

Janja
KRISTL

Toksične snovi v ekosistemih

Urejeni zapiski predavanj



Univerzitetna založba
Univerze v Mariboru





Univerza v Mariboru

Fakulteta za kmetijstvo
in biosistemske vede

Toksične snovi v ekosistemih

Urejeni zapiski predavanj

Avtorica
Janja Kristl

Julij 2022

Naslov <i>Title</i>	Toksične snovi v ekosistemih <i>Toxic Substances in Ecosystems</i>		
Podnaslov <i>Subtitle</i>	Urejeni zapiski predavanj <i>Edited Lecture Notes</i>		
Avtorica <i>Author</i>	Janja Kristl (Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede)		
Jezikovni pregled <i>Language editing</i>	Mojca Garantini		
Tehnični urednik <i>Technical editor</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)		
Oblikovanje ovitka <i>Cover designer</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)		
Grafične priloge <i>Graphic material</i>	Avtorica	Grafika na ovitku <i>Cover graphics</i>	Purple, avtor: Andrew-Art, pixabay.com CC0, 2022

Založnik
Published by **Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba**
Slomškov trg 15, 2000 Maribor, Slovenija
<https://press.um.si>, zalozba@um.si

Izdajatelj
Issued by **Univerza v Mariboru**
Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede
Pivola 10, 2311 Hoče, Slovenija
<https://www.fkbv.um.si>, fkbv@um.si

Izdaja
Edition Prva izdaja

Izdano
Published at Maribor, julij 2022

Vrsta publikacije
Publication type E-knjiga

Dostopno na
Available at <https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/694>

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

504.5/.61:615.9(0.034.2)

KRISTL, Janja
Toksične snovi v ekosistemih
[Elektronski vir] : urejeni zapiski
predavanj / avtorica Janja Kristl. - 1.
izd. - E-knjiga. - Maribor : Univerza v
Mariboru, Univerzitetna založba, 2022

Način dostopa (URL):
[https://press.um.si/index.php/ump/catalog/
book/694](https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/694)
ISBN 978-961-286-621-1 (PDF)
doi: 10.18690/um.fkbv.10.2022
COBISS.SI-ID 114193923



© Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba
/ University of Maribor, University Press

Besedilo / *Text* © Kristl, 2022

To delo je objavljeno pod licenco Creative Commons Priznanje avtorstva 4.0 Mednarodna. / *This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License.*

Uporabnikom je dovoljeno tako nekomercialno kot tudi komercialno reproduciranje, distribuiranje, dajanje v najem, javna priobčitev in predelava avtorskega dela, pod pogojem, da navedejo avtorja izvirnega dela.

Vsa gradiva tretjih oseb v tej knjigi so objavljena pod licenco Creative Commons, razen če to ni navedeno drugače. Če želite ponovno uporabiti gradivo tretjih oseb, ki ni zajeto v licenci Creative Commons, boste morali pridobiti dovoljenje neposredno od imetnika avtorskih pravic.

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

ISBN 978-961-286-621-1 (pdf)

DOI <https://doi.org/10.18690/um.fkbv.10.2022>

Cena
Price Brezplačni izvod

Odgovorna oseba založnika
For publisher prof. dr. Zdravko Kačič,
rektor Univerze v Mariboru

Citiranje
Attribution Kristl, J. (2022). *Toksične snovi v ekosistemih: urejeni zapiski predavanj*. Maribor: Univerzitetna založba. doi: 10.18690/um.fkbv.10.2022

Kazalo

Predgovor	1
1 Uvod	3
2 Osnovni pojmi	5
3 Anorganska onesnaževala	11
3.1 Kovine	11
3.1.1 Odstranjevanje težkih kovin iz kontaminiranih tal.....	13
3.1.2 Esencialnost in toksičnost kovin.....	14
3.1.3 Organokovinske spojine.....	17
3.2 Svinec	18
3.2.1 Svinec v ekosistemih.....	19
3.2.2 Izpostavljenost.....	21
3.2.3 Svinec v hrani.....	22
3.2.4 Toksičnost	23
3.3 Živo srebro	24
3.3.1 Kroženje Hg.....	25
3.3.2 Pretvorbe živega srebra	27
3.3.3 Metilacija živega srebra.....	28
3.3.4 Izpostavljenost organizmov Hg	30
3.4 Radioaktivni izotopi in radioaktivnost	34
3.4.1 Radioaktivni izotopi, vrste sevanja in razpolovni čas.....	35
3.4.2 Toksičnost	37
3.4.3 Černobilska nesreča.....	38
3.4.4 Uporaba radioaktivnih izotopov	38
3.5 Dušik in njegove spojine	40
3.5.1 Dušikovi oksidi.....	40
3.5.2 Nitrati in nitriti.....	41
4 Organska onesnaževala	53
4.1 Policiklični aromatski ogljikovodiki	53
4.1.1 PAH v okolju	54
4.1.2 Toksičnost in mejne vrednosti	55
4.1.3 PAH v živilih.....	57
4.1.4 Dejavniki, ki vplivajo na vsebnost PAH v živilih	59
4.2 Poliklorirani bifenili	60
4.2.1 Lastnosti spojin.....	60
4.2.2 Uporaba PCB.....	61
4.2.3 Kroženje v okolju.....	62
4.2.4 Toksičnost in toksični ekvivalentni koeficient	63

4.2.5	Izpostavljenost in vsebnost v živilih.....	65
4.3	Dioksini in furani.....	66
4.3.1	Načini izpostavljenosti.....	67
4.3.2	Izpostavljenost živali.....	69
4.3.3	Toksičnost.....	71
4.4	Organoklorovi pesticidi.....	71
4.4.1	Diklorodifeniltrikloroetan (DDT).....	72
4.4.2	Agent Orange.....	74
5	Naravni toksini.....	79
5.1	Cianogeni glikozidi.....	85
5.1.1	Hidroliza cianogenih glikozidov.....	87
5.1.2	Vloga v rastlinah.....	88
5.1.3	Cianogeni glikozidi v prehrani.....	88
5.1.4	Vpliv procesiranja živil na vsebnost cianogenih glikozidov.....	90
5.1.5	Toksičnost cianida in razstrupitev pri sesalcih.....	92
5.2	Oksalna kislina in oksalati.....	93
5.2.1	Oksalati v rastlinah.....	94
5.2.2	Vloga oksalatov v rastlinah.....	98
5.2.3	Prehrana in absorpcija oksalata v telo.....	100
5.2.4	Vpliv priprave hrane na vsebnost oksalatov.....	102

Predgovor

Urejeni zapiski predavanj so namenjeni študentom prvega letnika magistrskega študijskega programa Kmetijstvo na Fakulteti za kmetijstvo in biosistemske vede Univerze v Mariboru. V uvodnem delu je na kratko opisana zgodovina ekotoksikologije in so razloženi posamezni pojmi. Sledi poglavje, ki obravnava anorganska onesnaževala. Najprej so opisane splošne lastnosti kovin, toksičnost in esencialnost kovin ter organokovinske spojine. Podrobneje so obravnavani svinec, živo srebro in radioaktivni izotopi. Od nekovinskih onesnaževal je podrobno obravnavan dušik, in sicer dušikovi oksidi in nitrati. S kroženjem dušika v naravi in njegovo esencialnostjo za rast rastlin študente podrobno seznanijo na prvi stopnji študija. Tukaj obravnavamo predvsem izpostavljenost, dejavnike, ki vplivajo na vsebnost nitratov v živilih, uporabo nitritov in nitratov kot konzervansov in toksične učinke le-teh. Poglavja, ki sledijo, so namenjena organskim onesnaževalom, od katerih je pozornost namenjena policikličnim aromatskim ogljikovodikom, polikloriranim bifenilom, dioksinom in furanom ter organoklorovim pesticidom. V zadnjem poglavju se seznanimo s pogosteje raziskovanimi naravnimi toksini in podrobneje spoznamo cianogene glikozide in oksalate.

1 Uvod

Človek je z gospodarskim razvojem z namenom dviga življenjskega standarda razvijal in okreplil dejavnosti, ki so vodile v gradnjo industrijskih obratov, povečanje porabe surovin in energije ter kmetijskih površin in intenzivne kmetijske proizvodnje. Povzročil je prekomerne vplive na okolje. Na ta način je spreminjal in motil izmenjavo snovi v okolju, tako s spreminjanjem koncentracij kot z vnašanjem naravi neznanih (tujih) snovi. Z obremenjevanjem okolja z nevarnimi in smrtno nevarnimi snovmi ne prizanesemo nobenemu sestavnemu delu okolja, zato onesnaženje zraka, vode in tal povzroča neposredne in posredne škodljive učinke na življenje na Zemlji (Sofilić, 2014).

Zdravo okolje je temeljni pogoj za ohranjanje zdravja in kakovosti življenja ljudi, zato kvantitativna ocena vpliva okoljskih dejavnikov, ki so lahko škodljivi za zdravje ljudi, zahteva interdisciplinarno in običajno dolgotrajno in ciljno usmerjeno spremljanje okolja. Zaščita vseh elementov ekosistema in preprečevanje njihovega onesnaženja s strani človeka se uveljavlja kot eno od temeljnih načel življenja na Zemlji (Sofilić, 2014).

Pojem ekotoksikologija je leta 1969 vpeljal Rene Truhaut (Truhaut, 1977). Izraz je izpeljan iz besed toksikologija in ekologija. Pozornost o vplivu nevarnih snovi na človeka se je v tem času usmerila tudi na druga živa bitja. Ekotoksikologija je multidisciplinarna veda, ki združuje toksikologijo, ekologijo, kemijo, biokemijo in genetiko. Preučuje učinke strupenih kemikalij na organizme v ekosistemih. Ne posveča se samo količini strupene snovi, ampak tudi njenemu izvoru in mehanizmu porazdelitve v okolju. Vsi organizmi

v naravi smo povezani, in če snov vpliva negativno na določene organizme, lahko zaradi tega trpijo tudi drugi organizmi, saj smo vsi odvisni drug od drugega.

Načela ekotoksikologije opredeljujejo glavne razrede anorganskih in organskih onesnaževal, njihove lastnosti, sproščanje in kroženje v okolju, negativne učinke na organizme in vnos v prehranjevalne verige. Čeprav imamo danes že veliko znanja o fizioloških in toksičnih lastnostih velikega števila nevarnih in organizmom škodljivih snovi, njihovem izvoru, načinih delovanja in procesih pretvorbe, učinke in lastnosti nekaterih novejših nevarnih snovi še vedno intenzivno raziskujemo.

2 Osnovni pojmi

Akutna in kronična toksičnost

Toksičnosti (strupenosti) dane spojine ni enostavno izmeriti. Rezultati meritev toksičnosti so odvisni od številnih dejavnikov, vključno s časom izpostavljenosti, uporabljenim odmerkom, tehniko merjenja in naravo biološkega objekta, na katerega vpliva.

Glede na čas izpostavljenosti lahko toksičnost v grobem razdelimo na akutno in kronično. Akutna se kaže v sorazmerno kratkem časovnem intervalu po izpostavljenosti strupenim snovem (od nekaj minut do nekaj dni) in je običajno posledica enkratne izpostavljenosti kemikaliji (Hodgson in sod., 2015). Uporablja se kot indikator zastrupitve ali kot značilnost toksičnega potenciala snovi. Kronična toksičnost je daljša izpostavljenost (običajno večkratna ali neprekinjena) nizkim netoksičnim (subletalnim) koncentracijam strupene snovi, ki povzročajo škodljive učinke v daljšem časovnem obdobju. V nekaterih primerih se upošteva subkronična toksičnost, ki je opredeljena kot »toksičnost zaradi izpostavljenosti količinam strupene snovi, ki ne povzročajo nobene očitne akutne strupenosti v daljšem časovnem obdobju, vendar obdobje ni tako dolgo, da bi predstavljalo pomemben del življenjske dobe obravnavane vrste« (od 30 do 90 dni za sesalce) (Hodgson in sod., 2015).

Za opis akutne toksičnosti uporabljamo parameter LD_{50} . To je srednji smrtni odmerek ali odmerek, ki povzroči smrt 50 % osebkov izpostavljene populacije. Podajamo ga v mg/kg telesne teže. Določimo ga lahko z dobro izvedenim poskusom akutne toksičnosti. LC_{50} je srednja smrtonosna koncentracija ali koncentracija, pri kateri umre 50 % osebkov izpostavljene populacije (Egorova in Ananikov, 2017).

Bioakumulacija

Bioakumulacija je povečanje koncentracije nevarne snovi v živih bitjih, ki so zaradi kopičenja v organizmu višje kot v okolju. Je stanje absorpcije (sprejema), pretvorbe in izločanja iz organizma. Vključuje vse načine izpostavljenosti: abiotske vire (zrak, voda, sedimenti, tla in hrana) in biotske vire (živi organizmi).

Biorazpoložljivost – biodostopnost

V okolju je le del celotne količine prisotne kemikalije potencialno na razpolago za sprejem s strani organizmov. Ta del imenujemo biološka razpoložljivost (biodostopnost) snovi in predstavlja potencial za sprejetje (absorpcijo) snovi iz okolice ali hrane v organizem, porazdelitev v organizmu in vključitev v metabolizem. Dostopnost narekuje v končni stopnji strupenost snovi. Na primer, skupna koncentracija Hg v vodnih ekosistemih ne korelira nujno z njegovo vsebnostjo v ličinkah mušic iz rodu *Chironomus*. Upoštevati moramo več dejavnikov, in sicer oksidacijsko stanje Hg, prisotnost anorganskih in organskih spojin Hg in tudi fizikalno-kemijske lastnosti sedimentov. V okolju se Hg ne pojavlja kot ena spojina, ampak je porazdeljen v več stabilnih oblik. Preprosta analitika celokupne vsebnosti Hg ne opiše dovolj dobro nevarnosti, povezane s prisotnostjo kovine v sedimentih (Kendall in sod., 2014).

V anaerobnem okolju sedimentov prevladujejo dvovalentni kovinski kationi. V teh pogojih kislo hlapni sulfidi (sulfidi, ki se ekstrahirajo iz sedimenta s klorovodikovo kislino – večinoma gre za FeS) prednostno vežejo dvovalentne katione. Kadmij lahko npr. izpodrine iz FeS železo in nastane oborina kadmijevega sulfida (CdS). Če količina kislo hlapnih sulfidov v sedimentu presega koncentracijo kadmija, se ta veže v CdS, ki organizmom ni razpoložljiv in posledično tudi ni toksičen. Podobno velja za katione Ni, Pb, Zn, Cu, Hg in verjetno tudi za As, Cr in Ag (Ankley in sod., 1991). Dvovalentni kation, ki ima večjo afiniteto vezave na sulfidni ion (npr. Cu^{2+} se močneje veže kot Cd^{2+}), bo izpodrinil slabše vezan kation, ki bo tako postal biodostopen. Biodostopno frakcijo kovin v sedimentih lahko napovemo z meritvami kislo hlapnih sulfidov (AVS) in istočasno ekstrahiranih kovin (SEM). Če je množinsko razmerje $SEM : AVS < 1$, lahko pričakujemo

zelo nizko toksičnost; če je razmerje večje od ena, lahko pričakujemo strupene učinke na občutljive vrste. Takšnega pristopa za oceno biodostopnosti kovin v sedimentih ne odobravajo vsi raziskovalci, mnenja so deljena. Za biodostopnost so pomembni tudi oksidi in hidroksidi in organizmi, ki sodelujejo v reakcijah oksidacije (Kendall in sod., 2014).

Biodostopnost in obnašanje onesnaževal v vodi sta neposredno povezani z njihovo topnostjo, ki ni odvisna samo od lastnosti onesnaževala, ampak lahko na topnost določene spojine vpliva prisotnost drugih snovi. Johnson-Logan in sod. (1992) so dokazali, da se je topnost organoklorovega insekticida klordana v podtalnici povečala za skoraj 500 %, če je voda vsebovala 34 mg/l skupnega organskega ogljika. Topnost se je povečala zaradi porazdelitve sicer hidrofobnega insekticida na frakcijo v vodi raztopljenega organskega ogljika.

Biotska raznovrstnost (biodiverziteteta)

Stopnja raznolikosti vseh oblik življenja v nekem okolju (ekosistem, biom, Zemlja). Ohranitev biotske raznovrstnosti (biodiverzitetete) je bistvenega pomena za obstoj in razvoj ljudi na Zemlji.

Ekosistem

Ekosistem je dinamičen, v funkcionalno enoto povezan kompleks rastlin, gliv, alg, živali, mikroorganizmov in človeške družbe (del žive narave) ter njihovega živega in neživega okolja (tla, voda, zrak in podnebje), ki medsebojno deluje kot funkcionalna skupnost na nekem prostoru.

Ekotoksičnost

Vsak pojav škodljivih učinkov strupene snovi na organizme v okolju.

Emisija

Izpuščanje ali oddajanje snovi v tekočem, trdnem ali plinastem agregatnem stanju ali energije (toplota, hrup, vibracije, sevanje, svetloba) iz posameznega vira v okolje. Viri emisij so lahko stacionarni ali mobilni, naravni ali antropogeni.

Ksenobiotik

Snov, ki se v normalnih okoliščinah v naravi in živih organizmih ne nahaja in tudi ni sestavina normalne prehrane.

Metabolizem ali presnova

Sklop fizikalnih in kemijskih procesov pretvorbe snovi v živih organizmih. Vključeni so tudi procesi, s katerimi organizem pridobi potrebno energijo. Metabolizem vključuje katabolne reakcije (razgradnja organskih snovi) in anabolne reakcije (izgradnja organizmu lastnih organskih snovi).

Okolje

Prostor z različnimi sestavinami, ki omogoča življenje na Zemlji. Okolje je del narave, ki jo je človek delno prilagodil svojemu delovanju in bivanju. Obsega površine, namenjene kmetijstvu, gozdarjenju, nekmetijski proizvodnji in storitvenim dejavnostim, prometu, pridobivanju vode in energije. Del okolja predstavljajo mesta in naselja ter kulturna dediščina. Skrbeti moramo za ohranjanje naravne kakovosti zraka, vode, morja, tal in naravnih virov, zdravja ljudi in urejene odnose med ljudmi kot tudi odnose družbe in posameznika do narave in okolja (Lah, 2002).

Onesnaževanje

Onesnaževanje je neposreden ali posreden vnos snovi, tresljajev, toplote ali hrupa v zrak, vodo in tla kot posledica človekove dejavnosti. Lahko je škodljivo za zdravje ljudi ali kakovost okolja (poslabša kemične, biološke in/ali fizikalne lastnosti narave in/ali okolja), povzroči lahko škodo na materialnih dobrinah, moti ali zmanjša vrednost in uporabo okolja (Lah, 2002).

Sanacija

Sanacija je skupek predpisanih ukrepov in aktivnosti, s katerimi vzpostavimo stanje okolja, ki je obstajalo pred nastankom škode ali onesnaženja.

Strup

Strup je škodljiva snov, ki že v zelo majhni količini zavira biološke procese ali uničuje organe in organizme (Lah, 2002). Strup je vsaka snov ali zmes snovi, ki ob določenem enkratnem odmerku ali pri kroničnem jemanju določenih odmerkov v nekem časovnem obdobju, povzroči kakršnokoli škodljivo, prehodno ali trajno poškodbo organizma (Sofilić, 2014). Strupi so lahko naravnega izvora in sintetične spojine.

Ko govorimo o strupih, mislimo na snovi, ki niso škodljive samo za človeka, ampak za vsako živo bitje, od bakterije do sesalcev. Ali je neka snov strup ali ne, ni enostavno določiti, saj je v nekaterih primerih že najmanjša količina snovi lahko usodna, drugič lahko pravilna količina iste snovi pomaga ozdraviti bolezen. Načeloma ima vsaka snov, vključno s katerikoli zdravilom ali esencialnim hranilom sposobnost, da škoduje živemu organizmu in se tako obnaša kot strup (Grandjean, 2016; Sofilić, 2014).

V 16. stoletju je zdravnik, botanik, filozof in alkimist Philippus Theophrastus Aureolus Bombastus von Hohenheim, poznan kot Paracelsius, izjavil: "*What is there that is not poison? All things are poison and nothing is without poison. Solely the dose determines that a thing is not a poison.*" S tem je kolege usmeril k preučevanju najvišjega odmerka ali koncentracije snovi, pri kateri ne bo ugotovljenih škodljivih učinkov (Grandjean, 2016).

Toksin

Toksini so strupene snovi biološkega izvora. Proizvajajo jih živi organizmi (mikroorganizmi, živali, rastline). Znani so kot sekundarni metaboliti in služijo kot obrambni mehanizem organizma, ki ga proizvaja. Za ljudi so toksini škodljivi (Katzung in Trevor, 2015). Na primer arzen (kemijski element) je strup, ni pa toksin.

Varstvo okolja

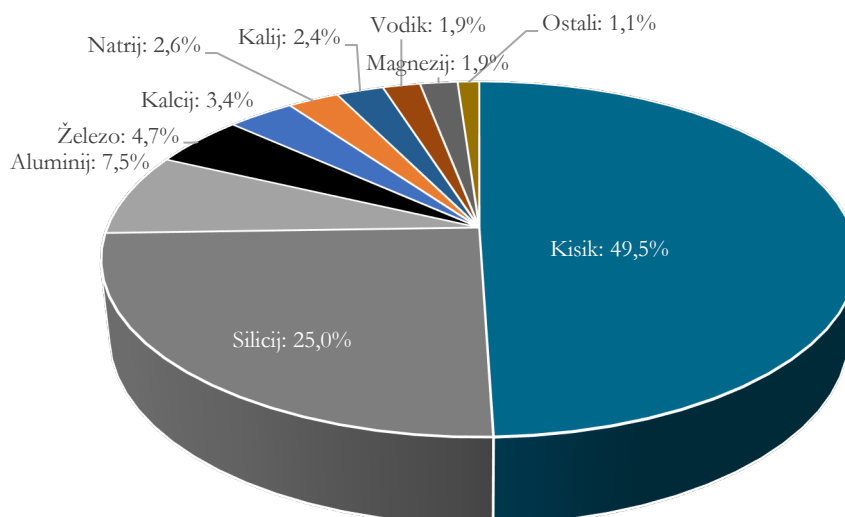
Varstvo okolja je skupek aktivnosti in ukrepov, katerih cilj je trajno ohranjanje narave, avtohtonosti vrst, raznovrstnosti. Ukrepi, s katerimi zaščitimo naravne znamenitosti in preprečimo onesnaženje okolja in nastanek škode, zmanjšamo oziroma odpravimo škodo v okolju in ga vrnemo v stanje pred onesnaženjem. Gre tudi za krepitev samoregulacijskih procesov in uresničevanje sonaravno trajnostnega razvoja (Lah, 2002).

3 Anorganska onesnaževala

3.1 Kovine

Od velikega števila onesnaževal, ki zaradi človekove dejavnosti vstopajo v okolje, imajo pomembno vlogo kovine, predvsem težke kovine. Od drugih onesnaževal se ločijo po tem, da niso biorazgradljive. Bjerrum (1936) je kot težke kovine definiral vse tiste, ki imajo relativno gostoto 7 krat večjo od gostote vode ($> 7 \text{ g/cm}^3$). Glede na kriterij gostote, lahko med težke kovine uvrstimo tiste, ki se v periodnem sistemu nahajajo v skupinah 3–16 in hkrati v periodah 4–6. To so prehodne kovine in lantanoidi. Kasneje, skozi desetletja se je definicija težkih kovin spreminjala in povzročila precejšnjo zmedo. Večina literature s področja toksikologije se zato izrazu težke kovine izogiba (Duffus, 2002).

Za kovine je značilno, da prevajajo toploto in električni tok, imajo kovinski sijaj in v kemijske reakcije običajno vstopajo kot kationi. Pri sobni temperaturi so v trdnem agregatnem stanju, razen Hg, ki je tekoče. Njihova zastopanost v zemeljski skorji (litosfera) je okoli 25 %, od tega je največ Al, Fe, Ca, Na, K in Mg (Slika 3.1). Anorganski delci so prisotni tudi v odpadnih plinih in pogosto vsebujejo kovinske okside. Preperavanje in erozija površinskega sloja povzročata naravno izpiranje in migracijo kovin v tla, reke in podtalnico. V morju je količina raztopljenih soli 35–40 g/l, od tega predstavljajo kovine okoli 13 g/l. Največ je Na, Mg, Ca in K (Duffus, 2002).



Slika 3.1: Vsebnost elementov v zemeljski skorji. Podatki so povzeti po Generalić (2018).

Vir: lasten.

Kovine so v okolju prisotne v elementarni obliki in vezane v spojinah, ki jih lahko uvrstimo v tri osnovne skupine:

1. anorganske spojine (oksidi, kloridi, sulfidi ...),
2. kovinski kompleksi ali koordinacijske spojine,
3. organokovinske spojine.

Njihovi toksični učinki so povezani predvsem s tem, da v reakcijah sodelujejo kot kationi. Težnja elementov za tvorbo kationov se od leve proti desni strani periodnega sistema manjša, saj zaradi povečevanja atomskega radija, element težje odda elektrone. Istočasno se povečuje težnja po tvorbi kovalentne vezi in koordinacijskih spojin. Omenjeno velja predvsem za polkovine in kovine, ki se v periodnem sistemu približujejo nekovinam. Takšne kovine so npr. Ni, Fe, Cu in Co. Kovine, ki imajo težnjo po tvorbi kovalentne vezi, lahko imajo dva škodljiva vpliva:

1. Tvorijo organokovinske spojine in ione, za katere je značilno, da so na kovino s kovalentno vezjo vezane alkilne ali arilne skupine, ki dajejo tem spojinam lipoofilne lastnosti.
2. Vežejo se na nekovinske dele organskih makromolekul, ki gradijo celice, predvsem na sulfhidrilne skupine (-SH) proteinov (Černe, 2009).

Koordinacijske spojine ali kovinski kompleksi so zgrajene iz centralnega atoma ali iona, na katerega je vezan ligand. Centralni atom je najpogosteje kovina ali kovinski ion (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Au, Cd in Ag). Ligandi imajo vsaj en atom s prostim elektronskim parom, ki omogoča vezavo na centralni atom. Lahko so negativno nabiti ioni (OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ali polarne molekule (H_2O , NH_3 , CO, NO, etilen diamin).

Med (težkimi) kovinami najdemo dragocene plemenite elemente, kot so Au, Ag in Pt (Rao in Reddi, 2000), kovine, ki so izjemnega tehnološkega pomena (Fe, Zn, Sn, Cu, Pb, W itd.), in kovine, ki imajo toksične učinke že pri nizkih koncentracijah, kot so Hg, Pb, Cd, Cr, As in druge (Duruibe in sod., 2007). Njihova proizvodnja, predelava in uporaba še vedno narašča (Terfassa in sod., 2014), zato se povečuje koncentracija v zraku, vodi in tleh in možnost škodljivih učinkov na žive organizme. Čeprav se kovine običajno pojavljajo kot onesnaževala v emisijah iz antropogenih virov, so naravne snovi in so, z izjemo umetnih radioaktivnih izotopov, v okolju prisotne od nastanka našega planeta. Kovine vstopajo v kroženje v okolju, se kopičijo v bioloških sistemih in se z naravnimi procesi ne razstrupljajo (Sofilić, 2014).

3.1.1 Odstranjevanje težkih kovin iz kontaminiranih tal

Za odstranjevanje kovin iz onesnaženih tal se uporabljajo fizikalne in termične tehnike, dodatek raznih kelatnih ligandov in druge kemijske tehnike, ki so pogosto povezane z visokimi stroški in invazivnimi spremembami lastnosti tal in talne mikroflore (Fu in Wang, 2011). Tradicionalno pri sanaciji tal, kontaminiranih s kovinami, izkopljejo onesnaženo zemljo, ki jo odložijo na odlagališča. Ta strategija ne reši ekološkega problema, ampak ga samo odloži z enega na drugo mesto in ob tem ustvarja nevarnosti, povezane s transportom onesnažene zemlje in izpiranjem kovin na končnem odlagališču (Barakat, 2011).

Danes je za odstranjevanje težkih kovin iz tal javnosti najbolj sprejemljiva fitoremediacija. Njene prednosti pred ostalimi tehnologijami so: proces je prijazen okolju, uporaben za širok spekter onesnaževal, učinkovit pri zmanjševanju vsebnosti onesnaževal v tleh in cenovno ugoden (Tangahu in sod., 2011). Rastline delujejo sinergistično z različnimi talnimi mikrobi, ki pretvarjajo (težke) kovine v obliko, ki jo rastlina lahko prevzame. Kovine se iz rizosfere prenesejo v koreninski sistem in od tukaj do nadzemnih delov rastline, kjer se nakopičijo predvsem v listih. V listih so koncentracije od 100 do 1.000 krat višje kot pri rastlinah, ki niso sposobne kopičenja kovin. Takšne rastline imenujemo hiperakumulacijske. Liste poberejo in sežgejo za proizvodnjo energije, in če je ekonomsko

upravičeno, iz pepela reciklirajo kovine. Z uporabo vodnih rastlin lahko fitoremediacijo uporabimo tudi za izboljšanje kakovosti vod (Ali in sod., 2013; Tangahu in sod., 2011).

Za absorpcijo As, Cd, Cr in Pb iz kontaminiranih tal so se izkazale kot uspešne različne rastlinske vrste. Vrsta praproti (*Pteris vittata* L.) lahko prevzame 4 g As na kilogram rastlinskega tkiva (Fayiga in sod., 2004). Učinkoviti akumulatorji Pb so nekatere rastline iz družine križnic (*Brassica* ssp.), ki lahko akumulirajo od 50 do 100 mg Pb na gram suhe rastlinske mase. Idealna rastlina za fitoremediacijo je tista, ki je odporna na visoke koncentracije kovin, raste hitro, ima obsežen koreninski sistem in sposobnost velike absorpcije kovin (več tisoč mg/kg). Večina danes znanih rastlin ne proizvede dovolj biomase, zato so s tega vidika bolj primerna drevesa. Ob hiperakumulacijskih rastlinah poznamo tudi izključevalce. Sem prištevamo rastline, ki uspevajo v tleh s koncentracijami kovin, ki so za večino drugih rastlin strupene. Po sprejemu kovine zadržijo in razstrupijo v lastnem koreninskem sistemu in zmanjšajo ali izničijo prenos v nadzemne dele (Ali in sod., 2013).

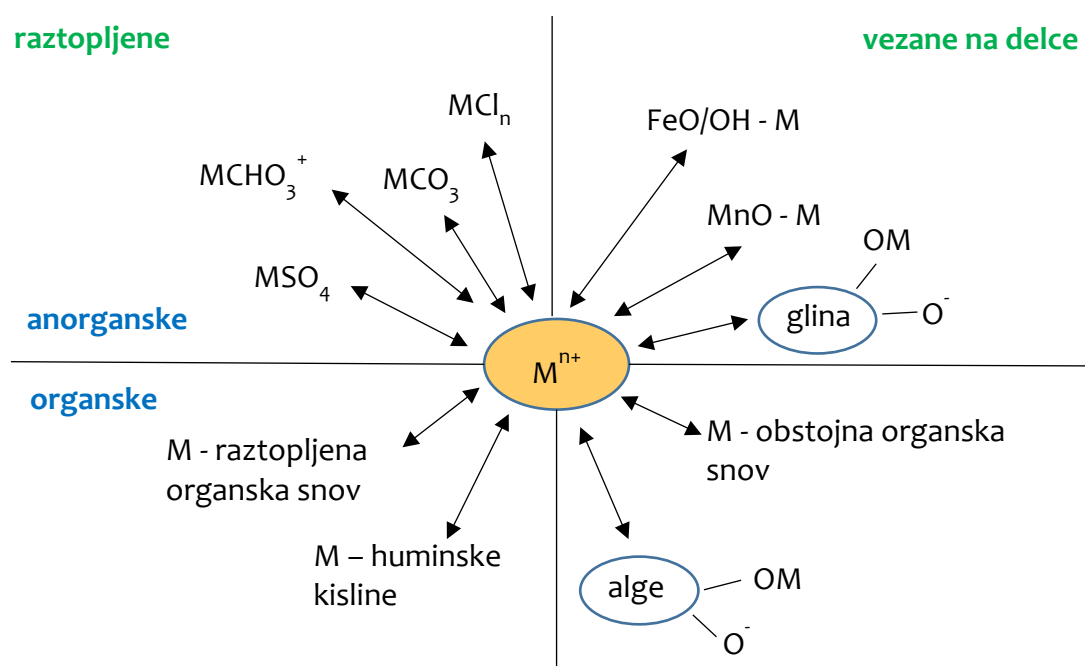
3.1.2 Esencialnost in toksičnost kovin

S fiziološkega vidika lahko kovine v grobem razdelimo na esencialne in neesencialne. Esencialne (Mg, K, Na, Ca, Cu, Se, Fe, Mn, Mo, Cr, Co, Ni, V in Zn) sodelujejo v metabolizmu sesalcev, tudi človeka (Černe, 2009). Železo ima pomembno vlogo v dihalnem sistemu kot centralni atom krvnega pigmenta hema. Baker ima podobno vlogo pri transportu elektronov in kisika, zlasti kot osrednji atom hemocianina pri mehkužcih in členonožcih (Koller in Saleh, 2018). Cink je ključnega pomena kot sestavina številnih encimov (vsaj 150-ih). Za uravnavanje in delovanje več encimov sta pomembna tudi Mn in V (Egami, 1975). Selen deluje kot antioksidant, ob tem je vključen v biosintezo hormonov. Kobalt je osrednji atom vitamina B12 (kobalamin), ki kot kofaktor sodeluje pri številnih procesih v telesu. Potreben je pri delitvi celic, za živčni sistem in pri biosintezi propionske kisline (Hudson in sod., 1984). V naravi ga sintetizirajo bakterije in je v večjih količinah prisoten v fermentiranih živilih. Brez te spojine sir ementalec ne bi imel edinstvenega okusa (Stowers in sod., 2014). Molibden ima pomembno vlogo v nekaterih redoks reakcijah (Mendel, 2005). Arzen, ki je znan kot toksičen element, so pred kratkim odkrili kot sestavino sledovega kaviarja. Dokazali so, da nadomešča P v lipidih podobnih fosfatidilholinu (tako imenovanih arzenolipidih) (Viccek in sod., 2016).

Za esencialne kovine je pomembna optimalna koncentracija ali okno esencialnosti. Negativne učinke na organizem imajo previsoke koncentracije in njihovo pomanjkanje. Za Se je npr. okno esencialnosti zelo ozko, kar pomeni, da lahko ima že najmanjše odstopanje škodljive učinke na zdravje (Nordberg in sod., 2015). Nepravilno razmerje med esencialnimi kovinami lahko privede do antagonizma. Če je enega elementa preveč, se zmanjša sprejem drugega elementa. Ob presežni koncentraciji Mo se zmanjša sprejem Cu, kar posledično povzroči pomanjkanje tega elementa. Absorpcijo Cu zmanjša tudi povečan vnos Zn (Grider, 2013). Do antagonizma prihaja tudi med esencialnimi in neesencialnimi kovinami. Neesencialne kovine so toksične, ko presežejo določeno koncentracijo (Černe, 2009).

Po ocenah predstavljajo kovine približno 0,01 % mase našega telesa. V telesu osebe, ki tehta 70 kg, je približno 5 g Fe, 2 g Zn ter od 0,1 do 0,2 g Pb in Cu. Prisotnost ostalih kovin je z vidika mase zanemarljiva (Iyengar, 1998). Za nekatere kovine je dokazano, za druge domnevajo, da so rakotvorne (Cr, Ni, Co, As, Cd, Pb, Be), teratogene (As, Pb, Cd, Ni, V), alergene (Ni), mutagene (Cd, Cr, Co, Ni) in so motilci endokrinega sistema (Ag, Cu, Zn, Se). Druge vodijo do nevroloških in vedenjskih sprememb (npr. Tl), do poškodb centralnega živčnega sistema (Hg, Pb, Tl, Mn in Sn), kostnega mozga in osteoporoze (Cd), so nefrotoksični (Cd, Hg, Mn^{7+}), povzročajo motneje srčnega ritma (Tl) ali negativno vplivajo na imunski sistem (Pb) (Černe, 2009; Tchounwou in sod., 2012).

Ko govorimo o strupenosti kovin, moramo izpostaviti, da se biološke lastnosti čistih kovin (kovine v elementarnem stanju) in njihovih spojin lahko zelo razlikujejo zaradi razlik v topnosti, oksidacijskem stanju, biodostopnosti, itd. Topnost snovi v vodi je dober pokazatelj njene topnosti v bioloških tekočinah, čeprav se lahko topnost v bioloških tekočinah in vodi razlikuje, zaradi razlik v pH-vrednosti in prisotnosti organskih ligandov v živih organizmih. Ob sestavi in strukturi spojine sta zelo pomembna dejavnika, ki vplivata na strupenost snovi, njena pretvorba (transformacija) v okolju in vrsta živega organizma, na katerega deluje. Kovinski ioni se lahko v okolju oborijo, adsorbirajo, desorbirajo, tvorijo komplekse, sodelujejo v ionski izmenjavi in so podvrženi različnim pretvorbam. Med prostimi ioni, organskimi/anorganskimi kompleksi in kovinami, vezanimi na organske/anorganske delce obstaja dinamično ravnotežje. Ista kovina se lahko pojavlja v različnih kemijskih oblikah, kar imenujemo speciacija (Slika 3.2).



Slika 3.2: Transformacije (pretvorbe) kovinskih ionov (M) v vodnem okolju. Povzeto po Nordberg in sod. (2015).

Vir: lasten.

V bioloških sistemih potekajo oksidacijsko–redukcijski procesi, zato lahko redoks potencial kovine vpliva na njeno biološko aktivnost. Če ima kovina ustrezen redoks potencial, lahko moti reakcije, ki potekajo v živih organizmih, in proizvede škodljive reaktivne kisikove zvrsti (ROS) kot pri Fentonovi reakciji:



Ob Fe je tudi za Cu znano, da inducira oksidativni stres (povzroči nastanek reaktivnih prostih radikalov).

Govorimo lahko samo o toksičnosti določene kovine in določene spojine dotične kovine, za katero so bili z raziskavami pridobljeni zadostni toksikološki podatki. Npr. $NiCl_2$ in $ZnCl_2$ sta zmerno strupena, medtem ko so njuni oksidi praktično nestrupeni (Egorova in Ananikov, 2017).

3.1.3 Organokovinske spojine

Organokovinske spojine so opredeljene kot spojine, ki imajo kovalentno vez med ogljikovim atomom in kovino. Kot naravne sestavine zemeljske skorje in proizvod biogeokemičnih reakcij so organokovinske spojine v naravnem okolju (v tleh, vodah) prisotne v nizkih koncentracijah. Razvoj industrije in kmetijstva je njihov vnos v okolje zelo povečal. Pri porazdelitvi organokovinskih spojin v okolju imajo pomembno vlogo tla, ki pogosto služijo kot glavni rezervoar in ponor teh onesnaževal, zaradi velike sorpcijske sposobnosti. Nekatere organokovinske spojine so hlapne, kar olajša njihovo širjenje v okolju (Haydee in Dalma, 2016). V ozračju niso stabilne, njihova življenjska doba je od nekaj ur do nekaj dni. Pri razgradnji nastajajo kovine in ogljikovodiki (Egorova in Ananikov, 2017).

Naravna organokovinska spojina je kobalamin, prisotne so tudi v aktivnih centrih nekaterih encimov (ogljikov monoksid dehidrogenaza, hidrogenaze in reduktaze). Kovine so običajno podvržene le biološki metilaciji, pri kateri se metilna skupina ($-\text{CH}_3$) prenese od donorja na kovino (nastane organokovinska spojina). Pri tem procesu imajo ključno vlogo encimi metiltransferaze (Thayer, 2002). Pomembna donorja metilne skupine sta metilkobalamin in S-adenozilmetionin (Craig, 2005).

Organokovinske spojine povzročijo toksične učinke predvsem z vezavo na proteine in tudi z razpadom mielinske prevleke (ovojnice) na živčnih vlaknih. Prisotnost lipofilnih skupin, ki olajšajo transport preko lipidnih membran, velja za enega od razlogov za večjo toksičnost organokovinskih spojin v primerjavi z anorganskimi spojinami. Ionska anorganska oblika Hg^{2+} je strupena za ledvice sesalcev in jedka na mestih absorpcije sluznice, medtem ko monometil živo srebro (HgCH_3^+) prehaja placento in krvno možgansko pregrado. Deluje teratogeno in kot toksin centralnega živčnega sistema. Ob tem lahko v fizioloških pogojih (ob stiku z biološkimi tekočinami) pride do pretvorbe organokovinskih spojin, pri čemer nastanejo proizvodi, ki so za organizme lahko toksični (Craig, 2003).

Glede toksičnosti so zelo dobro raziskane organokositrove spojine. Prevzamejo jih lahko različni organizmi, alge, bakterije in živali iz vode ali sedimentov. Bioakumulacija in toksični učinki so povezani s polarnostjo spojin. Spojine, pri katerih je na kovino vezana alkilna skupina, so bolj toksične od tistih, na katere je vezana arilna skupina. Najbolj toksične so di- in trisubstituirane organokositrove spojine, pri katerih so na kovino vezane metilne, etilne ali propilne skupine. Toksičnost se zmanjša pri vezavi daljših alkilnih skupin. Strupenost je odvisna tudi od vrste izpostavljenega organizma. Pri trialkil

organokositrovih spojinah so metilne in etilne skupine zelo strupene za sesalce, medtem ko daljše alkilne skupine predstavljajo večjo nevarnost za bakterije, nevretenčarje in ribe. Organokositrove spojine delujejo selektivno na določene organe. Spojine s kratkimi alkilnimi verigami so nevrotoksične, tiste z vmesnimi alkilnimi verigami so imunotoksične (Craig, 2003; Sigel in sod., 2010).

3.2 Svinec

Elementarni svinec (Pb) je srebrno-bela kovina, ki na zraku spremeni barvo v modro-sivo. Je mehka kovina z nizkim tališčem, relativno slabo prevaja električni tok, je odporna na kisline in kemijsko stabilna v zraku, vodi in tleh. Ima sposobnost dušenja zvočnih valov, zadrževanja ionizirajočega sevanja in mehanskih vibracij. Trdnost Pb povečamo s pripravo zlitin tako, da mu dodamo male količine As, Cu, Sb in drugih kovin (EPA, 1998). Prva znana uporaba te kovine sega v leto 4.000 pred našim štetjem (Thornton in sod., 2001).

V Zemljini skorji je Pb le 0,0013 %. V naravi se pojavlja v obliki štirih stabilnih izotopov Pb-208 (51–53 %), Pb-206 (23,5 %), Pb-207 (20,5–23 %) in Pb-204 (1,35–1,5 %). Obstaja v treh oksidacijskih stanjih: elementarni Pb⁰, Pb²⁺ in Pb⁴⁺. Običajno oksidacijsko stanje v naravi in anorganskih spojinah je Pb²⁺. Kovinski Pb je v naravi redko prisoten. Pridobivamo ga iz sulfidnih rud, pogosto v kombinaciji z drugimi elementi (Zn, Cu in Ag). V naravi se pojavlja tudi kot karbonat (PbCO₃), oksid (PbO₂) in sulfat (PbSO₄) (EPA, 1998a; IPCS, 1995).

Svinec tvori organokovinske spojine, v katerih je prevladujoče oksidacijsko stanje Pb⁴⁺. Zelo redko se pojavljajo organokovinske spojine s Pb²⁺ (Pelletier, 1995). Komercialno sta se kot aditiva za bencin največ uporabljala tetrametil (Pb(CH₃)₄) in tetraetil svinec (Pb(C₂H₅)₄). Organokovinske spojine niso stabilne zaradi šibke vezi med Pb in C, kar je povezano z dokaj velikim atomskim jedrom kovine (EPA, 1998).

Naravna vira Pb v okolju sta vulkanska aktivnost in preperevanje kamnin. Trenutni antropogeni viri so povezani s sproščanjem emisij Pb iz fosilnih goriv, predvsem iz rud in premoga, recikliranih materialov, predelave in sežiga odpadkov, v katerih je prisoten kot primes, in procesov, v katerih se še vedno namerno uporablja. Ob tem prihaja do ponovne mobilizacije Pb, ki se je nalagal v tla, sedimente, in tistega, ki je prisoten v odloženih odpadkih (jalovini). Translocira se tudi tisti, ki je v biosferi naravno prisoten (United Nations Environmental Programme, 2010).

Okolje je s Pb najbolj kontaminirano v okolici lokalnih virov, in sicer v bližini talilnic svinčeve rude. Ker se na prašnih delcih prenaša po zraku, so izmerili povišane koncentracije tudi na območjih, oddaljenih od primarnih virov. Najbolj kontaminirani so kopenski ekosistemi, v vodnem okolju je koncentracija svinca običajno pod vrednostmi, ki so toksične.

3.2.1 Svinec v ekosistemih

Atmosfera

V atmosferi se Pb zadržuje od nekaj ur do več tednov in je sestavni del prašnih delcev, na katerih se pojavlja v obliki različnih spojin. Veliki delci ($> 2 \mu\text{m}$) se odlagajo od vira onesnaženja na kratkih razdaljah, majhni delci lahko potujejo zelo daleč (ATSDR, 2020). Elementarni Pb na zraku hitro oksidira. Površinska oksidna plast reagira z ogljikovim dioksidom in nastane svinčev karbonat (PbCO_3), ki zagotavlja visoko stopnjo zaščite pred nadaljnjimi reakcijami v normalnih atmosferskih pogojih. Posledično je Pb v atmosferi primarno v obliki PbCO_3 , pojavlja se tudi kot PbSO_4 (Thornton in sod., 2001).

Največ Pb se naravno sprosti v atmosfero pri vulkanskih izbruhih in gozdnih požarih. Antropogene atmosferske emisije Pb sredi devetdesetih let prejšnjega stoletja so bile ocenjene na 120.000 ton, od tega je 89.000 ton izviralo iz uporabe aditivov za bencin. Podatki, pridobljeni z analizo ledu na Grenlandiji in Antarktiki, kažejo, da se je vsebnost Pb izrazito povečala po industrijski revoluciji v 19. stoletju. Uporaba osvinčenega bencina v letih od 1950 do 1990 se odraža kot izrazit vrh, ki mu sledi zmanjšanje po letu 1990. Aerosoli, ki se odlagajo v sneg in led, so še danes kontaminirani s Pb antropogenega izvora. Leta 2004 smo po ocenah iz svinčeve rude pridobili 3.15 milijonov ton Pb, ki so ga uporabili v različne namene (United Nations Environmental Programme, 2010).

V Evropi so danes emisije Pb v atmosfero povezane z industrijo železa in jekla, proizvodnjo kovin, cementa, delovanjem elektrarn, stanovanjskimi in komercialnimi kotli in v zelo majhnem obsegu z odpadki. Skupne emisije Pb v atmosfero se v Evropi po 1990 zmanjšujejo, v obdobju od 1992 do 2003 je bilo zmanjšanje za približno 92 %. Podobno poročajo tudi za Severno Ameriko. Znatno zmanjšanje je predvsem posledica prepovedi uporabe osvinčenega bencina za vozila in uvedba boljšega nadzora emisij. Emisije jeklarske industrije so se zmanjšale za približno 50 %, emisije pri sežiganju odpadkov in javne proizvodnje električne in toplotne energije v povprečju za 98 % oziroma 81 % (United Nations Environmental Programme, 2010).

Tla

Glavni antropogeni viri Pb v tleh so atmosferski depoziti, rudniška jalovina, talilniška žindra in odpadki ter komercialni proizvodi, predvsem strelivo, ki je izgubljeno na lovu. Skupna svetovna poraba Pb za strelivo je leta 2003 znašala približno 120.000 ton. Strelivo se uporablja za lov in se izgubi v okolju in na streliščih, kjer ga ponekod zbirajo za reciklažo. Drugi »izgubljeni« viri svinca v kopenskem okolju so barve s svinčnimi pigmenti, svinčene uteži za vozila in svinčene baterije. Po podatkih raziskave, ki so jo opravili na Danskem in Nizozemskem, na odlagališčih odpadkov z zavrženimi proizvodi konča približno 10 % celotne porabe svinca (United Nations Environmental Programme, 2010).

V tleh je slabo mobiln. Gibanje elementarnega Pb in njegovih anorganskih oblik s površine tal v nižje plasti proti podtalnici z izpiranjem je v večini naravnih razmer zelo počasno. V tleh se s kationsko izmenjavo in specifično sorpcijo veže na glino, železove in manganove okside ter organsko snov. Na njegovo mobilnost vpliva pH-vrednost tal, vsebnost huminskih kislin in količina organske snovi. Topnost Pb in drugih kovin se poveča pri nižji pH-vrednosti, zato je mobilnost večja v zakisanih ekosistemih. Čeprav je v tleh slabo mobiln, lahko z erozijo tal preide v površinske vode. Relativna nemobilnost Pb v tleh zmanjšuje njegovo biorazpoložljivost za rastline in talno bioto (OECD, 1993). Vsebnost Pb v zgornjem sloju tal zelo niha. V nekontaminiranih tleh je običajno od 10 do 30 mg/kg, ob cestah in v mestih več 1.000 mg/kg, za tla v bližini talilnic so poročali o vrednostih do 60.000 mg/kg (United Nations Environmental Programme, 2010).

Vsebnost v rastlinah je v veliki meri posledica atmosferskega odlaganja, zato vsebnosti v listih pogosto korelirajo z atmosferskimi koncentracijami. Nekatere rastline so sposobne sprejeti Pb po koreninskem sistemu, vendar je ta vnos običajno nizek (ATSDR, 2007). Rastlina lahko po ocenah sprejme okoli 0,005 do 0,13 % Pb v talni raztopini (Kabata-Pendias in Mukherjee, 2007).

Vode

Neposredne emisije Pb v vodna okolja so v primerjavi z izpusti v atmosfero in tla relativno majhne. Svinec, ki je prisoten v mineralih, se s preperevanjem sprošča v tla in posredno v vodne sisteme. Tako ima preperevanje pomembno vlogo pri globalnem kroženju te kovine. Nekaj Pb se v vodah nahaja zaradi izgubljenih uteži ribiške opreme. Po ocenah v Evropski uniji v komercialnem in ljubiteljskem ribolovu izgubijo od 2.000 do 8.000 ton Pb. Posebno problematična je izguba majhnih svinčenih uteži, ki se lahko začnejo pod

vplivom korozije v vodah raztapljati in jih zaužijejo rečne ptice (United Nations Environmental Programme, 2010).

V vodnem okolju se Pb pojavlja v ionski obliki (zelo mobilna in biodostopna), vezan na koloidne delce, kot je železov oksid (vezava je močna in zmanjšuje mobilnost – tako vezan Pb je manj mobilen kot prosti ioni) in v kompleksih z raztopljeno organsko snovjo (vezava je močna in omejuje biodrazpoložljivost). Vezan je lahko na glinene delce ali mrtve ostanke rastlin in organizmov (zelo omejena mobilnost in biorazpoložljivost). V površinskih vodah se Pb, vezan na organsko snov, v povprečju zadržuje od dve do pet let. V ionski obliki se pojavlja predvsem kot Pb^{2+} in v kislih pogojih sladkih vod ($pH < 6,5$) tvori svinčev(II) karbonat ($PbCO_3$) in svinčev sulfat ($PbSO_4$). V bazičnem okolju ($pH > 7,5$) se pojavlja kot svinčev(II) hidroksid $Pb(OH)_2$. Spremembe pH vrednosti vode (znižanje pH) ali ionske sestave lahko povzročijo remobilizacijo Pb, vezanega v sedimentih, ki postane potencialno razpoložljiv za vodne organizme. Pride lahko tudi do metilacije, ki pretežno poteka v sedimentih (Weber, 1993). Organokovinske spojine se v vodi razgradijo zaradi fotolize (UV-svetlobe) in delno izhlapijo v atmosfero. Pri fotolizi nastanejo tri- in dialkili in na koncu anorganski oksidi (United Nations Environmental Programme, 2010).

V morski vodi so spojine Pb odvisne od koncentracije kloridnih ionov. Primarne oblike so: $PbCl_3 > PbCO_3 > PbCl_2 > PbCl^+ > Pb(OH)^+$. Pri reakciji med Pb^{2+} ioni in karbonatnimi ioni, ki nastanejo pri raztapljanju atmosferskega CO_2 , tudi v morski vodi nastaja $PbCO_3$ (ATSDR, 2020; Macdonald in sod., 2005; OECD, 1993). Svinčev sulfid in svinčevi oksidi so v hladni vodi slabo topni, bolje se raztapljajo nitrati in kloridi. Svinec tvori soli tudi z organskimi kislinami, npr. z mlečno in očetno kislino (IPCS, 1995).

3.2.2 Izpostavljenost

Izpostavljenost se pojavi kot posledica zaužitja hrane, vode in vdihavanja onesnaženega zraka (WHO/UNECE, 2007). Vdihavanje je prevladujoča poklicna pot izpostavljenosti. Ljudje, ki so delali v industriji Pb in rudnikih, v proizvodnji in recikliranju baterij, v proizvodnji keramike in steklarnah, so imeli v krvi visoke ravni Pb (United Nations Environmental Programme, 2010). Glavni poti izpostavljenosti dojenčkov in majhnih otrok sta pogosto prah in zemlja zaradi vzorcev vedenja, kot je dejavnost iz rok v usta. Kot je pokazala raziskava v Indiji, lahko prah v domovih in na ulicah vsebuje visoke koncentracije Pb, ki predstavlja nevarnost za otroke (Kumar, 2008). Občutljivost populacije je odvisna od starosti, genetskih predispozicij, prehranskega stanja, kajenja tobaka, uživanja alkohola in zdravstvenega stanja. Najbolj dovzetni so majhni otroci

(mlajši kot 6 let). Svinec se lahko prenese na plod v maternici, tako iz eksogenih virov kot zaradi mobilizacije iz materinih kosti (Bellinger, 2005).

Odvisno od vrste spojine, velikosti delcev in topnosti v telesnih tekočinah se lahko absorbira do 50 % vdihanih spojin. Delež absorpcije iz večjih delcev (2,5 µm) je odvisen predvsem od transporta v prebavni trakt in absorpcije v tem delu telesa. Iz hrane se pri odraslih absorbira okoli 10 % Pb, delež je večji na tešče. Pri dojenčkih in otrocih je absorpcija večja (50 %). Absorpcija anorganskih oblik Pb skozi kožo je zanemarljiva, organske spojine se lahko absorbirajo veliko bolj učinkovito.

Absorbiran Pb hitro preide v kri in mehka tkiva in se nato počasi porazdeli v kosti. Razpolovni čas v krvi je ocenjen na 20 do 40 dni. Iz telesa se izloča zelo počasi, predvsem z urinom. Zaradi počasnega izločanja lahko tudi nizka kronična izpostavljenost vodi do kopičenja v telesu (ATSDR, 2020). V kosteh se kopiči večino življenjske dobe in lahko kasneje služi kot endogeni vir, saj se po prenehanju izpostavljenosti počasi sprošča nazaj v kri in mehka tkiva. Človeški skelet začne kopičiti Pb med razvojem ploda. Proces se nadaljuje do starosti 50–60 let, nato se količina zaradi spremembe v koncentraciji hormonov in metabolizma ter tanjšanja kosti začne zmanjševati. Na ta način je lahko izpostavljenost, ki se je pojavila desetletja prej, vir slabšega zdravja pri starejših (United Nations Environmental Programme, 2010). V kosteh se nahaja več kot 90 % vsega Pb, ki je v telesu (Barry, 1975; Pounds in sod., 1991). Podatki zadnjih let kažejo, da se izpostavljenost tej kovini zmanjšuje (WHO /UNECE, 2007).

3.2.3 Svinec v hrani

Dnevni vnos Pb je odvisen od prehranskih navad. Običajno je pri otrocih (na kg telesne teže) bistveno večji kot pri odrasli populaciji. K večini dnevnega vnosa v državah EU prispeva sadje, zelenjava, žita, pekovski izdelki in pijače (EU SCOOP, 2004). Kontaminacija živil s Pb se z leti zmanjšuje. Starejše raziskave so poročale o prehodu Pb iz pločevink, ki so bile prevlečene z zlitino kositra in svinca, v hrano (Tukker in sod., 2001).

Pitna voda je lahko vir Pb, če so v zgradbah stari svinčeni vodovodni sistemi. Veliko manjši vir so medeninasti spoji v plastičnih sistemih in s Pb spajkane bakrene cevi. Končna koncentracija v vodi je odvisna predvsem od časa, ko je voda v stiku s svinčnimi komponentami vodovodnega sistema (WHO/UNECE, 2007; WHO, 2011).

Mejna vrednost, ki je za Pb v pitni vodi določena z evropsko direktivo, znaša 10 µg/l. Leta 1986 je JECFA določil začasni dopustni tedenski vnos (PTWI) 25 µg/ kg telesne teže (WHO, 2011) in ga je leta 1993 potrdil. Po raziskavi EFSE (2003-2009) odrasla populacija v evropskih državah s hrano v telo dnevno vnese od 0,36 do 1,24 µg Pb/kg telesne teže. Največ so k izpostavljenosti prispevala žita, zelenjava in pitna vodovodna voda. Po kategorijah so živila sledila v naslednjem vrstnem redu: žitni izdelki, krompir, žitno zrnje (razen riža), mešane jedi na osnovi žit, listna zelenjava in vodovodna voda (EFSA, 2010). Maksimalno dovoljene vsebnosti po kategorijah živil so zbrane v Preglednici 3.1.

Klinična zastrupitev s Pb je lahko posledica strelnih ran (Meggs in sod., 1994), uporabe tradicionalnih zdravil in kozmetike. Spojine svineca (svinčev kromat, svinčevi oksidi) so sestavina tradicionalnih zdravil v nekaterih državah sveta (Indija, Mehika) (United Nations Environmental Programme, 2010).

Akumulira se v različnih organizmih, vendar se v prehranjevalni verigi ne biomagnificira (Thornton in sod., 2001).

Preglednica 3.1: Najvišje dovoljene vsebnosti Pb v živilih, ki jih določa EC No. 1881/2006, podane so na kg svežega živila

Živilo	Maksimalna vrednost (mg/kg)
Surovo in toplotno obdelano mleko	0,02
Hrana za otroke	0,02
Meso (razen drobovine) goveda, ovac, prašičev in perutnine	0,10
Mišično meso rib	0,30
Raki, jastogi	0,50
Školjke	1,5
Žita in stročnice	0,20
Zelenjava (razen kapusnic), listna zelenjava, sveže gobe in zelišča, olupljen krompir	0,10
Sadje (razen jagodičevja)	0,10
Jagodičevje in majhni plodovi	0,20
Maščobe in olja, tudi mlečna maščoba	0,10
Sadni sokovi, nektarji, koncentrirani sadni sokovi	0,05
Vino (tudi šampanjec)	0,20
Aromatizirana vina, pijače na osnovi vina in cocktaili	0,20
Prehranska dopolnila	3,0

Povzeto po EFSA (2010).

3.2.4 Toksičnost

Svinec se veže na sulfhidrilne skupine (-SH) proteinov, s čimer spremeni njihovo strukturo in funkcijo. Ob tem v biokemijskih procesih zamenjuje Ca in Zn in vpliva na transport kovin, metabolizem, signalizacijo med celicami in encimske procese. Ker ima afiniteto do celične membrane, moti mitohondrijsko oksidativno fosforilacijo in zmanjša aktivnost

znotrajceličnih prenašalcev, katerih delovanje je odvisno od Ca. Lahko ovira popravljanje DNK in ima genotoksične učinke (Toscano in Guilarte, 2005). Povzroča slabokrvnost (zmanjšana sinteza hemoglobina), motnje živčnega in imunskega sistema, okvare v delovanju ledvic, srca in ožilja. Znan je kot nevrotoksin. Dolgotrajna poklicna izpostavljenost zmanjša nekatere motorične funkcije (povzroči šibkost v prstih, zapestju ali gležnjih) (ATSDR, 2020). Podatki epidemioloških raziskav pravijo, da lahko vrednosti v krvi $0,3 \mu\text{mol/l}$ vplivajo na metabolizem ledvic in kardiovaskularni sistem, vendar so učinki blagi in ne predstavljajo resnega tveganja za zdravje (United Nations Environmental Programme, 2010).

Toksičnim učinkom so bolj izpostavljeni otroci. Predvsem so ogroženi zaradi vpliva na živčni sistem. Posledica je nižji IQ, učne težave in vedenjske motnje. Omenjeni učinki naj bi bili povezani z vsebnostjo Pb v krvi okoli $0,5 \mu\text{mol/l}$ (Canfield in sod., 2003).

3.3 Živo srebro

Živo srebro (Hg) je edina kovina, ki je pri sobni temperaturi v tekočem agregatnem stanju. Pojavlja se kot elementarno (Hg^0), enovalentno (Hg_2^{2+}) in dvovalentno živo srebro (Hg^{2+}). Najpomembnejši obliki v naravi sta Hg^0 in Hg^{2+} . Najbolj stabilna oblika je elementarno Hg, preostali obliki sta termično nestabilni in se med toplotno obdelavo, izpostavljenostjo svetlobi in reducentom reducirata do elementarnega Hg (Cotton in Wilkinson, 1988).

Najpomembnejši in najbolj razširjen mineral živega srebra je cinabarit (živosrebrov(II) sulfid; HgS), ki v vodi ni topen. Dvovalentno živo srebro (Hg^{2+}) ima veliko afiniteto za žveplo in merkaptane. Z elementarnim žveplom in vodikovim sulfidom (H_2S) reagira tudi elementarno Hg (Nowak in Singer, 2000). Afiniteta Hg^{2+} za vezavo na različne ligande pada v naslednjem vrstnem redu: $\text{RS}^- > \text{SH}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^-$ in pomembno vpliva na pojavnost različnih spojin Hg v okolju (na speciacijo Hg) (Skylberg in sod., 2006).

Uporaba

Živo srebro smo uporabljali v termometrih, barometrih, detektorjih dima in drugih merilnih inštrumentih. Njegove spojine so bile nekoč sestavine nekaterih zdravil (kožna mazila, diuretiki, antiseptiki, antibiotiki). Raztaplja številne kovine, pri čemer nastanejo trdne raztopine, imenovane amalgami. Za zobne zalivke smo uporabljali amalgam, pripravljen približno iz enakih deležev Hg in Ag ali Sn (Baird, 1998).

V obdobju od 1570 do 1900 so elementarno Hg uporabljali za pridobivanje Au in Ag iz rud, ki so vsebovale malo teh kovin in veliko primesi. Z dodatkom elementarnega Hg se je Au ali Ag ekstrahiralo iz rud tako, da je nastal amalgam, ki so ga nato segrevali, da so odstranili Hg. Še v 90 letih prejšnjega stoletja so Hg uporabljali v Braziliji za ekstrakcijo Au iz blatnih usedlin sedimentov, ponekod je v uporabi še danes. S postopkom so prišle v atmosfero in Amazonko znatne količine Hg. Posledice vdihavanja Hg so se kazale na zdravju delavcev (Baird, 1998).

Različne alkil živosrebrove spojine (fenil-Hg, metoksimetil-Hg, etil-Hg) so v kmetijstvu uporabljali kot fungicide oziroma razkužila za zatiranje glivičnih boleznih pridelkov, ki se prenašajo s semeni. Na ta način so prišle v okolje in v tleh razpadle. Sproščeno Hg se je z vezavo na funkcionalne skupine z žveplom v glini in organski snovi tal pretvorilo v netopne oblike. V mnogih državah so njihovo uporabo prepovedali in strogo omejili leta 1970. V nekaterih državah (Avstralija, Indija, Belorusija, Burkina Faso, Gana) so bile do 2002 še vedno v uporabi (UNEP, 2002).

Po podatkih European Commission (EC, 2005) svetovno povpraševanje po Hg znaša 3600 ton letno. Največ (75 %) se ga globalno porabi v proizvodnji baterij, pridobivanju Au in pri proizvodnji klora in natrijevega hidroksida (NaOH) z elektrolizo iz morske vode.

3.3.1 Kroženje Hg

Oblike Hg, ki se pojavljajo v okolju, se razlikujejo po polarnosti, hlapnosti in naboju, zato se različno porazdeljujejo med atmosfero, kopenske ekosisteme, vodo in organizme. Iz talnih ekosistemov se nekaj Hg z vodo, ki odteka s površin, prenese v vodne ekosisteme, del se ga izmenja z atmosfero (UNEP, 2019). Zaloga Hg v tleh ne predstavlja velikega tveganja za ljudi in talno bioto (živi del tal), tisti del, ki se s kopnega spira, povečuje koncentracijo Hg v sladkovodnih ekosistemih in je potencialni vir za bioakumulacijo (Chen in sod., 2016).

Kopno – atmosfera

Naravni izvori Hg so izbruhi vulkanov, geotermalna aktivnost in nahajališča kamnin, ki vsebujejo Hg in so blizu površine. Dodatno se Hg v okolje vnaša lokalno zaradi človekovih dejavnosti, kot so rudarstvo, industrijske odpadne vode in biomedicinski odpadki. Nekaj Hg se v tla odloži iz atmosfere. Neto emisija je kombinacija naravnih virov (10 %), človekove trenutne dejavnosti (30 %) in ponovna mobilizacija Hg iz tal, listov/iglic, vodnih ekosistemov, vključno z oceani in taljenjem permafrosta (60 %). Ponovno

mobilizirano Hg vključuje tudi Hg, ki ga je človek v preteklosti s svojimi aktivnostmi vnesel v okolje (Bishop in sod., 2020; UNEP 2013).

Skozi tisočletja so vulkanski izbruhi povišali koncentracijo atmosferskega Hg, vendar le za krajše obdobje (nekaj let). Za trajno zvišanje atmosferskega Hg je odgovorna človekova dejavnost, ki je na koncentracijo Hg v atmosferi najbolj vplivala v obdobju od 1950 do 1985. Velike količine Hg so prišle v atmosfero zaradi nekontroliranega sežiga premoga in fosilnih goriv, ki vedno vsebujejo sledove elementa, in pri sežigu odpadkov (npr. baterije) (Smith-Downey in sod., 2010).

Nekaj manj kot desetino kopenskega Hg predstavlja vegetacija. Na področjih, ki niso onesnažena, je vsebnost Hg v listju dreves od 10 do 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in v koreninah od 30 do 90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Schwesig in Krebs, 2003). Znatne zaloge Hg, ki so nastale zaradi več tisočletnega odlaganja atmosferskega Hg, so v šoti, jezerskih sedimentih in ledu (Grigal, 2003). V tleh je večina Hg prisotna kot Hg^{2+} , ki je vezan na funkcionalne skupine organske snovi, predvsem na tiolne skupine (-SH), lahko tudi na skupine, ki vsebujejo dušik ali kisik (Baird, 1998; Skyllberg in sod., 2003). V tleh, ki so bogata z organsko snovjo, so vsebnosti Hg od 50 do 250 mg/kg , v mineralnih tleh, ki imajo manj organske snovi, so vrednosti nižje. Ker, gledano globalno, prevladujejo tla bogata z organsko snovjo, le-ta predstavljajo največji rezervoar Hg (Grigal, 2003). Običajna vsebnost Hg v kmetijskih tleh je nizka, od 0,02 do 0,40 mg/kg , v tleh urbanih področij so vrednosti veliko bolj spremenjive. Tla, ki presegajo te vrednosti, obravnavamo kot kontaminirana iz antropogenih in drugih virov (Kabata-Pendias, 2001, Tack in sod., 2005).

Med kopnim in atmosfero poteka dvosmerna izmenjava. V atmosferi, ki je začasni rezervoar Hg, je večina Hg v hlapni elementarni obliki, le majhen delež je vezan na prašne delce (VanLoon in Duffy, 2005). Večina Hg, ki se iz atmosfere odloži v tla in vodne ekosisteme, je v obliki Hg^{2+} . Iz tal v atmosfero prehaja predvsem hlapno elementarno Hg (Bishop in sod., 2020). Vračanje Hg iz tal nazaj v atmosfero je običajno večje pri višjih temperaturah, verjetno zaradi izhlapevanja in povečane mikrobiološke aktivnosti, ki reducira Hg^{2+} v Hg^0 (Yang in sod., 2019).

V kopenskih ekosistemih se Hg, ki je vezano na talnih delcih ali je prisotno v raztopljeni obliki, premika z vodo. Voda vpliva na obliko Hg, saj ustvarja suboksična mikrookolja, v katerih lahko anaerobni mikroorganizmi pospešijo metilacijo in/ali redukcijo Hg (Marvin-DiPasquale in sod., 2000). Zato so lahko šotišča in mokrišča znaten viri monometil živega srebra (CH_3Hg^+). Iz tal se spira v vodne ekosisteme. V naravnih vodah se Hg^{2+} veže na

suspendirane delce in odlaga v sedimente. Nekaj Hg lahko iz tal v atmosfero vrnejo rastline s transpiracijo (Lindberg in sod., 2002).

3.3.2 Pretvorbe živega srebra

Vodni ekosistemi

V vodnem okolju in sedimentih lahko obstaja v elementarni obliki (Hg^0), kot Hg_2^{2+} ali Hg^{2+} , odvisno od redoks potenciala, pH-vrednosti, prisotnosti anorganskih in organskih spojin ter drugih dejavnikov. Elementarno živo srebro v površinskih vodah nastaja pri redukciji spojin, v katerih je prisotno kot Hg_2^{2+} in pri redukciji organskih spojin Hg. V prisotnosti kloridnih ionov oksidira v HgCl_2 (Jackson, 1998).

V aerobnih pogojih vodnih ekosistemov so najpomembnejše spojine Hg kompleksne spojine, ki nastanejo med Hg^{2+} in organskimi ligandi, delno tudi z anorganskimi ligandi. Prevladujoči organski spojini živega srebra v vodnih ekosistemih sta monometil (MMHg ; CH_3Hg^+) in dimetil živo srebro (DMHg ; $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Pri pH vrednostih vode pod 5, je DMHg termodinamsko nestabilen in se spontano pretvori v MMHg . DMHg je lahko hlapen in podobno kot Hg^0 iz površinskih vod relativno hitro izhlapeva v atmosfero, medtem ko imata MMHg in HgCl_2 večjo tendenco, da ostaneta v vodi (Jackson, 1998). DMHg prevladuje v nevtralnem in alkalnem okolju in lahko v morju doseže enake vsebnosti ali celo višje kot MMHg . Ko pride v atmosfero, pri reakciji fotolize nastane Hg^{2+} , ki se s padavinami vrne v tla in vodne ekosisteme (Kirk in sod., 2008; Bowman in sod., 2015).

Transport Hg v vodnem okolju je odvisen od prisotnosti suspendiranih snovi. Anorganske oblike imajo težnjo vezave na mineralne delce, organske oblike se vežejo na alge, fitoplankton in bakterije. S posedanjem suspendiranih snovi se Hg prenese na mejo voda/sediment (Crosby, 1998). Nekateri vodni živali so z evolucijo razvile toleranco na visoke vsebnosti Hg, ki za kopenske ekosisteme ni značilna.

Najpomembnejše sredstvo za vezavo Hg^{2+} v naravnih vodah je raztopljena organska snov (Poulin in sod., 2019), ki jo predstavljajo različne molekule, molekulskimi masami od 200 do >2000 Da (Remucal in sod., 2012). Vezava Hg^{2+} na organsko snov večinoma poteka na tiolne skupine (Adediran in sod., 2019), sulfidni ion (Graham in sod., 2017) in aminoskupine (Mangal in sod., 2019). Raztopljena organska snov lahko s tvorbo kompleksov zavira sprejem Hg^{2+} , pospešuje dostavo raztopljenega Hg ali nanodelcev Hg na mesta membranskega transporta (Graham in sod., 2013), lahko pa se Hg z organsko

snovjo prenese v celico, če se spojine organske snovi uporabijo kot vir ogljika ali energije (Branfireun in sod., 2020; Chiasson-Gould in sod., 2014). Raztopljena organska snov preprečuje nastanek netopnega HgS, in na ta način prispeva k višjim koncentracijam raztopljenega Hg²⁺ v vodah (Graham in sod., 2013), vendar mnenja znanstvenikov glede tega niso enotna. Najnovejši rezultati so pokazali, da na delež Hg²⁺, ki bo na razpolago za metilacijo, vpliva predvsem sestava organske snovi, in ne toliko njena koncentracija (Chiasson-Gould in sod., 2014).

3.3.3 Metilacija živega srebra

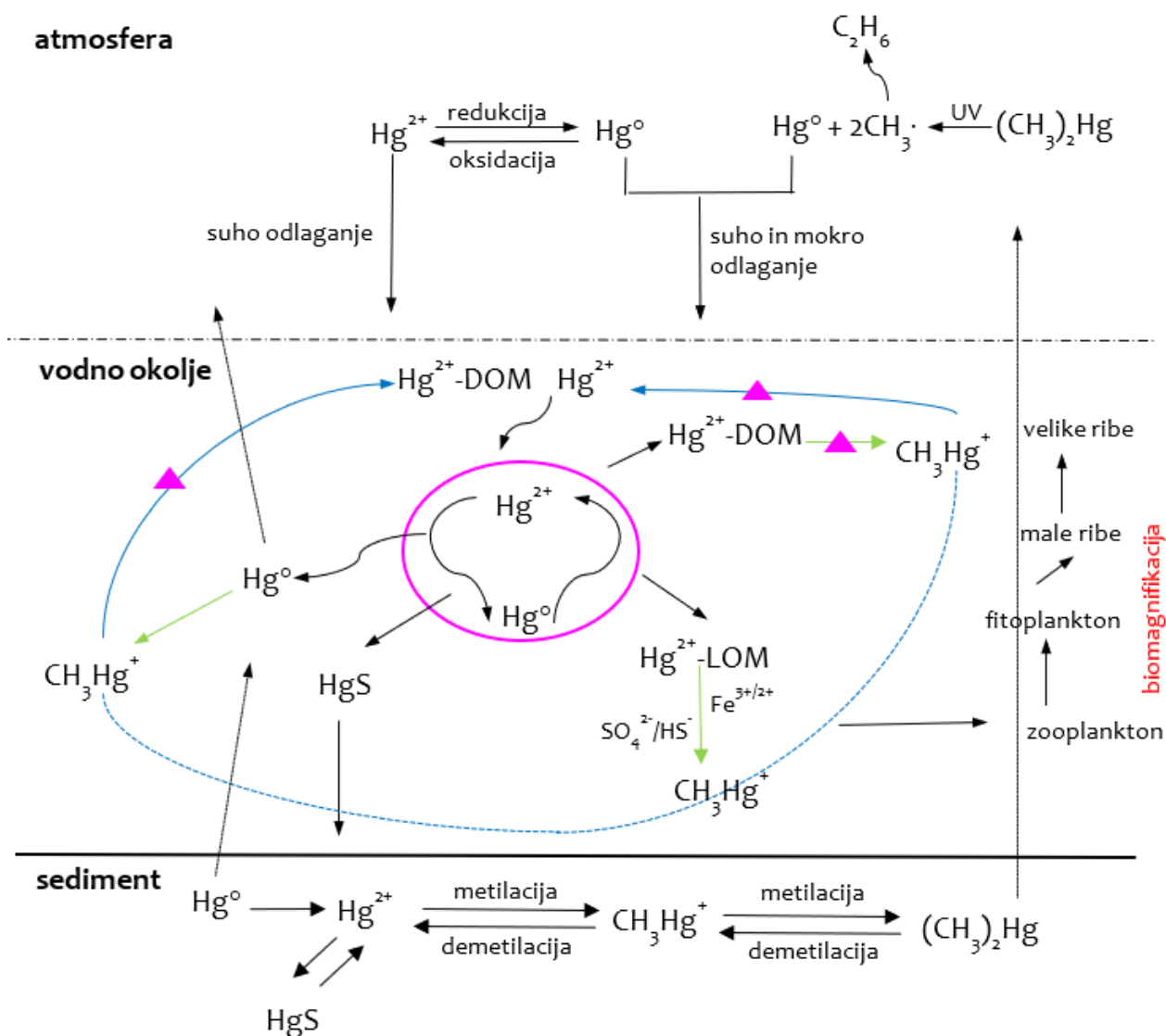
Živo srebro (Hg²⁺) ima afiniteto, da tvori vezi z ogljikom, pri čemer nastanejo metilirane oblike. Poznamo biometilacijo, ki poteka v prisotnosti bakterij in mikroorganizmov, in abiotsko (kemijsko) metilacijo, ki poteče, če je na razpolago dovolj donorjev metilne skupine. Abiotska metilacija poteka tudi pod vplivom UV sevanja, vendar mehanizem ostaja zaenkrat nerazumljiv (Chen in sod., 2015). V večini vodnih sistemov je abiotska metilacija zanemarljiva (Ullrich in sod., 2001). Istočasno poteka tudi demetilacija (odcepljanje metilne skupine z molekule ali atoma). Med nastajanjem in razgradnjo MMHg obstaja ravnotežno stanje (Benoit in sod., 2001; Skyllberg in sod., 2007).

V sladkovodnih ekosistemih pri metilaciji anorganskega Hg z anaerobnimi mikroorganizmi nastaja predvsem MMHg. Na učinkovitost metilacije vplivata aktivnost mikroorganizmov in sprejem anorganskega Hg. Da bi metilacija Hg potekala z aerobnimi sladkovodnimi mikroorganizmi, do sedaj ni bilo potrjeno (Regnell in Watras, 2019).

Biometilacija poteka v sedimentih rek in jezer v anaerobnih pogojih. Anaerobni mikroorganizmi, med katerimi imajo glavno vlogo sulfat reducirajoče bakterije, sprejmejo Hg z aktivnim ali pasivnim transportom. Pasivni transport v celice poteka s preprosto ali olajšano difuzijo, pri čemer olajšan transport vključuje specifične transmembranske proteine. Aktivni transport poteka proti koncentracijskemu gradientu in zahteva energijo, ki jo celica zagotovi z ATP (Regnell in Watras, 2019). Ko bakterijska celica sprejme Hg²⁺, se metilna skupina prenese z metilkobalamina (derivat vitamina B₁₂) na Hg²⁺ in nastane MMHg. Metilkobalamin je sestavina mikroorganizmov. Kemijsko je derivat vitamina B₁₂, v katerem je metilna skupina (-CH₃), vezana na kobalt in jo lahko prenese kot karboanion (CH₃⁻). Pri nadaljnji metilaciji MMHg nastane DMHg, spojina, ki je netopna in zelo hlapna. V sladkih vodah je DMHg zelo redko prisotno. Iz vode izhlapeva relativno hitro, razen če se v kislih pogojih pretvori v MMHg. Ko pride v atmosfero, pri reakciji fotolize nastane Hg²⁺, ki se s padavinami vrne v tla in vodne ekosisteme. MMHg tvori komplekse s

številnimi ligandi. Nastanejo spojine, kot so npr. CH_3HgCl in $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ (Kirk in sod., 2008; Bowman in sod., 2015).

V anaerobnih pogojih potekajo konkurenčne reakcije, pri katerih se Hg^{2+} reducira do elementarnega Hg. V prisotnosti sedimentov, ki vsebujejo sulfat, Hg reagira s sulfidom (nastane pri redukciji sulfata) v netopen HgS.



Slika 3.3: Kroženje živega srebra. DOM – raztopljena organska snov; LOM – labilna organska snov, ki je na razpolago mikroorganizmom; $\text{Fe}^{3+/2+}$ – železovi oksidi; – pretvorbe lahko potekajo z biotskimi ali abiotskimi procesi v oksičnih ali anoksičnih pogojih (katalizira jih svetloba, mikrobi ali oba dejavnika); pretvorba poteka v prisotnosti metilatorjev Hg; Hg^{2+} -LOM – kompleksi Hg z ligandi labilne organske snovi, ki so biorazpoložljivi in lahko Hg prenesejo v celico; Hg^{2+} -DOM – kompleksi Hg z ligandi velikih molekul organske snovi, ki so mikroorganizmom le slabo dostopni. Povzeto in delno modificirano po Branfireun in sod. (2020).

Vir: lasten.

Metilacija anorganskega Hg v tleh poteka ob prisotnosti ustreznih donorjev metilne skupine in mikroorganizmov (železo in sulfat reducirajočih bakterij) v anoksičnih pogojih, v katerih poteka redukcija sulfata(VI) (SO_4^{2-}), železa in fermentacija (Fleming in sod., 2006). V primeru povečanega nalaganja SO_4^{2-} v tla in povečane redukcije SO_4^{2-} se v tleh kopiči sulfid (S^{2-}), ki lahko zavira metilacijo, saj s tvorbo HgS ($\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}$) zmanjša delež Hg, ki ga lahko sprejmejo mikroorganizmi (Benoit in sod., 1999). Istočasno poteka tudi biotska in abiotska demetilacija (Benoit in sod., 2001; Skyllberg in sod., 2007).

3.3.4 Izpostavljenost organizmov Hg

Vegetacija

Vnos Hg iz tal v višje rastline je zelo omejen, saj so koncentracije Hg v rastlinah bistveno nižje kot v tleh. Pomembno vlogo imajo korenine, ki delujejo kot mesto absorpcije in hkrati kot ovira, ki zmanjšuje prenos Hg v nadzemne dele rastlin. Kadar rastline sprejemajo Hg pretežno iz tal, je najvišja vsebnost v koreninah in je lahko tam tudi do 20 krat višja kot v nadzemnih delih. Če je glavni vir sprejema Hg odlaganje iz atmosfere, potem so vsebnosti običajno višje v listih in steblih rastlin (Li in sod., 2017).

Listje ne prejema Hg iz ozračja samo z odlaganjem prašnih delcev, ampak tudi s sprejemom plinastega Hg0 (Grigal, 2002), zato se vsebnosti v listih razlikujejo glede na atmosferske koncentracije in razlike v učinkovitosti sprejema (Lindqvist in sod., 1991). Živo srebro, nakopičeno v listih, se ne prenaša v druge dele drevesa ali pa le v zelo omejenem obsegu (Lindqvist in sod., 1991). Skupna koncentracija Hg v vegetaciji, če izvzamemo nevaskularne rastline, je na splošno manjša od 0,1 mg/kg suhe teže.

Živali

Elementarno Hg običajno ne vstopi v prehransko verigo, ker je asimilacija v prebavnem traktu živali in skozi pljuča nizka. Živosrebrov ion (Hg^{2+}) običajno ne prehaja preko bioloških membran in tudi Hg_2^{2+} ni zelo toksično, ker se v želodcu veže s kloridnimi ioni v netopen Hg_2Cl_2 . Organske oblike Hg (predvsem MMHg) so za vretenčarje veliko bolj toksične kot anorganske oblike. Ker so topne v maščobnih tkivih, se v živalih akumulirajo in v prehranski verigi biomagnificirajo (Baird, 1998).

Pretvorba anorganskega Hg v organske oblike je kritična stopnja, ki določa sprejem Hg v prehranski verigi. V ribah predstavlja MMHg 60–90 % celokupnega Hg. Ker je delež absorpcije visok in izločanje zelo omejeno, se njegova koncentracija v tkivih s starostjo povečuje. Ribe absorbirajo MMHg, ki je raztopljeno v vodi, skozi škrge, prevzamejo ga tudi s hrano. Ker se veže na sulfhidrilne skupine proteinov, se porazdeli po celotni ribi. Najvišje vsebnosti so zabeležili v velikih, dolgo živečih predatorskih ribah, kot so morski pes, tuna in mečarica, od sladkovodnih rib ščuki. Ribe, ki se prehranjujejo s planktonom, ne akumulirajo veliko Hg, ker je biomagnifikacija v njihovi prehranski verigi veliko nižja (Preglednica 3.2). V jezerih je vsebnost Hg višja v ribah, ki živijo v kislih vodah, verjetno zato, ker je metilacija Hg hitrejša pri nižji pH vrednosti (Baird, 1998).

V organizmu večine ptic je prevladujoča oblika MMHg, katerega vsebnost se v tkivih s starostjo običajno ne povečuje, ker ga izločajo v perje, tega pa redno (vsako leto) menjujejo. Ptice, ki se prehranjujejo z zrnjem, so akumulirale velike količine Hg v obdobju, ko se je Hg uporabljalo za zaščito semen pred plesnimi. Veliko ptic ujed, ki so se hranile z manjšimi pticami, so zaradi zastrupitve poginile. Vsebnost Hg v jajcih gnezdečih ptic je dober pokazatelj onesnaženja hrane z Hg v lokalnem območju, na katerem se ptice prehranjujejo zgodaj v gnezditveni sezoni (Newman, 2010).

V okviru EFSA je bilo v zadnjih letih na vsebnost skupnega Hg analiziranih precejšnje število krmil, posameznih sestavin krme (ječmen, pšenica, soja, rastlinska olja, koruzni gluten, mineralni dodatki, ribje olje, silaža, lucerna), popolnih krmnih mešanic za svinje, perutnino, konje, zajce, glodalce in prežvekovalce kot tudi pripravljene hrane za mačke in pse. Pri veliki večini vzorcev je bila vsebnost Hg pod zakonsko določeno maksimalno dovoljeno vrednostjo (MDV), ki je za večino naštetih vzorcev 0,1 mg/kg pri 12 % vsebnosti vode. MDV Hg v popolni hrani za mačke in pse je 0,4 mg/kg, za ribje olje in ribjo moko 0,5 mg/kg. Tudi v kategoriji krmil, ki jih proizvajajo s predelavo rib ali drugih morskih sadežev in običajno vsebujejo več Hg, noben preiskan vzorec ni presegel MDV. Drugače je bilo pri popolnih krmnih mešanicah za ribe, kjer je MDV (0,1 mg/kg) preseglo 8 % analiziranih vzorcev (EFSA, 2008).

Vsebnost Hg v živilih

Človek v telo vnaša predvsem MMHg, katerega glavni vir so ribe (Preglednica 3.2). Vsebnost skupnega Hg v divje živečih ribah, ki so nizko v prehranjevalni verigi, je manj kot 100 µg/kg svežega vzorca, medtem ko je v plenilskih ribah lahko tudi do 1.000 µg/kg ali več. V gojenih ribah so vrednosti običajno od 8 do 100 µg/kg, višje so bile izmerjene v tuni. V ribah predstavlja MMHg od 80 do 100 % celotne vsebnosti Hg (EFSA, 2008). Telo

absorbira okoli 90 % zaužitega MMHg. Absorpcija anorganskega Hg je pri enakih pogojih znatno nižja (10–15 %) (Baird, 1998).

Preglednica 3.2: Vsebnost skupnega Hg in delež monometil živega srebra (MMHg) v nekaterih vrstah rib

Vrsta ribe	Vsebnost skupnega Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Delež MMHg (%)
Barakuda	340	/
Krap	55	71
Jegulja	177–178	95–100
Oslič	130–142	92
Sled	36	/
Skuša	106–109	100
Pstriž	165	/
Rdeči okun	189	/
Losos in postrv	31–35	87
Sardine in sardele	32–44	92
Morski pes	688–695	81
Tuna	286–291	80
Mečarica	1210–1241	/
Tuna v konzervah*	40–1790	/
Rakci*	465	/

Povzeto po EFSA (2012) in *Storelli in sod. (2011).

Če izvzamemo ribe in morske sadeže, so bile najvišje vrednosti Hg določene v medu, sladilih ($12 \mu\text{g}/\text{kg}$) in čokoladah s povprečno vrednostjo $17 \mu\text{g}/\text{kg}$. Najvišja vsebnost je bila v temni čokoladi ($50 \mu\text{g}/\text{kg}$) (EFSA, 2012). Vrednosti v vzorcih gob iz Poljske so bile od 95 do $280 \mu\text{g}/\text{kg}$ suhe snovi (Chudzynski in sod., 2011). Vsebnost Hg v pitni vodi je običajno nizka.

Riž je glavni vir energije za skoraj polovico svetovnega prebivalstva. Ker akumulira več MMHg kot številne druge rastlinske vrste, predstavlja potencialno nevarnost za zdravje ljudi. Poročila o rižu, kontaminiranem z Hg, prihajajo iz Indonezije (Krisnayanti in sod., 2012) in različnih delov Kitajske (Meng in sod., 2011; Liang in sod., 2015). Vsebnost skupnega Hg po kategorijah živil je zbrana v Preglednici 3.3.

Preglednica 3.3: Vsebnost skupnega Hg v posameznih kategorijah živil

Kategorija živila	Vsebnost skupnega Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Žita in žitni proizvodi	0,9–3,1
Zelenjava in zelenjavni izdelki	6,0–7,8
Kormi in gomolji	0,2–1,4
Stročnice, oreščki, oljna semena	2,3–3,3
Sadje in sadni izdelki	0,3–2,1
Meso in mesni izdelki	1,9–3,5
Ribe in morski sadeži	131–136
Mleko in mlečni izdelki	0,9–2,1
Jajca in izdelki iz jajc	0,6–1,8
Sladkor in slaščice	0,6–4,7
Živalske in rastlinske maščobe ter olja	1,1–2,0
Brezalkoholne pijače	3,4–4,5
Alkoholne pijače	0,1–0,7
Pitna voda	0,0–0,2
Zelišča in začimbe	3,1–5,5
Prigrizki in deserti	1,2–1,9

Povzeto po EFSA (2012).

3.3.5 Toksičnost živega srebra in primeri zastrupitve

Zanimanje za toksičnost Hg se je povečalo v šestdesetih letih 20. stoletja po incidentu v japonski ribiški vasi Minamata. Po zaužitju rib, ki so vsebovale več kot $100 \mu\text{g}/\text{g}$ Hg, se je zastrupilo veliko ljudi, nekaj jih je zaradi zastrupitve umrlo. Rodilo se je 19 otrok s prirojenimi napakami. Izvor Hg je bila tovarna polivinil klorida, ki je Hg^{2+} uporabljala kot katalizator in odpadne vode spuščala v morski zaliv (Crosby, 1998).

Nekoliko kasneje, v letih 1971–1972, je do zastrupitve z Hg prišlo v Iraku. Pšenično zrnje, ki so ga nameravali uporabiti kot seme, so tretirali z Hg fungicidom, da bi preprečili rast plesni med skladiščenjem. Pšenico so nato zmleli v moko in jo uporabili za peko kruha. Zastrupilo se je 6.530 ljudi, od katerih jih je 459 umrlo (Crosby, 1998).

Že v 19. stoletju so uporabljali vročo raztopino $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ za utrjevanje klobučevine v klobukih. Poklicna izpostavljenost je pripeljala do zastrupitve z Hg, ki se je najprej pokazala kot boleče dlesni in izguba zob in kasneje kot eretizem, za katerega je značilna razdražljivost, vzkipljivost, čustvena nestabilnost, izguba spomina in duševne motnje. Ko se pokažejo ti simptomi, je narejene že veliko škode na možganih in živčnem sistemu (Crosby, 1998).

Glavni mehanizem toksičnosti je podoben kot pri večini ostalih (težkih) kovin. Gre za reakcijo s sulfhidrilnimi skupinami ($-SH$) respiratornih encimov. Lipofilne spojine MMHg prodirajo v živce in se vežejo na cisteine acetilholinskih receptorjev, kar pripelje do nevroloških disfunkcij. Sposobnost, da prehajajo skozi lipidne membrane vodi do degeneracije in nekroze v majhnih senzoričnih nevronih možganske skorje, kar negativno vpliva na vid, sluh, govor, gibanje, občutke v rokah in podplatih, inteligenco in mentalne sposobnosti. Živo srebro in MMHg se vežeta na $-SH$ skupine na površini rdečih krvničk in čeprav reagira samo okoli 1 % skupin, je to dovolj, da se v veliki meri inhibira transport sladkorja in posledično proizvodnja energije (Crosby, 1998).

Živo srebro se v organizmu ljudi neenakomerno porazdeli v različne organe. Glavni toksični učinek anorganskega Hg je, da povzroča motnje v delovanju ledvic in jeter. WHO priporoča, da odrasli v enem tednu v telo ne bi vnesli več kot 0,3 mg skupnega Hg, od tega ne več kot 0,2 mg MMHg. Običajni vnos Hg je okoli 0,07 mg na osebo na teden. Pri ljudeh, ki uživajo veliko rib in morskih sadežev, je vnos Hg lahko bistveno višji. Če vdihavamo pare Hg, le-ta potuje iz pljuč po krvnem obtoku in pride v možgane, kjer povzroči resne poškodbe centralnega živčnega sistema (Beard, 2009).

Razpolovna doba MMHg v organizmu je okoli 70 dni in je v primerjavi z razpolovno dobo anorganskih spojin Hg^{2+} veliko daljša, predvsem zaradi afinitete za žveplo v sulfhidrilnih skupinah in večje topnosti v maščobnem tkivu. Zaradi tega se Hg akumulira v telesu tudi, če oseba dnevno ne zaužije količin, ki bi lahko bile škodljive (Beard, 2009).

Mednarodna zdravstvena organizacija (WHO) je zaključila, da vsebnosti MMHg v laseh v vrednostih 10–20 ppm nakazujejo, da ima nosečnica v krvi dovolj MMHg, da ogroža razvijajočega otroka.

Kot protistrup pri zastrupitvah z Hg so uporabljali kemikalijo imenovano British anti-Lewisite (BAL), ki veže Hg v dokaj nereaktivno spojino (kelat). Vezava Hg na BAL je zelo podobna reakciji, s katero Hg napade encime, gre za vezavo Hg^{2+} ionov s sulfhidrilnimi skupinami (Beard, 2009).

3.4 Radioaktivni izotopi in radioaktivnost

Izotopi so atomi istega elementa, ki imajo enako vrstno število (enako število protonov in elektronov) in različno masno število (različno število nevtronov). Izotopi elementa se razlikujejo v fizikalnih lastnostih in jih lahko med seboj ločimo v masnem spektrometru. V ionizacijski komori masnega spektrometra atome obstreljujemo s tokom elektronov, pri

čemer nastanejo ioni. Ione nato usmerimo v magnetno polje, v katerem se glede na maso različno uklonijo. Ioni, ki imajo manjšo maso, se najbolj uklonijo, težji ioni se uklonijo manj. S spreminjanjem moči magnetnega polja, določimo razmerje med maso in nabojem iona (m/z). Dobimo masni spekter, v katerem lego črte določa masa iona, višina črte je odvisna od koncentracije posameznega iona oziroma relativnega deleža iona (Slekovec, 1998).

V naravi imajo skoraj vsi elementi več izotopov. Številni elementi imajo izotope, ki so stabilni. Spontano ne razpadajo in ne oddajajo ionizirajočega sevanja.

Primeri izotopov vodika:

^1_1H (vodik), ^2_1H (devterij), ^3_1H - zapišemo H-3 (titrij)

Vodik in devterij (D) sta stabilna izotopa. Titrij je radioaktivni izotop, ki naravno v okolju ni prisoten. Nastaja ob jedrskih eksplozijah.

3.4.1 Radioaktivni izotopi, vrste sevanja in razpolovni čas

Radioaktivni izotopi imajo nestabilno atomsko jedro. V stabilno obliko preidejo tako, da brez zunanjega vpliva (spontano) oddajo energijo v obliki α -, β - ali γ -sevanja. Spontan razpad nestabilnih jeder imenujemo naravna radioaktivnost. V atmosferi ob absorpciji kozmičnega sevanja nastajata titrij (H-3) in radioaktivni izotop ogljika (C-14) ter še nekateri drugi, ki so manj pomembni. V kamninah in zemlji so že od njenega nastanka prisotni radioaktivni kalij (K-40), uran (U-235) in torij (Th-232), ki so zelo dolgoživi. Razpolovni čas se meri v milijardah let. Pri razpadu U-235 in Th-232 nastaneta radioaktivna izotopa radona (Rn-220 in Rn-222), ki sta plina in prehajata v atmosfero. Rentgenski aparat je bil prvi umetni vir sevanja (Pucelj in Martinčič, 1990).

Alfa žarki so helijeva jedra, v katerih sta dva protona in dva nevtrona in imajo naboj +2. Delci se premikajo dokaj počasi (približno z 1/10 hitrosti svetlobe) in pogosto trkajo z elementi v okolici. Pri trku α -delec izgubi energijo in naboj. Ker ne prodrejo v zunanjo plast kože, na splošno veljajo za nenevarne, čeprav lahko povzročijo hude opekline. Radioaktivni izotop U-238 pri razpadu odda α -žarke in nastane torij (Th-234), ki je nestabilen in razpade tako, da odda α - in γ -sevanje (Fisher in Arnold, 2000).



Beta žarki ali β -delci so elektroni, ki nastanejo znotraj jedra. Njihov naboj je manjši kot naboj α -delcev (-1 v primerjavi s +2). V primerjavi z α -žarki so veliko lažji, zato potujejo hitro. Radioaktivni izotopi, ki razpadajo z β -sevanjem, oddajo elektrone s širokim razponom energij. Če imajo oddani β -delci nizko energijo, ne morejo priti skozi kožo, visoko energijski β -delci prodrejo skozi kožo in lahko pridejo do notranjih organov ter povzročijo poškodbe celic. Da lahko radioaktivni izotop odda elektron iz jedra, se mora nevtron spremeniti v proton ($n \rightarrow p^+ + e^-$). Proton ostane v jedru, elektron ga zapusti. Pri tem se masa (masno število) ne spremeni, vrstno število se poveča za eno enoto: ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \beta\text{-delec}$

Gama sevanje pogosto spremlja razpad naravnih izotopov, ki oddajo α - in β -delce. Gama žarki so elektromagnetno valovanje z visoko energijo. Nimajo mase in ne naboja, so zelo prodorni in nevarni. Prehajajo skozi 30 cm debelo ploščo železa in 6 cm debelo ploščo svinca (Fisher in Arnold, 2000; Slekovec 1998).

Razpolovna doba ali razpolovni čas

Ker so po definiciji radioaktivni izotopi nestabilni, v določenem časovnem obdobju razpadejo. Hitrost razpadanja se razlikuje od elementa do elementa (Preglednica 3.4). Razpolovni čas, je čas, v katerem razpade polovica prvotno prisotnih izotopov.

Preglednica 3.4: Razpolovni čas nekaterih naravnih in umetnih izotopov

Element	Izotop	Razpolovni čas	Sevanje	Naravni/umetni
Uran	U-238	$4,5 \cdot 10^9$ let	alfa	naravni
Torij	Th-230	$8,0 \cdot 10^4$ let	alfa, gama	naravni
Radij	Ra-226	1600 let	alfa, gama	naravni
Radon	Rn-222	3,8 dni	alfa, gama	naravni
Kalij	K-40	$1,3 \cdot 10^9$ let	beta, gama	naravni
Jod	I-131	8,0 dni	beta	umetni
Cezij	Cs-137	30 let	beta	umetni
Fosfor	P-32	14,3 dni	beta	umetni

Povzeto po Fisher in Arnold (2000).

Enota za radioaktivnost je po mednarodnem merskem sistemu enot (SI) Becquerel (Bq) in podaja število razpadov na sekundo. Če ima izotop aktivnost 1 Bq, potem v eni sekundi razpade eno jedro. Starejša enota, ki se še vedno uporablja, je Curie (C_i). En C_i je ekvivalenten $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq. Enota, s katero merimo absorbirano sevanje, je Gray (Gy) in je definiran kot 1 joule energije na kilogram tkiva.

Za merjenje izpostavljenosti sevanju uporabljamo dozimetre in za merjenje aktivnosti Geigerjeve števec (Fisher in Arnold, 2000).

3.4.2 Toksičnost

Odvisno od načina vnosa radioaktivnih snovi v okolje se lahko le-te glede na meteorološke in hidrološke pogoje ter procese migracije v tleh prenesejo na krajše ali daljše razdalje od samega izvora. V primeru jedrske eksplozije in emisije radioaktivnih snovi v zrak se zaradi gibanja zračnih mas in odlaganja iz zraka v vode in tla kontaminacija prenese na velike razdalje. Radioaktivne snovi se iz zraka odložijo na nadzemne dele rastlin, prav tako jih lahko rastlina prevzame iz talne raztopine. Pri prehodu iz tal v rastline se njihova koncentracija ponavadi zmanjša za 100 krat, pri prehodu iz rastline v živalsko tkivo se nadalje zmanjša za 100 do 1.000 krat. Po tej poti se koncentracija radioaktivnih izotopov pri vstopu v prehransko verigo zmanjša. Drugače je pri ribah in školjkah, ki kopičijo radioaktivne izotope. Koncentracije v njihovih tkivih so lahko od 10 do 1.000 krat večje kot v okolici (Klapec, 2010). Višje vsebnosti radioaktivnih izotopov lahko pričakujemo tudi v mesu, drobovju, mleku in mlečnih proizvodih, žitih, gobah, oreščkih in jagodičevju (Sofilić, 2014).

Škodljivost običajnih koncentracij radioaktivnih izotopov, ki so naravno prisotni v okolju, ni dokazana. Kronična izpostavljenost povišanim odmerkom lahko ima mutagene in kancerogene učinke. Posledice zastrupitve zaradi sevanja so odvisne od časa in količine vnesenih radioaktivnih izotopov, njihove porazdelitve v organizmu, od vrste sevanja, ki ga oddajajo, razpolovnega časa, oblike in mase kontaminiranega organa. Večina radioaktivnih izotopov se v organizmu slabo raztaplja in absorbira. Najnevarnejši so tisti, ki se vključijo v biokemijske procese in posnemajo esencialne elemente (Sofilić, 2014). Stroncij-90 se v telesu vključuje v biokemijske reakcije, v katerih sodeluje kalcij, zato se pri večini ljudi nalaga v kosteh in zobeh (Aarkrog, 1979). Cezij (stabilni in radioaktivni izotop) v organizmu deluje kot kalij (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004a). Jod je potreben za normalno delovanje ščitnice. Izpostavljenost previsokim vsebnostim (stabilnega ali radioaktivnega) joda lahko negativno učinkuje na njeno delovanje (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004b).

Sevanje je nevarno, ker lahko v živih organizmih povzroči nastanek ionov in prostih radikalov, ki lahko reagirajo z drugimi molekulami. Iz molekul, v katere udarijo, izbijejo elektrone. Če te reakcije potekajo v celici, lahko pride do genetskih mutacij in posledičnega nastanka tumorjev. Visoki odmerki sevanja celice uničijo (Fisher in Arnold, 2000).

3.4.3 Černobilska nesreča

Nesreča se je zgodila aprila 1986 v jedrski elektrarni Černobil (Ukrajina). Zaradi pomanjkljivosti v zasnovi reaktorja, slabe usposobljenosti in pomanjkanja koordinacije zaposlenih na odgovornih mestih, je prišlo do eksplozije in požara v jedrskem reaktorju. Sledilo je dolgotrajno sproščanje radioaktivnih snovi v atmosfero, ki jih je veter raznesel po celotni Evropi, do Japonske, ZDA in Kanade. Nesreča je imela za prebivalce Ukrajine, Belorusije in Rusije resne zdravstvene in ekonomske posledice. Akutnim zdravstvenim učinkom so bili izpostavljeni delavci v elektrarni in osebe, ki so posredovale pri gašenju požara, takojšnji medicinski pomoči in čiščenju. Umrlo je 31 ljudi, 140 jih je imelo radiacijske bolezni (Društvo jedrskih strokovnjakov Slovenije in Društvo Slovenije za varstvo pred sevanji, 1996). Mednarodno združenje zdravnikov za preprečitev jedrske vojne je poročalo o več 10.000 mrtvih med likvidatorji (Pflugbeil in sod., 2006). Likvidatorji so bili delavci, ki so sodelovali pri ukrepih med nesrečo in v postopkih sanacije, ki so trajali več let. Število likvidatorjev je bilo ocenjeno na 800.000. Med zakasnelimi zdravstvenimi učinki je bilo zabeleženo povečanje pogostosti raka na ščitnici pri otrocih in odraslih, ki živijo na kontaminiranih področjih. Problem za življenje in kmetijstvo predstavlja tudi kontaminirano okolje in hrana. Na Švedskem so 10 let po nesreči še vedno veljale omejitve pri uživanju rib iz mnogih jezer, ker je radioaktivnost še vedno višja od vrednosti, ki so določene za prodajo (Društvo jedrskih strokovnjakov Slovenije in Društvo Slovenije za varstvo pred sevanji, 1996). Prebivalci Slovenije so zaradi černobilske nesreče prejeli odmerek sevanja, ki je bil enak odmerku, prejetem iz naravnih virov v nekaj mesecih in znaša 2,4 mSv (Martinčič in Pucelj, 1996).

Naslednja huda nesreča (2011) se je zgodila po močnem potresu (9,0 stopnje po Richterjevi lestvici) na Japonskem, ko je cunami, ki je ponekod dosegel višino tudi do 20 metrov, zadel obalo. Pri tem je zalil jedrsko elektrarno v Fukušimi. Odpovedali so hladilni sistemi, zaradi česar so se začele taliti jedrske sredice v reaktorjih in prišlo je do izpusta radioaktivnih delcev v ozračje in Tih ocean (Čepin in Štrubelj 2011).

3.4.4 Uporaba radioaktivnih izotopov

Radioaktivni izotopi imajo zelo široko uporabo. V nadaljevanju je omenjenih nekaj primerov.

V nekaterih večjih državah so odobrili uporabo ionizirajočega sevanja za namene podaljšanja obstojnosti pokvarljivih živil. Nizki odmerki (do 1.000 Gy) uničijo nevarne mikroorganizme v hrani in žuželke, ki ostanejo po spravilu pridelka. Na ta način lahko zmanjšamo težnjo krompirja po tvorjenju cim med skladiščenjem. Višji odmerki (do 10 kGy) so potrebni za zmanjšanje salmonele v ribah in mesu ter uničenje plesni na mehkih plodovih (jagode, maline). Takšna živila morajo biti označena, da so bila obsevana, kar je za porabnika negativni prizvok (Fisher in Arnold, 2000; Kebede in sod., 2015).

Radioaktivni izotop fosforja (P-32) se rutinsko uporablja za analizo sekvence DNA in RNA molekul. Če v mineralnem gnojilu zamenjamo del atomov stabilnega izotopa fosforja (P-31) z radioaktivnim izotopom ali uporabimo radioaktivni izotop dušika (N-15), lahko spremljamo sprejem, zadrževanje in izkoristek mineralnega hranila, kar omogoči, da določimo primerno količino hranil, ki jih vnesemo v tla. Določimo lahko tudi dejansko potrebo rastline po hranilih in vodi v določenih rastnih pogojih. Ionizirajoče sevanje uporabljajo za sterilizacijo zemlje, da uničijo mikroorganizme, ki povzročajo bolezni in so škodljivi za rastline. S sevanjem sterilizirajo žuželke (samce), ne da bi le-ti pri tem izgubili funkcionalno vlogo v naravi. Ostanejo spolno konkurenčni, vendar nimajo potomstva. Sevanje uporabljajo tudi za namene križanja. Obsevana semena pšenice, koruze, zrnje riža, itd. kažejo znatne genetske spremembe, ki omogočajo vzgojo novih križancev z želenimi lastnostmi, kot so odpornost na bolezni, zgodnejše zorenje, večji sprejem hranil in posledično večji pridelek (Singh, Singh in Kaur, 2013).

V medicini uporabljajo radioaktivne izotope z nizko aktivnostjo in kratkimi razpolovnimi časi za diagnostiko pri različnih preiskavah. Najbolj pogosto se kot radioaktivno sledilo v nuklearni medicini uporablja tehnecij (Tc-99), ki razpada z γ -sevanjem in ima razpolovni čas 6 ur. Za zdravljenje raka so do konca 1950 leta tradicionalno uporabljali kobalt (Co-60) z razpolovno dobo 5,3 leta. Pri razpadu oddaja α - in β -sevanje. Izotope joda (I-123) so uporabljali za zdravljenje ščitnice. Ima kratko razpolovno dobo (13,72 ur), vendar pri razpadu ob γ -sevanju oddaja tudi β -delce. Nadomestili so ga s soljo tehnecija, ki ima veliko krajši razpolovni čas (6 ur) in je varnejši za uporabo (Fisher in Arnold, 2000).

V industriji se uporabljajo za odkrivanje zamašenih vodovodnih cevi in odkrivanje puščanja naftovodov. Majhno količino radioaktivnega natrija (Na-24) dajo v zaprto kroglico in nato z detektorjem sledijo njenemu gibanju. Na mestu, kjer cev pušča, detektor zazna povečano radioaktivnost. Z radioaktivnimi izotopi pregledujejo kovinske materiale in zavarjene spoje. Uporabljajo γ -žarke, ki prehajajo skozi predmet in na drugi strani predmeta na fotografskem filmu ustvarijo sliko. Tako pokažejo notranje razpoke in druge nepravilnosti materiala, ne da bi pri tem material poškodovali (Jadiyappa, 2018).

Radiokarbonsko datiranje je metoda, ki za določanje starosti ogljikovih materialov uporablja prisotnost naravnega radioaktivnega izotopa (C-14). Živi organizmi tekom življenja vgrajujejo absorbiran ogljik iz atmosfere in hrane v tkiva, vključno z določeno količino radioaktivnega izotopa C-14. Ko organizem (rastlina, žival, človek) umre, ogljika več ne absorbira in radioaktivni izotop C-14 začne razpadati (razpolovni čas 5.730 let). Iz meritev vsebnosti tega izotopa v starih materialih in podatka, koliko ga določena vrsta organizmov v življenjski dobi akumulira, izračunajo starost v karbonskih letih (Jones, 2020). Radioaktivne izotope uporabljamo tudi za proizvodnjo jedrske energije.

3.5 Dušik in njegove spojine

Dušik je prisoten v vseh ekosistemih. V atmosferi je 79 vol. % dušika (N_2), ki se kot onesnažilo pojavlja v obliki različnih dušikovih oksidov (NO , NO_2 , ...). V vodi se nahaja v obliki raztopljenih in neraztopljenih spojin (N_2 , NH_3 , NO_2^- , NO_3^- , itd.). Pri kroženju v okolju neprestano prehaja iz ene v drugo obliko. S fiksacijo se atmosferski N_2 pretvori v nitrate in amonijak. V obdelovalnih tleh je vsebnost dušika od 0,1 do 0,3 % (Sofilić, 2014).

3.5.1 Dušikovi oksidi

Med najbolj strupene spojine dušika spadajo dušikovi oksidi s splošno formulo NO_x ($x = 0,5$ do 2), ki predstavlja skupino sedmih spojin (N_2O , NO , N_2O_2 , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 in N_2O_5). Naravno nastajajo pri oksidaciji atmosferskega dušika pri zelo visokih temperaturah ($N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$, $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$). Oksidacija poteka predvsem med nevihtami, ko strele sprostijo ekstremno veliko energije. V večjem deležu pridejo v ozračje kot emisije industrijskih procesov. Uvrščamo jih med najpogostejše onesnaževalce zraka in so velik ekološki problem (Sofilić, 2014). Ko se NO_x v atmosferi raztopijo v kapljicah vode in razpadejo, tvorijo dušikovo(V) ali dušikovo(III) kislino, ki je sestavina kislega dežja (EPA, 1999).

Najpogostejši dušikovi oksidi v zraku so N_2O , NO in NO_2 . Didušikov oksid (N_2O), znan tudi kot smejalni plin, proizvajajo rastline, kvasovke in denitrifikacijske bakterije (Beard, 2009). N_2O je le malo reaktiven in deluje kot analgetik. Spada med snovi, ki tanjšajo ozonski plašč, saj reagira z ozonom (O_3) tako v troposferi (najnižji del Zemljinega ozračja, ki sega na ekvatorju do 17 km) kot stratosferi (Zemljino ozračje v višini od 15 do 50 km). Njegova razpolovna doba je ocenjena na 100 do 150 let. Tako kot CO_2 je tudi N_2O toplogredni plin, ki absorbira dolge valovne dolžine infrardečega sevanja in zadržuje toploto, ki seva z Zemlje, ter tako prispeva k globalnemu segrevanju (EPA, 1999).

Oksidacija N_2O z O_3 lahko poteče pri katerikoli temperaturi. Pri reakciji nastane molekularni kisik (O_2) in NO ali dve molekuli NO, združeni v dimer (N_2O_2). Oba proizvoda reakcije (NO in N_2O_2) hitro (v približno dveh urah) oksidirata v NO_2 . Dušikov dioksid reagira v prisotnosti zraka in ultravijolične svetlobe sončnega sevanja v dušikov oksid ($NO_2 + \text{sončna svetloba} \rightarrow NO + O$). Sproščeni prosti atom kisika (O) je zelo reaktiven in reagira z O_2 v molekulo ozona ($O + O_2 \rightarrow O_3$). NO nato reagira s prostimi radikali v atmosferi, ki ga pretvorijo v NO_2 .

Pri zgorevanju fosilnih goriv se v ozračje od NO_x sprošča pretežno NO. Emisije iz avtomobilskih izpuhov so se z vgradnjo katalizatorjev zmanjšale. Biogeni viri (sproščanje NO iz tal, nastanek v atmosferi med nevihtami in sproščanje pri naravnih požarih) predstavljajo manj kot 10 % vseh emisij NO.

Dušikovi oksidi, ki jih imenujemo nitrozne pare/plini, so slabo topni v vodi. Njihovo toksično delovanje se kaže na dihalnih poteh kot oteženo dihanje, pomanjkanje zraka, kašelj, bolečine v prsih in nastanek pljučnega endema (visoke koncentracije). V pljučih se slabo absorbirajo in večinoma povzročajo draženje sluznice dihalnih poti (Soflič, 2014). NO preprečuje absorpcijo kisika v kri, podobno kot ogljikov monoksid (CO). Kljub temu običajno ne predstavlja resne nevarnosti, ker so koncentracije v okolju prenizke (Beard, 2009).

3.5.2 Nitrati in nitriti

Druga značilna skupina dušikovitih spojin, ki se v okolju pojavlja kot skupina onesnaževal posebnega značaja, so nitrati in nitriti. Nitrati imajo pomembno vlogo v prehrani rastlin, zato so najvišje koncentracije na področjih intenzivne kmetijske proizvodnje. Za visoke donose v kmetijstvu uporabljamo mineralna dušikova gnojila. V primeru nepravilnega in prekomernega gnojenja se del nitratnega dušika izpere iz tal v podtalnico, saj nitratni ioni nimajo sposobnosti vezave na sorpcijski kompleks tal in se s padavinami izpirajo v nižje plasti (Lončarić in sod., 2014). Uporaba dušikovitih mineralnih gnojil na kmetijskih teh ni edini izvor onesnaženja z nitrati. K skupnemu onesnaženju vod z nitrati prispevajo tudi fekalne vode iz greznic in nepravilno zgrajene kanalizacije, uporaba organskih gnojil, še posebej gnojevke in atmosferski depoziti (Soflič, 2014).

Dejavniki, ki vplivajo na koncentracijo nitratov v rastlinah

Rastline sprejemajo dušik iz talne raztopine v nitratni in amonijski obliki. Nitrat se nahaja predvsem v celičnih vakuolah in se v rastlini prenaša po ksilemu. Po ksilemu se prenašajo voda in hranila iz korenin do listov, medtem ko po floemu potujejo proizvodi fotosinteze iz listov do rastočih delov rastline. Listnata zelenjava (rukola, zelje, solata, blitva in špinača) zato vsebuje precej več nitratov kot založni organi (gomolji krompirja, korenje, čebula, semena, zrna graha in fižola) (Preglednica 3.5). Druga posledica takšnega transportnega sistema je, da imajo mladi listi nižjo vsebnost nitratov kot starejši listi. Najvišja vsebnost nitratov je v zunanjih listih zelja, najnižja v najbolj notranjih mladih listih (EFSA, 2008).

Preglednica 3.5: Povprečne vsebnosti nitratov v živilih

Živilo	Nitrat (mg/kg)	Živilo	Nitrat (mg/kg)
Špinača	1.066	Bučke	894
Rukola	4.677	Jajčevci	314
Radič	1.297	Kumare	185
Zelena solata	2.062	Paradižnik	43
Blitva	1.690	Paprika	108
Brokoli	279	Fižol	392
Zelje	311	Grah	30
Kislo zelje	66	Stročji fižol	618
Cvetača	148		
Koleraba	940		
Kitajsko zelje	933		
Rdeča pesa	1.379	Rabarbara	2.943
Krompir	168	Zelena	1.103
Korenje	296	Šparglji	209
Česen	69	Bazilika	2.292
Čebula	164	Peteršilj	958

Povzeto po EFSA (2008).

Vsebnost nitratov v rastlinah je ob transportnem sistemu hranil odvisna od okoljskih dejavnikov (vlažnosti tal, temperature, intenzivnosti osvetlitve), kmetijskih dejavnikov (založenosti tal z nitratom, kultivarja, dela rastline, stopnje rasti, strategije za varstvo pridelkov), načina pridelave in sezonskega vpliva (Lucarini in sod., 2012).

Kormi tara vsebujejo največ nitrata v zgornjem delu, ki se uporablja v naslednji sezoni kot sadilni material. Po sajenju tekom rasti zgornji del postane najstarejši del korma (spodnji del), ki je biokemijsko najmanj aktiven in vsebuje najmanj nitratov. Vsebnost v centralnem delu korma, ki je najpomembnejši za prehrano ljudi, je relativno nizka in odvisna od kultivarja (29–313 mg/kg suhe snovi) (Kristl in sod., 2016).

V listni zelenjavi je ključni dejavnik vsebnosti nitratov intenziteta osvetlitve. Rastline sajene pred zimo imajo višje vsebnosti nitratov kot iste rastline, pridelane v poletnem času. Pridelki s severa Evrope vsebujejo več nitrata, kot tisti, ki so pridelani v državah na jugu Evrope. Višja osvetlitev znižuje vsebnost nitratov zaradi povečane redukcije nitrata in hitrejše rasti rastlin. Pridelovalci bi se morali izogibati senčenju pridelkov in pobiranju pridelkov v oblačnem vremenu (povzeto po EFSA, 2008).

Dušikova gnojila vsebujejo dušik v obliki nitrata, amonija in sečnine. Različne oblike se v tleh v glavnem pretvorijo v nitrate. Uporaba dušikovih gnojil poveča koncentracijo nitrata v ksilemu, na koncentracijo v floemu ne vpliva. Listna zelenjava kaže povišane vsebnosti nitrata kot odziv na dušikova gnojila, razen v najmlajših listih, medtem ko pri založnih organih, ki se prehranjujejo po floemu, tega vpliva ne zaznamo. Sprejem nitratov v rastline je v suhih tleh manjši. Vsebnost nitrata v pridelkih lahko pridelovalci zmanjšajo z upoštevanjem smernic »Dobre kmetijske prakse« (GAP) (EFSA, 2008).

Glavni viri prehranske izpostavljenosti

Najpomembnejši vir prehranskega vnosa nitratov je zelenjava, ki prispeva od 50 do 75 % celotnega vnosa v telo (EFSA, 2008). Drugi viri so: žita, sadje, mesni izdelki, zdravila za angino pectoris in voda (Nuñez de González in sod., 2015). Prispevek pitne vode je običajno nizek (manj kot 14 %). Dokler je vsebnost nitratov v pitni vodi pod 10 mg/l, je glavni vir nitratov za človeka zelenjava. Ko je raven nitratov v vodi nad 50 mg/l, postane voda glavni vir nitratov za organizem (EFSA, 2008). Dopuszna vsebnost nitratov v pitni vodi je po evropskih normativih 25 mg/l, v Sloveniji 50 mg/l (Pravilnik o pitni vodi, 2017).

Najvišje dovoljene vrednosti nitratov v zelenjavi so bile večkrat spremenjene. Trenutne mejne vrednosti za špinačo, zeleno solato, rukolo, živila na osnovi predelanih žit, otroško hrano za dojenčke in majhne otroke so določene v Uredbi (EC) št. 1258/2011 (Uredba komisije (EU) št. 1258/2011, 2011). Izražene so v mg NO₃⁻/kg sveže teže živil. Vrednosti se razlikujejo glede na čas pobiranja (poletje/zima), pri solati tudi glede na način pridelave (na prostem ali v rastlinjaku). Maksimalna dovoljena vsebnost nitrata v sveži špinači, pobrani poleti, je 2.500 mg/kg, pozimi 3.000 mg/kg in v zamrznjeni 2.000 mg/kg sveže snovi.

Medtem ko je izpostavljenost nitratom pri človeku večinoma eksogena, je izpostavljenost nitritom večinoma endogena. Nekaj nitrita zaužijemo z mesnimi izdelki in sirom, kjer ga uporabljamo kot konzervans (EFSA, 2008).

Natrijev nitrit (NaNO_2 –E249), kalijev nitrit (KNO_2 –E250), natrijev nitrat (NaNO_3 –E251) in kalijev nitrat (KNO_3 –E252) so v Evropski uniji dovoljeni kot aditivi za živila v skladu z Uredbo Komisije (EU) št. 1129/2011 (Uredba komisije EU št. 1129/2011, 2011). Uporabljajo se za podaljšanje obstojnosti mesa in sirov. Količina nitrita, ki se lahko doda k predelanemu mesu, je trenutno 150 mg/kg. Izjema so sterilizirani mesni izdelki, za katere je dodatek omejen na 100 mg/kg. Dodatek NaNO_3 (max. 150 mg/kg) je dovoljen le v nekuhanem mesu. Nitriti so lahko prisotni tudi v mlečnih izdelkih. Največja dovoljena koncentracija v siru je po uredbi 150 mg/kg.

Uporaba nitritov v proizvodnji mesnih izdelkov

Mesna industrija uporablja nitrate/nitrite kot aditive v procesu sušenja mesa. Dodatek sproži nastanek dušikovega oksida (NO), katerega delež se zaradi reakcije z mioglobinom, aminokislinami (npr. cistein) in drugimi substrati v mesu, zmanjša. V mesnih proizvodih je običajno prisotnih 10 do 20 % prvotno dodanega nitrita (rezidualni nitrit), ki se v obdobju skladiščenja suhomesnatih izdelkov zmanjšuje (Sindelar in sod., 2012). Povprečna vsebnost nitritov v mesnih izdelkih se po državah nekoliko razlikuje in je v ZDA 4,7 mg/kg, na Danskem 6 mg/kg, v Belgiji 4 mg/kg in v Iranu 13,9 mg/kg (Bedale in sod., 2016; Herrmann in sod., 2015).

Ugodni učinki nitratov/nitritov v suhomesnatih izdelkih so povezani z izboljšanjem barve, razvojem okusa, značilnega za suho meso, imajo protimikrobno vlogo in antioksidativni učinek. Pri reakciji med NO in mioglobinom nastane kompleks nitrozomioglobin, ki daje edinstveno barvo sušenega mesa. Vloga nitrata/nitrita pri razvoju arome ni popolnoma razumljena. Protimikrobno delovanje prostega nitrita (tistega, ki ni vezan v nitrozomioglobin) je povezano z zaviranjem delovanja presnovnih encimov bakterij tako, da se zmanjša sprejem kisika (zaviranje respiracije). Nitrit zavira rast spor bakterije *Clostridium botulinum*. Nitrat in nitrit preprečujeta lipidno oksidacijo, ker lahko NO reagira s prostimi radikali (hidroksilnim radikalom) in peroksidom in prekine verižne radikalske reakcije (Alahakoon in sod., 2015; Karwowska in Kononiuk, 2020).

Leta 2015 je Mednarodna agencija za raziskave raka (IARC) na podlagi podatkov o raku debelega črevesa, danke in želodca razglasila predelano sušeno meso za rakotvorno snov. V tem kontekstu so se nedavne raziskave osredotočile na iskanje alternativnih snovi, ki bi nadomestile nitrate/nitrite pri predelavi mesa.

Ker imajo nitrati/nitriti kot dodatek k mesu večnamensko vlogo, do sedaj niso našli nobene snovi, ki bi jih v celoti nadomestila. Proizvajalci suhih mesnin so začeli uporabljati

koncentrate soka zelene, rdeče pese ali ekstraktov špinače. Bakterije, ki so prisotne v zelenjavi, nitrat reducirajo do nitrita in posledično prispevajo k nastanku nitrozamina (Cantwell in sod., 2017). Redukcijo nitratov v nitrite izvajajo predvsem bakterije, ki so prisotne v mesu ali dodane med predelavo (Hammes, 2012). Pri uporabi nitrata iz naravnih virov na začetku dodajo kulture bakterij, ki vsebujejo encim nitrat reduktaza, ki nitrat reducira v nitrit.

Več raziskav je pokazalo, da je uporaba naravnih virov nitrata v mesnih izdelkih lahko koristna predvsem za zaviranje lipidne oksidacije, v nekaterih primerih tudi za razvoj barve (dodatek anata) in nadzor rasti bakterij (Preglednica 3.6).

Preglednica 3.6: Naravni viri nitrata kot dodatek k mesnim izdelkom

Aditiv	Učinek	Vrsta izdelka
Pesa v prahu	Zaviranje oksidacije lipidov, nadzor preostanka nitritov.	Fermentirana goveja klobasa
Eterično olje rožmarina – liofiliziran ekstrakt	Zaviranje oksidacije lipidov, višja antioksidativna aktivnost.	Svinjske klobase
Sok zelene v prahu in dodatek začetne kulture (<i>Staphylococcus carnosus</i>)	Zaviranje lipidne oksidacije, razvoj barve.	Šunka, pripravljena za uživanje
Liofilizirane brusnice	Zaviranje lipidne oksidacije.	Fermentirana klobasa damjakov
Fermentirana špinača v prahu	Zaviranje lipidne oksidacije.	Sušena svinjska ledja
Laktati	Antibakterijsko delovanje, razvoj barve, manjše izgube pri kuhanju.	Pasterizirani perutninski izdelki v pločevinkah
Anato v prahu (naravno barvilo)	Razvoj barve, nadzor rasti bakterij.	Kuhane klobase

Povzeto po Karwowska in Kononiuk (2020).

Vpliv priprave živil na vsebnost nitratov

Ker je nitrat vodotopen, lahko njegovo vsebnost v zelenjavi znatno znižamo s pranjem, lupljenjem in kuhanjem. S pranjem solate se vrednosti znižajo od 10 do 15 %, s kuhanjem zelenjave za 16 do 70 %. Krompir vsebuje največ nitrata takoj pod lupino. Z lupljenjem in pranjem krompirja se vsebnost nitrata zniža od 18 do 40 %, z lupljenjem rdeče pese le za 20 % (Golaszewska in Zalewski, 2001; Mozolewski in Smoczynski, 2004). Priprava krompirja za pomfrit, ki vključuje lupljenje, rezanje in predgretje, zniža vsebnost nitratov za 80 % (Rytel in sod., 2005).

Vsebnost nitratov v sveži zelenjavi, ki jo hranimo na sobni temperaturi, se lahko s časom zniža. Vsebnost nitrita je v nepoškodovani sveži zelenjavi zelo nizka, med skladiščenjem se lahko poveča. V kakšnem obsegu pride do zvišanja, je odvisno od vrste zelenjave, aktivnosti endogene nitrat reduktaze in prisotnosti bakterij. V zamrznjeni zelenjavi je nastajanje nitrita inhibirano (Chung in sod., 2004).

V vloženi proizvodih sadja in zelenjave (pesa, cvetača, korenje, brstični ohrovt) so vrednosti nitratov običajno nižje v primerjavi s svežimi živili (Ding in sod., 2018), lahko se zviša vsebnost nitrita, vendar je na to tematiko opravljenih premalo raziskav (Jakszyn in sod., 2004).

Toksičnost

Čeprav je vnos nitratov in nitritov v organizem običajen pojav, lahko prekomerna količina v organizmu povzroči za zdravje neželene učinke. Svetovna zdravstvena organizacija je zaradi tega določila, da je sprejemljiv dnevni vnos (ADI) za nitrat 0,3–7,0 mg/kg telesne teže in za nitrit 0–0,07 mg/kg (FAO / WHO, 2003).

Glavna vira nitratov in nitritov za ljudi sta prehrana in endogena sinteza. Nitrati v telesu krožijo in se reducirajo v nitrit in dušikove okside, kar zagotavlja ravnovesje nitrat-nitrit-NO, delno se iz telesa izločijo (Qin in sod., 2012; Qu in sod., 2016). Endogeni nitrati in nitriti nastajajo na poti L-arginin/NO-sintaze in so končni proizvod oksidacije NO. Pri oksidaciji sodeluje oksihemoglobin (Lundberg in sod., 2008).

Nitrati, ki jih zaužijemo, in nitrati slin se delno reducirajo v nitrite in nato v biološko aktivne dušikove okside. Približno 5–7 % prehranskih nitratov in 20 % nitratov slin se reducira v nitrite v ustih. Redukcija poteče v prisotnosti nitrat reducirajoče flore (Doel in sod., 2005). Redukcija poteka tudi v kislem okolju želodca v encimskih in neencimskih redukcijskih sistemih. Pri redukciji nastanejo reaktivne dušikove zvrsti (dušikovi oksidi), ki ob prisotnosti sekundarnih aminov v želodcu tvorijo nitrozamine, za katere je bilo pri več kot 40 živalskih vrstah dokazano, da so kancerogene spojine (Karwowska in Kononiuk, 2020). Njihovo nastajanje zavira prisotnost antioksidantov npr. vitamina C in E (Ding in sod., 2018). V tankem črevesu se absorbirajo in preidejo v kri in plazmo. NO, ki je v krvi in tkivih, se lahko spontano naprej oksidira do nitritov in nitratov. Presežek nitratov, približno 60 do 70 % vseh nitratov, se izloči z urinom, preostali se reabsorbirajo in koncentrirajo v žlezah slinavk in nato izločijo v slino. Koncentracija nitratov v žlezah slinavk je 10–20 krat višja kot v plazmi (Ma in sod., 2018).

Nitrati in nitriti pretvorijo železo hemoglobina v oksidirano obliko, zaradi česar pride do methemoglobinemije (»blue baby syndrome«). Methemoglobin ne more prenašati kisika v celice tkiv. Posebno občutljivi so dojenčki, ker telo šele po treh mesecih starosti začne proizvajati encim, ki obnavlja sposobnost hemoglobina za prenašanje kisika (Chan, 2011).

Pozitivni učinki nitratov in nitritov so povezani z nastankom NO, ki znižuje krvni tlak, podpira srčno-žilni sistem, znižuje nivo trigliceridov in omejuje agregacijo trombocitov (Karwowska in Kononiuk, 2020).

Viri

- Aarkrog, A. (1979). Environmental Studies on Radioecological Sensitivity and Variability with Special Emphasis on the Fallout Nuclides ^{90}Sr and ^{137}Cs . Copenhagen, Riso Library, Riso National Laboratory, str. 12.
- Adediran, G. A., Liem-Nguyen, V., Song, Y., Schaefer, J. K., Skyllberg, U. in Björn, E. (2019). Microbial biosynthesis of thiol compounds: Implications for speciation, cellular uptake, and methylation of Hg(II). *Environmental Science & Technology*, 53(14), 8187–8196.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004a. Toxicological profile for cesium. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp157.pdf>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004b. Iodine. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts158.pdf>
- Alahakoon, A. U., Jayasena, D. D., Ramachandra, S. in Jo, C. (2015). Alternatives to nitrite in processed meat: Up to date. *Trends in Food Science & Technology*, 45, 37–40.
- Ali, H., Khan, E. in Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881.
- Ankley, G. T., Phipps, G. L., Leonard, E. N., Benoit, D. A., Mattson, V. R., Kosian, P. A., Cotter, A. M., Dierkes, J. R., Hansen, D. J. in Mahony, J. D. (1991). Acid volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1299–1307.
- Pravilnik o pitni vodi. (2017). Uradni list RS, št. 19/04. <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=PRAV3713>
- ATSDR (2020): Toxicological profile for lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>
- Baird, C. 1998. Environmental chemistry. 2nd ed. W. H. Freeman and Company. New York.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377.
- Barry, P. S. I. (1975). A comparison of concentrations of lead in human tissues. *British Journal of Industrial Medicine*, 32, 119–139.
- Beard, J. M. 2009. Environmental chemistry in society. CRC Press. Boca Raton.
- Bedale, W., Sindelar, J. J. in Milkowski, A. L. (2016). Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions. *Meat Science*, 120, 85–92.
- Bellinger, D. (2005): Teratogen update: lead and pregnancy. *Birth Defects Research Part A: Clinical and Molecular Teratology*, 73(6), 409–420.
- Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P. in Heyes, A. (1999). Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science & Technology*, 33 (6), 951–957.
- Benoit, J. M., Gilmour, C. C. in Mason, R. P. (2001). Aspects of bioavailability of mercury for methylation in pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Applied and Environmental Microbiology*, 67 (1), 51–58.
- Bjerrum, N. J. (1936). *Inorganic Chemistry* (3rd ed.). W. Heinemann.
- Bowman, K. L. Hammerschmidt, C. R., Lamborg, C. H. in Swarr, G. (2015). Mercury in the North Atlantic Ocean: The U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 251–261.

- Branfireun, B. A., Cosio, C., Poulain, A. J., Riise, G. in Bravo, A. G. (2020). Mercury cycling in freshwater systems – An updated conceptual model. *Science of The Total Environment*, 745, 140906.
- Cantwell, M. in Elliott, C. (2017). Nitrates, nitrites and nitrosamines from processed meat intake and colorectal cancer risk. *Journal of Clinical Nutrition & Dietetics*, 3, 4: 27.
- Chan, T. Y. (2011). Vegetable-borne nitrate and nitrite and the risk of methaemoglobinaemia. *Toxicology Letters*, 200, 107–108.
- Canfield, R. L., Henderson, C. R. Jr., Cory-Slechta, D. A., Cox, C., Jusko, T. A. in Lanphear, B. P. (2003). Intellectual impairment in children with blood lead concentration below 10 µg per deciliter. *New England Journal of Medicine*, 16, 1517–1526.
- Chen, B., Chen, P., He, B., Yin, Y., Fang, L., Wang, X., Liu, H., Yang, L. in Luan, T. (2015). Identification of mercury methylation product by tert-butyl compounds in aqueous solution under light irradiation. *Marine Pollution Bulletin*, 98, 40–46.
- Chen, J., Hintelmann, H., Zheng, W., Feng, X., Cai, H., Wang, Z., Yuan, S. in Wang, Z. (2016). Isotopic evidence for distinct sources of mercury in lake waters and sediments. *Chemical Geology*, 426, 33–44.
- Chiasson-Gould, S. A., Blais, J. M. in Poulain, A. J. (2014). Dissolved organic matter kinetically controls mercury bioavailability to bacteria. *Environmental Science & Technology*, 48, 3153–3161.
- Chudzynski, K., Jarzynska, G., Stefanska, A. in Falandysz, J. (2011). Mercury content and bio-concentration potential of Slippery Jack, *Suillus luteus*, mushroom. *Food Chemistry*, 125, 986–990.
- Chung, J. C., Chou, S. S. in Hwang, D. F. (2004). Changes in nitrate and nitrite content of four vegetables during storage at refrigerated and ambient temperatures. *Food Additives and Contaminants*, 21, 317–322.
- Cotton, F. A. in Wilkinson, G. (1988). *Advanced inorganic chemistry* (5th ed.). John Wiley & Sons.
- Craig, P. (2003). *Organometallic Compounds in the Environment* (2nd ed.). Wiley.
- Crosby, D. G. (1998). *Environmental toxicology and chemistry*. Oxford University Press.
- Čepin, M. in Štrubelj, L. (2011). Nesreča v jedrski elektrarni Fukushima. JEDRCE. Glasilo društvo jedrskih strokovnjakov Slovenije. 1-5. Dostopno na: https://arhiv.djs.si/4jedrce/jedrce2011_2.pdf
- Černe, K. (2009). Toksikologija (težkih) kovin. *Medicinski razgledi*, 48, 83–100.
- DeVito, S. C. (2005). Mercury. V Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
- Ding, Z., Johanningsmeier, S. D., Price, R., Reynolds, R., Truong, V. D., Payton, S. C. in Breidt, F. (2018). Evaluation of nitrate and nitrite content in pickled fruit and vegetable products. *Food Control*, 90, 304–311.
- Doel, J. J., Benjamin, N., Hector, M. P., Rogers, M. in Allaker, R. P. (2005). Evaluation of bacterial nitrate reduction in the human oral cavity. *European Journal of Oral Sciences*, 113(1), 14–19.
- Društvo jedrskih strokovnjakov Slovenije in Društvo Slovenije za varstvo pred sevanji. 1996. Černobil. Nesreča, posledice in nauki. [prevod Radko Istenič, Oton Gortnar ; urednik Andrej Stritar]. Ljubljana: Društvo jedrskih strokovnjakov Slovenije.
- Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals" – A meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74, 793–807.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C. in Ekwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112–118.
- EC. (2005). Community Strategy Concerning Mercury. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52005DC0020&from=EN>.
- EFSA. (2008). Mercury as undesirable substance in animal feed. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *The EFSA Journal*, 654, 1–76.
- EFSA. (2008). Nitrate in vegetables. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *The EFSA Journal*, 689, 1–79.
- EFSA. (2010). Scientific opinion on lead in food. *EFSA Journal*, 8(4), 1570.
file:///C:/Users/Kristl/AppData/Local/Temp/EFSAOpinionPb1570.pdf
- EFSA. (2012). Scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 10(12), 2985.
- Egami, F. (1975). Origin and early evolution of transition element enzymes. *The Journal of Biochemistry*, 77(6), 1165–1169.
- Egorova, K. S. in Ananikov, V. P. (2017). Toxicity of metal compounds: Knowledge and myths. *Organometallics*, 36(21), 4071–4090.
- EPA. (1998). Locating and estimating air emissions from sources of lead and lead compounds. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA/454/R-98/006. <https://www3.epa.gov/ttnchie1/le/lead.pdf>
- EPA. (1999). Nitrogen oxides (NO_x), why and how they are controlled. Technical Bulletin. <https://www3.epa.gov/ttnatc1/dir1/fnoxdoc.pdf>

- EU SCOOP. (2004). Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States. Reports on Tasks for Scientific Cooperation. Report of Experts Participating in Task 3.2.11. https://ec.europa.eu/food/system/files/2016-10/cs_contaminants_catalogue_scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf
- FAO/WHO. (2003). Nitrate (and potential endogenous formation of N-nitroso compounds). WHO Food Additives series 50, <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v50je06.htm>
- Fayiga, A. O., Ma, L. Q., Cao, X. in Rathinasabapathi, B. (2004). Effects of heavy metals on growth and arsenic accumulation in the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 132, 289–296.
- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., in Nelson, D.C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(1), 457–464.
- Fu, F. in Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Golaszewska, B. in Zalewski, S. (2001). Optimisation of potato quality in culinary process. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 10/51, 59–64.
- Graham, A. M., Aiken, G. R. in Gilmour, C. C. (2013). Effect of dissolved organic matter source and character on microbial Hg methylation in Hg-S-DOM solutions. *Environmental Science & Technology*, 47, 5746–5754.
- Graham, A. M., Cameron-Burr, K. T., Hajic, H. A., Lee, C., Msekela, D. in Gilmour, C. C. (2017). Sulfurization of dissolved organic matter increases Hg-sulfide-dissolved organic matter bioavailability to a Hg-methylating bacterium. *Environmental Science & Technology*, 51, 9080–9088.
- Grandjean, P. (2016). Paracelsus Revisited: The dose concept in a complex world. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 119(2), 126–132. Generalić, E. (2018). Rasprostranjenost elemenata. *Englesko-brvatski kemijski rječnik & glosar*. KTF-Split. <https://glossary.periodni.com>
- Grider, A. (2013). Zink, copper, and manganese. V M. H. Stipanuk in M. A. Caudill (Eds.), *Biochemical, physiological, and molecular aspects of human nutrition*. Elsevier Inc.
- Grigal, D. F. (2002). Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental Reviews*, 10, 1–39.
- Grigal, D. F. (2003). Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *Journal of Environmental Quality*, 32(2), 393–405.
- Hammes, P. W. (2012). Metabolism of nitrate in fermented meats: The characteristic feature of a specific group of fermented foods. *Food Microbiology*, 29, 151–156.
- Herrmann, S. S., Duedahl-Olesen, L. in Granby, K. (2015). Occurrence of volatile and nonvolatile N-nitrosamines in processed meat products and the role of heat treatment. *Food Control*, 48, 163–169.
- Hodgson, E., Roe, R. M., Mailman, R. B. in Chambers, J. E. (Eds.). (2015). *Dictionary of Toxicology*. Elsevier.
- Hudson, T. S., Subramanian, S. in Allen, R. J. (1984). Determination of pantothenic acid, biotin, and vitamin B12 in nutritional products. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, 67(5), 994–998.
- IPCS. (1995). Inorganic lead - Environmental Health Criteria 165. International Programme on Chemical Safety. World Health Organisation, Geneva, Switzerland. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/37241/9241571659eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Iyengar, G. V. (1998). Reevaluation of the trace element content in reference man. *Radiation Physics and Chemistry*, 51(4-6), 545–560.
- Jackson, T. A. (1998). Mercury in aquatic ecosystems. V W. J. Langston in M. J. Bebianno, (Eds). *Metal metabolism in aquatic environments*. Chapman & Hall.
- Jadiyappa, S. (2018). Radioisotope: Applications, effects, and occupational protection. V: Principles and applications in nuclear engineering – radiation effects, thermal hydraulics, radionuclide migration in the environment. Dostopno na: <https://www.intechopen.com/chapters/62736>
- Jakszyn, P., Ibáñez, R., Pera, G., Agudo, A., García-Closas, R., Amiano, P. in González, C. A. (2004). Development of a food database of nitrosamines, heterocyclic amines, and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Nutrition*, 134(8), 2011–2014.
- Johnson-Logan, L. R., Broshears, R. E. in Maine, S. J. (1992). Partitioning behavior and the mobility of chlordane in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 26(11), 2234–2239.
- Jones, N. (2020). Carbon dating, the archeological workhorse, is getting a major reboot. Nature. doi: 10.1038/d41586-020-01499-y. Epub ahead of print. PMID: 32433637.
- Kabata-Pendias, A. (2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press.
- Kabata-Pendias, A. in Mukherjee, A. (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer.

- Karwowska, M. in Kononiuk, A. (2020). Nitrates/nitrites in food – risk for nitrosative stress and benefits. *Antioxidants*, 9(3), 241.
- Katzung, B. in Trevor, A. J. (2015). Basic and clinical pharmacology. McGraw-Hill.
- Kebede, G., Simachew, A., Disassa, H., Kabeta, T. in Zenebe, T. (2015). Review on radiation as a means of food preservation and its challenge. *Academic Journal of Nutrition*, 4(2), 77–83.
- Kendall, R. J., Anderson, T. A., Baker, R. J., Bens, C. M., Carr, J. A., Chiodo, L. A., Cobb, G. P., Dickerson, R. L., Dixon, K., Frame, L. T., Hooper, M. J., Martin, C. F., McMurry, S. T., Patino, R., Smith, E. E., Theodorakis, C. W. (2014). Ecotoxicology (6th ed.). V C. D. Klaassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology* (1013–1045). McGraw-Hill.
<https://www.intechopen.com/chapters/59857>
- Klapec, T. (2010). Opasnosti vezane uz hranu – Kemijske opasnosti, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osjek, 2010, str. 37–38.
- Kirk, J. L., St. Louis, V. L., Hintelmann, H., Lehnerr, I., Else, B. in Poissant, L. (2008). Methylated mercury species in marine waters of the Canadian high and sub Arctic. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8367–8373.
- Koller, M. in Saleh, H. M. (2018). Introductory Chapter: Introducing heavy metals. V H. El-Din, M. Saleh in R. F. Aglan (Eds.), *Heavy Metals*.
- Kristl, J., Ivančič, A., Mergeduš, A., Sem, V., Kolar, M. in Lebot, V. (2016). Variation of nitrate content among randomly selected taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) genotypes and the distribution of nitrate within corm. *Journal of Food Composition and Analysis*, 47, 76–81.
- Kumar, A. (2008). Dusty Toxics: A study on lead in household dust in Delhi. https://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum6/dusty_toxics_link.pdf
- Lah, A. (2002). *Okoljski pojavi in pojmi*. Okoljsko izrazje v slovenskem in tujih jezikih z vsebinskimi pojasnili. Svet za varstvo okolja Republike Slovenije. Zbirka Usklajeno in sonaravno št. 8/2002. Ljubljana.
- Li, R., Wu, H., Ding, J., Weimin, F., Lijun, G. in Li, Y. (2017). Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants. *Scientific Reports*, 7, 46545.
- Lindberg, S. E., Dong, W. in Meyers, T. (2002). Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. *Atmospheric Environment*, 36(33), 5207–5219.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkansson, L., Iverfeldt, Å., Meili, M. in Timm, B. (1991). Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective actions. *Water, Air and Soil Pollution*, 55, 1–261.
- Lončarić, Z., Rastija, D., Baličević, R., Karalić, K., Popović, B. in Ivezić, V. (2014). *Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području*. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja. Osijek. https://bib.irb.hr/datoteka/699360.Handbook_01_Internet.pdf
- Lucarini, M., D'Evoli, L., Tufi, S., Gabrielli, P., Paoletti, S., Di Ferdinando, S. in Lombardi-Boccia, G. (2012). Influence of growing system on nitrate accumulation in two varieties of lettuce and red radicchio of Treviso. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 2796–2799.
- Lundberg, J. O., Weitzberg, E. in Gladwin, M. T. (2008). The nitrate–nitrite–nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nature Review Drug Discovery*, 7, 156–167.
- Ma, L., Hu, L., Feng, X. in Wang, S. (2018). Nitrate and nitrite in health and disease. *Aging and Disease*, 9(5), 938–945.
- Macdonald, R. W., Harner, T. in Fyfe, J. (2005). Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, 342, 5–86.
- Mangal, V., Stenzler, B. R., Poulain, A. J. in Guéguen, C. (2019). Aerobic and anaerobic bacterial mercury uptake is driven by algal organic matter composition and molecular weight. *Environmental Science & Technology*, 53(1), 157–165.
- Martinčič, R. in Pucelj, B. (1996). Posledice Černobilske nesreče v Sloveniji. V Černobil. Nesreča, posledice in nauki. Ljubljana: Društvo jedrskih strokovnjakov Slovenije.
- Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R. S., Thomas, M., Krabbenhoft, D. in Gilmour, C. C. (2000). Methyl-mercury degradation pathways: a comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 34(23), 4908–4916.
- Meggs, W. J., Gerr, F., Aly, M. H., Kierena, T., Roberts, D. L., Shih, R., Kim, H. C. in Hoffman, R. (1994). The treatment of lead poisoning from gunshot wounds with succimer (DMSA). *Journal of Toxicology. Clinical Toxicology*, 32(4), 377–385.
- Mendel, R. R. (2005). Molybdenum: Biological activity and metabolism. *Dalton Transactions*, 21, 3404–3409.

- Mozolewski, W. in Smoczynski, S. (2004). Effect of culinary processes on the content of nitrates and nitrites in potatoes. *Pakistan Journal of Nutrition*, 3, 357–361.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A. in Nordberg, M. (Eds.). (2015). *Handbook on the toxicology of metals* (4th ed.). Elsevier.
- Nuñez de González, M. T., Osburn, W. N., Hardin, M. D., Longnecker, M., Garg, H. K., Bryan, N. S. in Keeton, J. T. (2015). A Survey of nitrate and nitrite concentrations in conventional and organic-labeled raw vegetables at retail. *Journal of Food Science*, 80, C942–C949.
- Newman, M. C. (2010). *Fundamentals of ecotoxicology* (3rd ed.). CRC Press.
- Nowak, M. in Singer, W. (2000). Mercury compounds. V Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
- OECD. (1993). *Risk reduction monograph No.1: Lead: Background and national experience with reducing lead risk*. Organization for Economic Co-operation and Development.
- Pelletier, E. (1995). Environmental organometallic chemistry of mercury, tin, and lead: present status and perspectives. V A. Tessier in D. R. Turner (Eds.), *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems* (str. 103–148). John Wiley & Sons.
- Pflugbeil, S., Paulitz, H., Claussen, A., Schmitz-Feuerhake, I. 2006. The Health Effects of Chernobyl. 20 years after the reactor catastrophe. German Affiliate of the International Physicians for the Prevention of Nuclear War (IPPNW). https://www.sortirdunucleaire.org/IMG/pdf/ippnw-2006-the_health_effects_of_chernobyl-20_years_after_the_reactor_catastrophe.pdf
- Poulin, B. A., Ryan, J. N., Tate, M. T., Krabbenhoft, D. P., Hines, M. E., Barkay, T., Schaefer, J. in Aiken, G. R. (2019). Geochemical factors controlling dissolved elemental mercury and methylmercury formation in Alaskan wetlands of varying trophic status. *Environmental Science & Technology*, 53, 6203–6213.
- Pounds, J. G., Long, G. J. in Rosen, J. F. (1991). Cellular and molecular toxicity of lead in bone. *Environmental Health Perspectives*, 91, 17–32.
- Pucelj, B. in Martinčič, R. 1990. Radioaktivnost v človekovem okolju. Dostopno na: http://www.sos112.si/slo/tdocs/ujma/1990/132_135.pdf
- Qin, L., Liu, X., Sun, Q., Fan, Z., Xia, D., Ding, G., Ong, H. L., Adams, D., Gahl, W. A., Zheng, C., Qi, S., Jin, L., Zhang, C., Gu, L., He, J., Deng, D., Ambudkar, I. S. in Wang, S. (2012). Sialin (SLC17A5) functions as a nitrate transporter in the plasma membrane. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 13434–13439.
- Qu, X. M., Wu, Z. F., Pang, B. X., Jin, L. Y., Qin, L. Z. in Wang, S. L. (2016). From nitrate to nitric oxide: The role of salivary glands and oral bacteria. *Journal of Dental Research*, 95, 1452–1456.
- Rabinowitz, M. B. (1991). Toxicokinetics of bone lead. *Environmental Health Perspectives*, 91, 33–37.
- Rao, C. R. M. in Reddi, G. S. (2000). Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(9), 565–586.
- Regnell, O. in Watras, C. J. (2019). Microbial mercury methylation in aquatic environments – a critical review of published field and laboratory studies. *Environmental Science & Technology*, 53(1), 4–19.
- Remucal, C. K., Cory, R. M., Sander, M. in McNeill, K. (2012). Low molecular weight components in an aquatic humic substance as characterized by membrane dialysis and orbitrap mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 46(17), 9350–9359.
- Rytel, E., Golubowska, G., Lisińska, G., Pęksa, A. in Aniołowski, K. (2005). Changes in glycoalkaloid and nitrate contents in potatoes during French fries processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 879–882.
- Schwesig, D. in Krebs, O. (2003). The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant Soil*, 253(2), 445–455.
- Sigel, A., Sigel, H. in Sigel, R. K. O. (Eds.) (2010). *Organometallics in environment and toxicology*. RSC Publishing.
- Sindelar, J. J. in Milkowski, A. L. (2012). Human safety controversies surrounding nitrate and nitrite in the diet. *Nitric Oxide*, 26(4), 259–266.
- Singh, B., Singh, J. in Kaur, A. (2013). Applications of radioisotopes in agriculture. *International Journal of Biotechnology and Bioengineering Research*, 4(3), 167–174.
- Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K. in Bleam, W. F. (2003). Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. *Biogeochemistry*, 64(1), 53–76.
- Skyllberg, U., Bloom, P. R., Quian, J., Lin, C. M. in Bleam, W. F. (2006). Complexation of mercury(II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulphur groups. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4174–4180.

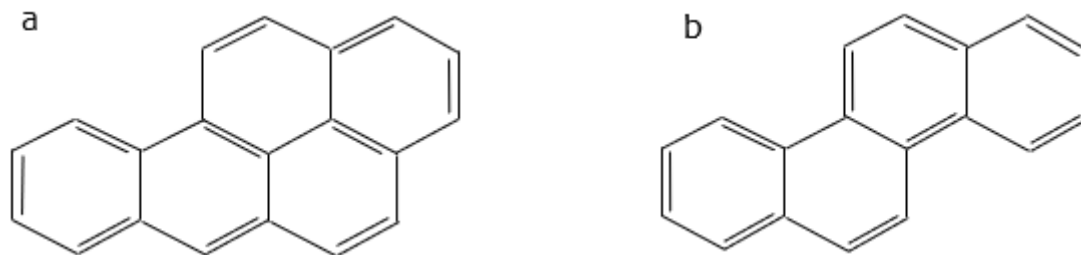
- Skyllberg, U., Drott, A., Lambertsson, L., Bjorn, E., Karlsson, T., Johnson, T., Heinemo, S. A. in Holmström, H. (2007). Net methylmercury production as a basis for improved risk assessment of mercury-contaminated sediments. *AMBIO*, 36(6), 437–442.
- Smith-Downey, N. V., Sunderland, E. M. in Jacob, D. J. (2010). Anthropogenic impacts on global storage and emissions of mercury from terrestrial soils: insights from a new global model. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 115, G03008.
- Sofilić, T. (2014). *Ekotoksikologija*. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak.
- Stowers, C. C., Cox, B. M. in Rodriguez, B. A. (2014). Development of an industrializable fermentation process for propionic acid production. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 41(5), 837–852.
- Tack, F. M. G., Vanhaesebroeck, T., Verloo, M. G., Rompaey, K. V. in Ranst, E. V. (2005). Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environmental Pollution*, 134, 173–179.
- Tangahu, B. V., Abdullah, S. R. S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N. in Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/939161>
- Terfassa, B., Schachner, J. A., Traar, P., Belaj, F. in Zanetti, N. C. M. (2014). Oxorhenium(V) complexes with naphtholate-oxazoline ligands in the catalytic epoxidation of olefins. *Polyhedron*, 75, 141–145.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. in Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, 101, 133–164.
- Thayer, J. S. (2002). Review: Biological methylation of less-studied elements. *Applied Organometallic Chemistry*, 16(12), 677–91.
- Thornton, I., Rautiu, R. in Brush, S. (2001). Lead - the facts. IC Consultants Ltd, London, U.K.
- Toscano, C. D. in Guilarte, T. R. (2005). Lead neurotoxicity: from exposure to molecular effects. *Brain Research Reviews*, 49, 529–554.
- Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L. in van der Voet, E. (2001). Risks to health and the environment related to the use of lead in products. TNO Report STB-01-39.
<file:///C:/Users/Kristl/AppData/Local/Temp/NB0114044ENN.en-1.pdf>
- United Nations Environmental Programme. (2010). Final review of scientific information on lead. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27635/LeadRev.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. in Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31, 241–293.
- UNEP. (2002). Global Mercury Assessment. IOMC, Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. <http://www.chem.unep.ch/MERCURY/Report/Final%20Assessment%20report.htm>
- UNEP. (2013). Global Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, str. 2013.
- UNEP. (2019). Global mercury Assessment. Sources, emissions, releases and environmental transport. UNEP Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland, str. 2018.
- Uredba komisije (ES) št. 1258/2011 z dne 2. decembra 2011 o spremembi Uredbe Komisije (ES) št. 1881/2006 glede mejnih vrednosti nitratov v živilih. (2011). *Uradni list Evropske unije*, L 320/15. <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:320:0015:0017:SL:PDF>
- Uredba komisije (ES) št. 1129/2011 z dne 11. novembra 2011 o spremembi o spremembi Priloge II k Uredbi (ES) št. 1333/2008 Evropskega parlamenta in Sveta z vzpostavitvijo seznama Unije aditivov za živila. (2011). *Uradni list Evropske unije*, L 295/1.
- VanLoon, G. W. in Duffy, S. J. (2005). *Environmental chemistry. A global perspective* (2nd ed.). Oxford University Press.
- Viczek, S. A., Jensen, K. B. in Francesconi, K. A. (2016). Arsenic-containing phosphatidylcholines: A new group of arsenolipids discovered in herring caviar. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(17), 5259–5262.
- Weber, D. N. (1993). Exposure to sublethal levels of waterborne lead alters reproductive behavior patterns in fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Neurotoxicology*, 14, 347–358.
- WHO. (2011). Lead in drinking water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf
- WHO/UNECE. (2007). Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Joint WHO/Convention task force on the health aspects of air pollution. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/78649/E91044.pdf
- Yang, Y., Meng, L. H., Yanai, R. D., Montesdeoca, M., Templer, P. H., Asbjornsen, H., Rustad, L. E. in Driscoll, C. T. (2019). Climate change may alter mercury fluxes in northern hard wood forests. *Biogeochemistry*, 146, 1–16.

4 Organska onesnaževala

4.1 Policiklični aromatski ogljikovodiki

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) so zelo številna skupina organskih spojin, ki so zgrajene iz dveh ali več kondenziranih (spojenih) benzenovih obročev. Gradita jih vodik in ogljik, heteroatomov ne vsebujejo. Ločimo PAH z nizko molekulsko maso, ki imajo od dva do tri obroče, in PAH z visoko molekulsko maso, ki so zgrajeni iz štirih in več obročev (Slika 4.1). Nastajajo predvsem pri nepopolnem zgorevanju lesa, premoga, nafte in njenih proizvodov, zemeljskega plina, kurjenju odpadkov, požarih ter pri pirolizi organskih snovi med industrijskimi procesi. PAH se običajno pojavljajo v kompleksnih mešanica, ki so lahko sestavljene iz več sto spojin (EFSA, 2008).

Ljudje smo izpostavljeni PAH z uživanjem hrane in vdihavanjem zraka, pri kadilcih sta lahko prispevek hrane in kajenja podobnega obsega. Hrana se lahko onesnaži iz okoljskih virov (PAH, ki so prisotni v tleh, vodi, zraku), industrijske predelave hrane (procesi sušenja, prekajevanja) in pri pripravi le-te doma (pečenje na žaru, praženje) (EFSA, 2008).



Slika 4.1: Strukturna formula benzo[*a*]piren (a) in krizen (b)

Vir: lasten.

4.1.1 PAH v okolju

V okolju se PAH nahajajo v zraku, vodi, sedimentih, tleh in živih organizmih. Naravni in antropogeni izvori PAH v okolju so številni. Pomembnejši viri emisij so procesi nepopolnega zgorevanja. Ko je zgorevanje popolnejše, se zmanjša nastanek PAH in poveča nastanek dušikovih oksidov.

Naravni viri PAH v okolju so gozdni požari in vulkanski izbruhi. Nastajajo tudi med procesom karbonizacije (naraven proces pooglenitve). Najpomembnejši stacionarni viri so nepopolno zgorevanje lesa, premoga, nafte in plina za ogrevanje stanovanj, industrijska proizvodnja električne energije, sežiganje smeti, biomase in gum, industrija kovin (proizvodnja aluminija, železa in jekla), premogovega katrana in asfalta ter tekstilna industrija (EC, 2002). Stacionarni viri predstavljajo približno 80 % skupnih letnih emisij PAH. Najpomembnejši mobilni viri PAH so izpušni plini bencinskih in dizelskih motorjev (ATSDR, 1995). EPER (European Pollutant Emission Register) je za leto 2004 poročal, da je glavni vir emisij PAH industrija aluminija in drugih kovin. Skupna količina PAH, izpuščenih v atmosfero, je bila za Evropo ocenjena na 545 ton. Količina, izpuščena v vodo, je veliko nižja (okoli 25 ton letno).

V atmosferi so do sedaj identificirali okoli 500 različnih PAH. Prisotni so v plinasti fazi in adsorbirani na delcih (npr. saje, prah). V plinasti fazi so pretežno prisotne spojine, ki imajo dva ali tri obroče; spojine s štirimi obroči so prisotne v plinasti fazi in adsorbirane na delce (trdna faza); spojine s petimi ali več obroči so pretežno v trdni fazi. Zadrževanje PAH v atmosferi in transportna razdalja sta odvisni od velikosti delcev, na katere se vežejo, in podnebnih razmer. Približno 90–95 % PAH je adsorbiranih na delce s premerom manj kot 3,3 μm , zato lahko v zraku ostanejo nekaj dni in se prenašajo na dolge razdalje. V atmosferi so podvrženi različnim reakcijam. Najpomembnejše so reakcije med PAH, adsorbiranim na površino delcev, in plini, ki so oksidanti (npr. NO_2 , O_3 , SO_3), fotoliza – razpad molekule pod vplivom UV svetlobe in fotooksidacija, ki poteče pod vplivom

sončne svetlobe (ATSDR, 1995). Usedanje iz atmosfere poteka po dveh mehanizmih: suho usedanje (angl. dry deposition) in mokro usedanje (angl. wet deposition). Pri suhem usedanju se PAH, ki so v zraku v prosti plinasti obliki ali adsorbirani na delce, usedejo na tla, rastline ali vodo. Pri mokrem usedanju se PAH v zraku absorbirajo v vodne kapljice, ki padejo na zemljo (Wilcke, 2000).

V vodnem okolju je najvišja vsebnost PAH v sedimentih, nižja v živih organizmih in najnižja v vodi. Ker topnost PAH v vodi z naraščanjem molske mase pada, je koncentracija spojin z dvema ali tremi obroči običajno višja od koncentracije PAH, ki imajo večje molekulske mase. V površinskih vodah se PAH vežejo na suspendirane delce ali sedimente, razgradijo pod vplivom mikroorganizmov, fotolize ali iz vode izhlapijo. V vodnih organizmih se bioakumulirajo s koeficienti od 10 do 10.000, odvisno od vrste PAH in organizma (Alegbeleye in sod., 2017).

V tleh so PAH vezani na organsko snov, glinene delce in okside. Prevladujejo spojine z visoko molekulske maso, ki so manj hlapne. Prisotni so tudi v tleh nenaseljenih območjih, kjer so vsebnosti nižje kot v tleh urbanih in kmetijskih površin ter industrijskih območjih. Iz tal lahko izhlapijo, podvrženi so biotski in/ali abiotski razgradnji, predvsem fotolizi in oksidaciji. Iz tal se lahko prenesejo v podtalnico. Ocenjena razpolovna doba PAH s tremi kondenziranimi benzenovimi obroči je 152–313 dni in od 117–492 dni za spojine s štirimi in petimi obroči. Razpolovna doba je odvisna od tipa tal in je povezana z vsebnostjo organske snovi in mineralnih delcev (Oleszczuk in Baran, 2003; Wilcke, 2017).

4.1.2 Toksičnost in mejne vrednosti

Znanstveni odbor za hrano (Scientific Committee on Food, SCF) je po pregledu prisotnosti in toksičnosti 33 PAH izdal mnenje, da so številne spojine genotoksične (delujejo na dedno zasnovo in povzročijo razvoj mutacij) in kancerogene in priporočil čim manjšo izpostavljenost tem spojinam. Strupenost je odvisna od kemijske strukture in izomerije. Nekateri izomeri so popolnoma neškodljivi, drugi so znani kot zelo strupeni. Na osnovi podatkov o strupenosti in prisotnosti PAH v hrani je EFSA (2008) izdala seznam osmih spojin (PAH8) (benzo[*a*]antracen, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*a*]piren, krizen, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*ghi*]perilen, dibenz[*a,b*]antracen in indeno[1,2,3-*cd*]piren) in ožjo skupino štirih spojin (benzo[*a*]antracen, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*a*]piren in krizen), ki so lahko možni indikatorji genotoksičnega in rakotvornega potenciala živil.

Mejne vrednosti PAH, ki so bile določene z Uredbo Evropske komisije (ES, 2006) za benzo[*a*]piren in vsoto štirih spojin (PAH4), ki se v živilih lahko pojavijo v višjih koncentracijah, so podane v Preglednici 4.1. Komisija je tudi ocenila, da so podatki o pojavnosti in relativnih deležih drugih rakotvornih PAH v živilih nezadostni, da bi lahko določili maksimalne vrednosti. Vrednosti so omejene za živila, ki vsebujejo olja in maščobe, ter za živila, v katerih lahko procesi sušenja, dimljenja in okoljska onesnaženost povzročijo visoko stopnjo kontaminacije. Najnižje vrednosti so postavljene za hrano za dojenčke in majhne otroke (EFSA, 2008).

Preglednica 4.1: Mejne vrednosti za benzo[*a*]piren in vsoto PAH4 v živilih

Živilo	Maksimalna vsebnost (µg/kg sveže mase)	
	benzo[<i>a</i>]piren	PAH4
Olja in maščobe za neposredno uživanje ali za uporabo kot sestavina drugih živil	2,0	10,0
Kakavova zrnje in proizvodi	5,0*	30,0*
Kokosovo olje	2,0	20,0
Procesirana živila na osnovi žit, hrana za dojenčke in majhne otroke	1,0	1,0
Dimljeno meso in dimljeni mesni izdelki	2,0	12,0
Prekajene ribe in prekajeni ribji izdelki	2,0	12,0
Nedimljeni raki, glavonožci	5,0	
Školjke (sveže, zamrznjene), toplotno obdelano meso in mesni izdelki	5,0	30,0
Školjke, dimljene	60,	35,0
Živila za posebne zdravstvene namene	1,0	1,0

PAH4: vsota vsebnosti benzo[*a*]piren, krizen, benz[*a*]antracen in benzo[*b*] fluoranten, *µg/kg maščobe.

Povzeto po EC (Commission regulation) No 835/2011.

Absorpcijo PAH olajša njihova povečana topnost v maščobah. Lipofilna narava jim omogoča, da se vežejo s celično membrano. Ta vezava povzroča strukturne spremembe, ki motijo normalne funkcije celice (Duan in sod., 2016). Med PAH se v maščobah najlažje raztaplja benzo[*a*]piren. Spojina se lahko poveže z lipoproteini in prehaja v sisteme, ki so odgovorni za absorpcijo in distribucijo lipidov. Na ta način se bioakumulira v tkivih in organih, ki aktivno sodelujejo v teh procesih: jetra, skeletno mišično tkivo in tanko črevo. Zlasti živila z visoko vsebnostjo lipidov (npr. goveje meso, perutnina in ribe) so odlični dostavni sistemi za te molekule in omogočajo njihovo pasivno absorpcijo v prebavnem traktu (Ifegwu in Anyakora, 2015; Katona in Lynch, 2018).

Toksičnost PAH je ob kemijski strukturi in izomeriji odvisna od odmerka, trajanja in načina izpostavljenosti ter navad posameznika. Kratkoročni učinki vključujejo draženje kože in oči, slabost, bruhanje in vnetje, medtem ko so dolgotrajni učinki povezani s poškodbami ledvic in jeter, z genetskimi mutacijami, karcinomom kože, pljuč, mehurja in prebavil (ATSDR, 1995). Pri presnovi PAH nastajajo metaboliti, kot so diol-epoksidi in

prosti radikali, ki se lahko vežejo na proteine in DNA in povzročijo poškodbe celic (Bernardo in sod., 2016; Das in sod., 2017).

Kronična izpostavljenost ljudi PAH lahko razloži razširjenost nekaterih bolezni, kot so pljučni rak pri kadilcih in črevesne bolezni pri nekadilcih (Purcaro in sod., 2013; Kim in sod., 2013).

4.1.3 PAH v živilih

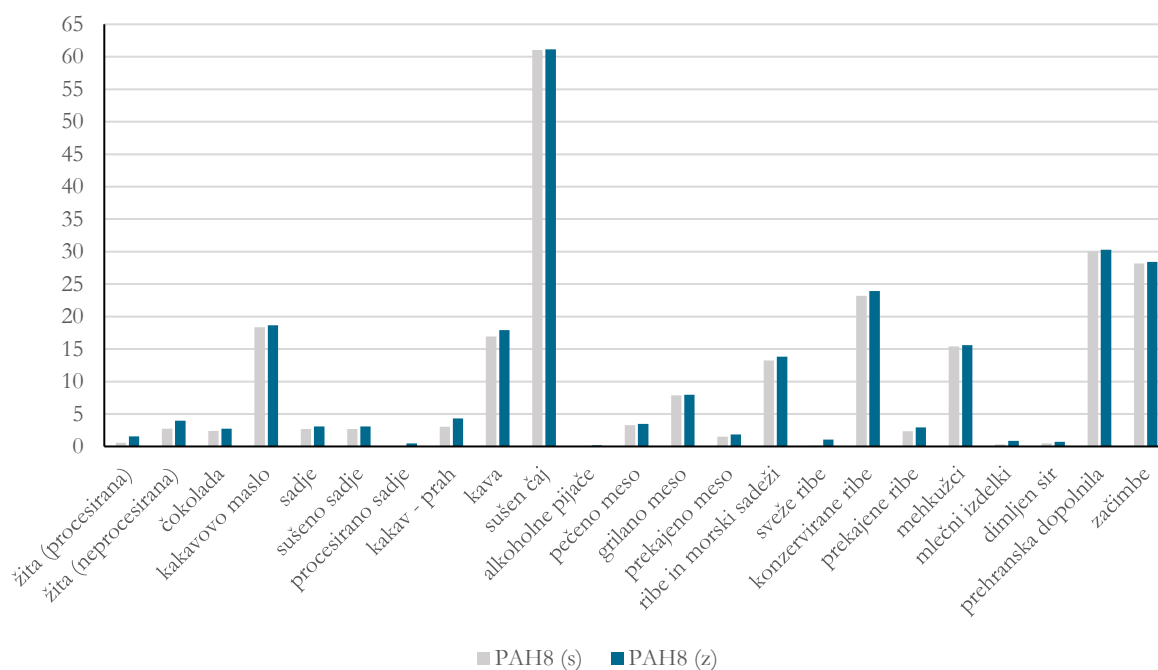
V stik s PAH pridemo z uživanjem hrane, pridelane v onesnaženem okolju, pitne vode, prekajenega mesa, sušene hrane in jedi na žaru ter s kajenjem. Voščena površina zelenjave in sadja je sposobna koncentrirati PAH z nizko molekulsko maso s površinsko adsorpcijo. Na delce adsorbirani PAH z visoko molekulsko maso, lahko kontaminirajo površino zaradi usedanja iz atmosfere. Živila se lahko s PAH kontaminirajo med industrijskim dimljenjem, segrevanjem ali sušenjem, če procesi potekajo tako, da živilo pride v neposreden stik s proizvodi zgorevanja. Vsebujejo jih lahko tudi jedilna olja nižje kakovosti (olje iz oljčnih tropin) (Speer in sod., 1990).

Visoke koncentracije PAH so izmerili v jedeh na žaru, ki so jih pekli na vročem oglju, v živilih, prekajenih na tradicionalen način (posebej v ribah), v školjkah in drugih morskih sadežih iz onesnaženih vod (Guillén in sod., 1997; Phillips, 1999). Prekajena in pečena hrana lahko pomembno prispevata k vnosu PAH v telo, če predstavljajo takšna živila velik del običajne prehrane.

Laboratoriji v različnih državah EU so v živilih analizirali prisotnost 15 PAH, med katerimi je bilo tudi osem spojin, za katere je EFSA izdala, da so lahko možni indikatorji genotoksičnega in rakotvoenega potenciala. Največ je k skupni vsebnosti PAH8 prispeval krizen, sledila sta benz[*a*]anthracen in benzo[*b*]fluoranten. Srednje vrednosti za te spojine so bile višje od srednje vrednosti za benzo[*a*]piren, ki se na podlagi mnenja nekdanjega Znanstvenega odbora za hrano, uporablja kot kazalnik za prisotnost in učinke kancerogenih PAH v živilih. V vzorcih, kjer je bilo kvantitativno določenih 15 PAH, je bil prispevek PAH, ki niso vključene v PAH8, od 0 % do 53 %, ponekod tudi do 85 %. V velikem številu vzorcev so bile vsebnosti PAH pod mejo določljivosti (EFSA, 2008).

Skupna vsebnost osmih spojin PAH po kategorijah živil je prikazana na Grafikonu 4.1. Podane so povprečne najnižje in najvišje vrednosti, dobljene za 4.000 živil. Benzo[*a*]piren je bil prisoten v vsakem vzorcu mesa, pripravljene na žaru, posušenega čaja, kakavovega masla, čokolade in školjk. Visoke koncentracije v začimbah ne prispevajo veliko k

dnevnu vnosu, saj jih uporabljamo v majih količinah, podobno velja za prehranska dopolnila. Visoke vrednosti v čokoladi sovpadajo z visokimi vsebnostmi v kakavovem maslu, saj mora čokolada vsebovati vsaj 18 % kakavovega masla. Meso na žaru vsebuje več kot 2 krat več PAH8 v primerjavi s pečenim ali prekajenim mesom. Moderni postopki dimljenja mesa so zasnovani tako, da zmanjšajo kontaminacijo živil s PAH. Podatki za žita kažejo, da so vsebnosti PAH nizke, vendar glede na zaužite količine k izpostavljenosti s hrano ob morskih sadežih in njihovih izdelkih največ prispevajo žita in njihovi proizvodi. Kokosovo olje lahko vsebuje več PAH kot druga rastlinska olja, predvsem zaradi prisotnosti benz[*a*]anthracena in krizena, ki ju je med rafiniranjem težko odstraniti (EFSA, 2008).



Grafikon 4.1: Najnižje in najvišje vrednosti za vsoto osmih PAH po kategorijah živil. Vrednosti so podane v µg/kg živila. (PAH8 (s) – spodnja in (z) zgornja meja). Povzeto po EFSA (2008).

Vir: lasten.

V Sloveniji je bilo v letih 2011–2013 na vsebnost PAH4 analiziranih 180 vzorcev živil. Največ vzorcev, pri katerih je bila presežena mejna vrednost, je bilo iz skupine čokoladnih in kakavovih izdelkov (5,6 %) ter v skupini mesa in mesnih izdelkov (3,3 %) (Kirinčič, 2015).

4.1.4 Dejavniki, ki vplivajo na vsebnost PAH v živilih

Komercialni procesi

Tradicionalni postopki prekajevanja mesa, pri katerih pride dim iz nepopolnega zgorevanja lesa v neposreden stik z izdelkom, lahko izdelek znatno kontaminirajo z različnimi PAH, če proces ni ustrezno nadzorovan. Kritični parametri so temperatura, čas, vlažnost, vrsta uporabljenega dima in zasnova omare oziroma komore. Pri sodobnih postopkih mikroprocesorski krmilni sistemi nadzorujejo izpostavljenost dimu, vlažnost, čas sušenja in temperaturo, kar omogoča nadzor zapletenega postopka prekajevanja. Za proizvodnjo dima uporabljajo različne vrste lesa (bor, mahagoni, češnje, jablano, bukev, brezo), ki dajo specifičen okus in barvo. Pogosteje se uporablja žagovina ali lesni sekanci (Jahncke in Herman, 2001).

V zadnjih dveh desetletjih tradicionalni proces prekajevanja v komercialni proizvodnji hrane vedno bolj nadomešča uporaba tekočih arom dima. Proizvajajo jih iz dima, ki je podvržen procesom frakcionacije in čiščenja, zato na splošno velja, da živila manj kontaminirajo s PAH. Ob tem zagotavljajo ponovljivost okusa in enakomerno porazdelitev arome po celotnem izdelku. Lesa in opreme za dimljenje ne potrebujemo (Guillén in sod., 2000).

Na vsebnost PAH v kavi vpliva temperatura in čas praženja kavnih zrn. Vsebnost nizkomolekularnih PAH (fenantren, fluoranten in piren) v zrnju narašča pri temperaturah nad 220 °C. Višje temperature (260 °C) značilno zvišajo vsebnosti pirena, krizena, benzo[*a*]anthracena. Čeprav so v praženih kavnih zrnih prisotni PAH, je njihov prenos iz mlete kave v napitek relativno nizek zaradi nizke topnosti v vodi. Odstotek prenosa se giblje od 0,6 do 30,9 % za benz[*a*]anthracen, krizen in benzo[*b*]fluoranten. Večji prenos je z manj praženih zrn in manjši iz bolj pražene kave. Koncentracije posameznih spojin PAH v kavnem napitku so pod 140 ng/l (Houessou in sod., 2007).

Primerjava svežih in dimljenih filetov atlantskega lososa ni pokazala razlik v vsebnosti kancerogenih PAH. Značilne razlike so bile le v vsebnosti nizkomolekularnih PAH, kar potrjuje, da je vsebnost PAH v prekajenih ribah rezultat onesnaženja morja in procesa prekajevanja (Visciano in sod., 2006).

PAH so prisotni tudi v dimljenem siru, izdelanem iz kravjega, ovčjega, kozjega mleka ali kombinacije različnih vrst mleka. Najvišje vrednosti so bile v zunanji coni vzorcev in so se proti notranjosti značilno zniževale. Vsebnosti so bile na splošno nizke, višje so bile vrednosti za PAH z nizko molekulsko maso (Guillén in Sopelana, 2004).

Hrastovi sodi z ožgano notranjostjo so namenjeni staranju vina in žganja. Vina, ki so jih starali v takšnih sodih, so vsebovala PAH. Njihova vsebnost je bila odvisna od tehnologije priprave sode, predvsem temperature. Prevladovali so predvsem naftalen, fenantren in fluoranten. Na splošno so vrednosti PAH v vinih in žganih pijačah, staranih v takšnih sodih, zelo nizke (Chatonnet in Escobessa, 2007; García-Falcón in Simal- Gándara, 2005.).

Domača priprava hrane

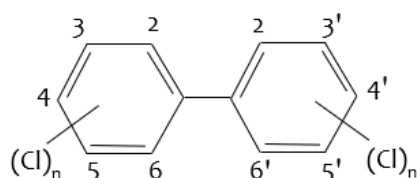
V razsikavi, ki so jo opravili White in sod. (2008), so preučevali vpliv cvrtja, pečenja, žara in praženja na vsebnost PAH v živilih, ki so bila pripravljena doma in v gostinskih obratih (catering). V živilih, ki so bila pripravljena s pečenjem, cvrtjem in praženjem, PAH niso nastajali. Primerjava vsebnosti PAH v surovem izdelku in pripravljenem za uživanje ni pokazala povečanja koncentracije. Najvišje vrednosti benzo[*a*]pirena so izmerili v živilih, pripravljenih na žaru, za pripravo katerega so uporabili oglje. Čas kuhanja lahko zmerno zviša vsebnost PAH v nekaterih živilih, za druga živila (goveji burgerji) se lahko vrednosti s podaljšanjem kuhanja, znižajo.

4.2 Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili (PCB) so ksenobiotiki, sintetične spojine, ki so vsem živim bitjem in naravi tuje. Po Stockholmski konvenciji (<http://chm.pops.int>) so uvrščeni med obstojna organska onesnaževala. Njihova struktura je podobna organoklorovim pesticidom in dioksinom, zato imajo spojine številne podobne lastnosti (Beard, 2009).

4.2.1 Lastnosti spojin

PCB sintetiziramo s kataliziranim kloriranjem bifenila. Glede na število atomov klora, ki se vežejo na fenilna obročja (2–10) in njihovega položaja, je možnih 209 različnih spojin, od katerih je vsaka označena s svojo številko (npr. PCB–28, PCB–153 ...). Spojinam, ki imajo enako število atomov klora, vendar so ti vezani na različne položaje bifenilnega obroča, pravimo kongenerji. Strukturna formula PCB in oštevilčenje C–atomov je prikazana na Sliki 4.2.



Slika 4.2: Strukturna formula PCB (2, 2', 6, 6'—orto položaj, 3, 3', 5, 5' meta– in 4 in 4' para–položaj)

Vir: lasten.

PCB ne gorijo, imajo visoka vrelišča, nizko toplotno prevodnost in visoke dielektrične konstante (višja vrednost konstante pomeni boljšo električno izolativnost). So nepolarne spojine, topne v maščobah, oljih in nepolarnih organskih topilih. Večji kot je delež klora v spojini, bolj je spojina v okolju obstojna in lažje se bioakumulira v maščobnem tkivu živih organizmov (EFSA, 2005).

4.2.2 Uporaba PCB

PCB so komercialno začeli proizvajati leta 1881 (Kmetič in sod., 2012). Tehnološki PCB so svetlo do temno rumene tekočine z različno viskoznostjo, ki je odvisna od stopnje kloriranja. Dražijo sluznico oči, grla in nosu (MOP, 2009). Čeprav so proizvodni postopki podobni, se je sestava tehnoloških PCB glede na število (nekje od 100 do 140) in vsebnost posameznih spojin precej razlikovala in je odvisna od količine klora in reakcijskih pogojev. Vsebnost klora v zmesih je od 21 do 68 %. Ob tem tehnološki PCB vsebujejo kot nečistoče tudi druge spojine, npr. poliklorirane dibenzofurane (EFSA, 2005).

Zaradi njihovih fizikalno-kemijskih lastnosti so PCB uporabljali v številnih industrijskih in komercialnih aplikacijah: v hidravličnih sistemih in sistemih za prenos toplote, kot hladilne in izolacijske tekočine v distribucijskih transformatorjih in oljnih kondenzatorjih, v barvilih in pigmentih, kopirnem papirju brez ogljika, izdelkih iz plastike in gume. Za tehnične namene PCB niso nikoli uporabljali kot posamezne spojine, ampak vedno kot kompleksne zmesi spojin. Ocenjujejo, da smo od prve komercialne uporabe PCB v poznih 20 letih prejšnjega stoletja proizvedli več kot milijon ton tehničnih zmesi PCB (EFSA, 2005).

Čeprav je bila proizvodnja in distribucija PCB v poznih letih 1980 prepovedana skoraj v vseh industrijskih državah (v Sloveniji so jih prepovedali 1985 leta), še vedno vstopajo v okolje zlasti zaradi nepravilnega odlaganja/odstranjevanja izdelkov, narejenih pred letom 1985 (mali gospodinjski aparati, fluorescentne svetilke, televizorji), ali puščanja hidravličnih sistemov v napravah, ki so še vedno v uporabi.

Še danes nenamerno nastajajo pri zgorevanju v prisotnosti klora in kot stranski proizvodi pri sintezi organoklorinih spojin, npr. barvnih pigmentov (Anezaki in sod., 2015; Weber in sod., 2001).

4.2.3 Kroženje v okolju

PCB so zelo obstojne spojine, globalno krožijo z atmosferskim transportom in so prisotni v v tleh, zraku, površinskih vodah, sedimentih, rastlinah in živalskih tkivih (EFSA, 2005). Danes so glavni vir PCB okoljski rezervoarji iz preteklosti. Nižje klorirani kongeneri imajo bistveno višji parni tlak kot spojine, ki vsebujejo več klora. V plinasti fazi ozračja zato prevladujejo nižje klorirani kongeneri, višje klorirani so adsorbirani na prašne delce. Ker imajo PCB zelo malo topnost v vodi in večinoma nizke hlapnosti, se je pretežni del spojin akumuliral v sedimentih. Iz teh lahko ponovno preidejo v kroženje, če se struktura sedimentov poruši (npr. pri poplavah, poglobljanju ...). Za globalno kroženje je pomembno tudi izhlapevanje iz tal in površinskih vod in ponovno odlaganje nazaj na kopno in v vode (EPA, 1999).

V tleh so PCB stabilni (razpolovna doba v tleh in sedimentih je ocenjena od nekaj mesecev do več let), zato je stopnja kontaminacije tal odvisna predvsem od lokalnih virov onesnaženja. Na podlagi podatkov nacionalnih raziskav, ki so bili posredovani Evropski komisiji v letu 2004, se vsebnosti PCB v tleh kmetijskih in podeželskih območij običajno gibljejo od 0,1 do 10 ng/g suhega vzorca, v urbanih in industrijskih območjih od 10 do 100 ng/g suhega vzorca tal. V kontaminiranih tleh industrijskih območij, vojaških baz in odlagališčih kemičnih odpadkov so vsebnosti PCB od 1.000 do 35.000 ng/g suhega vzorca tal (EFSA, 2005).

PCB so lipofilni (topni v maščobah) in se hitro kopičijo v vodnih organizmih ter bioakumulirajo skozi vodno prehranjevalno verigo. Vrste, ki so na vrhu prehranjevalne verige, imajo najvišje koncentracije, in te so lahko od 2.000 do več kot milijon krat višje od koncentracije v vodnem okolju. Na bioakumulacijo vpliva vsebnost klora v spojinah. Nekatere nižje klorirane spojine se presnavljajo hitro, višje klorirane spojine z določeno razporeditvijo atomov klora so veliko bolj stabilne. Bioakumulacija se običajno povečuje od triklorobifenilov do heksaklorobifenilov, nato se z višjo vsebnostjo klora zmanjšuje (hepta- in oktabifenili) (EPA, 1999).

Raziskave so pokazale povezavo med visokimi vsebnostmi antropogenih onesnaževal (PCB, dioksini, furani in druge organoklorove spojine) v maščobnem tkivu dolgo živečih morskih sesalcev, kot so kiti, tjujnji, delfini in polarni medvedi, z nizko reprodukcijo (pogosti splavi, malo število brejih samic). Pri živalih se pojavljajo hormonske motnje, ki lahko vplivajo na biotsko raznovrstnost in preživetje nekaterih vrst morskih sesalcev, zlasti tistih, ki so številčno ogroženi. Živali, ki se zdijo zdrave, lahko imajo spremenjeno razmerje hormonov, motnje v delovanju spolnih organov ali druge telesne in presnovne poškodbe, zaradi česar lahko izgubijo sposobnost, da bi prenesle sicer sprejemljive obremenitve in stresne okoliščine (Fair in Becker, 2000).

PCB v okolju spontano razgrajujejo mikroorganizmi, razpadajo pod vplivom svetlobe in zraka, ki povzročita oksidacijo in hidrolizo (fotorazgradnja). Na ta način se spreminja sestava PCB, ki so bili v okolje vneseni z različnimi tehničnimi zmesmi. Sprememba je še večja, če PCB zaužijejo živali (zlasti sesalci) in ljudje (EFSA, 2005).

Onesnaženje s PCB v Sloveniji

V Sloveniji je prišlo do onesnaženja okolja s PCB na širšem območju Bele krajine, zaradi dolgoletnega neustreznega odlaganja odpadkov tovarne kondenzatorjev v Semiču. V tovarni so kot impregnacijsko sredstvo uporabljali komercialni pripravek Pyralen 1500, ki je tehnična zmes PCB. V obdobju, ko je bila uporaba PCB dovoljena (1962–1985), so porabili 3.700 ton PCB. Skupno količino odloženih odpadkov in emisij so ocenili na 70 ton. Prišlo je do onesnaženja reke Krupe, kraškega podzemlja, zraka, ostalih vodotokov, sedimentov in zemlje. Posledično so bile povišane koncentracije PCB v klavnih živalih, ribah in rastlinah. Zato so morali usmrtiti prašiče, kokoši in uničiti zaloge zamrznjenih živil (mesa in masti) ter jajc. Povečane koncentracije PCB so izmerili tudi v hrvaškem delu reke Kolpe (Čehić, 2007).

4.2.4 Toksičnost in toksični ekvivalentni koeficient

Glede na strukturne značilnosti in toksične učinke lahko PCB razdelimo v dve skupini. Prvo skupino sestavlja 12 spojin (PCB–77, PCB–81, PCB–105, PCB–114, PCB–118, PCB–123, PCB–126, PCB–156, PCB–157, PCB–167, PCB–169 in PCB–189). Te spojine so po strukturi in toksičnih učinkih, ki jih sprožijo v organizmih, podobne dioksinom in furanom, zato jih imenujemo dioksinom podobni PCB (ang. dioxin-like PCB; DL-PCB). Vplivajo na jetra, ščitnico, imunski sistem, obnašanje in reprodukcijske organe.

Ostali PCB (197 spojin), ki spadajo v drugo skupino, v organizmih ne povzročijo podobnih toksičnih učinkov kot dioksini in jih imenujemo dioksinom nepodobni PCB (ang. non dioxin-like PCB, NDL-PCB). Toksičnih odzivov ne sprožijo z vezavo na receptor za ogljikovodike (AhR), ampak po drugih poteh (EPA, 2003). Raziskave so za nekatere NDL-PCB potrdile, da povzročajo nevrološke, endokrine in imunološke motnje ter kancerogenost (EFSA, 2005; Henry in Devito, 2003).

PCB se absorbirajo skozi prebavni trakt in porazdelijo po telesu. Raziskave, ki so jih opravili s posameznimi kongeneri, kažejo, da je absorpcija zelo učinkovita (od 75 do 90 % s hrano vnesenih PCB). Zadrževanje PCB v maščobnem tkivu je povezano z vsebnostjo klora in položajem atomov klora na bifenilnem obroču. V tkivih, bogatih z maščobami (jetra, maščobno tkivo, koža in materino mleko), se kopičijo zlasti bolj klorirane spojine (tetra-, penta- in heksaklorobifenili). Razpolovna doba spojin z manjšim deležem klora je 1–6 let, višje kloriranih od 8–24 let (EPA, 1999).

Vsebnost NDL-PCB v hrani in krmi je podana na različne načine, kot vsota treh, šestih ali sedmih kongenerov. Znanstveni odbor EFSA (2005) se je odločil, da se za oceno tveganja, ki jo predstavljajo NDL-PCB, uporabi vsota šestih indikatorskih kongenerov (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 in PCB-180). Kot indikatorski kongeneri niso bili izbrani zaradi lastne toksičnosti, ampak ker jih je v vzorcih enostavneje določiti kot ostale NDL-PCB. Predstavljajo spojine z različnim deležem klora in so primerni indikatorji porazdelitve PCB v vzorcih. Vsota vsebnosti teh spojin po mnenju znanstvenega odbora ESFA (2010) predstavlja polovico vseh NDL-PCB, ki se nahajajo v hrani.

WHO je DL-PCB, polikloriranim dibenzodioksinom (PCDD) in polikloriranim dibenzofuranom (PCDF) dodelila koeficiente ekvivalentne toksičnosti (TEF), ki podajajo strupenost posamezne spojine, napram najbolj toksični spojini 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD), za katero je TEF = 1 (Preglednica 4.2). TEF so dodelili spojinam, ki so strukturno podobne PCDD in PCDF, se vežejo na receptor za ogljikovodike (AhR), izzovejo biokemijske in toksične odzive, ki jih sprožijo AhR, so obstojne v okolju in se kopičijo v prehranjevalni verigi (van den Berg in sod., 2006). AhR ima pomembno vlogo pri nadzoru celičnega cikla, imunskem odzivu, delitvi celic, itd. Vključen je tudi v karcinozo, inducirano s kemikalijami (Stejskalova in sod., 2011).

Vsebnost DL-PCB, PCDD in PCDF v živilih izražamo kot skupni toksični ekvivalent (TEQ), na osnovi katerega izdelajo oceno tveganja. Izmerjeno koncentracijo posamezne

spojine (PCB, dioksina in furana) v živilu pomnožimo s TEF in dobljene vrednosti seštejemo.

Preglednica 4.2: Koeficienti ekvivalentne toksičnosti za nekatere PCB, dioksine in furane

Spojina	TEF
Poliklorirani dibenzo- <i>p</i> -dioksini	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
Poliklorirani dibenzofurani	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
Poliklorirani bifenili	
3,3',4,4',5-pentaCB (PCB 126)	0,1
3,3',4,4',5,5'-heksaCB (PCB 169)	0,03
2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB 105)	0,00003
2,3,3',4,4',5'-heksaCB (PCB 157)	0,00003

Povzeto po van den Berg in sod. (2006).

4.2.5 Izpostavljenost in vsebnost v živilih

Glavni vir izpostavljenosti za večino populacije je hrana, z izjemo posebnih primerov nesreč ali poklicne izpostavljenosti. Zaradi onesnaženih tal smo ljudje najbolj izpostavljeni PCB z uživanjem perutnine in jajc (Weber in sod., 2018). Pomembni viri so tudi ribe, rdeče meso, mleko in mlečni izdelki. Bolj izpostavljeni so ribiči (Baltsko morje, Eskimi), ki uživajo večje količine lokalno ulovljenih rib, in osebe, ki živijo v bližini kontaminiranega območja. Ker se PCB akumulirajo v maščobnem tkivu, lahko njihovo vsebnost v ribi, pripravljene za uživanje, zmanjšamo tako, da odstranimo maščobno tkivo, kožo, škrge in notranje organe (EPA, 1999).

Mejne vrednosti za vsoto šestih indikatorskih PCB v živilih so navedene v Preglednici 4.3. Določene so tako, da jih lahko z uporabo dobrih praks (kmetijskih, proizvodnih, ribiških) in upoštevanjem tveganja, povezanega z uživanjem živil, razumsko dosežemo (Uredba komisije (ES) št. 1881/2006). Po obsežni obdelavi podatkov, ki jih je EFSA pridobila iz 18. držav EU ter Norveške in Islandije za obdobje 1995–2008, so bili NDL-PCB prisotni v merljivih koncentracijah v 99 % vzorcev surovega mleka in mlečnih proizvodov, 90 % vzorcev svinjske masti, medtem ko je le slabih 40 % vzorcev svinjskega mesa in izdelkov iz tega mesa vsebovalo merljive koncentracije NDL-PCB. Najvišje vrednosti so bile v mišičnem mesu rib (223 ng/g maščobe) in ribjih jetrih (148 ng/g maščobe). Relativno visoke vrednosti so bile izmerjene tudi v jajcih in jajčnih proizvodih (16,7 ng/g maščobe) in v mleku ter mlečnih proizvodih. V otroški hrani in hrani za dojenčke so bile vrednosti

0,37 ng/g (hrana, ki je brez mesa ali vsebuje meso kopenskih živali) in 10,9 ng/g v hrani, katere sestavina so tudi ribe. Najmanj NDL-PCB vsebuje zelenjava in žita. V vsaki kategoriji živil sta vsaj 50 % k skupni vsebnosti šestih indikatorskih NDL-PCB prispevala PCB-153 in PCB-138 (EFSA, 2010).

Podatki monitoringa živil, ki je bil izveden v Sloveniji za obdobje 2012–2014, so pokazali najvišje vrednosti vsote šestih indikatorskih NDL-PCB v živilih živalskega izvora (ribah, rakah, polžih in drugi morski hrani). Za nobeno kategorijo živil mejna vrednost ni bila presežena (povzeto po Pučko, 2017).

Preglednica 4.3: Mejne vrednosti za vsoto šestih indikatorskih NDL-PCB za posamezno kategorijo živil

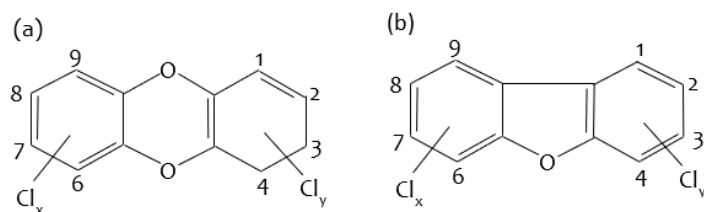
Živilo	Mejna vrednost	EFSA (2010)
Meso, mesni izdelki in maščoba:	40 ng/g maščobe	< 5,0
Govedo in ovce, perutnina in prašiči		
Jetra kopenskih živali	3 ng/g mokre teže	
Olja morskih organizmov	200 ng/g mokre teže	
Mišičina jegulj iz prostega ulova	300 ng/g mokre teže	
Rastlinska olja in masti	40 ng/g maščobe	
Kokošja jajca in jajčni proizvodi	40 ng/g maščobe	16,7
Surovo mleko in mlečni izdelki	40 ng/g maščobe	9,7
Hrana za dojenčke in majhne otroke	1,0 ng/g mokre teže	0,37–10,9

Povzeto po Uredba komisije (ES) št. 1881/2006 z dne 19. december 2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih, (2006, str. 5).

4.3 Dioksini in furani

Poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (PCDD, v nadaljevanju dioksini) in poliklorirani dibenzofurani (PCDF, v nadaljevanju furani) spadajo tako kot PCB v skupino obstojnih organskih onesnaževal. Gre za dve skupini tricikličnih planarnih aromatskih spojin, ki imajo zelo podobne kemične lastnosti. Splošni strukturni formuli sta podani na Sliki 4.3.

Število atomov klora, ki so vezani na obroče, variira od 1 do 8. Število pozicijskih kongenerov je veliko (75 PCDD in 135 PCDF). Pri sobni temperaturi so trdne snovi z nizko hlapnostjo, zato se v atmosferi verjetno nahajajo predvsem v aerosolih. Skoraj vsi dioksini in furani, ki imajo na mestih 2,3,7,8- vezane atome klora, so pri normalnih okoljskih pogojih stabilne spojine, odporne na kemijsko in mikrobiološko razgradnjo. Spojine so lipofilne in se kopičijo v maščobnem tkivu živali, tudi tistih, ki jih uporabljamo v prehrani. Najbolj toksičen, in zato tudi največkrat preučevan predstavnik te skupine spojin, je 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) (WHO, 2000).



Slika 4.3: Strukturna formula PCDD (a) in PCDF (b)

Vir: lasten.

Spojini komercialno niso nikoli proizvajali, razen v zelo majhnih količinah za raziskovalne namene kot kemijsko čiste snovi (standardne kemikalije). Nastajajo pri kemijskih procesih v industriji kloriranih spojin, celuloze in papirja in v procesih, ki potekajo pri visokih temperaturah (sežiganje odpadkov, proizvodnja cementa, metalurški procesi in podobno). Za nastanek teh spojin je potreben klor, ogljik, kisik, kovinski katalizator in temperatura od 400 do 700 °C (Soflič, 2014).

Dioksini in furani so kot onesnaževala okolja znanstvenike začeli zanimati v 60 letih prejšnjega stoletja, ko so bili na Japonskem potrjeni kot povzročitelji bolezni *Kanemi Yusbo* (Joshimura, 2003), in v 70 letih, ko so se spojine pojavile kot neželeni proizvodi v napačno vodenem procesu proizvodnje 2,4,5-triklorfenola (herbicid in fungicid), kar je v kraju Seveso (približno 20 km od Milana) pripeljalo do ekološke nesreče. Iz kemijske tovarne (ICMESA) se je v ozračje sprostil gost oblak pare, v katerem je bilo okoli 2 kg TCDD. Dioksine je veter razširil na široko območje. S padavinami so prišli v tla in onesnažili okoli 1.800 ha. Zaradi zastrupitve se je zdravilo več kot 2.000 ljudi, v mesecih po nesreči se je na tem območju povečalo število spontanih splavov. Da bi preprečili škodljive vplive na ljudi, so usmrtili 80.000 živali. Skupna škoda je bila ocenjena na več kot 40 milijonov evrov (Mazalović in sod., 2002). Proti koncu 1970 leta so jih prvič identificirali v emisijah pri sežigu komunalnih odpadkov (Olie in sod., 1977). Njihov škodljivi učinek na zdravje ljudi je bil povod za številne raziskave izvorov in porazdelitve spojin v okolju.

4.3.1 Načini izpostavljenosti

Po ocenah raziskav glede skupne izpostavljenosti dioksinom in furanom prispeva hrana 95 %, preostanek predstavlja vdihavanje zraka in dermalna izpostavljenost kontaminirani zemlji (Gilman in sod., 1991).

Zrak

Zrak predstavlja nizko stopnjo izpostavljenosti. Povprečne vsebnosti teh spojin v kubičnem metru zraka nad Evropo so približno 0,1 pg toksičnih ekvivalentov (TEQ). Kongeneri, ki imajo nižji parni tlak, so v zraku vezani na trdne delce, v parni fazi je večji delež nižje kloriranih kongenerov, ki imajo višji parni tlak (Duarte-Davidson in sod., 1994). Višje vrednosti so lahko v onesnaženem zraku zaprtih prostorov hiš, kjer so za zaščito lesa uporabljali pentaklorofenol (Bruckmann in sod., 1993), in v primerih, ko so v notranjih prostorih uporabljali iverne plošče, obdelane s PCB. Dodaten vnos lahko pripišemo kajenju. Ocenili so, da lahko kajenje 20 cigaret na dan povzroči vnos do 3 pg TEQ (povzeto po WHO, 2000).

Pitna voda in hrana

Vnos dioksinov in furanov s pitno vodo je zanemarljiv. Vsebnost v rastlinskem materialu je nizka, velikokrat na meji zaznave. Na splošno velja, da je najpomembnejši vir izpostavljenosti hrana živalskega izvora. Na osnovi izmerjenih koncentracij dioksinov in furanov v različnih živilih so ocenjeni dnevni vnosi v TEQ (podatki za konec 20. stoletja) znašali za prebivalce Nemčije 1,5 pg/kg telesne teže, Anglije in Nizozemske 1,8 oziroma 1,6 pg/kg telesne teže (Beck in sod., 1989; Ministry of Agriculture Fisheries and Food, 1992; Theelen, 1991; WHO, 2000).

Lokalne prehranjevalne navade, kot so npr. zaužitje večjih količin rib iz onesnaženih voda, lahko znatno povečajo dnevni vnos dioksinov in furanov. Ribiči, ki so se prehranjevali z lososom in sledom iz Baltika, so imeli v krvi približno 3 krat višje ravni teh spojin kot splošna populacija (Svensson in sod., 1991). Podobno je izpostavljenost večja (5,4-krat) pri norveški populaciji, ki je uživala velike količine rakov, nalovljenih v norveških fjordih (WHO, 2000).

Najbolj izčrpno oceno izpostavljenosti s hrano je podala EFSA (EFSA, 2012). V letih od 1995 do 2010 je bilo v 26. evropskih državah analiziranih več kot 13.000 vzorcev živil. Raziskava je pokazala, da smo dioksinom in furanom najbolj izpostavljeni z uživanjem rib in ribjih izdelkov, mesa in mlečnih izdelkov. Najvišje vrednosti so zabeležili v mesu jegulj in ribjih jeter ter njihovih proizvodih. Vsebnosti v zelenjavi, sadju, oreščkih in žitih so običajno nizke, vendar lahko glede na večje zaužite količine pomembno prispevajo k skupnemu vnosu. Mejne vrednosti za vsoto dioksinov ter vsoto dioksinov in dioksinom podobnih PCB za posamezne kategorije živil so zbrane v Preglednici 4.4. Večina živil na evropskem trgu ne presega mejnih vrednosti.

Preglednica 4.4: Mejne vrednosti za vsoto dioksinov in vsoto dioksinov ter dioksinom podobnih PCB

Živilo	Vsota dioksinov (pg/g maščobe)	Vsota dioksinov in DL-PCB (pg/g maščobe)
Meso, mesni izdelki in maščoba:		
Govedo in ovce, perutnina in prašiči	2,5	4,0
Perutnina	1,75	3,0
Svinjina	1,0	1,25
Jetra kopenskih živali	4,5	0,50 ^a
Olja morskih organizmov	1,75	6,0
Meso rib in ribji proizvodi	3,5 ^a	6,5 ^a
Rastlinska olja in masti	0,75	1,25
Kokošja jajca in jajčni proizvodi	2,5	5,0
Surovo mleko in mlečni izdelki	2,5	5,5
Hrana za dojenčke in majhne otroke	0,1 ^a	0,2 ^a

^a pg/g mokre teže. Povzeto po Commission Regulation (EU) No. 1259/2011.

4.3.2 Izpostavljenost živali

Zaužitje kontaminirane krme in zemlje sta edina pomembna vira izpostavljenosti živali lipofilnim okoljskim onesnaževalom. Prispevek posameznega vira je odvisen od vrste živali in načina reje (Fries, 1995). Živali na paši ob rastlinah zaužijejo tudi zemljo. Pri spremljanju pašnih živali so ugotovili, da je količina vnesene zemlje odvisna od kakovosti travnika in količine razpoložljive trave. Vnos zemlje je pomembnejši dejavnik, ko je paše malo in je ta slaba. Na sušnem območju pozno v pašni sezoni lahko vnos zemlje predstavlja 18 % prehrane goveda (Willett in sod., 1993). Pri kakovostni paši predstavlja zemlja okoli 3 % zaužite travne mase. Večkrat se tudi zgodi, da so vrednosti v mesu presežene, čeprav ni možno identificirati vira kontaminacije (Hofmann-Hoepfel in sod., 1999). Groba vlaknasta krma vsebuje več obstojnih lipofilnih onesnaževal kot krma, pripravljena iz semen (Fries, 1995).

Čeprav večina proizvodnje perutnine poteka v zaprtih obratih, tudi pri teh živalih ne smemo zanemariti izpostavljenosti dioksinom in furanom, kadar imajo na razpolago prost izhod in dostop do kontaminiranih tal (prosta reja kokoši). Nesnice in brojlerji iz proste reje so še posebej izpostavljeni onesnažilom v tleh, saj v povprečju zaužijejo od 11 do 30 g zemlje na dan (Hoogenboom in sod., 2006). Jajca kokoši iz proste reje pogosto presežejo mejno vrednost (2,5 pg TEQ /g maščobe za dioksine in furane) pri vsebnosti spojin v tleh 2–4 ng/kg suhega talnega vzorca (Weber in sod., 2015). Pri kokoših je izpostavljenost povezana z velikostjo jate, ker le-ta običajno določa čas, ki ga preživijo na prostem (Kijlstra, 2007). Jate, z manj kot 500 kokošmi preživijo 40 % ali več časa na prostem, medtem ko so na kmetijah z 10.000 kokošmi le-te zunaj manj kot 10 % časa. Raziskava, ki so jo opravili na Nizozemskem, je odkrila, da več kot 50 % jajc iz 60 malih jat presegle dovoljeno mejno vrednost (Hoogenboom, 2006). Tudi raziskava, podprta s strani Nemške

okoljske agencije, je potrdila, da so lahko jajca nesnic iz proste reje in goveje meso iz ekstenzivne reje onesnažena z dioksini in PCB tudi v primeru, ko so v tleh razmeroma nizke vsebnosti teh spojin, za katere menimo, da so varne (Weber in sod., 2015).

V zadnjih letih so bile presežene mejne vrednosti za vsoto dioksinov v ovčjem (predvsem v jetrih) in govejem mesu živali iz proste reje, čeprav krma ni bila kontaminirana. Primerov kontaminacije mesa zunaj živečih domačih svinj, ki najdejo velik del hrane na/in v tleh, niso zabeležili. Drugače je z mesom divjih svinj (Kamphues in Schulz 2006).

Nesreče s kontaminirano krmo so glavni vir onesnaženja živil živalskega izvora z dioksini in PCB. Povišane vsebnosti dioksinov v nekaterih vzorcih perutnine so v poznih 90 letih prejšnjega stoletja odkrili v ZDA. Verjeten vir kontaminacije je bila živalska krma, v katero so kot sredstvo proti strjevanju dodali kaolinčne sedimentne gline.

V Nemčiji so zaznali povečane vsebnosti dioksinov v mleku, maslu in mesu. Odkrili so, da je bil vir kontaminacije meso citrusov, ki so ga uvozili iz Južne Amerike in ga uporabili kot sestavino krmne mešanice za prežvekovalce. Težavo so odpravili s spremembo proizvodnih praks posameznih krmil (Malisch, 2000).

Leta 1999 so poročali o Belgijski dioksinski aferi. Zaradi kontaminirane živalske krme so prisilno zaklali na milijone piščancev in svinj. Dioksini so bili prisotni v reciklirani maščobi, ki so jo uporabili kot sestavino za krmo. Prizadete so bile tudi kmetje na Nizozemskem ter v Franciji in Španiji. Vsem so odredili karanteno in uničenje mesa in mesnih izdelkov. Več kot 30 držav je začasno prepovedalo uvoz nekaterih živil iz Belgije (Van Larebeke in sod., 1999).

V letu 2008 so se težave s povečanimi vsebnostmi dioksinov v nekaterih izdelkih iz svinjskega mesa pojavile na Irskem. Ponovno je bil razlog kontaminirana živalska krma. Kontaminacijo naj bi povzročilo kurilno olje, ki so ga uporabili za sušenje krme. V vseh omenjenih primerih so laboratoriji najprej odkrili povišane vrednosti v živilih, šele nato so iskali izvor kontaminacije (Hoogenboom in sod., 2015).

4.3.3 Toksičnost

Dioksini imajo številne škodljive učinke na zdravje ljudi, ki se lahko pojavijo pri zelo nizki izpostavljenosti. Akutna izpostavljenost sorazmerno visokim vrednostim lahko povzroči poškodbe na koži (razbarvanje kože, kožne izpuščaje, klorove akne). Morda bolj zaskrbljujoči so kronični učinki nizke izpostavljenosti (običajno s hrano), ki lahko povzročijo oslabilve imunskega sistema, centralnega in perifernega živčnega sistema, reproduktivne, rakotvorne in druge spremembe (WHO, 2016). Znana osebnost, ki so jo zastrepili z dioksini, je bil ukrajinski predsedniški kandidat Victor Yushchenko. Na zastrepitev so pomislili po petih mesecih, ko je bilo vidno močno poslabšanje izgleda obraza (Beard, 2009).

4.4 Organoklorovi pesticidi

Pesticidi so sredstva, ki jih uporabljamo za zaščito rastlin. Pretežno gre za sintetične spojine (ksenobiotike), nekateri so naravnega izvora. Uporabljamo jih v kmetijstvu, gozdarstvu, na nekmetijskih in javnih površinah za zatiranje različnih boleznih rastlin in škodljivcev, kot so žuželke, nematode, pršice, manjši glodavci in plevel. Glede na tarčne organizme, ki jih uničujejo, delimo pesticide na: insekticide (zatirajo žuželke), herbicide (zatirajo plevel), fungicide (zatirajo patogene glive), nematocide (zatirajo fitoparazitske nematode), limacide (zatirajo polže), rodenticide (zatirajo glodalce), akaricide (zatirajo pršice) in regulatorje rasti (vplivajo na življenjske procese rastlin drugače kot hranilna) (Sofilić, 2014).

Prvi znani pesticid je elementarno žveplo. Uporabljali so ga stari Sumerci v četrtem tisočletju pred našim štetjem za uničevanje žuželk in pršic. Zapisi iz rimske dobe govore o uporabi bakra za zatiranje glivičnih boleznih rastlin. V kombinaciji z žveplom je baker v tem obdobju služil za zaščito vinske trte pred napadi gosenic. V istem obdobju so za zatiranje manjših glodalcev uporabljali ekstrakt planike, ki je veljal za predhodnika današnjim rodenticidom. V obdobju od 17. do konca 19. stoletja so uporabljali naravne pesticide, npr. piretin in rotenon. Pridobili so jih z ekstrakcijo rastlin, nabranih v naravi ali namensko vzgojenih (piretrin pridobivajo iz rastline dalmatinski bolhač, rotenon vsebuje več članov družine Fabaceae). Dalmatinskega bolhača so v Evropo prinesli križarji iz Perzije, kjer je znan že več kot 2.000 let. Konec 19. stoletja so začeli uporabljati bordojsko brozgo, ki je zmes modre galice in gašenega apna. Uporabljajo jo za zatiranje peronospore. Na začetku 20. stoletja se je pričelo obdobje tako imenovane znanstveno utemeljene uporabe pesticidov. Obdobje organoklorovih pesticidov se je začelo z odkritjem

insekticidnega delovanja DDT (diklordifeniltrikloretan), ki so ga šele v letu 1975 začeli zamenjevati organofosforjevi in karbamatni pesticidi (Sofilić, 2014).

Organoklorove pesticide so po drugi svetovni vojni intenzivno uporabljali kot insekticide in fungicide v kmetijstvu, za zaščito lesa in kot sredstva za zatiranje malarije in tifusa. Zaradi pretirane in večkrat nenačrtne uporabe ter počasne razgradnje v okolju se pojavljajo kot onesnaževala v tleh, vodi, zraku, pridelkih ter v organizmih živali in ljudi. Raziskava, ki jo je opravil Pimentel (1995), je pokazala, da le majhem delež apliciranega pesticida (0,3 %) pride v tarčni organizem, preostalih 99,7 % gre neposredno v okolje. Danes je uporaba organoklorovih insekticidov v večini razvitih držav prepovedana (Aktar in sod., 2009).

Glede na kemijsko zgradbo lahko organoklorove insekticide razvrstimo v tri skupine: DDT in DDT-ju podobne spojine ter ciklodieni in heksaklorocikloheksan (Karasali in Maragou, 2016). Zaradi lipofilne narave in obstojnosti vstopajo v prehranske verige. Običajno se kopičijo v maščobnem tkivu, jajčnem rumenjaku, jetrih različnih živali, rastlinskem olju, ribah, perutnini in mlečnih izdelkih (Rusiecki in sod., 2008; Sofilić, 2014). V telo ljudi vstopajo z vdihavanjem, zaužitjem hrane in skozi kožo. Zaradi stabilnosti so najnevarnejši organoklorovi pesticidi, ki so po strukturi podobni DDT (aldrin, dieldrin in klordan). Akutni znaki zastrupitve so slabost, utrujenost, vrtoglavica, bruhanje in glavobol. Znaki kronične zastrupitve so izguba teže, slabokrvnost, anoreksija, mišična oslabeledost, hipertenzija, kardiovaskularne težave, anksioznost in nervoza (Đokić in sod., 2012).

4.4.1 Diklorodifeniltrikloroetan (DDT)

DDT je organoklorov insekticid, ki ga je leta 1874 prvič sintetiziral Zeidler. Kasneje (1939) je Paul Mueller odkril njegove insekticidne lastnosti (WHO, 1979).

Prvotno ga je uporabljala vojska v 2. svetovni vojni za nadzor malarije, tifusa, uši in bolh. Število primerov malarije se je zmanjšalo od 400.000 v letu 1946 na skoraj nič v letu 1950 (Casida, 1998). Uporabljati so ga začeli tudi v kmetijstvu za zatiranje škodljivcev na fižolu, bombažu, soji, sladkem krompirju, arašidih, zelju, paradižniku, cvetači, koruzi in drugih poljščinah. Z njim so zatirali škodljivce v stavbah. Zaradi učinkovitosti, obstojnosti v okolju (razpolovna doba je 2–15 let) in razmeroma poceni proizvodnje je bil DDT vsestranski insekticid (Wauchope in sod., 1992).

Čeprav je bil DDT za sesalce nizko toksičen, so bili njegovi negativni učinki vidni na ribah, vodnih nevretenčarjih in številnih koristnih žuželkah, kot so npr. medonosne čebele. V poznih 1950 se je zaradi uporabe DDT zmanjšala populacija ptic, še posebej mesojedih, ki so na vrhu prehranjevalne verige. Za ptice je DDT ob zaužitju rahlo do zmerno akutno strupen, vendar ne povzroča reproduktivnih težav. Ugotovili so, da tanjšanje jajčne lupine, zaradi česar so jajca bolj dovzetna za lomljenje, povzroča DDE (diklorodifenildikloroetilen), ki je presnovni metabolit DDT. Natančen mehanizem tanjšanja jajčne lupine ni znan. Na zmanjševanje populacije ptic je prva opozorila Rachel Carson v knjigi *Silent Spring* in predstavila problem širši javnosti (Beard, 2009).

V razvitih državah so uporabo DDT prepovedali v 70 letih prejšnjega stoletja, zaradi možne kancerogenosti, bioakumulacije in negativnih učinkov na prostoživeče živali. Ob tem so nekatere žuželke (npr. hišna muha) zaradi hitre presnove DDT-ja v manj toksičen metabolit DDE, razvile odpornost na DDT (EPA, 1990).

DDT in predvsem DDE sta še danes prisotna v okolju, tudi na lokacijah, kjer se DDT ni nikoli uporabljal (arktični led in atmosfera nad centralnim Pacifiškim oceanom). Nizka topnost v vodi in nizek parni tlak pomenita, da so DDT in njegovi metaboliti lahkohlapni in da atmosfera predstavlja glavno pot razširjanja v okolju. Spojine se dobro vežejo na talne delce, na katerih se prenašajo po zraku in vodnih virih. DDT je precej reaktiven in se pod vplivom toplote in bazičnih tal pretvori v DDE. Ta je stabilen, odporen na oksidacijo, redukcijo in hidrolizo in se v okolju še vedno pojavlja (četrto stoletje potem, ko je bila uporaba DDT prepovedana) (Crosby, 1998).

DDT je dobro topen v maščobah, zato ima tendenco kopičenja v maščobnem tkivu živali in ljudi. Njegova koncentracija narašča navzgor po prehranjevalni verigi (biomagnifikacija). Dokler je shranjen v maščobnem tkivu, nima znanih strupenih učinkov. Pri presnovi v telesu nastaneta DDE in DDD (diklorodifenildikloroetan). Če organizem DDT-ju ni več izpostavljen, se proizvodi razgradnje počasi izločijo (približno 1 % shranjenega DDT na dan). Ko se v obdobju stradanja porabljajo zaloge maščob, se proizvodi razgradnje DDT sproščajo v kri in toksično delujejo na jetra in živčni sistem (Klaassen in sod., 1996).

4.4.2 Agent Orange

Agent Orange je taktičen herbicid, ki ga je ameriška vojska uporabljala za vojaške operacije med vietnamsko vojno. Z njim so odpravljali gozdno odejo in uničevali pridelke domačinov. V letih 1961 do 1971 so v Vietnamu, Kambodži in na Laosu razpršili več kot 20 milijonov litrov različnih herbicidov. Samo v Vietnamu so herbicide razpršili na več kot 4,5 milijona hektarjev površin, med katerimi so bile ceste, reke, kanali, riževa polja in druge kmetijske površine ter gozdovi. Ob aktivnih učinkovinah, ki so delovale kot defolianti (odstranitev listov z rastlin), je Agent Orange vseboval znatne količine najbolj toksičnega dioksina (2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksina). Ta ni bil namerno dodan sredstvu, ampak je nastal kot stranski proizvod med proizvodnjo herbicidov.

Ob uničenju okolja je država Vietnam poročala, da je bilo zaradi izpostavljenosti Agent Orange ubitih ali prizadetih okoli 400.000 ljudi. Vietnam tudi trdi, da se je rodilo pol milijona otrok z resnimi prirojenimi napakami. Danes je dokazano, da je izpostavljenost Agent Orange povzročila resne zdravstvene težave, vključno s karcinomom, prirojenimi okvarami, izpuščaji ter hude psihične in nevrološke težave. Veterani, ki so bili izpostavljeni temu sredstvu, lahko imajo določene zdravstvene težave (karcinom mehurja, Parkinsonovo bolezen, zmanjšano delovanje ščitnice) (History.com Editors, 2019).

Viri

- Aktar, M. W., Sengupta, D. in Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2(1), 1–12.
- Alegbeleye, O. O., Opeolu, B. O. in Jackson, V. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical review of environmental occurrence and bioremediation. *Environmental Management*, 60, 758–783.
- Anezaki, K., Kannan, N. in Nakano, T. (2015) Polychlorinated biphenyl contamination of paints containing polycyclic- and Naphthol AS-type pigments. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22(19):14478–88.
- ATSDR. (1995). Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; U.S. Department of Health and Human Services: Atlanta, GA, USA, pp. 1–45. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>
- Beard, J. M. 2009. Environmental chemistry in society. CRC Press. Boca Raton.
- Beck, H., Eckart, K., Mathar, W. in Wittkowski, R. (1989). PCDD and PCDF body burden from food intake in the Federal Republic of Germany. *Chemosphere*, 18, 417–424.
- Bernardo, D. L., Barros, K. A., Silva, R. C. in Pavão, A.C. (2016). Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Quimica Nova*, 39, 789–794.
- Bruckmann, P., Hackhe, K., König, J., Theisen, J., Ball, M., Pöpke, O., Kirschmer, P., Müller, W., Rappe, C. in Kjeller, L. O. (1993). A comparative study for the determination of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo(p)dioxins in ambient air. *Chemosphere*, 27(5), 707–720.
- Casida, J. E. in Quistad, G. B. (1998). Golden age of insecticide research: past, present, or future? *Annual Review of Entomology*, 43, 1–16.
- Chatonnet, P. in Escobessa, J. (2007). Impact of toasting oak barrels on the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 10351–10358.

- Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L 320/18.
<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:320:0018:0023:EN:PDF>
- Čehić, S. (2007). Kemikalije v okolju. Statistični urad republike Slovenije.
- Das, D. N., Panda, P. K., Naik, P. P., Mukhopadhyay, S., Sinha, N. in Bhutia, S. K. (2017). Phytotherapeutic approach: A new hope for polycyclic aromatic hydrocarbons induced cellular disorders, autophagic and apoptotic cell death. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 27, 1–17.
- Duan, X., Shen, G., Yang, H., Tian, J., Wei, F., Gong, J. in Zhang, J. (2016). Dietary intake polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and associated cancer risk in a cohort of Chinese urban adults: Inter- and intra-individual variability. *Chemosphere*, 144, 2469–2475.
- Duarte-Davidson, R., Clayton, P., Coleman, P., Davis, B. J., Halsall, C. J., Harding-Jones, P., Pettit, M. J., Woodfield, M. J. in Jones, K. C. (1994). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and furans (PCDFs) in urban air and deposition. *Environmental Science and Pollution Research*, 1(4), 262–270.
- Đokić, M., Bilandžić, N. in Briški, F. (2012). Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša. *Kemija u industriji*, 61 (7-8) 341–348.
- EC. (2002). Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out153_en.pdf
- EC. (2011). Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. L 215/4.
<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:EN:PDF>
- EFSA. (2005). Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain [CONTAM] related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. *The EFSA Journal*, 284, 1–137.
- EFSA. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA Journal*, 724, 27–144.
- EFSA. (2010). Scientific Report of EFSA. Results of the monitoring of non dioxin-like PCBs in food and feed. European Food Safety Authority. *EFSA Journal*, 8(7): 1701.
- EPA. (1990). Suspended, canceled, and restricted use pesticides.
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20011E0G.PDF?Dockey=20011E0G.PDF>
- EPA. (1999). Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Update: Impact on Fish Advisories.
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/901V0A00.PDF?Dockey=901V0A00.PDF>
- EPA. (2003). Non-dioxin-like PCBs: Effects and consideration in ecological risk assessment.
<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-11/documents/1340-erasc-003.pdf>
- Fair, P. A. in Becker, P. R. (2000). Review of stress in marine mammals. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 7, 335–354.
- Fries, G. F. (1995). A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposures to dioxins. *Journal of Animal Science*, 73, 1639–1650.
- García-Falcón, M. S. in Simal-Gándara, J. (2005). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcoholic drinks and the identification of their potential sources. *Food Additives & Contaminants*, 22, 791–797.
- Gilman, A., Newhook, R. in Birmingham, B. (1991). An updated assessment of the exposure of Canadians to dioxins and furans. *Chemosphere*, 23, 1661–1667.
- Guillén, M. D., Sopelana, P. in Partearroyo, M. A. (1997). Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens. *Reviews on Environmental Health*, 12, 133–146.
- Guillén, M. D., Sopelana, P. in Partearroyo, M. A. (2000). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial liquid smoke flavorings of different compositions by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 126–131.
- Guillén, M. D. in Sopelana, P. (2004). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked cheese. *Journal of Dairy Science*, 87, 556–564.
- Henry, T. R. in DeVito, M. J. (2003). Non-dioxin-like PCBs: Effects and consideration in ecological risk assessment. Ecological Risk Assessment Support Center, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- History.com Editors. (2019). Agent Orange. <https://www.history.com/topics/vietnam-war/agent-orange-1>
- Hofmann-Hoepfel, J., Schumacher, J. in Wagner, J. (1999) Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). *Bundesanzeiger*, Nr. 161a v. 28/8/99

- Hoogenboom, L. A., Kan, C. A., Zeilmaier, M. J., Van Eijkeren, J. in Traag, W. A. (2006). Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels—influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. *Food Additives & Contaminants*, 23, 518–527.
- Hoogenboom, R., Traag, W., Fernandes, A. in Rose, M. (2015). European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain. *Food Control*, 50, 670–683.
- Hoogenboom, R. L. A. P., Ten Dam, G., van Bruggen, M., Jeurissen, S. M. F., van Leeuwen, S. P. J., Theelen, R. M. C. in Zeilmaier, M. J. (2016). Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and biphenyls (PCBs) in home-produced eggs. *Chemosphere*, 150, 311–319.
- Houessou, J. K., Maloug, S., Leveque, A. S., Deltei, I. C., Heyd, B. in Camel, V. (2007). Effect of roasting conditions on the polycyclic aromatic hydrocarbon content in ground arabica coffee and coffee brew. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 9719–9726.
- Ifegwu, O. C. in Anyakora, C. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons: Part I. Exposure. *Advances in Clinical Chemistry*, 72, 277–304.
- Jahncke, M. L. in Herman, D. (2001). Control of food safety hazards during cold-smoked fish processing. *Journal of Food Science*, 66(7), S1104–S1112.
- Joshimura, T. (2003). Yusho in Japan. *Industrial Health*, 41(3), 139–148.
- Kamphues, J. in Schulz, A. J. (2006). Dioxine: Wirtschaftseigenes Risikomanagement—Möglichkeiten und Grenzen. *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift*, 113, 298–303.
- Katona, B. W. in Lynch, J. P. (2018). Mechanisms of gastrointestinal malignancies. V H. Said (Ed.), *Physiology of the Gastrointestinal Tract* (str. 1615–1642). Elsevier.
- Kijlstra, A., Traag, W. A. in Hoogenboom, L. A. (2007). Effect of flock size on dioxin levels in eggs from chickens kept outside. *Poultry Science*, 86(9), 2042–2048.
- Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E. in Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71–80.
- Kirinčič, S. (2015). Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) v hrani in njihov vpliv na zdravje. eNBOZ. https://www.nijz.si/sites/www.nijz.si/files/uploaded/enboz_pah_3.pdf
- Klaassen, C. D., Amdur, M. O. in Doull, J. (Eds). (1996). *Casarett & Doull's toxicology. The basic science of poisons* (5th ed.). McGraw-Hill.
- Kmetič, I., Murati, T., Kvakar, T., Ivanjko, M. in Šimić, B. (2012). Poliklorirani bifenili –toksičnost i rizici. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 4(1), 71–80.
- Malisch, R. (2000). Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere*, 40(9–11), 1041–1053.
- Mazalović, M., Kovčalića, M., Tinjić, Lj., Mazalović, E., Žigić, Z., Begić, L. in Berbić, S. (2002). Sažetak današnjih spoznanja o dioksinima. *Kemija u industriji*, 51 (6), 267–280.
- Ministry of Agriculture Fisheries and food. (1992). Dioxins in food. London, H.M. Stationery Office (Food Surveillance Paper, No. 31).
- MOP. (2009). Operativni programi odstranjevanja PCB in PCT. 2–5. http://www.mop.gov.si/fileadmin/mop.gov.si/pageuploads/zakonodaja/varstvo_okolja/operativni_programi/op_pcb_2009_2012.pdf
- Oleszczuk, P. in Baran, S. (2003). Degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil polluted with aircraft fuel. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(4), 431–437.
- Olie, K., Vermeulen, P. L. in Hutzinger, O. (1977). Chlorodibenzo-*p*-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 6(8), 455–459.
- Phillips, D. H. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research*, 443, 139–147.
- Pimentel, D. (1995). Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8(1), 17–29.
- Pučko, K. (2017). *Spremljanje vsebnosti polikloriranih bifenilov v živilih z oceno vnosa*. [Magistrsko delo]. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede. <https://dk.um.si/Dokument.php?id=119875>
- Purcaro, G., Moret, S. in Conte, L. S. (2013). Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods. *Talanta*, 105, 292–305.
- Rusiecki, J. A., Baccarelli, A., Bollati, V., Tarantini, L., Moore, L. E. in Bonefeld-Jorgensen, E. C. (2008). Global DNA hypomethylation is associated with high serum-persistent organic pollutants in Greenlandic Inuit. *Environmental Health Perspectives*, 116(11), 1547–52.
- Sofilić, T. (2014). *Ekotoksikologija*. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak.

- Speer, K., Steeg, E., Horstmann, P., Kühn, T. in Montag, A. (1990). Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *Journal of High Resolution Chromatography*, 13, 104–111.
- Stejskalova, L., Dvorak, Z. in Pavek, P. (2011). Endogenous and exogenous ligands of aryl hydrocarbon receptor: Current state of art. *Current Drug Metabolism*, 12, 198–212.
- Stockholm Convention (2017).
<http://chm.pops.int/implementation/industrialpops/pcbs/overview/tabid/273/default.aspx>
- Svensson, B. G., Nilsson, A., Hansson, M., Rappe, C., Akesson, B. in Skerfving, S. (1991). Exposure to dioxins and dibenzofurans through consumption of fish. *New England Journal of Medicine*, 324(1), 8–12.
- Theelen, R. M. C. (1991). Modeling of human exposure to TCDD and I-TEQ in the Netherlands: Background and occupational. V M. A. Gallo, R. J. Scheuplein, K. A. Van der Heijden (Eds.), *Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds* 1991 (str. 277–290). Cold Spring Harbor Laboratory Press.
- Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N. in Peterson, R. E. (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93(2), 223–241.
- Uredba komisije (ES) št. 1881/2006 z dne 19. december 2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih. (2006). *Uradni List Evropske unije*, L 364/5. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1881&from=EN>
- Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C.
- Van Larebeke, N., Hens, L., Schepens, P., Covaci, A., Baeyens, J., Everaert, K., Bernheim, J. L., Vlietinck, R. in De Poorter, G. (2001). The Belgian PCB and dioxin incident of January–June 1999: exposure data and potential impact on health. *Environmental Health Perspectives*, 109, 265–273.
- Visciano, P., Perugini, M., Amorena, M. in Ianieri, A. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh and cold-smoked Atlantic salmon fillets. *Journal of Food Protection*, 69, 1134–1138.
- Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby, A. G., Augustijn-Beckers, P. W. in Burt, J. P. (1992). The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 123, 1–155.
- Weber, R., Lino, F., Imagawa, T., Takeuchi, M., Sakurai, T. in Sadakata, M. (2001). Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: mechanisms and correlation to fluidized bed incinerators. *Chemosphere*, 44, 1429–1438.
- Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M. in Herold, C. (2015). Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. R&D Report for German EPA (UBA), FKZ 371265407/01.
- Weber, R., Herold, C., Hollert, H., Kamphues, J., Ungemach, L., Blepp, M. in Ballschmiter, K. (2018). Life cycle of PCBs and contamination of the environment and of food products from animal origin. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 16325–16343.
- White, S., Fernandes, A. in Rose, M. (2008). Investigation of the formation of PAHs in foods prepared in the home and from catering outlets to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. FD 06/13.) Food Standard Agency (FSA)/Central Science Laboratory (CSL).
- WHO. (1979). Environmental health criteria 9. DDT and its derivatives.
<file:///C:/Users/Kristl/AppData/Local/Temp/9241540699-eng.pdf>
- WHO (1989). Environmental health criteria 83. DDT and its derivatives - Environmental aspects.
<https://incem.org/documents/ehc/ehc/ehc83.htm>
- WHO. (2000). Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. V. *Air quality guidelines*.
https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/123065/AQG2ndEd_5_11PCDDPCDF.pdf
- WHO (2016). Dioxins and their effects on human health. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/dioxins-and-their-effects-on-human-health>
- Wilcke, W. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163, 229–248.
- Wilcke, W. (2017). Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma*, 141, 157–166.
- Willett, L. B., O'Donnell, A. F., Durst, H. I. in Kurz, M. M. (1993). Mechanisms of movement of organochlorine pesticides from soils to cows via forages. *Journal of Dairy Science*, 76, 1635–44.

5 Naravni toksini

Naravni toksini so rastlinski sekundarni metaboliti, ki neposredno ne sodelujejo pri rasti in razvoju rastlin. Rastline jih proizvajajo kot zaščito pred napadi žuželk, mikroorganizmov in drugih plenilcev. Na njihovo strupenost in vlogo v rastlinah vpliva predvsem struktura molekule. Strupene spojine nastanejo tudi kot posledica okužb z mikroorganizmi (npr. plesen) in v stresnih okoliščinah, kot je npr. v primeru ekstremne vlage ali pomanjkanja vode (suše), poškodbe rastlinskega tkiva in intenzivne osvetlitve (WHO, 2018).

Toksine proizvajajo številne rastline, ki jih uporabljamo v prehrani. Odvisno od rastlinske vrste in strupene snovi, se toksini nahajajo ali akumulirajo samo v posameznem delu rastline (le v listih, plodovih, semenih) ali v celotni rastlini (Centre for Food Safety, 2007). Najbolj raziskani naravni toksini so lektini, alkaloidi, pirolizidinski alkaloidi, cianogeni glikozidi, saponini, solanini in furanokumarini (Friday, 2019).

Lektini

Lektine so prvič omenili leta 1954. Od 1972 se izraz uporablja za vse beljakovine in glikoproteine, ki imajo sposobnost, da se reverzibilno vežejo z ogljikovimi hidrati (Sharon in Lis, 1972). Lektini so naravno prisotni v mikroorganizmih, rastlinah in živalih. Sposobni so specifičnega prepoznavanja in reverzibilne vezave s specifičnimi ogljikovimi hidrati (epitopi), ki se nahajajo na endogenih ali eksogenih oligosaharidih, glikoproteinih in glikolipidih, ne da bi jih pri tem spremenili (neencimsko). Lektini so glede na strukturo,

funkcijo v organizmih in celično lokacijo zelo heterogena skupina spojin (Kaltner in sod., 2017).

Prisotni so v mnogih rastlinskih vrstah. Nahajajo se v vegetativnih delih rastlin (listih, koreninah, pecljih in steblih) in v založnih organih, kjer so koncentracije najvišje. Njihova vloga je zaščititi rastlino pred zunanji patogeni, kot so glive in drugi organizmi, saj delujejo insekticidno, antiglivično in antibakterijsko (Santos in sod., 2014). Številni rastlinski lektini so sekretorni proteini, ki se kopičijo v vakuolah, celični steni in medceličnem prostoru. Nekateri bolj znani so fitohemaglutinin (prisoten predvsem v leguminozah), konkanavalin A, aglutinin soje in pšeničnih kalčkov (angl. wheat germ agglutinin – WGA), lektini graha in favin. Sintetizirajo se med razvojem semena skupaj z ostalimi količinsko bolj zastopanimi založnimi proteini. Med kalitvijo semen se založni proteini in lektini razgradijo. Pri tem se sprostijo aminokisljine, potrebne za razvoj rastline (Chrispeels in Raikhel, 1991).

Nekatere običajne sestavine naše prehrane, kot je žitno zrnje in stročnice, predvsem rdeči in črni fižol ter soja, imajo relativno visoke vsebnosti lektinov (Matucci in sod., 2004). Dolgo je že znano, da je uživanje surovega fižola za živali in ljudi strupeno. Povzroča bruhanje, bolečine v želodcu in diarejo (Chrispeels in Raikhel, 1991). Poročali so tudi o škodljivih učinkih pšeničnih lektinov. Podatki novejših raziskav ne podpirajo negativnih učinkov lektinov, ki jih zaužijemo s kuhano, pečeno ali ekstrudirano hrano. Izkazalo se je prav nasprotno, da je uživanje živil, ki vsebujejo WGA, kot so žita in polnozrnatih izdelki, povezano z znatnim zmanjšanjem tveganja za sladkorno bolezen tipa 2, bolezni srca in ožilja, nekatere vrste raka in ugodnejšo telesno težo (van Buul in Brouns, 2014).

Alkaloidi

Alkaloidi so skupina številnih organskih spojin, ki jih sintetizirajo rastline. V ciklično strukturo molekule je vgrajen en ali več atomov dušika, v nekaterih primerih amino ali amidna skupina. Takšna zgradba daje spojinam bazične lastnosti. V čisti obliki so alkaloidi običajno brezbarvne kristalinične snovi, redko tudi rumene tekočine. Pogosto so grenkega okusa. Poznamo več kot 3.000 alkaloidov, ki so jih odkrili v 4.000 različnih rastlinskih vrstah (Kurek, 2019).

Njihova vloga v rastlinah je večinoma neznana. Nekatere jih uporabljajo kot naravne pesticide, saj zaradi grenkega okusa odvrtačajo rastlinojede organizme in rastline varujejo pred uničevalnim delovanjem določenih vrst žuželk. Prisotni so tudi v nekaterih živalskih vrstah, kot so žabe (*Phylllobates* sp.), kanadski bober (*Castor canadensis*) in kuščarji, proizvajajo

jih tudi nekatere vrste gliv. Posebno bogat z alkaloidi je vrtni mak in gliva *Claviceps* sp. (Kurek, 2019).

Izvečke rastlin, ki vsebujejo alkaloidne, uporabljamo v zdravilne namene že več kot tisoč let. Alkaloidi imajo na organizem živali in ljudi nezaželene in želene učinke. Delujejo insekticidno (Ge in sod., 2015), antiparazitsko (Fernandez in sod., 2010), antibakterijsko (Karou in sod., 2005), analgetično, protivnetno, psihoaktivno, hipnotično, antioksidativno, antitumorsko, kot lokalni anestetiki in drugo (Czapski in sod., 2014). Bolj znani alkaloidi so: morfin, strihnin, kinin, atropin, kofein, efedrin, teobromin, teofilin in nikotin. Prvi alkaloid, ki so ga izolirali v čisti obliki iz maka, je bil morfin (1804). Uporabljamo ga za lajšanje bolečin (Kurek, 2019).

Številni alkaloidi so sestavina naše prehrane, saj so prisotni v hrani in pijači. Rastline, ki jih uporabljamo v prehrani in vsebujejo alkaloidne, niso samo kavna semena (kofein), kakavova semena (teobromin in kofein) in čajni listi (teofilin, kofein), ampak tudi paradižnik (tomatin) in krompir (solanin). Kofein, ki deluje kot poživilo, najpogosteje vnašamo v telo s kavo. Uporablja se tudi kot sestavina brezalkoholnih pijač za izboljšanje njihovega okusa (Coca-Cola) in energijskih pijač. K tonikom dodajajo kinin, alkaloid grenkega okusa, ki ga izolirajo iz kininovca (*Cinchona* sp.) in so ga uporabljali za zdravljenje malarije (Kurek, 2019).

Nikotin je alkaloid, pridobljen iz tobaka (*Nicotiana tabacum*), ki je glavna sestavina cigaret, cigar in tobaka, ki ga kadijo v pipah. Deluje kot močan stimulans na centralni živčni sistem ali neposredno na možgane in povzroča odvisnost. Nekateri alkaloidi so prepovedane droge in strupi. Med strupe spadata npr. strihnin in kurare, ki ga v Južni Afriki uporabljajo kot strup v puščicah za lov na živali (»puščičasti strup«) in vsebuje alkaloid tubokurarin. V zadnjih desetletjih so sintetizirali veliko polsintetičnih derivatov naravnih alkaloidov z različnimi aktivnostmi. Sintetični derivat morfija je heroin. Iz lizergične kisline, ki je naravno prisotna v glivah *C. purpurea*, so proizvedli LSD (Kurek, 2019).

Pirolizidinski alkaloidi

Pirolizidinski alkaloidi (PA) so spojine, ki jih proizvaja približno 6.000 rastlinskih vrst. Večinoma pripadajo družinam nebinovke (Asteraceae), srholistovke (Boraginaceae) in metuljnice (Fabaceae) in predstavljajo okoli 3 % vseh cvetočih rastlin (Louisse in sod., 2019). Poudariti moramo, da vse vrste, ki pripadajo tem družinam, ne proizvajajo PA. Rastline varujejo pred napadi rastlinojedih živali (žuželk in sesalcev), gliv in patogenih bakterij (Hartmann in Witte, 1995).

Vsebnosti PA so odvisne od dela rastline, starosti, mesta rasti in rastlinske vrste (Bodi in sod., 2014). Rastlinske vrste Crotalariaeae, Senecioneae in Heliotropioideae vsebujejo od < 0,1 mg/kg do 100 mg/kg suhe snovi (npr. v semenih), medtem ko so vrednosti za vrste Eupatorieae in Boraginoideae od < 0,1 mg/kg do 10 mg/kg suhe snovi (Schrenk in sod., 2020). Toksini se običajno koncentrirajo v semenih in cvetočih delih rastline, manjše količine so v listih, steblih in koreninah. Večina rastlin proizvaja serijo različnih spojin (Bodi in sod., 2014; EMA, 2021).

Kemijske strukture spojin so zelo raznolike. Zgrajene so iz necinske baze (amino alkohol), ki je zaestrena z eno ali dvema necinskima kislinama. Necinska baza je lahko popolnoma nasičena ali ima eno nenasičeno vez. V naravi je različnih necinskih baz relativno malo, vendar v kombinaciji z večjim številom necinskih kislin nastane veliko število strukturno različnih spojin. Identificiranih je 660 različnih spojin, vendar pričakujemo, da je število v rastlinah prisotnih PA še veliko večje (Hartmann in Witte, 1995). V biosintezi PA ima osrednjo vlogo izolevcin, ki je izhodiščna molekula za sintezo necinskih kislin, medtem ko je homospermidin osrednji prekurzor v sintezi številnih necinskih baz (Langel in sod., 2011).

Kontaminacija hrane, krme (trava, seno, lucerna ...) in zelišč, ki jih uporabljamo v zdravilne namene s PA, predstavlja resen problem glede njihove varnosti. PA spadajo med najmočnejše naravne toksine, ki povzročajo poškodbe jeter, so genotoksični in kancerogeni. V Evropi in večini razvitih držav je vnos PA v telo nizek. Pri evropski populaciji k skupni izpostavljenosti PA največ prispevajo čaji in zeliščni poparki, čeprav rastline, iz katerih so le-ti pripravljani, ne vsebujejo teh spojin. Dokazali so, da pleveli, ki vsebujejo PA, onesnažujejo surovine rastlinskega izvora, ki jih uporabljamo za proizvodnjo hrane, prehranskih dopolnil in zdravil rastlinskega izvora (Schrenk in sod., 2020). Relativno visoke koncentracije so tudi v medu (med v maloprodaji: od 14,5 do 27,5 µg/kg). Odrasla populacija s povprečnim uživanjem meda dnevno vnese v telo od 0,1 do 7,4 ng/kg telesne teže, večji porabniki medu od 0,4 do 18 ng/kg. PA smo izpostavljeni tudi z uživanjem prehranskih dodatkov, ki vsebujejo cvetni prah. Med poparki poprove mete, črnega in zelenega čaja, kamiličnih cvetov in rooibosa so bile najvišje povprečne vsebnosti v vzorcih rooibosa (4,1 µg/l) in poprove mete (3,5 µg/l). Vrednosti v črnem čaju so bile dvakrat višje kot v zelenem čaju. Veliko višje vsebnosti PA so v začimbni rastlini boraga (do 31.101 µg/kg suhe snovi) in navadnem gabezu (do 29.694 µg/kg suhe snovi) (EFSA, 2017). PA so prisotni tudi v žitu, grahu, korenju, začimbah in alkoholnih pijačah ter živilih živalskega izvora (mleko, jajca) (EMA, 2021).

Do leta 2020 je bila v EU (Evropski uniji) maksimalna vsebnost PA predpisana samo za rafinirano olje, pridobljeno iz semen rastlin *Echium plantagineum*, in sicer 4 µg/kg (EC, 2008). V letu 2020 je Evropska komisija (EC, 2020) postavila zgornjo mejo 400 µg/kg za zeliščne poparke iz rooibosa, janeža, melise, kamilice, poprove mete, timijana in verbene. Ker za pripravo čaja uporabimo 2 g zelišč, to pomeni maksimalno vrednost 0,8 µg PA na skodelico čaja.

Solanin

Solanin je prvi glikoalkaloid, ki so ga izolirali že leta 1820 (Friedman, 1997). Šele v letu 1954 so potrdili, da je solanin, ki so ga ekstrahirali iz krompirja, zmes dveh glikoalkaloidov, in sicer α -solanina in α -kakonina (Kuhn in Löw, 1954). Danes je znanih vsaj 90 strukturno različnih glikoalkaloidov, ki so jih identificirali v več kot 300 vrstah rastlin iz družine Solanaceae (Al Sinani in Eltayeb, 2017; Sánchez-Mata in sod., 2010).

V rastlinah verjetno delujejo kot stresni metaboliti ali fitoaleksini in jih varujejo pred napadi žuželk in gliv. Iz družine Solanaceae v prehrani največ uporabljamo krompir, paradižnik in jajčevce. Vsebnost glikoalkaloidov v jajčevcih in paradižniku je precej nizka. Z vidika varne hrane so najpomembnejši glikoalkaloidi, ki se pojavljajo v krompirju, kjer prevladujeta α -solanin in α -kakonin. Prisotna sta v gomoljih, lupini gomoljev, cimih, listih in cvetovih. Na vsebnost v gomoljih lahko vplivajo sorta, zrelost, okoljski dejavniki in poškodbe rastlin zaradi žuželk. V lupini so vrednosti glikoalkaloidov običajno od 3 do 10 krat višje kot v gomolju (EFSA, 2020).

Glavni dejavniki, ki vplivajo na vsebnost glikoalkaloidov v gomoljih krompirja med skladiščenjem, so: čas skladiščenja, temperatura, vlažnost, izpostavljenost svetlobi in poškodbe gomoljev. Vsebnost solanina se med shranjevanjem v prisotnosti svetlobe povečuje. Vrednosti se povečujejo tudi pri hranjenju v temi, vendar biosinteza poteka precej počasneje (približno 5 krat počasneje kot na svetlobi). Osvetlitev gomoljev krompirja lahko sproži sintezo klorofila, ki povzroči ozelenitev izpostavljenega dela (Nema in sod., 2008; Paradiso in sod., 2019).

Simptome zastrupitve z glikoalkaloidi lahko spremlja grenak ali pekoč občutek v ustih, ostali simptomi zastrupitve so podobni kot pri gripi (slabost, bruhanje, želodčni in trebušni krči ter diareja). Hujše primere zastrupitve spremljajo različni nevrološki znaki, kot so zaspanost, apatija, nemir, tresenje, zmedenost in šibkost (EFSA, 2020).

Nekatere države so omejile vsebnost glikoalkaloidov v surovem krompirju na 100 mg/kg (Madžarska, Nemčija, Nizozemska samo za nove kultivarje), medtem ko je Kanada to mejo postavila na 200 mg/kg (EFSA, 2020).

Furanokumarini

Furanokumarini so organske spojine, zgrajene iz furanskega obroča, ki je združen s kumarinom. Glede na položaj obroča, nastanejo linearne in kotne izomere. V rastlinah prevladujejo linearni izomeri (Bruni in sod., 2019).

Znanih je več kot 50 naravnih furanokumarinov. Prisotni so v rastlinah iz družin kobulnice (Apiaceae), rutičevke (Rutaceae), metuljnice (Fabaceae), rožnice (Rosaceae), razhudnikovke (Solnaceae) in številnih drugih. Največ različnih furanokumarinov vsebujejo rastline iz družine kobulnic (Melough in sod., 2018). Furanokumarini se nahajajo v pastinaku, gomoljni zeleni, peteršilju. Pomemben prehranski vir so agrumi, predvsem limona in limeta, kjer so prisotni v plodu in lupini. Vsebujejo jih tudi eterična olja, pridobljena iz lupin citrusov. Z eteričnimi olji, ki jih uporabljajo kot aromo za druge končne proizvode (npr. aromatizirani čaji), se furanokumarini prenesejo v različne izdelke (Peroutka in sod., 2007).

Furanokumarini so stresni toksini, vključeni v obrambo rastlin pri napadih žuželk, mikroorganizmov, nematod in rastlinojedcev (Caboni in sod., 2015; Meiners, 2015). Njihova biosinteza se zato sproži in poveča pri neposredni izpostavljenosti mikroorganizmom, glivam in žuželkam, in tudi pri abiotskih eliktorjih, kot so UV sevanje, temperatura in fizične poškodbe rastline. Toksičnost spojin je odvisna od njihove sposobnosti, da pod vplivom UV-A svetlobe reagirajo z DNA mikrobov in žuželk, preprečijo podvajanje njihove DNA in na ta način zavirajo rast mikrobov in povečajo smrtnost žuželk (Scott in sod., 1976). Spojine z linearno strukturo kažejo močnejše fototoksične učinke kot kotni furanokumarini.

Večina rastlin akumulira furanokumarine v epidermisu. Spojine so v višjih koncentracijah prisotne v fotosintetsko aktivnih tkivih, medtem ko so v plodovih in koreninah vrednosti precej nižje (Bruni in sod., 2019).

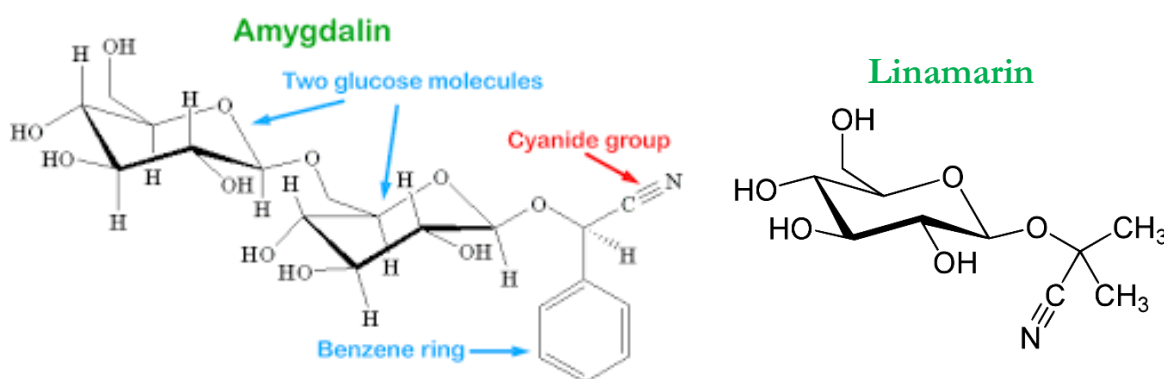
Furanokumarini povzročajo motnje pri presnovi lipofilnih zdravil, ki se presnavljajo počasneje. V telesu so zato prisotna dalj časa, kar lahko privede do previsokih koncentracij v plazmi. Spojine so tudi fotoaktivne. Ob stiku s kožo pod vplivom svetlobe povzročijo rdečino, mehurje in opekline, kar poznamo kot fitofotodermatitis. Težave se pojavljajo

večinoma po dermalni izpostavljenosti, redkeje po zaužitju večjih količin živil z visoko vsebnostjo furanokumarinov (Melough in sod., 2018).

5.1 Cianogeni glikozidi

Cianogeni glikozidi so naravni toksini, ki so prisotni v rastlinah, žuželkah, glivah in nekaterih mikroorganizmih. Gre za vodotopne, dokaj stabilne spojine. Sintetizira jih več kot 2.500 rastlinskih vrst, od katerih so mnoge ekonomsko pomembne. Znanih je vsaj 60 različnih cianogenih glikozidov, ki se običajno nahajajo v užitnih delih rastlin. Čeprav so strukturno različne spojine, verjetno večina od njih nastane le iz šestih aminokislin: valin, izolevcin, levcin, fenilalanin ali triozin ter ciklopentil-glicin. Linamarin in lotaustralin se sintetizirata iz valina, izolevcina in levcina, durin iz triozina, amigdalin in prunasin iz fenilalanina (Seigler, 1991; Vetter, 2000).

Strukturna formula amigdalina in linamarina je prikazana na Sliki 5.1. Prunasin je po kemijski strukturi podoben amigdalinu, le da ima samo eno molekulo glukoze, durin je po zgradbi podoben prunasinu, le da je na benzenski obroč (na položaju 4) vezana hidroksilna skupina.



Slika 5.1: Strukturna formula v rastlinah zelo razširjenega amigdalina in linamarina

Povzeto po: <https://colostrum365.com/en/ultra-b17-vitamin-b-17-amygdalin-98-100-mg-50-veggie-caps> in https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Linamarin_structure.svg.

Ker imajo cianogeni glikozidi različne molekulske mase, se iz njih sprošča različna količina cianida. Na primer iz enega grama linamarina, ki ima relativno nizko molekulsko maso, se sprosti skoraj dvakrat več cianida kot iz enake količine amigdalina z veliko višjo molekulsko maso (Preglednica 5.1). Vsi cianogeni glikozidi so trdne snovi s podobno topnostjo, ki je veliko večja v polarnih topilih, kot sta npr. voda in etanol, kot v nepolarnih topilih (EFSA, 2019).

Preglednica 5.1: Pomembnejši cianogeni glikozidi (CG) v živilih in količina cianida (CN), ki se teoretično lahko sprosti iz enega grama spojine

Cianogeni glikozid	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	CN (mg/g CG)	Živilo
Linamarin	C ₁₀ H ₁₇ NO ₆	247,3	109,2	kasava, limski fižol
Lotaustralin	C ₁₁ H ₁₉ NO ₆	261,3	103,3	kasava, limski fižol
Prunasin	C ₁₄ H ₁₇ NO ₆	295,3	91,4	grenki mandlji
Durin	C ₁₄ H ₁₇ NO ₇	311,3	86,7	sirek
Linustatin	C ₁₆ H ₂₇ NO ₁₁	409,4	66,0	limski fižol
Aamigdalín	C ₂₀ H ₂₇ NO ₁₁	457,4	59,0	marelična jedrca, mandlji

Najpogostejši vzorec porazdelitve cianogenih glikozidov je takšen, da se določena spojina pojavi v rastlinah iz ene ali dveh družin. Durin se nahaja v travah (Poaceae); linamarin v nebinovkah (Asteraceae), ki vključujejo artičoke, solato, dalije, krizanteme, sončnice in druge okrasne rastline; prunasin in vicianin v sladičevkah (Polypodiaceae); amigdalín in prunasin v rožnicah (Rosaceae). Obstajajo tudi nekatere izjeme, kot sta npr. linamarin in lotaustralin, ki sta bolj razširjena in se nahajata v rastlinah naslednjih družin: nebinovke (Asteraceae), mlečkovke (Euphorbiaceae), lanovke (Linaceae), makovke (Papaveraceae) in metuljnice (Fabaceae) (Vetter, 2000).

Količina cianogenih glikozidov, ki jih rastlina sintetizira, je na splošno odvisna od vrste rastline, starosti in okoljskih dejavnikov. Najpomembnejši vpliv na dejansko vsebnost cianogenih glikozidov imata gnojenje z dušikom, ki značilno zviša vsebnost vodikovega cianida, in nenadna sprememba temperature (Vetter, 2000).

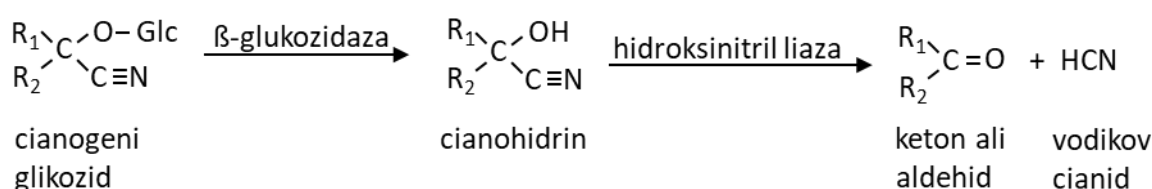
Pomemben dejavnik, ki vpliva na vsebnost cianogenih glikozidov znotraj iste rastline, je posamezen del rastline. V ekstraktih različnih tkiv vinske trte so identificirali dva cianogena glikozida, in sicer sambunigrin in prunasin. Glikozida se pretežno akumulirata v listih, kjer so koncentracije znatno višje kot v pecljih, viticah, cvetovih, jagodah, semenih in koreninah (Franks in sod., 2005). Podobno se cianogeni glikozid sambunigrin v najvišjih koncentracijah nahaja v listih bezga, manj ga je v socvetjih in najmanj v zrelih jagodah. Na vsebnost vpliva tudi nadmorska višina. Listi, socvetja in zrele jagode z višjih leg (1077 m) vsebujejo več sambunigrina kot enaki deli rastlin z nadmorske višine 209 m (Senica in sod., 2017). Tudi kasava z višjih višin vsebuje več cianida kot gomolji, pridelani na nižjih nadmorskih višinah (Ntawuruhunga in sod., 2007).

5.1.1 Hidroliza cianogenih glikozidov

Cianogeni glikozidi sami po sebi niso toksični, ker je cianid vezan v cianhidrinu (α -hidroksinitril), ta pa je stabiliziran kot β -glikozid z monosaharidom ali disaharidom (Slika 5.1). Sladkor je večinoma glukoza, v redkih primerih je lahko tudi gentiobioza (disaharid zgrajen iz dveh molekul glukoze, povezanih z β -1, 6 glikozidno vezjo) ali vicianoza (disaharid, iz katerega pri hidrolizi nastane glukoza in arabinoza).

Cianogeni glikozidi so v nepoškodovanih rastlinskih celicah shranjeni v vakuolah, ločeno od encimov, ki se nahajajo v apoplastu, vezanem na celično steno v citoplazmi, v majhnih veziklih ali v kloroplastu, odvisno od rastlinske vrste. Sposobnost rastlin in drugih živih organizmov, da sprostijo vodikov cianid, imenujemo cianogeneza (Ballhorn, 2011; Gleadow in Møller, 2014; Vetter, 2000.).

Encimsko katalizirana hidroliza cianogenih glikozidov poteče, ko se rastlinske celice fizično uničijo in pridejo cianogeni glikozidi v stik z encimi β -glukozidaze (EC 3.2.1.21). Glikozidna vez, ki povezuje sladkor in α -hidroksinitril, se razcepi in nastaneta sladkor in cianohidrin. Medtem ko so cianogeni glikozidi dokaj stabilne spojine v kislih in bazičnih pogojih, je cianohidrin stabilen le v kislem mediju. V nevtralnem in bazičnem okolju spontano disociira v vodikov cianid in aldehyd ali keton (Slika 5.2). V kislem mediju cianohidrin ne razpade spontano, potrebna je prisotnost encima hidroksinitril liaze.



Slika 5.2.: Encimsko katalizirana hidroliza cianogenih glikozidov.

Povzeto po: Kristl (2022)

Cianid se običajno sprosti, ko živali žvečijo cianogene rastline ali ko pride do poškodb rastlin med procesi priprave živil, kot so mletje, namakanje, fermentacija, zamrzovanje ali drobljenje (Vetter, 2000). V vodnem okolju bioloških tekočin obstaja ravnotežje med nedisociirano obliko HCN in ioni cianida ($\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$). Za obe obliki skupaj uporabljamo izraz cianid (EFSA, 2019).

5.1.2 Vloga v rastlinah

Cianogeni glikozidi v rastlinah najverjetneje sodelujejo v obrambnih mehanizmih pred rastlinojedci, saj imajo neprilagojene žuželke in sesalci omejeno sposobnost razstrupljanja cianida. Cianogene rastline lahko žuželke odvrčajo od hranjenja ali delujejo kot fagostimulans, odvisno od vrste žuželk. Ličinke *Spodoptera eridania* se boljše razvijajo, če se pasejo na cianogenih rastlinah. Metulji iz rodu *Heliconius* lahko zaužije cianogene glikozide izločajo in uporabijo za lastno obrambo pred plenilci (Brattsen in sod., 1983). Rastline grenkega mandlja so zaradi visoke koncentracije cianogenih glikozidov odporne na ličinke *Hypera postica* (Malagon in Garrido, 1990). Kultivarji sirka z višjimi vsebnostmi durina so bolj dovzetni za napade muhe vrste *Atherigona soccata* in *Chilo partellus*. Avtorji sklepajo, da pri tej vrsti škodljivca durin deluje kot aktivator jajčec (Alborn in sod., 1992).

Busk in Moller (2002) opisujeta cianogene glikozide kot spojine, ki so za rastline vir rezervnega dušika in glukoze, ki ju lahko uporabijo v primeru pomanjkanja.

5.1.3 Cianogeni glikozidi v prehrani

V prehrani uporabljamo veliko živil, v katerih so prisotni cianogeni glikozidi: jabolka, marelice, češnje, breskve, slive, kutine, limski fižol, lanena semena, bezeg, kasava in mnoge druge. Visoke vsebnosti so predvsem v pečkah in koščicah različnih plodov (Preglednica 5.2).

Jabolko je najbolj cenjen sadež v družini Rosaceae. Uživamo lahko surova, predelana v sok, čežano ali alkoholno pijačo in jabolčnik. So bogat vir vitaminov in hranilnih snovi. Jabolčne pečke, koščice češenj, sliv in drugih plodov (Slika 5.4) vsebujejo amigdalina in prunasin. Pečk in koščic ne uživamo; prisotne so v proizvodnji sadnih sokov in žganja iz koščičastega sadja, zato lahko ti proizvodi vsebujejo cianogene glikozide. Koščice sliv imajo sorazmerno visoke vsebnosti amigdalina (10–17 mg/g), vrednosti v jabolčnih pečkah in koščicah češenj so v območju od 1 do 4 mg/g (Bolarinwa in sod., 2014; Bolarinwa in sod., 2015). V Veliki Britaniji in Avstraliji so opravili analize številnih jabolčnih sokov in čežan, ki jih komercialno tržijo. Vrednosti so bile od 0,001 do 0,039 mg/ml, kar je manj kot 1 % vsebnosti v jabolčnih pečkah (FSANZ, 2014).



Slika 5.4: Koščice različnih sort breskev (levo) in češenj (desno).

Foto: Luka Grgurič

Plodove marelic uživamo surove ali posušene. Jedrca so dveh vrst, in sicer sladka in grenka. Grenka jedrca vsebujejo veliko amigdalina in za uživanje niso varna, medtem ko so sladka jedrca in meso ploda zaradi nizke vsebnosti amigdalina varna za uživanje (Bolarinwa in sod., 2015; Canadian Food Inspection Agency, 2009). Vsebnost vodikovega cianida v mareličnih jedrcih se zelo razlikuje in je od 49 do 4.000 mg/kg (Preglednica 5.2). Količina cianida v surovih ali nepravilno obdelanih grenkih mareličnih jedrcih lahko povzroči zastrupitev in smrt (Haque in Bradbury, 2002).

Cianogeni glikozidi so prisotni tudi v mandljih, jamu, indijskih oreščkih, čičeriki in drugih užitnih rastlinah oziroma plodovih (Chaouali in sod., 2013). Vsebnost amigdalina je v jedrcih sladkih sort mandljev od 2,16 do 7,76 mg/kg in v grenkih od 33,0 do 54,0 g/kg (Lee in sod., 2013). Potencialni vir cianogenih glikozidov so nekateri živilski izdelki, kot so npr. marcipan, mleti mandlji v prahu in alkoholne pijače iz koščičastega sadja (Speiers, 1993).

Visoke vsebnosti cianogenih glikozidov so v nam manj znani kasavi. Višje vsebnosti so po navadi v listih in stebelu ter nižje v koreninskem gomolju. Prevladuje linamarin, prisotna sta tudi lotaustralin in amigdalin (Bolarinwa in sod., 2016). Vsebnosti cianida v koreninskem gomolju so od 10 do 500 mg/kg suhe snovi. Na njegovo vsebnost vpliva kultivar, starost rastline, sestava tal, gnojenje, vreme in še nekateri drugi dejavniki (Burns in sod., 2012). Koreninski gomolj kasave je pomembna sestavina prehrane ljudi v številnih tropskih državah. V Afriki in v Latinski Ameriki je kasava drugi najpomembnejši vir energije za več kot 500 milijonov ljudi.

Preglednica 5.2: Vsebnost skupnega cianida v cianogenih živilih, vrednosti so podane na svežo snov, razen v primerih, ko je označeno drugače

Živilo		HCN (mg/kg)
Mandlji	mleti	1,4
	olje, grenko	300–3.400
	jedrca, grenka	800–4.000
Marelice	jedrca	120–4.000
	jedrca z olupkom	1.240–2.820
	jedrca brez olupka	49–440
	sok	0,3–7,8
	marmelada	p.m.d.
Limski fižol	seme	144–167
Lanena semena	semena	238–373
Marcipan		15–50
Grah	zrnje	20
Breskve	jedrca	470
	sok	2,3–5,9 ^(a)
Slive	sok	0,33–1,0 ^(a)
Pasijonke	sadež	4,7–6,6
Kasava	sladka, korm	10–20
	grenka, korm	15–1120
	moka	26–57
	ocvrta	5,4–37
Bambusovi vršički	surovi	24–550
	vloženi	3,7–24,5
Češnjje	sok	0,5–12 ^(a)
Kruh z lanenimi semeni		5,4–49
Špinača		p.m.d.
Jabolka	sok	1,6–5,4 ^(a)
	čržana	3,6–4,1
	pečke	690–790
Sončnična semena		p.m.d.

p.m.d. – pod mejo določljivosti, ^(a) – mg/l.

Povzeto po EFSA (2016)

5.1.4 Vpliv procesiranja živil na vsebnost cianogenih glikozidov

Vsebnost cianida v živilih lahko znatno zmanjšamo z luščenjem, sušenjem, mletjem, namakanjem, kuhanjem in fermentacijo. Te postopke uporabljamo pri pripravi hrane iz poljščin, kot so kormi, gomolji, žita in listi. Pri predelavi živil cianogeni glikozidi razpadejo in nastane cianid. Ker je cianid hlapen, nadaljnji postopki, kot sta praženje ali sušenje, povzročijo, da cianid izpari (Bolarinwa in sod., 2016).

Laneno seme pridelujejo v Evropi in Aziji že več kot 8.000 let. Pomembno je zaradi vlaknin in olj, koristnih mikrohranil in visoko nenasičenih maščobnih kislin. Vsebuje tudi precejšnje količine cianogenih glikozidov, predvsem linustatin, neolinustatin in linamarin. Za znižanje koncentracije cianogenov so preizkusili različne konvencionalne metode, kot

so vrenje, praženje, avtoklaviranje, mikrovalove in ekstrakcijo s topili. Pomanjkljivost vseh omenjenih metod je nepopolna razgradnja cianogenih glikozidov in delna izguba koristnih sestavin (Barthet in Bacala, 2010). Yamashita in sod. (2007) so razvili postopek za zmanjšanje vsebnosti cianogenih glikozidov v laneni moki. Semena so zmleli in pustili, da se glikozidi razgradijo z β -glukozidazo. Sproščen vodikov cianid so odstranili z izparevanjem z vodno paro. Postopek zniža vsebnost cianida pod mejo zaznave, vsebnost beljakovin, maščob in vlaknin se ne spremeni.

Mandlji, jedrca mareličnih koščic in breskev so pomembna za proizvodnjo marcipana in persipana, katerih glavni sestavini sta mleta jedrca (40 %) in sladkor (60 %). Vse omenjene sestavine (razen sladkorja) vsebujejo amigdalinalin in prunasin. V proizvodnji marcipana uporabljajo izključno sladke mandlje, ki zaradi nizke vsebnosti cianogenih glikozidov ne potrebujejo razstrupljanja. Vsebnost se s postopkom izdelave še zniža zaradi blanširanja, sekljanja in mletja. V proizvodnji persipana uporabljajo grenke mandlje in jedrca mareličnih in breskovih koščic, ki jih moramo med proizvodnjo razstrupiti, da dosežemo v Evropski uniji maksimalno dovoljeno vrednost cianida (50 mg/kg). Endogeno prisotna β -glukozidaza znatno razgradi amigdalinalin v zmletih mareličnih jedrcih, ki jih namakamo pri 20 °C, in zmanjša njihovo vsebnost za okoli 70 %. Za popolno razgradnjo cianogenov moramo dodati tudi eksogeno β -glukozidazo (Tuncel in sod., 1995a, 1995b).

Bambusove vršičke kot živilo tradicionalno uporabljajo v azijski kuhinji. So dober vir mineralov, vitaminov, vlaknin in polifenolnih spojin. Vsebujejo tudi cianogeni glikozid taksifilin, ki ga je največ v mladih poganjkih. Ker je vsebnost cianida v poganjkih večine vrst bambusa nad dovoljeno mejo, je treba vršičke pred uporabo predhodno obdelati. Učinkoviti postopki za znižanje vsebnosti so: vrenje, namakanje, fermentacija in sušenje (Rawat in sod., 2015). Kuhanje bambusovih vršičkov pri 98–100 °C (148–180 min) je zmanjšalo vsebnost cianida za 97 % (Ferreira in sod., 1995).

Namakanje koreninskih gomoljev kasave po 24 urah zmanjša vsebnost cianida za 13–52 %, po 48 urah za 73–75 % in po 72 urah za 90 %. Posušena kaša iz kasave, ki je stranski proizvod pri industrijskem pridobivanju škroba in je primerna kot krma za živino, po fermentaciji, ki traja 4–5 dni vsebuje 52–63 % manj cianida (Kemdirimi in sod., 1995).

Učinkovitost zmanjšanja vsebnosti cianida med sušenjem je odvisna od prisotnosti vlage in obsega poškodbe rastlinskega tkiva. Počasnejše in daljše sušenje ter višja vsebnost vlage v živilu učinkoviteje zmanjšata vsebnost cianida kot hitro sušenje (Bolarinwa in sod., 2016).

5.1.5 Toksičnost cianida in razstrupitev pri sesalcih

Toksičnost cianogenih glikozidov je povezana s količino sproščenega vodikovega cianida po zaužitju živila. Hitrost sproščanja cianida je odvisna od prisotnosti in aktivnosti ustreznih encimov (EFSA, 2019). Cianid se iz prebavil zlahka absorbira in se hitro porazdeli po vseh organih. Pri ljudeh in živalih je povprečni smrtni odmerek cianida od 0,5 do 3,5 mg HCN na kilogram telesne mase. Simptomi zastrupitve se običajno pojavijo v nekaj minutah po zaužitju in se kažejo kot bruhanje, bolečine v želodcu, diareja, halucinacije, tahikardija, koma in v hudih primerih smrt (Burns in sod., 2012). Toksičnost cianida se pojavi, ko citokrom oksidaza a₃ inhibira terminalni encim v dihalni verigi, ustavi transport elektronov in oksidativno fosforilacijo, ki je bistvenega pomena za sintezo adenozin trifosfata (ATP) in celičnega dihanja (Hamel, 2011).

Zastrupitev s cianidom nastane kot posledica uživanja grenkih mandljevih jedrc, grenke kasave, limskega fižola ali mareličnih jedrc in njihovih proizvodov brez ustrezne priprave ali predelave. Raziskave so potrdile visoke vsebnosti cianida v krvi po zaužitju kasave in grenkih mandljev, kar kaže na hitro in popolno sproščanje cianida, medtem ko je sproščanje cianida iz lanenih semen počasnejše, kar lahko razložimo z nižjo aktivnostjo β-glukozidaze. Najnižjo vsebnost cianida v krvi so zabeležili po zaužitju persipana, kar je najverjetneje povezano z znatnim znižanjem aktivnosti encima, do česar pride zaradi segrevanja med proizvodnim procesom (EFSA, 2019; Vetter, 2000).

Visoke vsebnosti cianogenih glikozidov so tudi v lanenih semenih. Poročali so o primerih zastrupitve s cianidom po zaužitju pijače, proizvedene iz zmesi mareličnih jedrc in pomarančnega soka in o smrti petih Nigerijcev zaradi zastrupitve s cianidom po zaužitju obroka, pripravljenega na osnovi moke iz kasave (citirano po Azmi, 2019).

V državah, kjer redno uživajo kasavo, se pojavlja bolezen, imenovana tropska ataksična nevropatija. Običajno se pojavi pri starejši populaciji, zaradi večletnega uživanja kasave in kronične zastrupitve s cianidom, zaradi česar pride do kroničnega pomanjkanja tiamina, ker telo žveplo v tiaminu porablja za razstrupitev cianida. Za bolezen je značilna nestabilna hoja, izguba občutljivosti v rokah in nogah, slepota, gluhost in splošna šibkost (Adamolekun, 2010).

Cianid na rastline ne deluje toksično, saj so razvile cianidno rezistentno dihanje, pri katerem nastane manj ATP, sprošča se toplota, ki s povišanjem temperature v cvetovih izboljša hlapnost aromatičnih snovi, ki privabljajo oprashačevalce (Vodnik, 2012).

Razstrupitev pri sesalcih

V odsotnosti endogenih encimov (β -glukozidaz) bo toksičnost cianogenih glikozidov manjša, kot bi jo pričakovali glede na količino cianida, ki bi se lahko teoretično sprostila. Razlog je: (1) absorbira se le del cianogenih glikozidov, (2) stabilnost cianohidrinov in pretvorba bodisi nepoškodovanega glikozida, cianhidrina ali cianida v stabilne, netoksične spojine.

Cianid v telesu razstruplja encim rodanaza s pomočjo aminokislin, ki vsebujejo žveplo (metionin, cistein, tiamin). Nastane tiocianat v nasprotju s cianidom ne blokira prenosa elektronov v mitohondrijski dihalni verigi. Mehanizem razstrupljanja deluje le v primeru majhnih količin cianida (Bolarinwa in sod., 2016). Pri visokih vsebnostih lahko tiocianat pri ljudeh moti delovanje ščitnice in je pomemben dejavnik pri razvoju golše, zlasti, če organizmu primanjkuje joda (Chandra, 2015; Erdogan, 2003).

Pri drugem načinu razstrupljanja cianid reagira z L-cistinom in se po vmesnem proizvodu (intermediatu), ki je domnevno β -tiocianoalanin, pretvori v 2-amino-2-tiazolin-4-karboksilno kislino (ATCA). Ta pot predstavlja približno 15–20 % presnove cianida. Tiocianat in ATCA sta kemijsko stabilni spojini, ki se ne presnavljata, ampak se izločita z urinom.

Razstrupljanje lahko poteka tudi z reakcijo cianida in α -ketoglutarata, pri kateri nastane α -ketoglutarat cianohidrin (α -KGCN). Ta pot razstrupljanja je pomembna, ko sta tiocianatna in ATCA poti preobremenjeni (EFSA, 2019). Zdravi ljudje lahko na minuto pretvorijo le okoli 1 μ g CN na kilogram telesne teže, kar pri 70 kg težkem posamezniku predstavlja 4,2 mg CN na uro.

5.2 Oksalna kislina in oksalati

Oksalna kislina je preprosta dikarboksilna kislina ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) in je ena najmočnejših naravnih organskih kislin ($K_a = 3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l). V primerjavi z očetno kislino je približno 1.000 krat močnejša. Je bela kristalinična snov, topna v vodi. Največkrat se pojavlja v obliki kristalohidrata $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Oksalna kislina je reducent, njena konjugirana baza, znana kot oksalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), je ligand, ki s kovinskimi kationi tvori kelate.

V industrijskem sektorju se uporablja kot sredstvo za beljenje lesa, za jedkanje v postopkih barvanja in za površinsko obdelavo nerjavnih jekel pred nanosom protikorozijskega premaza. V gospodinjstvu se uporablja kot čistilo in odstranjevalec rje.

Oksalna kislina je učinkovito sredstvo za zatiranje varoje, bolezni, ki jo pri čebelah povzroča parazitska pršica *Varroa destructor*. Pri nepravilni uporabi je lahko za čebele nevarna. Čebel ne uniči takoj, ampak šele po dveh ali več mesecih. Raztopino apliciramo s pršenjem. Priporočen odmerek na panj je 1 do 3 g. Čebelje družine brez zalege s pripravkom zdravimo novembra ali decembra (EMEA, 2003). Ob uporabi ne smemo preseči priporočenega odmerka (Rosenkranz in sod., 2010).

5.2.1 Oksalati v rastlinah

Oksalno kislino sintetizirajo mnoge rastlinske vrste, vključno s tistimi, ki jih uporabljamo v prehrani ljudi. V rastlinah se nahaja v prosti obliki kot kislina, ali v obliki topnih in netopnih soli, ki jih imenujemo oksalati (Noonan in Savage, 1999). Natrijeve, kalijeve in amonijeve soli oksalne kisline so vodotopne, medtem ko so kalcijeve, magnezijeve in železove(III) soli v vodi netopne (Nguyen in Savage, 2013). Oksalati so prisotni tudi v živalih, bakterijah in nekaterih glivah (Riemenschneider in Tanifuji, 2011).

Nahajajo se v tkivih rastlin iz več kot 215 družin. V rastlinskih celicah se akumulirajo zunaj vakuole v posebnih celičnih strukturah, ki jih imenujemo idioblasti (Franceschi, 2000).

Vsebnost oksalne kisline se v rastlinah giblje od 5 mg/kg do 200 g/kg suhe snovi (EMEA, 2003). Živila, kategorizirana kot živila z visoko vsebnostjo oksalatov, so tista, ki vsebujejo več kot 50 mg/100 g skupnih oksalatov. Ob zelenjavi, sadju, žitu in stročnicah jih vsebujejo tudi oreščki. V suhi snovi listov pese je delež oksalata 12 %, v kakavu 4,5 %, čaju 3,7 %, špinaci 3,2 %, rabarbari 2,4 % in blitvi 0,69 %. Naravno je prisoten tudi v medu v koncentracijah od 8 do 300 mg/kg (Riemenschneider in Tanifuji, 2011). Nizke vsebnosti skupnega oksalata (< 10 mg/100 g sveže mase) so v grozdju, hruškah, nektarinah, jabolkah, lubenicah, pomelu in kakiju. Ko pri določanju oksalatov v živih za ekstrakcijo uporabimo vodo, dobimo vsebnost vodotopnih oksalatov. Če v stopnji ekstrakcije uporabimo namesto vode raztopino močne kisline, dobimo vsebnost skupnih oksalatov. Vrednosti vodotopnih in skupnih oksalatov, ki so vsota topnih in netopnih soli, so za posamezna živila zbrane v Preglednici 5.3.

Preglednica 5.3: Vsebnost oksalatov v sadju, zelenjavi, zeliščih, oreščkih in žitu (mg/100 g)

	Vodotopni oksalati	Skupni oksalati		Vodotopni oksalati	Skupni oksalati
Sadje					
Karambola	81,4–185,6	212–346	Kosmulje	3,1	27
Suhe fige	8,6–11,2	95,1	Pomaranče	0,2	1,8
Maline	2,7–5,9	11,3–25,7	Ananas	0,3–1,6	3,0–4,3
Črni ribez	3,0	19	Banane	0,1–2,2	0,5–23,9
Marellice	1,4–2,3	5,2–8,4	Hruške	0,1–7,1	0,7–9,0
Kivi	0,8–3,4	0,8–47,3	Jagode	0,6–1,9	1,5–4,3
Grozdje	0,3–1,1	0,4–5,2	Jabolka	1,8	3,5
Slive	0,5	0,7–2,5	Mango	0,1–1,1	0,6–2,7
Zelenjava					
Jajčevci, sveži	8,3–23,1	8,3–24,0	Špinaca, kuhana	33,3–168	100–627
Jajčevci, kuhani	4,8	12,8	Korenje	4,1–17,7	9,1–33,6
Rabarbara	380	570–1.900	Kumare, sveže	0,3	0,4
Blitva, sveža	134–501	436–1.614	Kuhan krompir	8,8–18,9	8,8–35,3
Vložene zelene olive	0,8–1,5	28,6–62,7	Ocvrt krompir	17,0	26,9
Vložene olive črne	1,1–2,7	12,0–17,2	Čips	45,8	47,0
Cvetača, sveža	0,3	0,4	Rdeča pesa, kuhana	15,1–17,4	32–41,7
Oreščki in žita					
Mandelji	89,9	383,3	Moka tip 550	2,6	14,8
Ajda	56,7	133,0	Pistacije	36,8	56,5
Riž, kuhan	0,4	1,8	Sezam, suha semena	123	3800
Začimbe in zelišča					
Črni mleti poper	90,8	623,0	Meta, listi	26,7	55,7
Beli mleti poper	2,4	28,5	Timijan, posušen	22,3	182
Peteršilj	75,9	125–146	Drobnjak	4,0	4,0

Povzeto po Hönow in Hesse (2002).

Vsebnost oksalatov v rastlinah je odvisna od kultivarja in dela rastline, rastne sezone, stopnje zrelosti, načina pridelave in količine padavin (Gouveia in sod., 2018; Medoua in sod., 2007; Nguyẽn in Savage, 2013; Nguyẽn in sod., 2018). Največ oksalatov je običajno v listih, ki jim po vsebnosti sledijo semena in peclji (Savage in sod., 2000). V mladih bambusovih vršičkih je vsebnost oksalata trikrat višja kot v starejšem tkivu (462 in 157 mg/100 g sveže snovi) (Kozukue in sod., 1983); v olupku kivija je signifikantno višja kot v mesu ploda (Rassam in Laing, 2005); v listni zelenjavi so vsebnosti višje v listih in nižje v pecljih (Savage, 2002). Kopičenje oksalataov v listih špinace je pozitivno povezano s sprejemom in asimilacijo nitrata v rastlini. Kar pomeni, da več kot je v tleh rastlini dostopnega nitrata, več ga prevzame in asimilira, kar poveča sintezo oksalatov (Liu in sod., 2015).

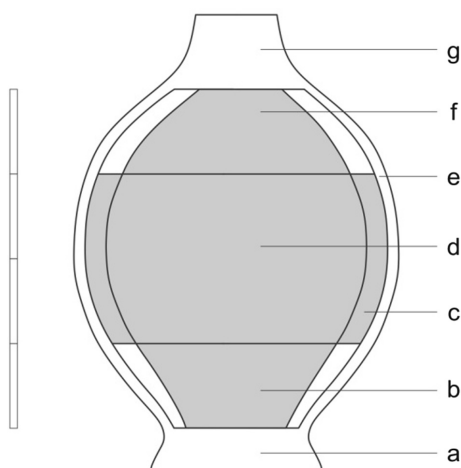
Med rastline, ki akumulirajo visoke vsebnosti oksalatov, spada tudi taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott). Gojijo ga predvsem v tropskih in subtropskih področjih, ker so kormi pomemben vir škroba (Slika 5.3). Rezultati raziskave, ki smo jo opravili, nazorno kažejo vpliv kultivarja, dela korma in vegetacijske dobe na vsebnost oksalatov. V različnih kultivarjih se vsebnost skupnih oksalatov giblje od 182 do 230 mg/100 g suhe snovi (Kristl in sod., 2021), v nekaterih kultivarjih tudi do 694 mg/100 g suhe snovi (Savage in Mårtensson, 2010).



Slika 5.3: Taro – mlade rastline (levo) in kormi (desno).

Foto: Andrej Mergeduš

Porazdelitev vodotopnih in skupnih oksalatov v kormu ni enakomerna. Vodotopni oksalati se akumulirajo predvsem v centralnem (d) in spodnjem delu korma (b), netopni oksalati v marginalnem delu (c). Posamezni deli korma tara so predstavljeni na Sliki 5.4. Vodotopni oksalati v marginalnem delu predstavljajo 57 % in v centralnem delu 76 % skupnih oksalatov. Med vegetacijsko dobo smo spremljali vsebnost oksalatov v kormih, pobranih od 5. meseca po sajenju in do 13. meseca po sajenju. Vsebnost vodotopnih oksalatov se med vegetacijsko dobo povečuje do 12. meseca po sajenju. Vsebnost netopnih oksalatov, ki so pretežno kalcijevi oksalati, je najvišja v začetku rasti (od 5. do 7. meseca po sajenju) nato v 8. mesecu pade in se bistveno več ne spreminja (Kristl in sod., 2021).



Slika 5.4: Posamezni deli korma tara: b– spodnji del, c– marginalni del, d– centralni del in f– zgornji del.

Povzeto po: Mergeduš (2016).

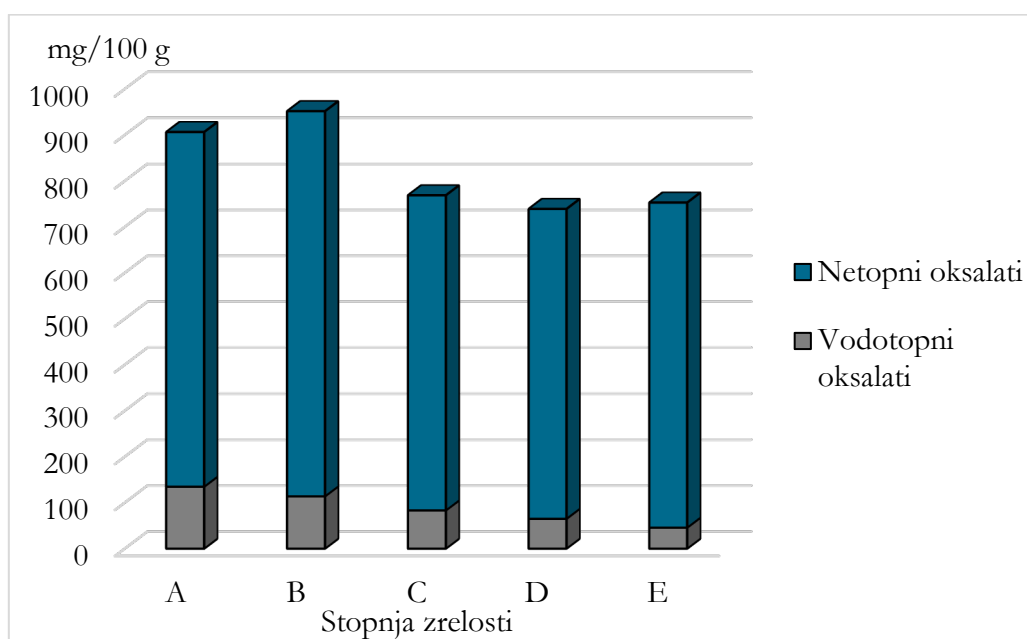
Raziskava na medvrstnih križancih bezga je prav tako pokazala vpliv speciesa na vsebnost vodotopnih in skupnih oksalatov. V zrelih jagodah so bile vrednosti za vodotopne oksalate v območju od 45 do 178 mg/100 g svežih plodov in za skupne oksalate od 44,8 do 314 mg/100 g svežega vzorca. Vrednosti so v primerjavi z drugim jagodičevjem (črni ribez, maline) (glej Preglednico 5.3) veliko višje. V jagodah prevladujejo netopni oksalati, ki predstavljajo v povprečju 91 % skupnih oksalatov. Vpliv stopnje zrelosti plodov (Slika 5.5) na vsebnost oksalatov smo spremljali tako, da smo analizirali jagode, pobrane v petih stopnjah zrelosti (zelene jagode, 30 % zrelih, 70 % zrelih, 100 % zrelih in prezrele delno že izsušene jagode).



Slika 5.5: Bezgove jagode v različnih stopnjah zrelosti

Foto: Nataša Imenšek

Med zorenjem se vsebnost vodotopnih oksalatov zmanjšuje (Slika 5.6). Najvišja vrednost je v zelenih jagodah in najnižja v prezrelih jagodah. Vsebnost netopnih oksalatov se v delno zrelih jagodah (30 % jagod ima barvo zrelih plodov) v primerjavi z zelenimi jagodami zviša, nato v jagodah, kjer je prib. 70 % zrelih, pade in se do polne zrelosti več bistveno ne spremeni. V nekaterih hibridih so bile vsebnosti oksalatov zelo visoke, zato za nadaljnja križanja niso primerni (Imenšek in sod., 2020). O podobni dinamiki nalaganja skupnih oksalatov poročajo tudi za špinačo (Kitchen in Burns, 2006) in kivi (Rassam in sod., 2007), medtem ko se koncentracija v rabarbari tekom obdobja rasti povečuje. Nguyẽn in sod. (2018) poročajo o najnižji vsebnosti vodotopnih oksalatov v popolnoma zrelem zrnju kakava.



Slika 5.6: Spreminjanje vsebnosti oksalatov v bezgovih jagodah med zorenjem

Vir: lasten.

5.2.2 Vloga oksalatov v rastlinah

Vloga oksalne kisline in oksalatov v rastlinah ni natančno znana. Med možnimi funkcijami so se raziskave osredotočile predvsem na:

- uravnavanje koncentracije kalcija;
- zaščito rastlin pred rastlinojedci;
- razstrupljanje (detoksifikacija) težkih kovin.

Med ostalimi funkcijami oksalatov omenjajo tudi uravnavanje pH vrednosti, osmoregulacijo in ionsko ravnovesje v celici (ravnovesje med kationi K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} in anioni NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$) ter rigidnost (okorelost) tkiva.

Uravnavanje kalcija

Kalcij ima pomembno vlogo pri rasti rastlin, hkrati je glavna sestavina kristalov oksalata. Potreben je pri dihanju, vzdrževanju koncentracije klorofila, pretočnosti celične membrane, tvorbi celične stene, stabilizaciji membrane, zorenju plodov in staranju listov (Suutarinen in sod., 2000). Vnos kalcija v številne rastline ne uravnavajo metabolne potrebe, temveč predvsem razpoložljivost kalcija za rastlino in prepustnost apoplastne poti v ksilem koreninskega sistema (White, 2000). Kalcijevi ioni se v rastlinah lahko koncentrirajo v obdobjih visokega izparevanja vode iz površine rastlin in postanejo potencialno toksični za metabolizem. Ker kalcij sodeluje v številnih biokemijskih in celičnih procesih, je ključnega pomena, da je njegova koncentracija in razpoložljivost znotraj rastlinske celice nadzorovana (Hepler, 2005). V okolju z visoko vsebnostjo kalcija v nekaterih rastlinah nastajajo kristali kalcijevega oksalata, ki je fiziološko in osmotsko neaktiven (Nataka in McCorn, 2007). Možno je, da nastanek idioblastov v razvijajočih tkivih služi kot lokaliziran ponor kalcija, s čimer se zmanjša koncentracija v apoplastu sosednjih celic in jim omogoči normalen razvoj (Mazen, 2004).

Zaščita rastlin

Zaščitna vloga oksalatov v rastlinah temelji predvsem na njihovi morfologiji. Pojavljajo se v obliki prizem, rombov, rafid in kristalnega peska (Franceschi in Loewus, 1995). V večini rastlin, ki kopičijo oksalate, so prisotne rafide (Slika 5.7). Topni oksalati so lahko po zaužitju toksični za pašne živali in žuželke, ker motijo absorpcijo mineralov, še posebej kalcija. Zaradi nastajanja kristalov lahko pride do motenj v delovanju ledvic (Jonassen in sod., 2005).

Rastlina halogeton (družina *Amaranthaceae*), ki ima visoko vsebnost oksalatov, je v obdobju od 1940 do 1970 povzročila pogin številnih ovc in goveda. Živali so poginile zaradi nastanka kalcijevih oksalatov v stenah vampa, arterij in v ledvicah (James in Cronin, 1974).



Slika 5.7: Rafide kalcijevega oksalata.

Povzeto po Eshak in sod. (2012)

Razstrupljanje (detoksifikacija) težkih kovin

Številne raziskave potrjujejo, da rastline sintetizirajo citronsko, jabolčno in oksalno kislino, z namenom vezave različnih težkih kovin (Osmolovskaya in sod., 2018). Na svetu 40–50 % obdelovalnih zemljišč predstavlja kislila tla. Pri pH vrednosti $< 5,0$ se težke kovine lažje sproščajo v talno raztopino. Velik problem predstavlja toksičnost aluminija, ki onemogoča pridelavo poljščin. Že zelo nizke koncentracije aluminija zavirajo rast korenin in posledično vplivajo na vnos vode in hranil (Rahman in sod., 2018). Rastline, ki v tkiva nalagajo oksalate, so razvile dva mehanizma, s katerima se lahko prilagodijo visokim koncentracijam aluminija v tleh. Nekatere rastline so razvile strategijo izločanja oksalne kisline skozi korenine, ki nato veže aluminijeve ione v talni raztopini (mehanizem za izločitev). Nastali aluminijevi oksalati postanejo za rastlino nedostopni. Rastline z mehanizmom notranje tolerance aluminijeve ione, ki vstopijo v rastlino, vežejo v netoksično obliko – aluminijev oksalat. Pri ajdi sta prisotna oba mehanizma (Ma in sod., 1998). Na podoben način lahko poteka tudi razstrupljanje drugih težkih kovin (npr. Pb, Al, Cd, Sr) (Mazen in El Maghraby, 1997; Mazen, 2004).

5.2.3 Prehrana in absorpcija oksalata v telo

Oksalati spadajo med antinutriente. Njihova vsebnost v rastlinah je omejujoč dejavnik, ki odloča, ali bo rastlina (oziroma del rastline) uporabna za prehranske namene ali ne. V telo jih vnašamo pretežno s hrano rastlinskega izvora, saj je njihova vsebnost v živilih živalskega izvora veliko nižja (Noonan in Savage, 1999). V prehrani Evropejcev je dnevni vnos ocenjen na povprečno 50 mg na dan. Vsebnost oksalne kisline v človekovem telesu je od 0,6 do 4 mg/kg. Prisotna je v krvi, ledvicah, jetrih, možganih, mišicah in kosteh.

Najvišje koncentracije so v ledvicah, kjer se tvorijo kristali kalcijevega oksalata, najnižje pa v možganih (EMEA, 2003).

V rastlinah se nahajajo vodotopni in netopni oksalati. Absorbirajo se vodotopni, netopni gredo skozi prebavni trakt in se izločijo z blatom. Raziskave poročajo, da se lahko v prebavnem traktu absorbira le del topnega oksalata. Še vedno ostaja odprto ključno vprašanje, ali vsebnost topnih oksalatov v prehrani korelira s količino topnega oksalata, ki bo v črevesju na voljo za absorpcijo, torej ali je učinkovitost absorpcije oksalatov odvisna od deleža vodotopnih soli v zaužiti hrani. Rezultati raziskav glede odgovora niso enotni, vendar raziskave, ki so se osredotočile na neposredno primerjavo absorpcije oksalata iz živil z različno vsebnostjo topnih oksalatov, podpirajo pomen tega dejavnika. Delež iz živil absorbiranih oksalatov se običajno giblje od 2 % do 15 % (Holmes in sod., 1995).

Absorpcija oksalatov verjetno poteka v celotnem prebavnem traktu z mehanizmi aktivnega in pasivnega sprejema (Hatch in Free, 2005). Najvišje vsebnosti so v urinu izmerili od 2 do 6 ur po zaužitju oksalatov, kar kaže, da je tanko črevo ključno absorpcijsko mesto (Jaeger in Robertson, 2004). Podatki raziskav kažejo, da se oksalna kislina najučinkoviteje absorbira kot prosti anion (Holmes in sod., 1995). Na absorpcijo topnih oksalatov vpliva prehrana, absorpcijske sposobnosti črevesja, pH vrednost v prebavilih, prisotnost anaerobnih bakterij (*Oxalobacter formigenes*), ki razgrajujejo oksalate v netoksične proizvode, in prisotnost dvovalentnih kationov. Ko v prebavnem traktu nastanejo prosti ioni ($C_2O_4^{2-}$), se ti vežejo z dvovalentnimi kationi, s čimer zmanjšajo delež ionov, ki so na voljo za absorpcijo. Tako se lahko absorpcija oksalata izrazito zmanjša z istočasnim zaužitjem kalcija in magnezija (Grentz in Massey, 2002). Pri rednem uživanju živil z visokimi vsebnostmi oksalne kisline, lahko pride do pomankanja nekaterih mineralov in draženja črevesne sluznice (Liebman in Al-Wahsh, 2011). Delež absorbiranih oksalatov iz določenega živila (npr. špinacije), zaužitega na tešče, je verjetno precenjen v primerjavi z absorpcijo iz istih živil, ko so le-ta del mešanih obrokov (Liebman in Al-Wahsh, 2011).

Oksalat v organizmu sesalcev nastane tudi z endogeno sintezo, kot končni proizvod presnove nekaterih aminokislin, glikolne in askorbinske kisline. V organizmu nima fiziološke vloge, zato se izloči z urinom, v katerem endogeno nastali oksalat prispeva od 30 % do 70 % celokupne vsebnosti oksalatov. Če koncentracija oksalatov v urinu presega 40–50 mg/dan, lahko pride do nastanka ledvičnih kamnov ali hiperoksalurije (Nishiura in sod., 2002). Približno 75 % vseh ledvičnih kamnov, je zgrajenih predvsem iz kalcijevega oksalata (Williams in Wandzilak, 1989). Razlog za nastanek ledvičnih kamnov je lahko črevesna disfunkcija, ki omogoča prekomerno absorpcijo oksalata iz hrane, povezan pa je lahko tudi s prekomerno proizvodnjo endogenega oksalata v telesu (Siener in sod., 2003).

Iglicam podobni kristali (pretežno gre za kalcijev oksalat), ki so na koncu zašiljene oblike, lahko pri zaužitju in stiku s kožo prodrejo v tkivo ter povzročijo boleče zbadanje, draženje in otekanje mehkih tkiv v ustih in povrhnjici kože (Saltz in sod., 1999). Kožni izpuščaji, se pojavijo kar pri 5/6 delavcev, ki v destilarnah rokujejo s stebli agave. Za izdelavo tekile uporabljajo sok agave, ki naj bi v enem mililitru vseboval okoli 600 kristalov (Salinas in sod., 2001).

5.2.4 Vpliv priprave hrane na vsebnost oksalatov

Vsebnost vodotopnih oksalatov v listni zelenjavi najbolj učinkovito zmanjšamo tako, da zelenjavo prevremo (blanširamo) in vodo po kuhanju zavržemo. Na ta način lahko zmanjšamo vsebnost skupnega oksalata za 30 do 87 %, večinoma zaradi ekstrakcije vodotopnih oksalatov v vodo (Chai in Liebman, 2005). Kuhanje je učinkovito pri pripravi špinače, rabarbare, blitve in brokolija. Vsebnost oksalatov lahko zniža tudi fermentacija. Fermentirana živila, ki jih pogosto uporabljajo v azijski kuhinji, vsebujejo znatno manj oksalatov v primerjavi z vsebnostjo v nepredelanih živilih (Savage in sod., 2000).

Pečenje običajno zviša vsebnost oksalata zaradi izgube vode pri pripravi jedi. O zvišanju vsebnosti oksalatov poročajo pri pečenju kormov tara in gomoljev drugih tropskih rastlin. Pri pečenju krompirja, praženju pistacij ali semen sezama sprememb v vsebnosti oksalata niso zaznali (Chai in Leibman, 2005; Judprasong in sod., 2006).

Viri

- Adamolekun, B. (2010). Thiamine deficiency and the etiology of tropical ataxic neuropathy. *International Health*, 2(1), 17–21.
- Al Sinani, S. S. S. in Eltayeb, E. A. (2017). The steroidal glycoalkaloids solamargine and solasonine in Solanum plants. *South African Journal of Botany*, 112, 253–269.
- Alborn, H., Stenhagen, G. in Leuschner, K. (1992). Biochemical selection of sorghum crop varieties resistant to sorghum shoot fly (*Atherina soccata*) and stem borer (*Chilo partellus*): role of allelochemicals. V S. J. H. Rizvi (Ed.), *Allelopathy: Basic and Applied Aspects 1992* (str. 101-117). Chapman and Hall Ltd.
- Azmi, A. F. M. (2019). *Cyanogenic glycosides in cassava* [Dissertation]. The University of Leeds, School of Food Science and Nutrition. https://etheses.whiterose.ac.uk/26731/1/Ahmad_Mohd_Azmi_Thesis_May_2019.pdf
- Ballhorn, D. J. (2011). Cyanogenic glycosides in nuts and seeds. V: Preedy V. R, Watson R. R. Patel VB (eds.). *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*. 1st Edition, *Academic Press*, London. pp. 129–136.
- Barthet, V. J. in Bacala, R. (2010). Development of optimized extraction methodology for cyanogenic glycosides from flaxseed (*Linum usitatissimum*). *Journal of AOAC International*, 93, 478–48.
- Bodi, D., Ronczka, S., Gottschalk, C., Behr, N., Skibba, A., Wagner, M., Lahrssen-Wiederholt, M., Preiss-Weigert, A. in These, A. (2014). Determination of pyrrolizidine alkaloids in tea, herbal drugs and honey. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(11), 1886–1895.
- Bolarinwa, I. F., Oke, M. O., Olaniyan, S. A. in Ajala, A. S. (2016). A review of cyanogenic glycosides in edible plants. <https://www.intechopen.com/chapters/52207>

- Bolarinwa, I. F., Olaniyan, S. A., Olatunde, S. J., Ayandokun, F. T., Olaifa, I. A. (2016). Effect of processing on amygdalin and cyanide contents of some Nigerian Foods. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(2), 106–113.
- Bolarinwa, I. F., Orfila, C. in Morgan, M. R. A. (2015). Determination of amygdalin in apple seeds, fresh apples and processed apple juices. *Food Chemistry*, 170, 437–442.
- Brattsen, L. B., Samuelian, J. H., Long, K. Y., Kincaid, S. A. in Evans, K. (1983). Cyanide as a feeding stimulant for the southern army worm, *Spodoptera eridania*. *Ecological Entomology*, 8, 125–132.
- Bruni, R., Barreca, D., Protti, M., Brighenti, V., Righetti, L., Anceschi, L., Micolini, L., Benvenuti, S., Gattuso, G. in Pellati, F. (2019). Botanical sources, chemistry, analysis, and biological activity of furanocoumarins of pharmaceutical interest. *Molecules*, 24(11), 2163. <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/11/2163>.
- Burns, A. E., Bradbury, J. H., Cavagnaro, T. R. in Gleadow, R. M. (2012). Total cyanide content of cassava food products in Australia. *Journal of Food Composition and Analysis*, 25(1) 79–82.
- Busk, P. K. in Moller, B. L. (2002). Dhurrin synthesis in sorghum is regulated at the transcriptional level and induced by nitrogen fertilization in older plants. *Plant Physiology*, 129, 1222–123.
- Caboni, P., Saba, M., Oplos, C., Aissani, N., Maxia, A., Menkissoglu-Spiroudi, U. in Ntalli, N. (2015). Nematicidal activity of furanocoumarins from parsley against *Meloidogyne* spp. *Pest Management Science*, 71, 1099–1105.
- Canadian Food Inspection Agency. Cyanides in bitter apricot kernels. (2009). <http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/pubs/securit/2009-apricots-abricots/index-eng.php>
- Centre for Food Safety. (2007). *Natural Toxins in Food Plants*. Risk Assessment Studies. Report No.27. https://www.cfs.gov.hk/english/programme/programme_rafs/files/ras27_natural_toxin_in_food_plant.pdf
- Chai, W. in Liebman, M. (2005). Effect of different cooking methods on vegetable oxalate content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8), 3027–3030.
- Chandra, A. K. (2015). Iodine, thiocyanate and the thyroid. *Biochemistry and Pharmacology*, 4(3), 1000171. <https://www.longdom.org/open-access/iodine-thiocyanate-and-the-thyroid-2167-0501-1000171.pdf>
- Chaouali, N., Gana, I., Dorra, A., Khelifi, F., Nouiou, A., Masri, W., Balweaer, I., Ghorbel, H. in Hedhili, A. (2013). Potential toxic levels of cyanide in almonds (*Prunus amygdalus*), apricot kernels (*Prunus armeniaca*), and almond syrup. *International Scholarly Research Notices*. <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/610648/>
- Chrispeels, M. J. in Raikhelb, N. V. (1991). Lectins, lectin genes, and their role in plant defense, *The Plant Cell*, 3, 1–9.
- Czapski, G. A., Szypluła, W., Kudlik, M., Wileńska, B., Kania, M., Danikiewicz, W. in Adamczyk, A. (2014). Assessment of antioxidative activity of alkaloids from *Huperzia selago* and *Diphasiastrum complanatum* using in vitro systems. *Folia Neuropathologica*, 52(4), 394–406.
- EC. (2008). Commission Decision of 27/06/2008 authorising the placing on the market of refined echium oil as novel food ingredient under Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council (notified under document number C (2008) 3049) (2008/558/EC). <http://data.europa.eu/eli/dec/2008/558/oj>
- EC. (2020). European Commission Regulation (EU) 2020/2040 of 12/2020 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of pyrrolizidine alkaloids in certain food stuff. *Official Journal of the European Union*, 63, L420:1–5.
- EFSA (2016). Evaluation of the health risks related to the presence of cyanogenic glycosides in foods other than raw apricot kernels. <https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/consultation/consultation/181127-ag.pdf>
- EFSA. (2017). Risks for human health related to the presence of pyrrolizidine alkaloids in honey, tea, herbal infusions and food supplements. *EFSA Journal*, 15(7), 4908.
- EFSA. (2019). Panel on contaminants in the food chain. *EFSA Journal*, 17(4), 5662. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2019.5662>
- EFSA. (2019). Evaluation of the health risks related to the presence of cyanogenic glycosides in foods other than raw apricot kernels. *EFSA Journal*, 17(4), 5662. <https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/consultation/consultation/181127-ag.pdf>
- EFSA. (2020). Risk assessment of glycoalkaloids in feed and food, in particular in potatoes and potato-derived products. *EFSA Journal*, 18(8), 6222.
- EMA. (2021). Public statement on the use of herbal medicinal products containing toxic, unsaturated pyrrolizidine alkaloids (PAs) including recommendations regarding contamination of herbal medicinal products with PAs. <https://www.ema.europa.eu/en/documents/public->

- statement/public-statement-use-herbal-medicinal-products-containing-toxic-unsaturated-pyrrolizidine-alkaloids_en-0.pdf
- EMA. (2003). Committee for Veterinary Medicinal Products. Oxalic acid. Summary report. EMA/MRL/891/03-FINAL. https://www.ema.europa.eu/en/documents/mrl-report/oxalic-acid-summary-report-committee-veterinary-medicinal-products_en.pdf
- Erdogan, M. F. (2003). Thiocyanate overload and thyroid disease. *BioFactors*, 19, 107–111.
- Eshak, Z., Mohsin, H. F. in Abdul Wahab, I. (2012). The micrographs of calcium oxalate crystals in Pandanus species. *OIDA International Journal of Sustainable Development*, 3 (11), 27–34.
- Fernandez, L. S., Sykes, M. L., Andrews, K. T. in Avery, V. M. (2010). Antiparasitic activity of alkaloids from plant species of Papua New Guinea and Australia. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 36(3), 275–279.
- Ferreira, V. L. P., Yotsuyanagi, K. in Carvalho, C. R. L. (1995). Elimination of cyanogenic compounds from bamboo shoots *Dendrocalamus giganteus* Munro. *Tropical Science*, 35, 342–346.
- Franceschi, V. R. in Loewus, F. A. (1995). Oxalate biosynthesis and function in plants and fungi. V S. E. Khan, (Ed), *Calcium oxalate in biological systems* (str. 113–130). CRC Press.
- Franks, T. K., Hayasaka, Y., Choimes, S. in van Heeswijk, R. (2005). Cyanogenic glucosides in grapevine: polymorphism, identification and developmental patterns. *Phytochemistry*, 66, 165–173.
- Friday, O. A. (2019). Plant toxins. *American Journal of Biomedical Science & Research*, 4(3), 173–175.
- Friedman, M., McDonald, G. M. in Filadelfi-Kesyi, M. (1997). Potato glycoalkaloids: chemistry, analysis, safety, and plant physiology. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 16, 55–132.
- FSANZ (Food Standards Australia New Zealand). (2014). Survey of cyanogenic glycosides in plant-based foods in Australia and New Zealand. 2010–13. (str. 1–78). <https://www.foodstandards.gov.au/consumer/chemicals/cassava/Documents/FINAL%20report%20on%20survey%20of%20cyanogenic%20glycosides%20in%20plant-based%20foods.pdf>
- Ge, Y., Liu, P., Yang, R., Zhang, L., Chen, H., Camara, I., Liu, Y. in Shi, W. (2015). Insecticidal constituents and activity of alkaloids from *Cynanchum mongolicum*. *Molecules*, 20, 17483–17492. <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/11/2163>
- Gleadow, R. M. in Møller, B. L. (2014). Cyanogenic glycosides: synthesis, physiology, and phenotypic plasticity. *Annual Review of Plant Biology*, 65, 155–185.
- Gomez, G. in Valdivieso, M. (1983). The effect of variety and plant age on cyanide content, chemical composition and quality of cassava roots. *Nutrition Reports International*, 27(4), 857–865.
- Gouveia, C. S. S., Ganança, J. F. T., Lebot, V. in Pinheiro de Carvalho, M. Â. A. (2018). Quantitation of oxalates in corms and shoots of *Colocasia esculenta* (L.) Schott under drought conditions. *Acta Physiologiae Plantarum*, 40(12), 214.
- Grentz, L. in Massey, L. K. (2002). Contribution of dietary oxalate to urinary oxalate in health and disease. *Topics in Clinical Nutrition*, 17, 60–70.
- Hamel, J. (2011). A review of acute cyanide poisoning with a treatment update. *Critical Care Nurse*, 31, 72–82.
- Haque, M. R. in Bradbury, J. H. (2002). Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods. *Food Chemistry*, 77, 107–114.
- Hartmann, T. in Witte, L. (1995). Chemistry, biology and chemoecology of the pyrrolizidine alkaloids: Chapter 4. V S. W. Pelletier, (Ed.), *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*. (str. 155–233).
- Hatch, M. in Freel, R. W. (2005). Intestinal transport of an obdurate anion: oxalate. *Urological Research*, 33, 1–18.
- Hepler, P. K. (2005). Calcium: a central regulator of plant growth and development. *The Plant Cell*, 17(8), 2142–55.
- Holmes, R. P., Goodman, H. O. in Assimos, D. G. (1995). Dietary oxalate and its intestinal absorption. *Scanning Microscopy*, 9, 1109–20.
- Hönow, R. in Hesse, A. (2002). Comparison of extraction methods for the determination of soluble and total oxalate in foods by HPLC-enzyme-reactor. *Food Chemistry*, 78, 511–521.
- Imenšek, N., Kristl, J., Sem, V. in Ivančič, A. (2020). Elderberry (*Sambucus* spp.) interspecific hybridization and its impact on fruit oxalates. *Plant Breeding*, 139, 811–820.
- Jaeger, P. in Robertson, W. G. (2004). Role of dietary intake and intestinal absorption of oxalate in calcium stone formation. *Nephron Physiology*, 98, 64–71.
- James, L. F. in Cronin, E. H. (1974). Management practices to minimize death losses of sheep grazing halogeton-infested range. *Journal of Range Management*, 27(6), 424–426.
- Jonassen, J., Kohjimoto, Y., Scheid, C. in Schmidt, M. (2005). Oxalate toxicity in renal cells. *Urological Research*, 33(5), 329–339.
- Judprasong, K., Charoenkakitkul, S., Sungpang, P., Vasanachitt, K. in Nakjamanong, Y. (2006). Total and soluble oxalate contents in Thai vegetables, cereal grains and legume seeds and their changes after cooking. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 340–347.

- Kaltner, H., Toegel, S. G., Caballero, G., Manning, J. C., Ledeen, R. W. in Gabius, H. J. (2017). Galectins: their network and roles in immunity/tumor growth control. *Histochemistry and Cell Biology*, 147, 239–256.
- Karou, D., Savadogo, A., Canini, A., Yameogo, S., Montesano, C., Simpore, J., Colizzi, V. in Kемdirimi, O. C. C., Chukwu, O. A. in Anchinewhu, S. C. (1995). Effect of traditional processing of cassava on the cyanide content of gari and cassava flour. *Plant Foods for Human Nutrition*, 48, 335–339.
- Kitchen, J. W. in Burns, E. E. (2006). The effect of maturity on the oxalate content of spinach (*Spinacia oleracea* L.). *Journal of Food Science*, 30(4), 589–593.
- Kobayashi, K., Hattori, T., Honda, Y. in Kirimura, K. (2014). Oxalic acid production by citric acid-producing *Aspergillus niger* overexpressing the oxaloacetate hydrolase gene oahA. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 41, 749–756.
- Kostman, T. A. in Franceschi, V. R. (2000). Cell and calcium oxalate crystal growth is coordinated to achieve high-capacity calcium regulation in plants. *Protoplasma*, 214, 166–179.
- Kozukue, E., Kozukue, N. in Kurosaki, T. (1983). Organic acid, sugar, and amino acid composition of bamboo shoots. *Journal of Food Science*, 48, 935–938.
- Kristl, J., Sem, V., Mergeduš, A., Zavišek, M., Ivančič, A. in Lebot, V. (2021). Variation in oxalate content among corm parts, harvest time, and cultivars of taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott). *Journal of Food Composition and Analysis*, 102, 104001.
- Kristl, J. 2022. Kemijske analize metode v kmetijstvu in toksične snovi v ekosistemih: navodila za laboratorijske vaje. Univerzitetna založba. doi: 10.18690 / um.fkbv.2.2022
- Kuhn, R. in Löw, I. (1954). Die Konstitution des Solanins. *Angewandte Chemie*, 66, 639–640.
- Kurek, J. (2019). Introductory Chapter: Alkaloids – Their importance in nature and for human life. <https://www.intechopen.com/chapters/66742>
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6222>
- Langel, D., Ober, D. in Pelsler, P. B. (2011). The evolution of pyrrolizidine alkaloid biosynthesis and diversity in the Senecioneae. *Phytochemistry Reviews*, 10, 3–74.
- Lee, J., Zhang, G., Wood, E., Castillo, C. R. in Mitchell, A. E. (2013). Quantification of amygdalin in nonbitter, semibitter, and bitter almonds (*Prunus dulcis*) by UHPLC-(EIS)QqQ MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 7754–7759.
- Liebman, M. in Al-Wahsh, I. A. (2011). Probiotics and other key determinants of dietary oxalate absorption. *Advances in Nutrition*, 2(3), 254–260.
- Liu, X. X., Zhou, K., Hu, Y., Jin, R., Lu, L. L., Jin, C. W. in Lin, X. Y. (2015). Oxalate synthesis in leaves is associated with root uptake of nitrate and its assimilation in spinach (*Spinacia oleracea* L.) plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(10), 2105–16.
- Louisse, J., Rijkers, D., Stoop, G., Holleboom, W. J., Delagrang, M., Molthof, E., Mulder, P. P. J., Hoogenboom, R. L. A. P., Audebert, M. in Peijnenburg, A. A. C. M. (2019). Determination of genotoxic potencies of pyrrolizidine alkaloids in HepaRG cells using the γ H2AX assay. *Food and Chemical Toxicology*, 131, 110532.
- Ma, J. F., Zheng, S. J., Hiradate, S. in Matsumoto, H. (1997). Detoxifying aluminum with buckwheat. *Nature*, 390, 569–570.
- Ma, J. F., Hiradate, S. in Matsumoto, H. (1998): High aluminum resistance in buckwheat. II. Oxalic acid detoxifies aluminum internally. *Plant Physiology*, 117(3), 753–759.
- Malagon, J., in Garrido, A. (1990). Relation between cyanogenic glycosides content and the resistance to *Capnodis tenebrionis* (L.) in stone fruits. *Boletín de Sanidad Vegetal*, 16, 499–503.
- Matucci, A., Veneri, G., Dalla Pellegrina, C., Zoccatelli, G., Vincenzi, S., Chignola, R., Peruffo, A. D. B. in Rizzi, C. (2004). Temperature-dependent decay of wheat germ agglutinin activity and its implications for food processing and analysis. *Food Control*, 15, 391–395.
- Mazen, A. M. A. in El Maghraby, O. M. O. (1997). Accumulation of cadmium, lead and strontium and a role of calcium oxalate in water hyacinth tolerance. *Biologia Plantarum*, 40(3), 411–417.
- Mazen, A. M. A. (2004). Calcium oxalate deposits in leaves of *Corchorus olitorius* as related to accumulation of toxic metals. *Russian Journal of Plant Physiology*, 51(2), 281–285.
- Medoua, G. N., Mbome, I. L., Agbor-Egbe, T. in Mbofung, C. M. F. (2007). Antinutritional factors changes occurring in trifoliate yam (*Dioscorea dumetorum*) tubers after harvest. *Food Chemistry*, 102, 716–720.
- Meiners, T. (2015). Chemical ecology and evolution of plant–insect interactions: A multitrophic perspective. *Current Opinion in Insect Science*, 8, 22–28.
- Meleoug, M. M., Cho, E. in Chun, O. K. (2018). Furocoumarins: A review of biochemical activities, dietary sources and intake, and potential health risks. *Food and Chemical Toxicology*, 113, 99–107.

- Melough, M. M. in Chun, O. K. (2018). Dietary furocoumarins and skin cancer: A review of current biological evidence. *Food and Chemical Toxicology*, 122, 163–171.
- Mergeduš, A. (2016). *Časovna dinamika in variacija kemijske sestave posameznih delov korma tara* [Doktorska disertacija]. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede. <https://dk.um.si/Dokument.php?id=87700>.
- Nataka, P. A. in McConn, M. M. (2007). Genetic evidence for differences in the pathways of druse and prismatic calcium oxalate crystal formation in *Medicago truncatula*. *Functional Plant Biology*, 34, 332–338.
- Nema, P. K., Ramayya, N., Duncan, E. in Niranjana, K. (2008). Potato glycoalkaloids: formation and strategies for mitigation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 1869–1881.
- Nguyễn, H. V. H., Lê, H. M. in Savage, G. P. (2018). Effects of maturity at harvesting and primary processing of cocoa beans on oxalate contents of cocoa powder. *Journal of Food Composition and Analysis*, 67, 86–90.
- Nguyen, H. V. H. in Savage, G. P. (2013). Oxalate content of New Zealand grown and imported fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31(2), 180–184.
- Nishiura, J. L., Martini, L. A., Mendonça, C. O. G., Schor, N. in Heilberg, I. P. (2002). Effect of calcium intake on urinary oxalate excretion in calcium stone-forming patients. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 35, 669–675.
- Noonan, S. C. in Savage, G. P. (1999). Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 8, 64–74.
- Ntawuruhunga, P., Whyte, J. B. A. in Rubaihayo, P. (2007). Effect of altitude and plant age on cyanogenic potential, dry matter, starch and sugar content in cassava genotypes. *Proceedings of the 13th ISTRC Symposium* (str. 177–185).
- Osmolovskaya, N., Vu, D. V. in Kuchaeva, L. (2018). The role of organic acids in heavy metal tolerance in plants. *Biological Communications*, 63(1) 9–16.
- Paradiso, R., Arena, C., Roupheal, Y., d'Acquino, L., Makris, K., Vitaglione, P. in De Pascale, S. (2019). Growth, photosynthetic activity and tuber quality of two potato cultivars in controlled environment as affected by light source. *Plant Biosystems*, 153, 725–735.
- Peroutka, R., Schultova, V., Botek, P. in Hajšlova, J. (2007). Analysis of furanocoumarins in vegetables (*Apiaceae*) and citrus fruit (*Rutaceae*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(11), 2152–2163.
- Rahman, A., Lee, S-H., Ji, H. C., Kabir, A. H., Jones, C. S. in Lee, K. W. (2018). Importance of mineral nutrition for migrating aluminum toxicity in plants on acidic soils: Current status and opportunities. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(10), 3073.
- Rassam, M., Bulley, S. M. in Laing, W. A. (2007). Oxalate and ascorbate in *Actinidia* fruit and leaves. *Acta Horticulture*, 753, 479–485.
- Rassam, M. in Laing, W. (2005). Variation in ascorbic acid and oxalate levels in the fruit of *Actinidia chinensis* tissues and genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2322–2326.
- Rawat, K., Nirmala, C. in Bisht, M. S. (2015). Processing techniques for reduction of cyanogenic glycosides from bamboo shoots. 10th World Bamboo Congress, Korea.
- Riemenschneider, W. in Tanifuji, M. (2011). Oxalic acid. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/OxalicAcidTR.pdf>.
- Rosenkranz, P., Aumeier, P. in Ziegelmann, B. (2010). Biology and control of *Varroa destructor*. *Journal of Invertebrate Pathology*, 103, 96–119.
- Seigler, D. S. (1991). Cyanide and cyanogenic glycosides. V G. A. Rosenthal in M. R. Berenbaum (Eds.), *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites* (str. 35–77). Academic Press.
- Salinas, M. L., Ogura, T. in Soffchi, L. (2001). Irritant contact dermatitis caused by needle-like calcium oxalate crystals, raphides, in *Agave tequilana* among workers in tequila distilleries and agave plantations. *Contact Dermatitis*, 44(2), 94–6.
- Saltz, D., Schmidt, H., Rowen, M., Arnon, K., Ward, D. in Schmidt, I. (1999). Assessing grazing impacts by remote sensing in hyper-arid environments. *Journal of Range Management*, 52(5), 500–507.
- Sánchez-Mata, M. C., Yokoyama, W. E., Hong, Y-J. in Prohens, J. (2010). Alpha-solasonine and alpha-solamargine contents of gboma (*Solanum macrocarpon* L.) and scarlet (*Solanum aethiopicum* L.) eggplants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 5502–5508.
- Santos, A. F. S., da Silva, M. D. C., Napoleão, T. H., Paiva, P. M. G., Correia, M. T. S. in Coelho, C. B. B. (2014). Lectins: Function, structure, biological properties and potential applications. *Current Topics in Peptide & Protein Research*, 15, 41–62.
- Savage, G. P. (2002). Oxalates in human foods. *Proceedings of the Nutrition Society of New Zealand*, 27, 4–24.

- Savage, G. P. in Mårtensson, L. (2010). Comparison of the estimates of the oxalate content of taro leaves and corms and a selection of Indian vegetables following hot water, hot acid and *in vitro* extraction methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 113–117.
- Savage, G. P., Vanhanen, L., Mason, S. in Ross, A. B. (2000). Effect of cooking on the soluble and insoluble oxalate content of some New Zealand foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 13, 201–206.
- Schrenk, D., Gao, L., Lin, G., Mahony, C., Mulder, P. P. J., Peijnenburg, A., Pfuhler, S., Rietjens, I. M. C. M., Rutz, L., Steinhoff, B. in These, A. (2020). Pyrrolizidine alkaloids in food and phytomedicine: Occurrence, exposure, toxicity, mechanisms, and risk assessment - A review. *Food and Chemical Toxicology*, 136, 111107.
- Scott, B. R., Pathak, M. A. in Mohn, G. R. (1976). Molecular and genetic basis of furocoumarin reactions. *Mutation Research – Genetic Toxicology*, 39, 29–74.
- Senica, M., Stampar, F., Veberic, V. in Mikulic-Petkovsek, M. (2017). The higher the better? Differences in phenolics and cyanogenic glycosides in sambucus nigra leaves, flowers and berries from different altitudes. *Journal of the Sciences of Food and Agriculture*, 97, 2623–2632.
- Sharon, N. in Lis, H. (1972). Lectins: cell-agglutinating and sugar-specific proteins. *Science*, 15, 177(4053), 949–59.
- Siener, R., Ebert, D., Nicolay, C. in Hesse, A. (2003). Dietary risk factors for hyperoxaluria in calcium oxalate stone formers. *Kidney International*, 63(3), 1037–1043.
- Speiers, G. (1993). Cyanogenic glycosides. Toxicological evaluation of certain food additives and naturally occurring toxicants. WHO Food Additive Series 30. Geneva. <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v30je18.htm>
- Traore, A. S. (2005). Antibacterial activity of alkaloids from *Sida acuta*. *African Journal of Biotechnology*, 4(12), 1452–1457.
- Suutarinen, J., Honkapää, K., Heiniö, R. L., Autio, K. in Morkkila, M. (2000). The effect of different prefreezing treatments on the structure of strawberries before and after jam making. *LWT - Food Science and Technology*, 33(3), 188–201.
- Tuncel, G., Nout, M. J. R. in Brimer, L. (1995a). The effects of grinding, soaking and cooking on the degradation of amygdalin of bitter apricot seeds. *Food Chemistry*, 53, 447–451.
- Tuncel, G., Nout, M. J. R. in Brimer, L. (1995b). Degradation of cyanogenic glycosides of bitter apricot seeds (*Prunus armeniaca*) by endogenous and added enzymes as affected by heat treatments and particle size. *Food Chemistry*, 63, 65–69.
- Van Buul, V. J. in Brouns, F. J. P. H. (2014). Health effects of wheat lectins: A review. *Journal of Cereal Science*, 59(2), 112–117.
- Vetter, J. (2000). Plant cyanogenic glycosides. *Toxicon*, 38, 11–36.
- Vodnik, D., 2012. *Osnove fiziologije rastlin*. Ljubljana: Biotehniška fakulteta.
- White, P. J. (2000). Calcium channels in higher plants. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1465, 171–189.
- Williams, H. E. in Wandzilak, T. R. (1989). Oxalate synthesis, transport and hyperoxaluric syndromes. *Journal of Urology*, 141, 742–9.
- WHO. (2018). *Natural toxins in food*. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/natural-toxins-in-food>
- Yamashita, T., Sano, T., Hashimoto, T. in Kanazawa, K. (2007). Development of a method to remove cyanogenic glycosides from flaxseed meal. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 70–75.

TOKSIČNE SNOVI V EKOSISTEMIH

UREJENI ZAPISKI PREDAVANJ

JANJA KRISTL

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede, Maribor, Slovenija.

E-pošta: janja.kristl@um.si

Povzetek Urejeni zapiski predavanj so namenjeni študentom prvega letnika magistrskega študijskega programa Kmetijstvo na Fakulteti za kmetijstvo in biosistemske vede Univerze v Mariboru. V uvodnem delu je na kratko opisana zgodovina ekotoksikologije in so razloženi posamezni pojmi. Sledi poglavje, ki obravnava anorganska onesnaževala. Najprej so opisane splošne lastnosti kovin, toksičnost in esencialnost kovin ter organokovinske spojine. Podrobneje so obravnavani svinec, živo srebro in radioaktivni izotopi. Od nekovinskih onesnaževal je podrobno obravnavan dušik, in sicer dušikovi oksidi in nitrati. S kroženjem dušika v naravi in njegovo esencialnostjo za rast rastlin študente podrobno seznanijo na prvi stopnji študija. Tukaj obravnavamo predvsem izpostavljenost, dejavnike, ki vplivajo na vsebnost nitratov v živilih, uporabo nitritov in nitratov kot konzervansov in toksične učinke le-teh. Poglavja, ki sledijo, so namenjena organskim onesnaževalom, od katerih je pozornost namenjena policikličnim aromatskim ogljikovodikom, polikloriranim bifenilom, dioksinom in furanom ter organoklorovim pesticidom. V zadnjem poglavju se seznanimo s pogosteje raziskovanimi naravnimi toksini in podrobneje spoznamo cianogene glikozide in oksalate.

Ključne besede:

svinec,
živo srebro,
radioaktivni
izotopi,
nitrati,
nitriti,
policiklični
aromatski
ogljikovodiki,
poliklorirani
bifenili,
dioksini,
furani,
organoklorovi
pesticidi,
cianogeni
glikozidi,
oksalati



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kmetijstvo
in biosistemske vede

