синильной кислоты, что опасно для здоровья. Поэтому хранить такие наливки и настойки длительное время /свыше 1 года/ не рекомендуется. В то же время компоты и варенья из косточковых безопасны, т.к. при нагревании ферменты, гидролизующие амигдалин, инактивируются и образования синильной кислоты не происходит.

12.4. Другие природные токсиканты и антивитамины

К компонентам пищевых продуктов оказывающим неблагоприятное действие на организм, относится большая группа так называемых антиаллиментарных веществ, снижающих усвояемость отдельных пищевых веществ: ингибиторы протеиназ, антивитамины и деминерализующие факторы.

Некоторые олигосахариды, являющиеся природными компонентами, например, бобовых /рафиноза, стахиоза/ вызывают серьезные диспепсические расстройства и диарею. Токсический эффект могут давать и некоторые жирные кислоты, в частности, длинноцепочечные /например, эруковая кислота, характерная для рапсового и горчичного масел/, а также трансизомеры жирных кислот и фураноидные жирные кислоты, найденные у некоторых видов рыб.

В некоторых растениях встречаются и другие природные токсиканты, например, кумарины /в некоторых листовых овощах/.

Госсипол является клеточным, сосудистым и нервным ядом, он легко всасывается в желудочно-кишечном тракте, медленно выделяется из организма и при повторных поступлениях действует кумулятивно. Чаще всего он накапливается в печени животных при их кормлении хлопковым шротом; наиболее чувствительны к госсиполу свиньи, овцы и крупный рогатый скот. Использование субпродуктов с нарушением технологии их приготовления и частом употреблении может привести к пищевой интоксикации.

По своей химической природе кумарины являются ненасыщенными ароматическими лактонами, а госсипол - димер сесквитерпена.

С древних времен известны случаи отравления медом. В некоторых районах мед из нектара семейства вересковых может вызвать интоксикации, связанные с наличием так называемых андромедотоксинов - производных андромедола. Таким образом, вредные вещества могут содержаться в собственных компонентах пищи, их влияние может проявиться при нарушении технологии приготовления тех или иных блюд. Так, непроваренная фасоль и яйца содержат ингибиторы протеолитических ферментов, в частности, трипсина. При жесткой кулинарной обработке ингибиторы разрушаются. Если же продукты как следует не проварить или не прожарить, то ингибиторы попадают в желудок и кишечник и блокируют работу ферментов. В результате плохо всасываются пищевые белки, возникают симптомы белковой недостаточности.

Встречаются в пище и антивитамины. Это вещества, которые либо разрушают витамины, либо встраиваются вместо них в ферментные системы, но не "работают" там. Например, огурцы содержат фермент ас-

корботоксидазу, который может разрушать витамин С, снижая биологическую ценность пищевого продукта.

Антивитамины — это соединения, близкие к витаминам по химическому строению, но обладающие противоположным биологическим действием. При попадании в организм антивитамины включаются вместе с витаминами в реакции обмена веществ и тормозят или нарушают их нормальное течение. Это ведет к витаминной недостаточности даже в тех случаях, когда соответствующий витамин поступает с пищей в достаточном количестве или образуется в самом организме. Антивитамины известны почти для всех витаминов. Так, найден целый ряд структурных аналогов, являющихся антагонистами рибофлавина, биотина, фолиевой кислоты, витаминов С, К, Е и др.

13. Яды и токсины биологического происхождения

Важное значение имеют природные загрязнители биологического происхождения — бактерии и бактериальные токсины, микроскопические грибы и продуцируемые ими микотоксины.

Следует различать бактериальные инфекции и отравления. Инфекции вызываются живыми микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности, попадающими в организм и приводящими к возникновению заболеваний — брюшного тифа, холеры, дизентерии и др. Эти заболевания передаются от человека к человеку. Пищевые отравления, вызываемые бактериальными ядами, вырабатываемыми микробами, от человека к человеку не передаются. Обычно часто встречающимися возбудителями токсикоинфекций и отравлений являются стафилококки. Последние распространены практически везде. Попадая на продукты питания, они начинают стремительно размножаться, выделяя токсины. Им-то мы обычно и отравляемся, если употребляем несвежие продукты.

В тортах, пирожных, молочных продуктах может накопиться огромное количество патогенных стафилококков. Выделяемый ими токсин приводит к тяжелому отравлению. При этом органолептика продукта не меняется.

Стафилококки могут образовывать ряд токсичных продуктов: гемолизин — растворяющий эритроциты человека, лейкоцитин — растворяющий лейкоциты, фибринолизин — растворяющий сгустки фибрина. Стафилококки патогенны, т.к. вызывают нагноения ран, абсцессы, фурункулы, ангины, воспалительные заболевания кожи, септические состояния; золотистые стафилококки, образующие энтеротоксин, могут быть причиной тяжелых пищевых отравлений.

Г.Г. Микотоксины

Микотоксины /от греч. *mykes* - гриб и *toxicon* - яд/ представляют собой вторичные метаболиты микроскопических /плесневых/ грибов. Выше 250 плесневых грибов продуцируют высокотоксичные метаболиты. Наиболее часто продуцентами микотоксинов являются виды грибов из родов аспергиллус, пенициллиум, фузариум.

Развиваясь на пищевых продуктах, многие микотоксины ухудшают их органолептические свойства, снижают пищевую ценность и загрязняют их токсинами, способными оказывать общетоксическое, мутагенное и канцерогенное действие.

Среди микотоксинов своими токсическими свойствами выделяются афлатоксины, охратоксины, патулин, трихотецены, зеараленон и др.

Так, афлатоксины вызывают острую интоксикацию печени, они способны индуцировать опухоли. Охратоксины поражают почки, патулин обладает сильными тератогенными и канцерогенными свойствами и т.д.

Продуценты микотоксинов могут поражать пищевые продукты на любом этапе их производства - в поле /"на корню"/, во время уборки урожая, его транспортировки или хранения, в процессе приготовления пищи в домашних условиях. Они могут поражать продукты не только растительного, но и животного происхождения /при их хранении или в процессе приготовления/. Микотоксины могут попадать к человеку и через систему пищевых цепей - с молоком и тканями животных, потреблявших корм, загрязненный микотоксинами. Отсутствие на поверхности продукта видимой плесени еще не говорит об отсутствии в нем микотоксинов.

Растительные продукты загрязняются в основном через почву и почвенную пыль. Присутствие афлатоксинов в продуктах животного происхождения может быть обусловлено наличием микотоксинов в кормах либо загрязнением различных изделий /например, сыров/ в процессе их производства. Афлатоксины чаще всего обнаруживаются в некондиционных заплесневелых фруктах /апельсины, яблоки и др./ и продуктах их переработки - сухофруктах, соках, джемах, мармеладе, винах, изготовленных из гнилых яблок.

Афлатоксины могут поступать и в молоко. Пастеризация и даже стерилизация молока не снижают содержания в нем афлатоксина. Сухое молоко повышенной влажности является хорошей средой для развития плесневых грибов. Практически важно, что содержание афлатоксина снижается от периферии к центру эндосперма. Поэтому при обработке зерна афлатоксины концентрируются в основном в отрубях.

Отравления микотоксинами возможны в домашних условиях: они могут появиться в заплесневевших плодово-ягодных компотах и джемах, неправильно приготовленных /с нарушением санитарных требований/ или неправильно хранившихся. При обнаружении плесени продукт не подлежит употреблению, т.к. токсины плесени способны диффундировать вглубь продукта и не заметны для глаза. Не следует употреблять даже частично поврежденные гнилые ягоды и яблоки. Оптимальные условия для развития микотоксинов – слегка повышенная температура /около 30°C/ и повышенная влажность /около 85%/.

Причинами загрязнения соков, пюре, фруктов и овощей патулином могут являться несоблюдение технологии производства, правил хранения сырья и готовой продукции, а также использование нестандартного сырья.

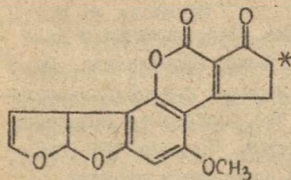
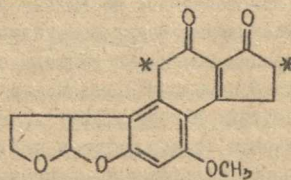
Афлатоксины стабильны в пищевых субстратах и устойчивы при термической обработке. Разрушаются они под действием солнечного света, УФ-радиации, химических окислителей и в щелочной среде.

Благоприятствует токсинообразованию влажность 85% и выше, благоприятное значение pH находится в пределах 5-6. Минимальная, оптимальная и максимальная температура воздуха для продуцирования афлатоксинов равняются соответственно 12, 17 и 42°C

Механизм их токсического действия – нарушение проницаемости мембран, подавление синтеза ДНК и РНК. При афлатоксикозе главной мишенью является печень.

Указанные микотоксины подавляют активность цитохром р-450 – содержащей монооксигеназной системы печени, которая ответственна за метаболизм большинства липофильных чужеродных соединений, а также эндогенных субстратов – жирных кислот, холестерина, стероидных гормонов, жирорастворимых витаминов.

Афлатоксин В₁ является наиболее опасным. В настоящее время к семейству афлатоксинов причисляют около 20 соединений, но только 4 из них /В₁, В₂, G₁ и G₂/ считают основными, а остальные относят к их производным или метаболитам. Афлатоксины по химической структуре – производные дифуранокумарина.

Афлатоксин В₁Афлатоксин В₂

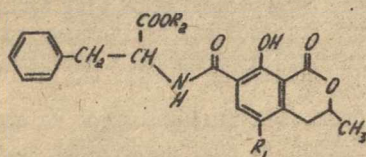
Структура афлатоксина \mathcal{G}_1 отличается от структуры афлатоксина B_1 наличием в гетероцикле в положении отмеченном звездочкой атома кислорода, а \mathcal{G}_2 - двух атомов кислорода структуры афлатоксина B_2 /также отмечены звездочками/.

Некоторые культуры /грибц/ продуцируют афлатоксины в различных по химическому составу и величине pH овощных и плодовых соках и шпореобразных продуктах. При несоблюдении мер профилактики накапливаемые в растительном сырье афлатоксины могут представлять опасность для здоровья.

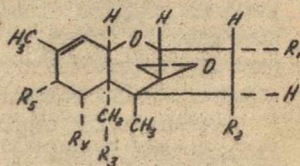
Во всех случаях органом - мишенью для афлатоксинов является печень. Токсические /в том числе и канцерогенные/ свойства афлатоксинов определяются, как полагают, наличием в их структуре фууро-фуранового остатка. Соединения, в которых отсутствует дигидрофуоро - фурановое кольцо, не оказывают токсического действия даже в значительных дозах. Видимо, отсутствие двойной связи в терминальном фурановом кольце афлатоксинов B_2 , \mathcal{G}_2 , B_{2a} и M_2 обуславливает их менее выраженную токсичность по сравнению с афлатоксинами B_1 , \mathcal{G}_1 , и M_1 . Активность афлатоксинов зависит также от наличия заместителей в фуоро-фурановом кольце и в структуре циклпентанона. К снижению токсичности приводит и раскрытие лактонового кольца, происходящее в процессе щелочной обработки афлатоксина B_1 .

В естественных условиях благоприятными субстратами для образования афлатоксинов являются арахис и кукуруза. Часто и в высоких концентрациях они загрязняют различные типы орехов - фисташки, фундук, миндаль и грецкие орехи. Обнаружены афлатоксины в пшенице, кофе, бобах какао, сое, сушеном инжире.

Охратоксины по своей структуре являются изокумаринами, связанными пептидной связью с L-фенилаланином, а трихотеценовые микотоксины относятся к сесквитерпенам:



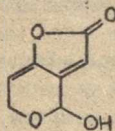
Охратоксин А $C_{17}H_{16}O_6$
 Охратоксин В $C_{17}H_{16}O_6$
 Охратоксин С $C_{17}H_{16}O_6$
 Охратоксины



Структура трихотеценового микотоксина /на схеме тип А/
 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 - заместители

Зерновые являются основными растительными субстратами, в которых обнаруживаются охратоксины и трихотеновые микотоксины. Чаще всего как природные загрязнители пищевых продуктов обнаруживаются указанные микотоксины типа А, они же обладают и наиболее важным токсическим действием.

Патулин – особо опасный микотоксин. По химической структуре патулин представляет собой 4-гидроксифуран.



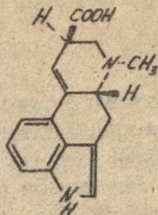
Патулин

Продуценты патулина поражают преимущественно фрукты и некоторые овощи. Токсин обнаружен в яблоках, грушах, абрикосах, персиках, черешне, винограде, бананах, клубнике, голубике, бруснике, облепихе, в томатах и некоторых фруктовых соках и шпоре. Чаще, чем другие плоды, патулином загрязняются яблоки. Цитрусовые и некоторые овощные культуры /картофель, лук, редис, редька, баклажаны, цветная капуста, тыква и хрен/ не поражаются продуцентами патулина.

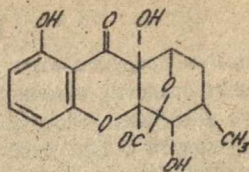
Эрготоксины, продуцируемые другими микроскопическими грибами, также весьма опасны для здоровья. Эрготизм – это пищевые отравления спорыньей, иногда содержащейся в зерновых продуктах.

Тяжелые отравления даже со смертельным исходом возможны при употреблении некоторых злаковых, зараженных спорыньей – это злостный паразит ржи. Род спорыньи включает около 10 видов. Паразитируя на ржи, спорынья вырабатывает ядовитые алкалоиды, которые вызывают судороги и головные боли. Предшественником этих алкалоидов является триптофан. Спорынья способствует метаболизму триптофана до лизергиновой кислоты, которая, превращаясь в диэтиламид, образует сильный галлюциногенный яд.

По химической структуре эрготоксины подразделяются на производные лизергиновой кислоты /амиды, ее пептидсодержащие соединения/ и флавиновые алкалоиды /в основе – цикл лизергиновой кислоты/ и эргохромы /2,2' – или 4,4' – димеры моноксантонов/. К последним, например, относится СС /2,2'/ эргохром, называемый эргофлавином.

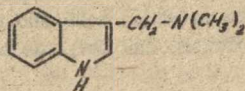


Лизергиновая кислота



Эргофлавин - эргохром СС /2,2/

Другой алкалоид - граммин - образуется из проростков ячменя. Его также считают продуктом распада триптофана.



Граммин

Главную роль в профилактике микотоксикозов человека играет система контроля за загрязнением пищевых продуктов микотоксинами. При этом, как правило, используется многоступенчатая система контроля с возрастающими аналитическими возможностями.

Для снижения уровня поражения микотоксинами пищевого сырья используют технологическую обработку продукта /например, получение муки, крахмала, масел и т.п./; "разбавление" доброкачественным продуктом; механическую сортировку /например, арахиса/; химическую обработку парами аммиака в случае поражения афлатоксинами; использование продукта в качестве корма животных. Стармливание скоту, однако, регламентируется уровнем поражения продукта, видом животных, их возрастом и т.д.

Последние годы характеризуются резким повышением внимания к вопросам нормирования содержания микотоксинов в пищевых продуктах и кормах. Законодательным путем установлены ЦДК для афлатоксина /5 мкг/кг для пищевых продуктов и 20 мкг/кг для молочного скота/.

Степень заражения пищевых продуктов микотоксинами особенно высока в странах с тропическим климатом, встречаются они и в продуктах, импортируемых в нашу страну.

В заключение следует отметить, что мы остановились лишь на характеристике некоторых микотоксинов, чаще всего встречаемых и поражающих растительное сырье /зерновые, плоды, овощи/. Потенциально опасными для человека являются и многие другие микотоксины. Следует иметь в виду, что продуценты микотоксинов могут

поражать пищевые продукты на любом этапе их производства, хранения и в домашних условиях.

14. Антибиотики

Пищевые продукты могут загрязняться остатками различных лекарственных средств, применяемых для лечения, и профилактики заболеваний животных, ускорения их роста, улучшения качества и сохранности кормов и т.д. Особенно нежелательно загрязнение пищевых продуктов такими сильнодействующими препаратами, как антибиотики /АБ/, гормоны, сульфаниламиды и нитрофураны. Они могут вызывать аллергические реакции, подавление ферментов, отдельные представители этих веществ могут быть мутагенными и даже канцерогенными. В связи с этим устанавливаются сроки "проветривания" животного перед забоем или дойкой. Тем не менее возможно попадание в мясо, молоко, яйца таких антибиотиков, как тетрациклинов, пенициллина, стрептомицина.

Остатки антибиотиков в пищевых продуктах могут оказывать отрицательное влияние на здоровье человека, что выражается либо в прямом токсическом действии, либо в виде аллергических реакций, или в появлении устойчивых к антибиотикам микроорганизмов. Наиболее опасно загрязнение продуктов питания антибиотиками, которые используются в медицине. Наиболее токсичными являются аминокгликозиды, в частности, стрептомицин, который вызывает подавление биосинтеза белка и окислительных процессов в клетке, нарушение обмена РНК и целостности клеточных мембран.

Экономические выгоды от применения этих препаратов очевидны. В наш организм они могут поступать только при несоблюдении профилактических мер и инструкций по их применению.

При использовании антибиотиков в животноводстве дольше всего и в большем количестве они обнаруживаются в почках.

Многие лекарственные препараты вступают в конкурентное ингибирование ферментов. В нормальных условиях рецептор может связывать гормон, нейромедиатор или какой-либо метаболит, структурно близкий лекарственному препарату. Антибиотик, поступая в организм, блокирует эти рецепторы, вызывая ту же реакцию, что и связывание гормона /агониста/, другие могут действовать как антагонисты /связывание их с рецептором не вызывает должного ответа/.

Кулинарная обработка инактивирует антибиотики после воздействия высокой температуры. Степень инактивации зависит от исход-

ной концентрации и от способа приготовления. Так, содержание антибиотика /тетрациклин/ наименьшим было в мясе и печени после варки. При жарении мяса и субпродуктов антибиотик сохранялся в несколько большем количестве.

В пищевых продуктах допускается наличие их в следовых количествах на пределе чувствительности методов обнаружения. Постоянным источником антибиотиков может служить молоко. Аллергические реакции у человека возникают также в результате потребления мяса животных, получавших с кормами антибиотики, и других пищевых продуктов, в которых присутствовали пенициллины или другие вещества, способные вызывать аллергию.

Наличие остатков антибиотиков в молоке ухудшает его технологические свойства, т.к. они ингибируют закваски при производстве кисло-молочных продуктов. Антимикробные вещества биологического происхождения, попадающие в молоко из больного вымени животного, также могут оказывать отрицательное воздействие на технологические свойства молока.

Пища - многокомпонентная химическая система, источник веществ полезных и веществ бесполезных, даже вредных. Поэтому проблема безопасности пищи - проблема комплексная. Здесь нужны усилия химиков, биохимиков, токсикологов, клиницистов и физиологов, т.к. проблемы безопасности пищи еще далеко не решены, в том числе и в нашей стране. Поэтому необходимо эти проблемы поставить в число наиболее фундаментальных.

Актуальность этой проблемы в настоящее время еще более возрастает, т.к. в продукты иногда вводят специальные пищевые добавки - эмульгаторы, консерванты, красители, действие которых на организм в некоторых случаях еще не достаточно изучено, а порой ранее установившееся мнение о безвредности вносимых компонентов меняется, выявляются новые факторы их биологического действия.

15. Влияние термической обработки на содержание вредных веществ в продуктах питания

На содержание вредных веществ в пищевых продуктах существенное влияние оказывают технологические операции при их приготовлении, в частности, режим тепловой обработки, и вторичное использование пищевых жиров.

Следует отметить канцерогенное действие прожаренной пищи на прогорклых животных жирах. Образование в окисленных жирах таких веществ, как перекисные соединения жирных кислот, полимерных веществ и окисленных стероидов вызывает токсическое действие. При глубоком прожаривании таких жиров происходит отгонка противокис-

лителей, в том числе витамина Е. Наряду с этим происходит образование свободных радикалов.

Обработка рыбных и мясных продуктов открытым пламенем или их обжаривание приводит к образованию мутагенных веществ, количество которых увеличивается при возрастании продолжительности термического воздействия. В кулинарно обработанных пищевых продуктах обнаружены гетероциклические амины, характерные для пиролизатов аминокислот и белков. Обжаривание кофейных зерен ведет к образованию генотоксичных веществ, одним из которых является метилглиокаль.

В результате реакции Майяра возможно образование при кулинарной обработке креатинина, как предшественника мутагенных соединений, образующихся в обжаренной говядине.

Богатые белками пищевые продукты, подвергнутые термической обработке /главным образом обжариванию/, содержат вещества, обладающие мутагенной активностью. Установлено, что этими мутагонными веществами являются и α -гетероциклические первичные амины или производные карболина или имидизохинолина. Предполагается, что при определенных условиях мутагенные вещества могут являться канцерогенами. Некоторые препараты реакции Майяра, протекающей при обжаривании, обладают характеристиками, свойственными мутагенным веществам. Обнаружено, что добавление к мясу до термической обработки антиоксидантов замедляет их образование.

В состав овощей семейства крестоцветных входит компоненты, замедляющие канцерогенные процессы или блокирующие канцерогенные вещества. Специфическое ингибирование продуктов реакции Майяра наблюдается также в присутствии триптофана, пролина и прочих индолов, конкурирующих с креатинином.

16. Методы детоксикации ксенобиотиков

Для обеспечения нормального функционирования организма прежде всего необходимо предупредить возможность попадания ксенобиотиков в организм и их фиксации. Некоторые из этих мер профилактики были рассмотрены выше. Они прежде всего предусматривают создание экологически чистой продукции путем использования оптимальных режимов возделывания растительного сырья, повышения культуры земледелия и агротехники, соблюдение режима технологии приготовления пищи и т.д. Соблюдение этих мер, безусловно, будет способствовать тому, чтобы готовая пища была бы экологически чистой и безопасной.

Чистота окружающей среды – необходимая предпосылка чистоты внутренней среды организма. Вопросы экологии в настоящее время настолько обострились, что гарантировать получение абсолютно безвредных продуктов питания практически невозможно. Как говорится, лучше предотвратить болезнь, чем ее потом лечить. Такую возможность мы, однако, не всегда используем.

С целью получения более чистой продукции предстоит значительная селекционная работа по снижению содержания нитратов в овощах, склонных их накапливать. Сортовые различия по накоплению нитратов дают основания получить сорта овощных культур для выращивания с низким накоплением нитратов.

Зная, что нитраты особо накапливаются в листовых овощах, следует не рекомендовать их употреблять детям до трех лет /у которых еще не сформирована ферментная система компенсации/, беременным женщинам, больным дисбактериозом кишечника, заболеваниями дыхательной и сердечно-сосудистой системы.

Должны быть повышены также требования к средствам, используемым в растениеводстве и животноводстве. Проблема создания эффективных пестицидов должна включать поиск таких соединений, которые быстро активируются в организме насекомых, но легко разрушаются в организме животных и человека.

Многие нитрозосоединения в настоящее время признаны наиболее сильнодействующими из известных химических канцерогенов. Они обладают высокой реакционной способностью. Их химическая структура обуславливает реакции комплексообразования, восстановления, окисления, нитрирования и др. Они относительно стабильны.

Для сведения к минимуму риска онкологических заболеваний рекомендуется исключить или уменьшить добавление нитратов и нитритов в мясные продукты. Имеется возможность изготовления многих сортов мяса и сыров без введения нитрата. Снижая температуру дымообразования, можно уменьшить концентрацию окислов азота в копительном дыме при копчении. Еще эффективнее замена технологического дыма жидкими копильными препаратами.

Нужно соблюдать оптимальные условия варки, жаренья, хранения пищевых продуктов.

Жарка, равно как и копчение мяса или рыбы в условиях высокого нагрева может привести к образованию ряда канцерогенных веществ: полициклических углеводородов, продуктов пиролиза триптофана. Показано, что при пиролизе белков возникают разнообразные вещества, обладающие выраженной мутагенной и канцерогенной активностью.

Прекрасный аромат и неповторимый вкус многих продуктов пита-

ния, образующиеся при их термической обработке, создаются не одним десятком веществ. Среди них наиболее известны меланоидины. Они образуются на поверхности рыбы и мяса, например, при обжаривании на сковороде или вертеле, образуя румяную корочку. Но параллельно идут и другие процессы, в том числе и пиролиз аминокислот. Продукты пиролиза, как оказалось, вызывают мутации у бактерий, обычно используемых для проверки веществ на мутагенность. Среди этих веществ продукты пиролиза одной из аминокислот — триптофана. А в смоле, оставшейся после пиролиза, найдены комутагены; сами по себе они не вызывают мутаций, однако значительно усиливают активность названных выше и других мутагенов.

Мутагены содержатся и в таких продуктах, как жареные лук и чеснок, некоторых приностях, чае, кофе, вине, пиве и т.д.

Специального внимания заслуживает наличие канцерогенных веществ /полициклических углеводов/ в копченых продуктах и в сушеных дымом продуктах, что является следствием пиролиза топлива. Эпидемиологическими исследованиями установлена зависимость между количеством потребляемых копченых продуктов и относительно высоким уровнем заболеваемости раком желудка и пищевода. Так, в приморских рабочих поселках, где много употребляют копченой рыбы, заболеваемость раком желудка выше в 3,5 раза, чем у населения отдаленных от моря районов.

Известно канцерогенное действие продуктов перекисного окисления липидов, которые образуются при интенсивном и длительном нагревании жиров в процессе многократной жарки продуктов.

При жарке пищевые продукты нагреваются обычно до 160–200°С, а в местах контакта с металлической посудой — до 400–600°С. Иногда нарушается технология жарки пищевых продуктов: жир не сливают после продолжительной жарки, а добавляют новую порцию по мере необходимости. Такая практика в условиях предприятий общественного питания делает пищу опасной для здоровья. В перегретых жирах накапливаются большие количества продуктов окисления и сополимеризации. Такие жиры темнеют, приобретают неприятный запах и горький вкус. Канцерогенность таких жиров доказана экспериментально.

Важнейшее средство свести нежелательное действие ксенобиотиков — это прежде всего учет возможностей организма противостоять воздействию чуждого организму веществ. Правильно подобранное питание помогает организму противостоять воздействию ксенобиотиков. Принципы лечебно-профилактического питания были сформулированы

академиком А.А. Покровским. Это:

- использование антидотных свойств /свойств противоядия/ тех или иных компонентов пищи;
- ускорение или замедление метаболизма ядов /в зависимости от того, что токсичнее - исходное вещество или его метаболиты/;
- ускорение выведения ядовитых веществ из организма;
- замедление их всасывания в желудочно-кишечном тракте;
- повышение общей устойчивости организма;
- благотворное воздействие отдельных пищевых веществ на состояние наиболее поражаемых органов;
- компенсация повышенных затрат биологически активных веществ, связанных с воздействием яда.

Нынешние рационы лечебно-профилактического питания учитывают далеко не все эти принципы.

Лечебно-профилактическое питание - это прежде всего рациональное питание. Оно должно улучшать сопротивляемость организма к определенному веществу или группе веществ, ограничить накопление ядов, ускорить их обезвреживание и выведение из организма. То есть в конечном счете если не предотвратить полностью, то заметно ослабить те нарушения, которые могут возникнуть в организме под влиянием хронического воздействия вредных факторов.

Пищевые вещества - источник энергии и тот пластический материал, из которого строятся клетки органов, тканей. То, что мы едим, определяет в конце концов метаболический фон, на котором действуют чужеродные вещества. Пища сама по себе способна изменять активность систем, которые отвечают за обезвреживание чужеродных веществ. Она может усиливать или ограничивать этот процесс, повышать или снижать устойчивость организма и наиболее поражаемых органов.

Очень часто для обезвреживания требуются дополнительные биологически активные вещества; очевидный путь их поступления - с пищей. Ведь нехватка практически любого пищевого вещества влечет за собой нарушение нормального хода обменных процессов. Наконец, у некоторых составляющих пищи есть очевидные антидотные свойства, иначе говоря, они могут служить противоядием.

Развитие науки о питании позволяет на основании точных знаний о путях метаболизма целенаправленно воздействовать на выведение токсичных веществ. Большие надежды возлагаются на антидотные свойства отдельных компонентов пищи.

Показано наличие антигутагенной активности у ряда аминокислот, белков и витаминов. Среди аминокислот, обладающих антигута-

генными свойствами, следует отметить цистеин, метионин, триптофан, гистидин, аспарагин, глутаминовая кислота; эффективным является и совместное использование нескольких аминокислот. В профилактическом питании особое внимание необходимо уделить содержанию незаменимых аминокислот, которые не синтезируются в организме человека, однако играют важную роль в процессах детоксикации. В этом отношении весьма интересна аминокислота цистеин, входящая в состав глутатиона, который при участии специфического фермента способен вступать в реакцию со многими электрофильными соединениями. Образующиеся меркаптуровые кислоты нетоксичны и легко выводятся из организма. Цистеин проявляет профилактическое действие при интоксикации некоторыми пестицидами и другими химическими агентами; эти вещества или их метаболиты вступают в реакцию конъюгации с глутатионом.

Наряду с аминокислотами антимуtagenным свойством обладают и белки: профилактическая роль белков доказана при самых различных интоксикациях.

Учитывается при этом не только количество белка, но и его качественный состав. Показано, что белки и аминокислоты, содержащие серу, стимулируют образование легко растворимых и быстро выходящих из организма парных эфирсерных соединений, а сульфгидрильные группы белков могут непосредственно участвовать в связывании яда. Белки могут служить одним из профилактических средств против действия органических соединений, тяжелых металлов, соединений мышьяка, селена.

При нормальной деятельности ферментов и быстрого метаболизма ксенобиотиков необходимы также жиры. Они, как и белки, входят в состав мембран клетки. И здесь в первую очередь нужны незаменимые жирные кислоты. Их присутствие стабилизирует фосфолипидный остов мембран, что способствует устойчивости тех или иных органов к токсикации.

Жиры по-разному влияют на всасывание ядов из пищеварительного тракта. В одних случаях они снижают степень хронического отравления, в то же время обогащенная жирами пища ускоряет всасывание спирта, углеводов и их галогенированных производных.

Углеводы, окисляясь в организме, превращаются в доноры электронов, необходимые для гидроксилирования и восстановления ксенобиотиков. Кроме того, из них образуется глюкуроновая кислота, которая вступает в реакцию конъюгации с чужеродными веществами и их метаболитами; конъюгаты в отличие от исходных веществ нетоксичны и легко выводятся из организма с мочой.

Углеводный рацион питания, повышающий барьерную функцию печени, способствует меньшему влиянию, например, таких веществ, как фосфор, ниацин и соединения и т.д.

Хорошо выражена защитная роль организма к некоторым химическим ядам под действием витаминов. Известны детоксирующие свойства аскорбиновой кислоты при действии мышьяка, фосфора, свинца, некоторых пестицидов. Витамины группы В и К снижают интоксикацию хлорзамещенными углеводородами, ртутью, свинцом, фтором и т.д. Витамин Д предупреждает костное поражение при отравлении кадмием и т.д.

Некоторые витамины положительно влияют на мутационные процессы, происходящие в клетках. Так, витамин А /ретинол/ оказывает выраженное ингибирующее действие на мутагенную активность афлатоксина В₁, сальмонелл, химических мутагенов. Предполагают, что антимутагенные действия витамина А связаны с его способностью влиять на процессы биотрансформации чужеродных соединений. Витамин А уменьшает мутагенную активность продуктов пиролиза белков, образующихся при кулинарной обработке мясных продуктов.

Сотрудники Национального ракового института /США/ сообщили, что недостаток витамина А вызывает усиленное присоединение бензапирена к ДНК животных клеток, что повышает вероятность злокачественного перерождения клеток.

Известно, что и избыток витамина А также вреден - может нарушиться проницаемость клеточных мембран.

Уникальна роль витамина Е в защите живых организмов от действия чужеродных веществ. Многие яды стимулируют перекисное окисление липидов в клетках печени. При этом образуются свободные радикалы жирных кислот, которые повреждают биологические мембраны. Витамин Е - наиболее эффективный природный антиоксидант, нейтрализующий свободнорадикальные продукты; тем самым он защищает биологические мембраны от повреждения. Подобным образом действует и витамин С в физиологических дозах.

Следует иметь в виду, что выраженные антиокислительные свойства присущи лишь некоторым формам токоферолов. Например, больше всего их в соевом и кукурузном /88-91%, а меньше всего в подсолнечном масле /8%, в хлопковом и арахисовом маслах антиокислительных и витаминных форм токоферолов примерно поровну.

Чтобы предотвратить перекисидацию, надо повысить антиоксидантную активность питания. Для этого в пищевой рацион включают продукты с высоким содержанием токоферолов. Потребность в токоферолах составляет 12-15 мг в сутки. Особенно много токоферолов в

орехах /фундук, грецкие орехи/, растительных маслах /кукурузное, подсолнечное, соевое, хлопковое, оливковое/, в фосфатидных концентратах /соевых, подсолнечных/.

Белковый обмен тесно связан с аскорбиновой кислотой. При ее дефиците требуется больше белка. Обнаружено также регулирующее действие витамина С на холестеринный обмен.

Наибольший биологический эффект достигается при соотношении витаминов С и Р 2:1. При этом проявляются синергические, взаимно-усиливающие свойства. Содержание этих витаминов в некоторых продуктах приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание витаминов С и Р в некоторых продуктах

Продукт	Содержание, мг%		Продукт	Содержание, мг%	
	витамин С	витамин Р		витамин С	витамин Р
Черная смородина	200	1000	Айва	23	825
Апельсин	60	600	Яблоки	13	70
Вишня	15	1500	Капуста	50	10-70
Черешня	15	900	Виноград черный	6	430
Шиповник /сухой/	1200	600	Гранат	4	700
Черноплодная рябина	15	400			

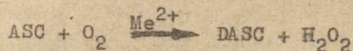
Заслуживает внимания широкий спектр действия аскорбиновой кислоты - витамина С. Многочисленные данные свидетельствуют о том, что аскорбиновая кислота предотвращает или в большой степени снижает канцерогенный эффект образующихся в организме нитрозаминов.

Например, при потреблении нитритов, входящих в состав колбас и копченостей, в кишечнике могут образовываться нитрозамины, обладающие канцерогенными свойствами. Этот процесс затормаживается, если в организме одновременно поступает аскорбиновая кислота. Последняя широко применяется в составе нитритной смеси. Обогащение колбас и мясных консервов позволяет не только существенно повысить их витаминную ценность, но и одновременно обеспечивает снижение содержания нитрозаминов до уровня, не превышающего гигиенических нормативов. Можно предположить, что влияние витаминов на образование нитрозаминов в мясных продуктах осуществляется

посредством конкурентного связывания или одного из предшественников /нитритов, оксидов азота/.

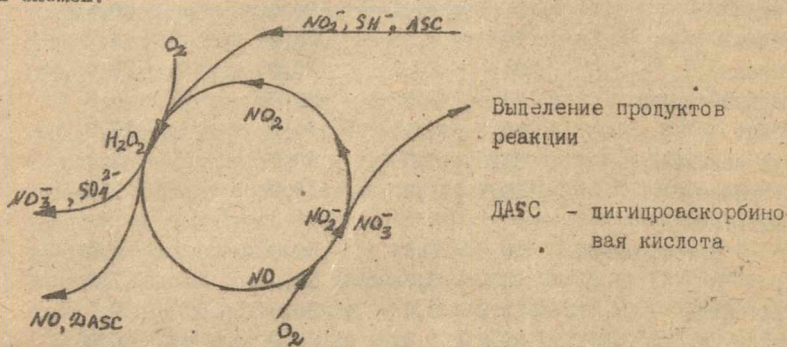
Механизм защитного действия витамина С связан с тем, что в результате взаимодействия его с нитратами образуется окись азота и дегидроаскорбат. Тем самым создаются конкурентные взаимоотношения между витамином С и нитрозируемыми аминами или амидами за нитрит, что предотвращает синтез соответствующих нитрозаминов.

Реакция идет ступенчато:



Образовавшиеся при этом нитраты выводятся из организма.

Процессы, происходящие в организме, можно выразить следующей схемой:



Т.е. реакции нитритов с аскорбиновой кислотой /и цистеином/ приводят к образованию нитратов и нитрозосодержащих интермедиатов, легко отщепляющих свободный оксид азота /NO/. И те и другие выводятся из организма.

Поэтому аскорбиновую кислоту добавляют в мясные продукты при кулинарной термической обработке. Ее необходимо также добавлять к некоторым лекарствам, например, к тетрациклину, катализирующему процесс образования нитрозосоединений.

Профилактика рака возможна не только на основе защиты пищи от канцерогенов, но и путем направленного воздействия с помощью коррекции структуры питания, рационального подбора продуктов.

Это касается и овощей. Важным при этом является соотношение

нитратов и аскорбиновой кислоты в овощах /табл. 3/.

Таблица 3

Содержание нитратов (NO_3^-) и аскорбиновой кислоты /АК/
(в овощах, фруктах и ягодах, мг/100 г)

Продукты	NO_3^-	АК	Соотношение NO_3^- /АК
Морковь	25,4 ± 0,95	5,0	5,1
Свекла столовая	114,0 ± 8,2	10,0	11,4
Брюква	44,2 ± 5,2	30,0	1,5
Сельдерей /корень/	135,0 ± 5,5	8,0	16,9
Петрушка:			
корень	106,0 ± 15,1	36,0	3,0
зелень	184 ± 24,2	150,0	1,2
Укроп	61,4 ± 10,1	100,0	0,6
Редис	116 ± 7,8	25,0	4,7
Ревень	234 ± 20,0	10,0	23,4
Редька черная	184 ± 5,0	29,0	6,3
Салат	290 ± 3,4	15,0	19,3
Лук зеленый	88,3 ± 6,3	30,0	2,9
Огурцы	10,1 ± 1,3	10,0	1,0
Капуста			
белокочанная	10,2 ± 1,6	50,0	0,2
Хрен	53,3 ± 0,7	55,0	1,0
Картофель	1,8 ± 0,2	20,0	0,1
Клубника	3,6 ± 0,3	60,0	0,06
Смородина:			
черная	0,9 ± 0,1	200,0	0,004
прочая	0,5 ± 0,1	35,0	0,01
Яблоки свежие	0,8 ± 0,1	13,0	0,06
Груши	0,4 ± 0,1	5,0	0,07
Вишня	0,3 ± 0,1	15,0	0,02

Установлено, что чем выше соотношение нитраты: витамин С, тем выше отрицательное влияние нитратов на организм человека. Предложено в этой связи включать в овощной рацион фрукты и ягоды с целью улучшения сбалансированности в нашем питании соотношения нитратов и аскорбиновой кислоты. Н.М. Ковалевым были даны технологические рекомендации по снижению этого соотношения, используя флаво-компенсаторы. Предложен ряд сочетаний блюд в меню, снижающих соотношение нитраты:витамин С до 1:2.

Важное значение в создании безопасной пищи имеет рацион питания, соблюдение технологии приготовления пищи и учет всех факторов, способствующих образованию в ней канцерогенных веществ. Генетики полагают, что есть как внутренние, так и внешние антимуtagens. К первым они относят, например, тиолы, содержащие SH-группы – они циркулируют в крови и инактивируют некоторые мутагены. Вторые же – внешние – впервые были обнаружены в капусте и редьке. Опасные действия мутагенов лучше всего нейтрализуются капустой, зеленым перцем, баклажанами, кабачками, луком и т.д. При кипячении соков указанных овощей и фруктов их антимуtagensная активность исчезала. В связи с этим очень ценны приправы из зелени, овощные гарниры, использование в диете фруктовых десертов.

В процессе трансформации чужеродных агентов центральная роль отводится ключевому ферменту – цитохрому P-450. Активность его в значительной мере определяется степенью снабжения организма пищевыми веществами. Дефицит белка и некоторых жиров снижает активность данного фермента.

Показано, что печень – главный орган превращений и детоксикации чужеродных веществ. Метаболизм ксенобиотиков, в том числе канцерогенных, находится в тесном взаимодействии с характером питания. Дефицит белков животного происхождения и некоторых витаминов, а также дисбаланс аминокислот усиливает канцерогенный эффект нитрозосоединений, и в какой-то степени определяет локализацию раковой опухоли. Сбалансированное питание, наоборот, способствует ослаблению или даже предотвращению новообразований.

Некоторые составляющие пищи способны регулировать процессы всасывания и выведения токсических веществ из организма. Такая возможность уже реализуется практически – в профилактике отравлений свинцом. Соединения свинца выводятся из организма через кишечник, а поэтому для профилактики надо использовать вещества, которые образуют со свинцом комплексные соединения, мешающие его всасыванию в кишечнике. К таким веществам относятся хорошо известные пектины. Главный источник пектина – это фрукты, ягоды и овощи.

Еще десять лет назад мы всерьез не принимали во внимание балластные вещества – о чем, кстати, свидетельствует их название. Сегодня наше отношение к ним изменилось: пищевые волокна – это хорошая работа кишечника /вывод из организма вредных веществ/. Если она нарушается, в кишечнике увеличивается концентрация вредных веществ, время их контакта со слизистой оболочкой – отсюда и рост раковых заболеваний толстого кишечника в экономически

развитых странах.

Если же пища насыщена пищевыми волокнами, то кишечник работает хорошо, на волокна адсорбируются вредные вещества — и канцерогенные, и радиоактивные, и тяжелые металлы. Поэтому сегодня мы специально обогащаем питание пищевыми волокнами — хлебом грубых сортов, овощами и фруктами, содержащими клетчатку.

Пищевые волокна — это вещества растительного происхождения, которые не перевариваются ферментами пищеварительной системы человека. Во многих экспериментах показано, что пищевые волокна ингибируют канцерогенное действие полициклических ароматических углеводородов, нитрозаминов, продуктов перекисного окисления холестерина и других химических соединений экзо- и эндогенного происхождения. Противораковое действие пищевых волокон, возможно, обуславливается антиоксидантными свойствами /особенно значительными у лигнина/.

Те или иные пищевые волокна расцениваются и как "наполнители", способствующие не только уменьшению калорийности рациона, но и снижению негативных метаболических эффектов избыточного содержания в рационах жиров и простых углеводов. Они могут быть использованы в виде различных комбинаций для предупреждения так называемых "болезней цивилизации".

Используются и технологические возможности снижения содержания токсичных веществ в основных продуктах питания. В некоторых случаях уменьшение содержания токсичных веществ при переработке зараженного сырья достигается благодаря различию физико-химических свойств токсичных веществ и основных компонентов продукта /например, адсорбции пестицидов и полициклических ароматических углеводородов на отдельных глинах при рафинации растительных масел, удаление радиоактивных изотопов из мышечной ткани при вымачивании мяса в растворе уксусной или винной кислот/. Используются и неравномерность распределения токсичных веществ в тканях сырья /далекие тяжелые металлы вместе с оболочками плодов и т.д./.

При переработке сырья вредные вещества могут быть отделены от полезного продукта за счет использования различий в физико-химических свойствах: давлении пара, текучести, селективной адсорбции, различной растворимости в разных полярных растворителях, изменения растворимости за счет обработки кислотами, щелочами. Особенно действенны эти методы при обработке гомогенных мас /жидкостей, жиров, масел/. Традиционно применяемые технологические операции, такие как молуление, шлифование и помол, а также удаление лецитина, рафинация, нейтрализация, отбелка и дезодора-

ция при производстве масел и жиров позволяют значительно снизить содержание в готовом продукте вредных веществ.

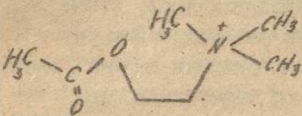
При отравлениях часто используют лекарственные препараты, являющиеся противоядием. Чтобы понять механизм их действия, необходимо обратиться к нейрохимическим процессам, протекающим на уровне клетки.

Регулятором всех жизненно важных процессов в организме является центральная нервная система. Сигналы, выходящие из мозга, передаются непосредственно мышечным волокнам с помощью так называемых химических нейро-медиаторов, выделяемых окончанием нервов и управляющие двигательными, тормозными и прочими процессами. Роль нейромедиаторов в организме человека выполняют ацетилхолин и возможно другие вещества /например, глутаминовая кислота, глицин и т.д./.

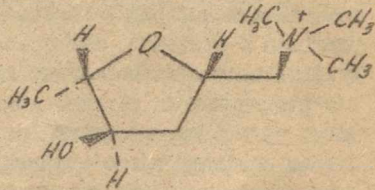
Молекулы яда, попадая в организм, эффективно блокируют передачу сигналов к жизненно важным участкам мышечной системы, что может привести к смерти. Таким образом, молекулы этих веществ как бы выключают функции нейромедиаторов, т.е. являются ингибиторами жизненно важных процессов.

Как мы ранее отмечали, блокировать работу ферментных систем может L(+) мускарин, он блокирует функции ацетилхолила и поэтому му выступает в качестве яда.

Молекулы ацетилхолина и L(+) мускарина имеют сложные функциональные группы и близкую стерическую копланарность /структурное сходство/:

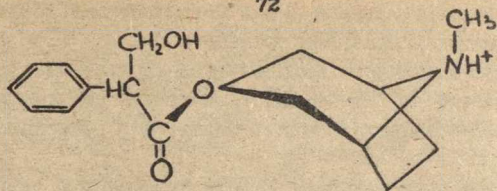


Ацетилхолин



L(+) мускарин

L(+) мускарин имитирует действие медиатора и является агонистом. Блокировать это действие может, как мы отметили выше, атропин. Атропин является антагонистом и конкурирует в "борьбе" за акцептор с молекулой яда. Здесь также проявляется структурное сходство:



Атропин

Атропин, введенный в организм в качестве противоядия, конкурирует за обладание акцептором и, благодаря более благоприятным энтропийным и энтальпийным соответствиям, становится его обладателем, тем самым предотвращая губительное действие яда.

Действие I(+) мускарина является прямым, другие ингибиторы могут влиять на ряд других этапов передачи импульса. Например, токсин, вызывающий ботулизм, — одно из наиболее ядовитых веществ в природе — тормозит высвобождение ацетилхолина из образований нервных окончаний, тетродотоксин и сакситоксин из рыб и морских моллюсков блокирует натриевые каналы в мембране, столбнячный токсин нарушает транспорт кальция в клетке и т.д.

Высока роль антимикробных веществ в пищевой промышленности. Считают, что в мировом масштабе потери пищевых веществ вследствие микробной порчи достигают 20–30%. Некоторые возбудители порчи при отсутствии контроля способны вызывать серьезные пищевые отравления, вплоть до летального исхода. Успех применения антимикробных веществ в пищевой промышленности зависит от многих факторов, включающих вид и состав продуктов, способ его обработки, упаковки и хранения, вид и количество микроорганизмов, стоимость. Существенное значение имеют такие свойства антимикробных веществ, как растворимость в воде, липофильность, отсутствие влияния на цвет, вкус и консистенцию продукта. Многими положительными свойствами обладают такие антимикробные вещества, как бензойная кислота и ее соли, сорбаты, органические кислоты, фосфаты, некоторые из которых применяют для борьбы с возбудителем ботулизма.

Важными являются процессы детоксикации продуктов, загрязненных микотоксинами, и в первую очередь афлатоксинами.

Следует обратить внимание на то, что афлатоксины практически не разрушаются в процессе обычной технологической или кулинарной обработки загрязненных пищевых продуктов. В этой связи для детоксикации сильно загрязненных образцов до безопасных уровней предложен ряд специальных приемов, основанных на использовании различных механических, физических, биологических и химических препаратов.

Механическое удаление некондиционных зерен и плодов, использование экстракции афлатоксинов из продукта растворителями дают определенный эффект. Эти методы, однако, не детоксицируют афлатоксины, а только обеспечивают их удаление.

Длительное облучение продуктов интенсивными солнечными лучами или УФ-лучами позволяет разрушить до 70% афлатоксинов. Применяемая в традиционной кулинарии термическая обработка мало влияет на содержание в продукте афлатоксина. Даже обжаривание уменьшает содержание афлатоксина всего на 50%.

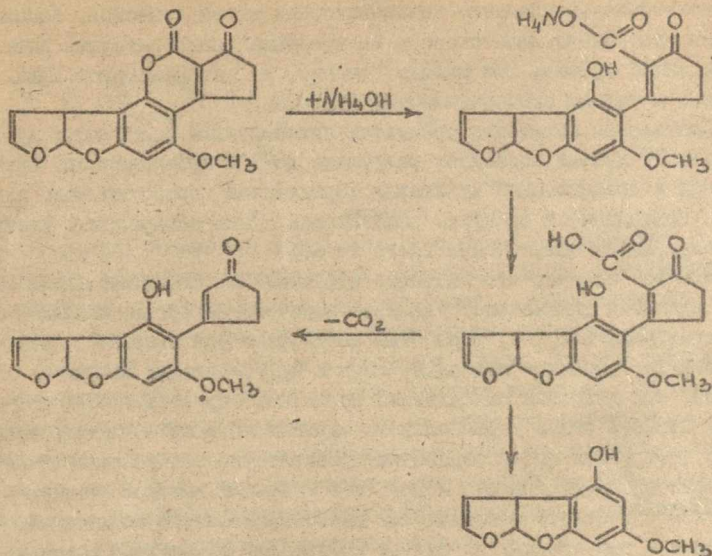
Имеется мнение, что наиболее эффективными методами детоксикации являются химические: удаление афлатоксина органическими растворителями и водой, обработка растворами окислителей /кислород воздуха, перекись водорода, озон и пр./, сильных кислот и оснований. При действии окислителей происходит присоединение кислорода к двойной связи терминального фуранового кольца, а при химической деструкции путем обработки препаратами, обладающими основным характером / NH_3 , NaOH и др./, и в условиях высокой температуры /100°C и более/ расщепляется лактоновое кольцо афлатоксина. А затем и в том и в другом случае происходит дальнейшее разрушение молекулы с образованием нетоксичных продуктов.

Афлатоксины B_2 и $\frac{1}{2}$, в молекуле которых двойная связь отсутствует, более устойчивы к действию окислителей. Кислород воздуха при температуре выше 100°C заметно разрушает афлатоксин, но более эффективно детоксикация происходит при действии озона.

Обработка продуктов перекисью водорода при pH 9,5 и повышенной температуре /около 80°C/ разрушает более 85% афлатоксинов B_1 и $\frac{1}{2}$.

Обработка кислотами афлатоксинов малоэффективна /особенно типа B_2 и $\frac{1}{2}$ /, к тому же она мало применима для пищевых продуктов. Хорошие результаты достигаются при действии реактивов, обладающих основным характером.

Эффективно использование для этих целей аммиака: обработка продукции аммиаком при высокой температуре и давлении, выдержка продукта в пластмассовой оболочке в присутствии газообразного аммиака в течение 10-12 дней. В таких условиях афлатоксины взаимодействуют с аммиаком по схеме:



Использование аммиака для обработки пораженных продуктов считается экономически доступным и эффективным. В ряде стран работают промышленные установки для детоксикации обработкой газообразным аммиаком при повышенной температуре и давлении. Афлатоксин разрушается на 95–98%, погибает также грибы – продуценты афлатоксинов.

В нашей стране важное место в профилактике микотоксикозов занимают зерновые. Для их предупреждения важны прежде всего условия хранения продукции: необходима предварительная дезинфекция складских помещений парами формальдегида и создание сухой атмосферы.

Большое внимание уделяется борьбе с бактериальными загрязнениями, используя асептическую упаковку в модифицированной атмосфере. Обеззараживание тары до регламентированного уровня достигается пропусканием материала через ванну с H₂O₂ в концентрации 35%. Метод упаковки в модифицированной атмосфере заключается в создании вокруг пищевого продукта газовой среды, ингибирующей рост возбудителей порчи.

Эластичная упаковка, изготовленная из полимерных или комбинированных материалов, содержит определенное количество веществ, способных в определенных условиях мигрировать в пищевые продукты

и оказывать нежелательное действие на вкусовые качества продуктов, а иногда и на организм человека. Среди таких веществ могут быть мономеры /винилхлорид, акрилонитрил, стирол/, стабилизаторы /производные толуола, анизола/, пластификаторы /фталаты, себациаты и т.д./. Санитарно-гигиеническое законодательство регламентирует предельно допустимые количества ряда веществ. Такие регламентации включают и запреты.