

РИСКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

О. И. Лаврухина¹, В. Г. Амелин², Л. Б. Прохвятилова³, О. И. Ручнова⁴

¹ Ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, ФГБУ «ВНИИЗЖ», г. Владимир, e-mail: lavruhina@arriah.ru

² Ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, профессор, ФГБУ «ВНИИЗЖ», г. Владимир, e-mail: amelin@arriah.ru

³ Начальник отдела, кандидат биологических наук, ФГБУ «ВНИИЗЖ», г. Владимир, e-mail: prohvatilova@arriah.ru

⁴ Ведущий научный сотрудник, кандидат биологических наук, ФГБУ «ВНИИЗЖ», г. Владимир, e-mail: ruchnova@arriah.ru

РЕЗЮМЕ

В обзоре представлен анализ потенциально возможных загрязнений пищевых продуктов на различных стадиях их производства. Показано, что для проведения научно обоснованной оценки загрязнения пищевых продуктов необходимо не только проводить исследования по показателям безопасности, регламентированным нормативной документацией, где особое внимание уделяется определению и нормированию пестицидов и ветеринарных препаратов, их метаболитов, природных токсинов, аллергенов и токсичных химических элементов, диоксинов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Важно также учитывать специфику экологической нагрузки в регионе и критические контрольные точки производства конкретного вида продукции. Особенно это касается стадии переработки пищевого сырья, несущей дополнительно риск загрязнения конечного продукта как технологически обоснованными добавками (при их неконтролируемом использовании), так и запрещенными (например, меламином, который используется в производстве меламин-формальдегидных смол для изготовления пластика, в качестве красителя и удобрения), а также продуктами деградации (нитрозамином, акриламидом и хлорпропанолами, образующимися в результате термической обработки). Нельзя не отметить, что некоторые химические загрязнители, как, например, токсичные химические элементы (свинец, ртуть, кадмий, мышьяк), могут попасть в пищевую продукцию на разных стадиях ее производства, что необходимо учитывать в оценке их содержания. Потенциально могут являться источником загрязнения сырья и пищевой продукции животного происхождения корма в результате биоаккумуляции и переноса токсикантов и их метаболитов в мясо, субпродукты, молоко и яйца. Суммарный риск для человека будет определяться не только непосредственным потреблением токсинсодержащей растительной продукции, но и попаданием в организм вторичных загрязнителей (токсинов и их метаболитов) через пищевую продукцию и сырье животного происхождения.

Ключевые слова: пищевая безопасность, риски загрязнения, токсиканты, стадии технологического цикла производства продукции.

FOOD PRODUCT CONTAMINATION RISKS AT DIFFERENT STAGES OF PRODUCTION

O. I. Lavrukina¹, V. G. Amelin², L. B. Prokhvatilova³, O. I. Ruchnova⁴

¹ Leading Researcher, Candidate of Science (Chemistry), FGBI "ARRIAH", Vladimir, e-mail: lavruhina@arriah.ru

² Leading Researcher, Candidate of Science (Chemistry), Professor, FGBI "ARRIAH", Vladimir, e-mail: amelin@arriah.ru

³ Head of the Department, Candidate of Science (Biology), FGBI "ARRIAH", Vladimir, e-mail: prohvatilova@arriah.ru

⁴ Leading Researcher, Candidate of Science (Biology), FGBI "ARRIAH", Vladimir, e-mail: ruchnova@arriah.ru

SUMMARY

The review presents analysis of possible contaminations of food products at different production stages. It was demonstrated that to perform scientifically based assessment of food product contamination it is necessary not only to test for safety criteria stipulated in the regulatory framework where special attention is given to determination and rationing of pesticides, veterinary drugs, their metabolites, natural toxins, allergens and toxic chemical elements, dioxins and polychlorinated biphenyls. It is also important to consider the specificity of environmental load in the region and critical control points of the specific product manufacturing. It especially concerns the raw material processing stage which poses additional risk of contamination of the finished product both with technologically justified additives (during their uncontrolled use) as well as banned additives (e.g. melanin, used in melamine-formaldehyde resin production for plastic manufacturing, as colorant and fertilizer) as well as degradation products (nitrosamine, acrylamide, chloropropanol appearing as a result of heat treatment). It should be noted that some chemical contaminants like chemical elements (plumbum, mercury, cadmium, arsenic) can get into food products at different stages of their production. This fact shall be taken into account during their content assessment. Feed can be a potential source of contamination of raw materials and animal food products as a result of bioaccumulation and transfer of toxic agents and their metabolites to meat, offal, milk and eggs. Total risk for humans will be determined basing not only on consumption of plant products containing toxins, but also on secondary contaminants (toxins and their metabolites) getting in to the body with food products and animal raw materials.

Key words: food safety, contamination risks, toxicants, stages of the production cycle.

ВВЕДЕНИЕ

В оценке безопасности пищевой продукции наиболее важным этапом является анализ содержания токсикантов, поступающих с продуктами питания. Сама по себе задача обеспечения безопасности пищевой продукции очень сложная, вследствие чего к ее решению привлекается большое количество экспертов. Неопределенность при оценке рисков есть всегда. Это связано в основном с использованием неполной или ошибочной информации об особенностях накопления и деградации загрязнителей в экосистемах, в том числе превращений во вторичные загрязнители [8]. Подходы медиков (гигиенистов, токсикологов, генетиков, онкологов), экологов, ветеринаров и химиков к решению проблем, связанных с поиском, выявлением, изучением и анализом потенциально опасных для здоровья населения факторов, сильно различаются, что как раз и позволяет получить максимально полную объективную информацию при оценке рисков. Что касается загрязнителей пищевой продукции химической и биологической природы, здесь задача медицины в первую очередь связана с оценкой их влияния на здоровье человека. Для этого используются такие характеристики, как индивидуальный и популяционный канцерогенный и неканцерогенный риски. Экология изучает кумуляцию, трансформацию и миграцию загрязнителей, а также занимается установлением негативных последствий использования химических соединений (пестициды, удобрения) для экосистем. Ветеринария же делает акцент на выявлении зоонозов (заболеваний, передающихся от животного к человеку) и метаболизме ветеринарных препаратов; биология – на определении микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности; химия – на идентификации и определении остаточных содержаний загрязнителей в пищевой продукции и сырье для ее производства.

Основным инструментом определения приоритетных загрязнителей в пищевых продуктах и установления соответствия их содержания гигиеническим нормативам является лабораторный контроль. Однако построение системы мониторинга пищевой продукции и сырья при определении запрещенных, ненормируемых и новых потенциально опасных веществ невозможно без научно обоснованной оценки риска с внедрением современных, усовершенствованных

химико-аналитических средств, информационно-аналитических методических подходов, дающих возможность поиска «иголки в стоге сена».

Цель данного обзора заключается в обобщении актуальной информации о потенциальных загрязнителях пищевой продукции на различных стадиях технологического цикла и выявлении дополнительных рисков в основных критических контрольных точках производства продуктов питания.

ПУТИ ПОПАДАНИЯ ОСНОВНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПИЩЕВУЮ ПРОДУКЦИЮ

Первый принцип системы управления безопасностью пищевых продуктов, основанной на анализе рисков в критических контрольных точках (АРККТ), предполагает проведение анализа, включающего изучение всех факторов, способных оказать влияние на безопасность продукции для потребителя. Загрязнение продуктов питания может происходить на любом этапе технологического цикла: от стадии получения сырья до стадии хранения (рис. 1).

Критическая контрольная точка (ККТ) пищевого производства может характеризовать сырье (наличие/отсутствие конкретного токсиканта), место (близость к объектам, представляющим опасность перекрестной контаминации) или методику (внесение технологически обоснованных добавок, термическая обработка или ее отсутствие).

1. СТАДИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ

Согласно принципам АРККТ производитель пищевой продукции осуществляет входной контроль сырья для ее производства, который подразумевает определение органолептических показателей, качества упаковки, маркировки, весовых характеристик, наличия необходимой сопроводительной документации. Безопасность сырья должна быть обеспечена его производителем и контролируется в Российской Федерации системой государственного надзора.

Пестициды повсеместно используются в аграрном секторе для борьбы с сельскохозяйственными вредителями и болезнями (насекомыми, патогенными микроорганизмами, теплокровными животными). Это очень обширный класс ядохимикатов, включающий

Рис. 1. Пути попадания загрязнителей в пищевую продукцию



некоторые антибиотики, ингибиторы роста, консерванты, стерилизаторы, а также вирусы. В настоящее время в мире известно более тысячи действующих веществ, применяемых в качестве пестицидов. Из них альдрин, дильдрин, эндрин, мирекс, хлордан, гептахлор, гексахлорбензол, ДДТ, токсафен относятся к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ) и запрещены к использованию в развитых странах с 2004 г., за исключением случаев, оговоренных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях, подписанной 23 мая 2001 г. В 2009 г. список дополнили альфа- и бета-изомеры гексахлорциклогексана, хлордекан, линдан, пентахлорбензол.

Министерство сельского хозяйства США разработало программу контроля, которая представляет собой поисковую базу данных по содержанию остаточных количеств пестицидов в различных пищевых продуктах и сырье для их производства. Эти данные получены аккредитованными лабораториями, непрерывно подтверждающими свою компетентность. На их основании международная неправительственная организация PAN (Pesticide Action Network – сеть действий в отношении пестицидов) создала проект «Что в моей еде?» (<http://whatsonmyfood.org>). Благодаря данному проекту любое заинтересованное лицо может узнать, какие пестициды обнаруживаются в различной пищевой продукции.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) совместно с Продовольственной и сельскохозяйственной организацией ООН (ФАО) (Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO)) ежегодно проводит экспертную оценку исследований генотоксичности пестицидов и их остаточного содержания в продуктах питания и окружающей среде, с привлечением ведущих специалистов в области здравоохранения и медицины, сельского хозяйства, аналитической химии и др., по результатам которой формируется научный отчет.

Ветеринарные препараты широко используются в животноводстве, причем не все производители животноводческой продукции строго соблюдают временные рамки инъектирования (антибактериальные препараты) и подкорма животных (стимуляторы роста, гормоны). В результате токсиканты не успевают полностью вывестись из организма живых животных, в том числе из мышц и печени, происходит «перенос» загрязнителей в молоко (для крупного и мелкого рогатого скота (КРС и МРС)), яйца (птицеводство) и мед (пчеловодство). Существуют количественные математические модели оценки риска для здоровья населения при потреблении животноводческой продукции, загрязненной фармацевтическими препаратами [22], и все они требуют точных количественных данных о содержании токсикантов.

Преобладающими по частоте использования в животноводстве среди фармацевтических препаратов до сих пор остаются антибиотики. По химической структуре они делятся на группы: бета-лактамы (пенициллины, цефалоспорины, карбапенемы, монобактамы), макролиды, тетрациклины, аминогликозиды, линкозамиды, гликопептиды, полимиксины, сульфаниламиды, хинолоны (включая фторхинолоны), производные нитрофурана, хлорамфеникол (левомицетин), противотуберкулезные, противогрибковые и др. Многие кормовые антибиотики на данный момент запреще-

ны к использованию в животноводстве и птицеводстве в связи с отрицательным воздействием на организм животных и человека и, как выяснилось за последние десятилетия, развивающейся резистентностью к ним отдельных штаммов микроорганизмов. Однако некоторые из них и сейчас разрешены в качестве стимуляторов роста, в том числе и в России (тетрациклины, гризин, бацитрацин, тилозин). Так, исследования продукции животного происхождения, реализуемой в г. Перми, показало рост случаев обнаружения антибиотиков с 2010 по 2013 г. [7]. Отмечено, что наиболее загрязненными продуктами являются молоко, говядина, свинина, мясо птицы, мясные продукты и пищевые яйца.

Хлорамфеникол (ХАФ) часто используется в животноводстве для повышения продуктивности. Независимо от дозы ХАФ может провоцировать у человека необратимую апластическую анемию. ХАФ легко проникает во все ткани организма, в том числе преодолевает плацентарный барьер, представляя опасность для плода, и переходит в молоко [14]. ХАФ запрещен к использованию для продуктивных животных в США и Европе. Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (Food and Drug Administration, FDA) установило значение МДУ ХАФ, равное 0 мг/кг («нулевая толерантность»), и запрет на применение препарата не в соответствии с утвержденной инструкцией, однако до сих пор не ограничен его оборот при производстве морепродуктов.

Среди антибиотиков *хинолонового ряда* наибольшее применение нашли фторхинолоны. Их использование было признано безопасным, если не считать отмеченного в 80-х гг. в Европе появления антибиотикорезистентных штаммов бактерий рода *Salmonella*. Резистентность к антибиотикам хинолоновой группы пересекается с резистентностью к ХАФ и тетрациклину [19]. Фторхинолоны (офлоксацин, пефлоксацин, ципрофлоксацин, ломефлоксацин и норфлоксацин) более эффективны по сравнению с нефторированными хинолонами, резистентность к ним микроорганизмов развивается относительно медленно [4].

Наиболее часто используемые в ветеринарии *нитрофураны* – фуразолидон, фурализон, нитрофурантоин и нитрофуразон (нитрофуран, фурацилин), обладающие не только антибактериальной активностью, но и являющиеся стимуляторами роста. Нитрофураны запрещены к использованию в странах ЕС, США и Японии, установлен уровень «нулевой толерантности» по отношению к ним в продукции животноводства. Проблема обнаружения остаточных содержаний нитрофуранов в продуктах питания связана с очень быстрой метаболизацией в результате высокой светочувствительности, поэтому их содержание оценивается преимущественно по содержанию метаболитов фуразолидона (3-амино-2-оксазолидинон, АОЗ), фурализона (3-амино-5-метилморфолино-2-оксазолидинон, АМОЗ), нитрофурантоина (1-амино-гидантоин, АГД) и нитрофуразона (семикарбазид, СЕМ).

Из ветеринарных препаратов следует отдельно отметить группу нелегально используемых в аквакультурной отрасли красителей. Это в основном трифенилметановые, фенотиазиновые и акридиновые красители (малахитовый зеленый (МЗ), кристаллический фиолетовый (КФ), бриллиантовый зеленый (БЗ), метиленовый синий (МС), акрифлавин (АК)) и их лейкоформы. МЗ яв-

ляется доступным антисептическим и антибактериальным средством, но при этом обладает канцерогенными и тератогенными свойствами и уже более десяти лет запрещен (в том числе и его метаболит – лейкоформа, ЛМЗ) для использования в аквакультурной отрасли в США, Канаде и странах ЕС. В организме рыб МЗ легко метаболизируется до ЛМЗ, накапливается в жировых тканях благодаря своим липофильным свойствам и не выводится в течение длительного времени.

Природные токсины, в отличие от пестицидов и ветеринарных препаратов, являются естественными загрязнителями сырья для производства пищевой продукции. Их многообразие обусловлено многообразием флоры и фауны. По происхождению различают зоотоксины (животного происхождения: сакситоксин, тетродотоксин, батрахотоксин, палитоксин), фитотоксины (растительного происхождения: мускарин, никотин, аконитин, рицин), микотоксины (продуцируются микроскопическими плесневыми грибами: афлатоксины, охратоксины, трихотецены) и токсины бактериального происхождения (ботулинические, дифтерийные, стафилококковые, столбнячный, шигеллотоксин).

Гистамин синтезируется в организме рыб микроорганизмами (грамположительными и грамотрицательными бактериями), способными продуцировать фермент гистидиндекарбоксилазу [21]. Этот фермент катализирует превращение свободного гистидина, содержащегося в больших концентрациях в мышечной ткани рыб, в гистамин. Для здорового человека максимальный уровень потребления гистамина составляет 200 мг/кг. При порче морской продукции образуются скомбротоксины. Высокая степень риска биоаккумуляции морских токсинов характерна для мяса акул вследствие высокой продолжительности их жизни. Плавники и хрящи акулы содержат β -N-метиламино-L-аланин, синтезируемый цианобактериями, провоцирующими развитие нейродегенеративных заболеваний.

Токсичные и следовые **химические элементы**, а также металлоорганические соединения повсеместно встречаются в объектах окружающей среды и обладают высокой мигрирующей способностью. Их токсичность, подвижность и накопление в живых организмах обусловлены формой существования. Группа токсичных элементов, нормируемых в сырье для производства пищевой продукции, включает в себя мышьяк, свинец, кадмий и ртуть, обладающую кумулятивными свойствами и являющуюся среди них самой опасной для организма [10]. Однако угрозу представляют собой и их соединения. Органические формы элементов зачастую более токсичны ввиду их более высокой биохимической активности, как в случае с метил-, диметил- и этилртутью. Высокой токсичностью отличаются органические и неорганические соединения мышьяка.

Высокий риск загрязнения токсичными элементами (Pb, Cd, As, Hg) и тяжелыми металлами (Cu, Pb, Cr, Cd, Mn, Ni, Fe, Zn) характерен для отдельных групп пищевых продуктов, таких как рис и съедобные грибы [10], рыба и морепродукты (преимущественно ртуть), вследствие значительного уровня их аккумуляции из объектов окружающей среды.

Следует также отметить, что токсичные химические элементы (Pb, Cd, As, Hg) могут попасть в пищевую продукцию не только на стадии получения сырья, но и при его переработке вследствие нарушения технологии производства. В качестве примера можно привести

обнаружение ртути в молочной и кисломолочной продукции, а также мышьяка в сыре и колбасных изделиях при попадании запрещенных к применению мышьяк- и ртутьсодержащих зооцидов. Источником ртути также могут стать вышедшие из строя ртутные термометры. Они до сих пор используются на некоторых предприятиях, несмотря на модернизацию технологических процессов и переход к более современным и безопасным средствам контроля температуры на пищевом производстве (электронные термометры, цифровые термометры с выносным датчиком) в соответствии с принципами системы АРККТ.

Аллергены. Необходимо отметить, что обоснованные пищевые добавки, красители, консерванты, пестициды, ветеринарные препараты также могут являться аллергенами для индивидуальных организмов. В первую очередь речь идет о наиболее характерных загрязнителях белковой природы, вызывающих аллергические реакции, – это глютен и аллергены сои, орехов, моллюсков, рыбы, ракообразных, сельдерея, горчицы, кунжута. Основные аллергены рыбы – парвальбумины, их более тридцати; ракообразных и моллюсков – преимущественно тропомиозины [21], реже аргининкиназа, киназа легких цепей миозина и саркоплазматический кальцийсвязывающий белок.

Диоксины – высокотоксичные соединения, являющиеся кумулятивными ядами, образующиеся преимущественно при сжигании мусора. Они устойчивы к биоразложению и способны накапливаться в объектах окружающей среды [2], в том числе в растительном сырье для производства кормов и пищевой продукции.

Диоксины и полихлорированные бифенилы (ПХБ), так же как некоторые пестициды, включены в список запрещенных веществ Стокгольмской конвенцией по СОЗ. Однако проблема загрязнения животноводческой продукции диоксинами и диоксиноподобными соединениями продолжает оставаться актуальной в связи со стихийностью механизма их образования при возникновении пожаров на территориях, подвергавшихся обработке хлорорганическими соединениями.

Нитраты попадают в растительное сырье при бесконтрольном использовании азотных удобрений. Основная группа риска – дети, так как именно их рацион подразумевает употребление большого количества фруктов и овощей, как свежих, так и переработанных.

Корма потенциально могут являться источником загрязнения сырья и пищевой продукции животного происхождения в результате биоаккумуляции и переноса токсикантов (пестицидов, микотоксинов, стимуляторов роста, токсичных элементов, природных токсинов, нитратов и нитритов, диоксинов и ПХБ) и их метаболитов в мясо (включая субпродукты), молоко, яйца. Некоторые растения синтезируют алкалоиды, которые являются частой причиной отравления животных и людей. Суммарный риск для человека будет определяться не только непосредственным потреблением токсинсодержащей растительной продукции, но и попаданием в организм вторичных загрязнителей (токсинов и их метаболитов) через пищевую продукцию и сырье животного происхождения.

При загрязнении кормов микотоксинами, помимо снижения продуктивности животных и иммуносупрессии, происходит перенос токсинов и их метаболизация в молоко. Этот процесс определяется множеством факторов (в том числе сезоном, продуктивностью КРС,

однако стохастическая модель позволяет наиболее достоверно отразить корреляционную зависимость между содержанием микотоксинов в кормах и молоке (в том числе метаболитов). По частоте обнаружения в кормах и кормовом сырье в европейских странах преобладает дезоксиниваленол (ДОН), при этом в Португалии – афлатоксины и зеараленон (ЗОН), в Испании – охратоксин А, в Хорватии, Болгарии и Словакии – фумонизины, в Румынии – ДОН [12].

Использование фармацевтических препаратов в животноводстве может привести к косвенному загрязнению растительного сырья через почву и грунтовые воды, а соответственно, кормов и пищевой продукции. Кроме того, как показано в работе Berendsen B. и соавт. [18], существует возможность образования ХАФ почвенными бактериями в их естественной среде, с дальнейшим его поглощением растениями.

2. СТАДИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ

Стадия переработки пищевого сырья представляет потенциальную опасность загрязнения продуктов не только неконтролируемым добавлением технологически обоснованных добавок, но и образованием токсичных вторичных загрязнителей (продуктов деградации), таких как нитрозамины, акриламид, хлорпропанола.

Пищевые добавки позволяют сохранять вкус, внешний вид, текстуру и микробиологическую безопасность продуктов в течение длительного времени, однако однозначного мнения об их безопасности нет. Для пищевых добавок предложено несколько классификаций. По происхождению они подразделяются на натуральные (растительные, животные, минеральные) и синтетические (имеющие природные аналоги и таких аналогов не имеющие). Также пищевые добавки классифицируют на запрещенные, неразрешенные и разрешенные. Для детского питания согласно ТР ТС 021/2011 разрешены к использованию только натуральные ароматизаторы. Среди пищевых добавок наиболее частые аллергены – красители Е102 и Е123 (тартразин и амарант) и консервант Е222 (бисульфит натрия), все они способны вызывать астму, а употребление детьми продуктов, содержащих красители, приводит к развитию гиперактивности [1]. В Российской Федерации запрещены по СанПиН 2.3.21293-03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок» пищевые добавки Е121 (цитрусовый красный), Е123 (амарант), Е240, Е924а и Е924в, а с 2010 г. запрещено использование уротропина (Е239) при производстве икры.

Пищевые красители классифицируются как натуральные и синтетические (органические и неорганические – минеральные). Синтетические красители в настоящее время используются в пищевой промышленности практически повсеместно. Исключение составляют продукты питания, маркированные как «не содержащие искусственных красителей». При этом токсичность синтетических азокрасителей, например Судана I–IV [23], родамина В, уже неоднократно подтверждена.

Некоторые **анионы** и **наноматериалы** также относятся к пищевым добавкам. **Нитриты** и **нитраты** одновременно выполняют роль консервантов, ароматизаторов и красителей. Нитрит-ион восстанавливается до оксида азота (II), который взаимодействует с ми-

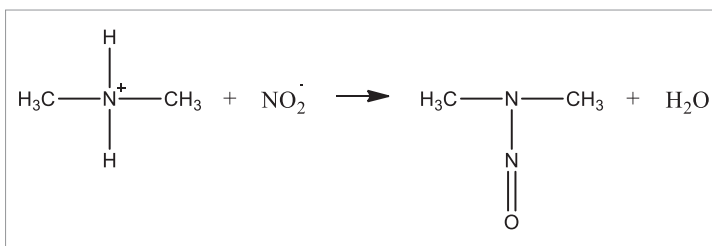


Рис. 2. Схема образования нитрозодиметиламина (НДМА) [3]

оглобином (Mb), образуя нитрозомиоглобин (No-Mb); нитраты, в свою очередь, восстанавливаются до нитритов. Основная опасность этих анионов для организма заключается не только в их собственной токсичности: нитриты переводят железо гемоглобина в трехвалентное состояние, что приводит к образованию метгемоглобина и, как следствие, ухудшению переноса кислорода в крови [6].

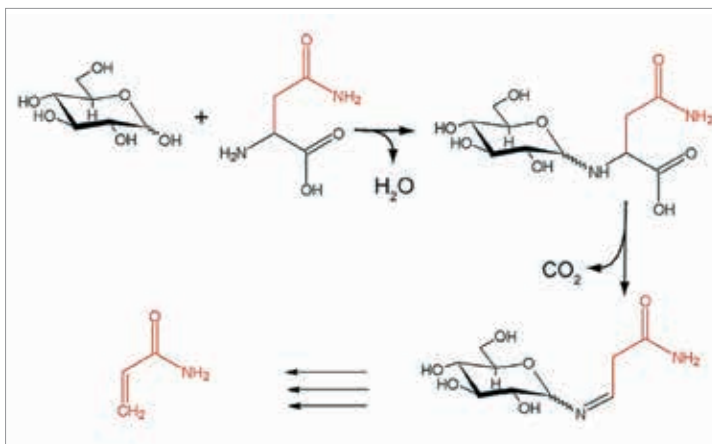
Фосфаты связывают мясной белок с водой. Именно благодаря данному свойству фосфаты используются недобросовестными производителями с целью фальсификации веса мясной и рыбной продукции.

Среди **наноматериалов** наиболее распространенные добавки – синтетический аморфный кремнезем (Е551), диоксид титана (Е171) и коллоидное серебро.

Вторичные загрязнители (продукты деградации) могут быть даже более потенциально опасны, чем исходные загрязнители пищевой продукции и сырья. Это касается и **нитрозаминов** (НА), образующихся при взаимодействии в кислой среде аминов с нитрит-ионами (рис. 2). Образование НА может быть также связано с восстановлением вторичных биогенных аминов из разложившейся или испорченной рыбы [21].

Акриламид (АА, 2-пропенамид, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) образуется при высокотемпературной обработке продуктов, богатых углеводами. Существует три наиболее вероятных пути образования акриламида в пищевой продукции: первый – из акролеина или акриловой кислоты, полученных при дегидратации липидов, углеводов, свободных аминокислот; второй – дегидратация/декарбоксилирование органических кислот (в том числе яблочной, молочной, лимонной); третий – напрямую из аминокислот. При нагревании аспаргин взаимодействует с редуцирующими сахарами, глюкозой и фруктозой (рис. 3).

Рис. 3. Схема образования акриламида [17]



Акриламид проявил канцерогенные и генотоксические свойства в опытах на лабораторных животных. Для людей достоверных данных на сегодняшний день нет, а средний уровень потребления его человеком – 0,3–0,8 мкг/кг массы тела в день. Наибольшее количество акриламида обнаружено в чипсах – до 3500 мкг/кг [16].

Хлорпропано́лы и их эфиры образуются в результате термической обработки жиросодержащей пищевой продукции, в присутствии глицеридов и хлорид-ионов, однако существует мнение о возможности их миграции из упаковки. Наиболее изученные представители данных соединений – 3-монохлорпропан-1,2-диол, 2-монохлорпропан-1,3-диол и 1,3-дихлорпропанол, но исследование их токсичности на данный момент проведено не полностью. Одно из основных препятствий при оценке риска – отсутствие доступной, точной и чувствительной методики определения хлорпропанолов в пищевой продукции.

3. СТАДИЯ УПАКОВКИ ПРОДУКЦИИ

Упаковочные материалы также представляют опасность загрязнения пищевой продукции, обусловленную миграцией компонентов упаковки. Это многофакторный процесс, который зависит от природы продукта и контактирующего материала, а также условий хранения (времени контакта, температуры, влажности, доступа света и др.). Появление современных недорогих материалов, обладающих антисептическими свойствами и внедряемых в производство тары, позволяет продлить срок годности продукта, однако зачастую их компоненты сами являют собой угрозу здоровью потребителя.

Пластиковая упаковка опасна миграцией пластификаторов (сложные эфиры фталевой и адипиновой кислот), термостабилизаторов (эпоксидированные растительные масла), смазывающих материалов (амиды жирных кислот), светостабилизаторов (полимерные амины), антиоксидантов (токоферолы, токотриенолы, аскорбиновая кислота, каротиноиды, бутилгидроксанизол и гидрокситолуол, пропилгаллат и трет-бутилгидрохинон), растворителей (углеводороды, спирты, эфиры гликолей, кетоны и сложные эфиры), мономеров и олигомеров (стирол, изоцианаты, винилхлорид, акрилонитрил, полиэтилентерефталат, капролактамы, эпоксидные смолы – диглицидиловый эфир бисфенола А) [9]. Металлическая упаковка может загрязнить пищевую продукцию оловом, свинцом, алюминием, хромом; бумажная – диоксинами, бензофеноном, нитрозаминами, хлорфенолами и хлоранизолами, а также минеральными маслами и ПАУ (как в случае с 1- и 2-метилнафталином в бумаге, покрытой парафином); упаковка из наноматериалов – наночастицами.

Одним из основных **мономеров** в производстве эпоксидных смол и поликарбонатного пластика является бисфенол А (БФА). Из поликарбонатного пластика производятся бутылки для воды и напитков, а эпоксидные смолы используются в качестве покрытия на внутренней стороне почти всех банок для напитков и продуктов питания. При этом БФА обладает свойствами эстрогенных гормонов. Из полиамидных материалов в наибольшей степени мигрируют в продукты питания циклические мономеры (преимущественно капролактамы) и олигомеры.

Загрязнение пищевой продукции фталатами и их метаболитами вызывает особый интерес уже несколь-

ко десятилетий ввиду их возможного отрицательного воздействия на мужскую репродуктивную систему и развитие человеческого мозга. Среди этой группы **пластификаторов** наибольшее загрязнение пищевой продукции приходится на ди-2-этилгексилфталат. Однако в работе Van Holderbeke M. и соавт. [13] показано, что в Бельгии, например, основной источник загрязнения продуктов питания фталатами – не упаковка, а процесс производства. И фталаты, и БФА даже в малых дозах влияют на эндокринный статус человека, при этом они обнаружены в 50% образцов норвежской продукции [11].

Наночастицы. Развитие нанотехнологий привело к созданию упаковочных материалов на их основе. Оценка риска для здоровья потребителей при миграции наночастиц в продукты питания в настоящее время до конца не проведена, однако уже есть некоторые данные об их токсичности для живых организмов, в том числе для человека. В работе Meira S. M. M. и соавт. [20] при изготовлении нанокомпозитного упаковочного материала на основе полипропилена и монтмориллонита (наноглины) дополнительно в качестве консерванта предложен низин, предварительные исследования показали высокий антимикробный потенциал упаковки для уменьшения роста патогенной микрофлоры в продуктах питания. И токсичность, и антиоксидантные и антимикробные свойства нанокомпозитных упаковочных материалов зависят от размера наночастиц, входящих в их состав. Это может быть связано с площадью активной поверхности, контактирующей с кислородом, и со способностью частиц проникать через клеточную мембрану. Миграция наночастиц из упаковочных материалов, контактирующих с пищевой продукцией, как и других компонентов (мономеров, растворителей), зависит и от pH среды, и от времени контакта, и от температуры и влажности.

4. СТАДИЯ ХРАНЕНИЯ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

На стадии хранения продуктов питания наиболее высоким является риск их загрязнения микотоксинами. Микотоксины представляют собой вторичные метаболиты микроскопических плесневых грибов и относятся к классу природных токсинов. Наиболее изученными и превалирующими по обнаружению в пищевой продукции и продовольственном сырье являются афлатоксины, фумонизины, трихотеценовые микотоксины (самая обширная группа микотоксинов, продуцируемых грибами родов *Fusarium*, *Myrothecium*, *Phomopsis*, *Stachybotrys*, *Trichoderma*, *Trichotecium*, *Verticimonosporium* и др.), зеараленон, цитринин, патулин, алкалоиды спорыньи и охратоксин А. Микотоксины рода *Fusarium* (ДОН, ЗОН, фумонизины, ниваленол и др.) являются очень распространенными загрязнителями зерновой продукции и кормов. Что касается загрязнения орехов и готовых завтраков на зерновой основе афлатоксинами (B1, B2, G1, G2) (род *Aspergillus*), здесь самая высокая превалентность (выявляемость) характерна для афлатоксина B1 (Кипр, Пакистан), являющегося из всей группы наиболее токсичным [12]. В Средиземноморском регионе для зерновой продукции типично преобладание ниваленола и боверицина, в Испании – ДОН, НТ-2 и ниваленола, в Китае (регион дельты реки Янцзы) – афлатоксинов и ЗОН; в Сербии – ДОН, ЗОН и Т-2 [15].

Гидроксированный метаболит афлатоксина В1 – афлатоксин М1 – является загрязнителем, свойственным для молока и молочной продукции, и обладает потенциально канцерогенными свойствами.

Загрязнение сырья и готовой продукции происходит и при фальсификации недобросовестными производителями. Она может осуществляться на любом этапе технологического цикла: от стадии получения сырья (фальсификация географического происхождения) и стадии производства (внесение посторонних веществ, изменяющих качество и полноценность) до стадии хранения (изменение информации о дате изготовления, сроке годности, маскировка следов порчи).

Меламин может использоваться с целью фальсификации содержания протеина в молочной продукции, детском питании и кормах для домашних животных, так как это гораздо более дешевое сырье и при этом содержащее по массе 66,6% азота.

В промышленности он применяется в производстве меламина-формальдегидных смол для изготовления пластика, в качестве красителя и удобрения. В качестве добавки к пище он запрещен в США и странах ЕС. Триазины по своей структуре являются родственными для меламина (2,4,6-триамино-сим-триазин) соединениями, меламин при этом является метаболитом циромазина (пестицид), и на поверхности фруктов циромазин со временем метаболизируется в меламин. Во многих странах установлены МДУ меламина в детском питании в количестве 1 мг/кг (в жидких детских смесях – 0,15), в остальной продукции – 2,5 мг/кг [5]. Допустимое суточное потребление (мг/кг веса) меламина – 0,2, циануровой кислоты – 1,5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каждая из стадий технологического цикла производства пищевой продукции потенциально может обернуться дополнительным риском ее загрязнения. Это необходимо учитывать при построении системы обеспечения пищевой безопасности и проведении мониторинговых исследований. Помимо загрязнителей, специфичных для региона, нужно принимать во внимание критические контрольные точки пищевого производства, возможность образования токсичных вторичных загрязнителей (нитрозамины, акриламид, хлорпропанола) и использования технологически необоснованных добавок при фальсификации (меламин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бывалец О. А., Шпилев А. А., Куксарова В. М. Пищевые добавки в технологии продуктов питания // Известия Юго-Зап. гос. ун-та. Серия: Физика и химия. – 2014. – № 1. – С. 56–62.
2. Диоксины: высокая экологическая опасность / В. Ю. Васенова, Ю. С. Бутов, Н. И. Измерова, Г. Д. Селицкий // Российский мед. журнал. – 2013. – № 5. – С. 47–49.
3. Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
4. Новиков В. Е. Фармакология хинолонов и фторхинолонов // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. – 2008. – Т. 6, № 3. – С. 57–61.
5. Общий стандарт на загрязняющие примеси и токсины в пищевых продуктах и кормах (CODEX STAN 193-1995) (с изм. 2010, 2012, 2013, 2014, 2015 гг.) // Codex Alimentarius. – 71 с.

6. Соколова И. А., Беседина М. Н., Котельникова М. Н. Влияние способов основной обработки почвы и удобрений на качество зерна сои // Вестник Курской ГСХА. – 2013. – № 7. – С. 26–27.
7. Татарникова Н. А., Мауль О. Г. Антибиотики в пищевых продуктах // Известия Оренбургского ГАУ. – 2014. – № 5 (49). – С. 208–211.
8. Худолей В. В., Мизгирев И. В. Экологически опасные факторы. – СПб.: Publishing House, 1996. – 111 с.
9. Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V. Migration phenomenon in food packaging. Food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation – A review // Food Bioprocess Technol. – 2014. – Vol. 7 (1). – P. 21–36.
10. Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China / Q. Hu [et al.] // Food Chemistry. – 2014. – Vol. 147. – P. 147–151.
11. Concentrations of phthalates and bisphenol A in Norwegian foods and beverages and estimated dietary exposure in adults / A. K. Sakhi [et al.] // Environ. Int. – 2014. – Vol. 73. – P. 259–269.
12. Current Situation of Mycotoxin Contamination and co-occurrence in animal feed – focus on Europe / E. Streit [et al.] // Toxins. – 2012. – Vol. 4. – P. 788–809.
13. Determination of contamination pathways of phthalates in food products sold on the Belgian market / Van Holderbeke M. [et al.] // Environ. Res. – 2014. – Vol. 134. – P. 345–352.
14. Development of a rapid and sensitive SPE-LC-ESI MS/MS method for the determination of chloramphenicol in seafood / E. Gikas, P. Kormali, D. Tsiipi, A. Tsarbopoulos // J. Agric. Food. Chem. – 2004. – Vol. 52 (5). – P. 1025–1030.
15. Exposure estimates to Fusarium mycotoxins through cereals intake / Y. Rodriguez-Carrasco, M. J. Ruiz, G. Font, H. Berrada // Chemosphere. – 2013. – Vol. 93. – P. 2297–2303.
16. Krishnakumar T., Visvanathan R. Acrylamide in Food Products: A Review // J. Food Process Technol. – 2014. – Vol. 5 (7). – P. 1–9.
17. Mottram D. S., Wedzicha B. L., Dodson A. T. Acrylamide is formed in the Maillard reaction // Nature. – 2002. – Vol. 419. – P. 448–449.
18. Occurrence of chloramphenicol in crops through natural production by bacteria in soil / B. Berendsen [et al.] // J. Agr. Food Chem. – 2013. – Vol. 61. – P. 4004–4010.
19. Piddock L. J. Fluoroquinolone resistance in *Salmonella* serovars isolated from humans and food animals // FEMS Microbiol. Rev. – 2002. – Vol. 26 (1). – P. 3–16.
20. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites containing nisin as antimicrobial food packaging / S. M. M. Meira [et al.] // Food, Bioprocess Technol. – 2014. – Vol. 7 (11). – doi: 10.1007/s11947-014-1335-5.
21. Public Health Risks of Histamine and other Biogenic Amines from Fish and Fishery Products. Meeting Report / FAO/WHO. – Rome, 2013. – 138 p.
22. Quantitative modelling to estimate the transfer of pharmaceuticals through the food production system / C. L. Chițescu, A. I. Nicolau, P. Römken, H. J. Van Der Fels-Klerx // J. Environ. Sci. Heal. B. – 2014. – Vol. 49 (7). – P. 457–467.
23. Tsai C.-F., Kuo Ch.-H., Shih D. Y.-C. Determination of 20 synthetic dyes in chili powders and syrup-preserved fruits by liquid chromatography/tandem mass spectrometry // J. Food Drug Anal. – 2015. – Vol. 23. – P. 453–462.