

Hrvatska agencija za hranu
Ivana Gundulića 36 b
31 000 O S I J E K

Mišljenje prihvaćeno na 3. sjednici Znanstvenog vijeća Hrvatske agencije za hranu
09. ožujka 2009., Osijek

MIŠLJENJE O OPASNOSTI OD CIJANOURIČNE KISELINE U SLATKOJ SIRUTKI U PRAHU S OSVRTOM NA MELAMIN

U izradi ovog Mišljenja sudjelovali su djelatnici Hrvatske agencije za hranu i radna skupina imenovana od Znanstvenog vijeća Hrvatske agencije za hranu. Želimo zahvaliti članovima radne skupine za izradu Mišljenja u koju su bili uključeni prof. dr. sc. Albert Marinculić, prof. dr. sc. Franjo Plavšić, dr. sc. Rajka Božanić na čelu sa predsjednicom Znanstvenog vijeća prof. dr. sc. Vesnom Lelas, kao i članovima Znanstvenog vijeća na konstruktivnim prijedlozima i krajnjem donošenju Mišljenja.

UVOD

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja (MPRRR) RH zaprimilo je 31.10.2008. godine od Europske Komisije (EK) DG SANCO-RASFF obavijest RASFF – broj 2008.1373 o prisutnosti cijanourične kiseline u slatkoj sirutki u prahu proizvođača Dukat d.d. iz Hrvatske.

Proizvod je distribuiran u Austriju preko Njemačke, gdje je Austrijska agencija za zdravlje i sigurnost hrane 15. 10. 2008. službenom kontrolom navedenog proizvoda otkrila prisutnost cijanourične kiseline u količini od 7,4 i 6,9 mg/kg.

Na temelju RASFF obavijesti Uprava za sigurnost hrane MPRRR je poduzela mjere i putem veterinarske inspekcije pokrenula službenu istragu o čemu je obavijestila i EK DG SANCO-RASFF.

Proizvođač Dukat d.d. potom šalje uzorke slatke sirutke u prahu na ponovnu analizu Europskom ovlaštenom laboratoriju (Eurofines analytics).

Rezultati analiza provedeni 4.11.2008. godine potvrđuju prisutnost cijanourične kiseline u količini od 4 mg/kg odnosno 9 mg/kg, te melamina u količini manjoj od 1 mg/kg.

Temeljem svih rezultata analiza provedenih na predmetnoj sirutki u prahu, analiza pasteriziranog mlijeka i sirutke na prisustvo pesticida, analiza plastične ambalaže na prisustvo melamina i cijanourične kiseline, te podataka o dezinfekcijskim sredstvima i načinu njihove uporabe u tehnološkom procesu, Veterinarska inspekcija donijela je svoje mišljenje, koje je Uprava za sigurnost hrane MPRRR-a dostavila EK DG SANCO-RASFF-u. Istovremeno je, sukladno članku 33. stavku 1. i 2. Zakona o hrani (NN 46/07), MPRRR zatražilo 7. 01. 2009. godine od Hrvatske agencije za hranu davanje znanstvenog mišljenja o navedenom predmetu a vezano uz opasnost od cijanourične kiseline u predmetnoj slatkoj sirutki u prahu na zdravlje ljudi ili životinja.

U Hrvatskoj agenciji za hranu je, potom, formirana radna skupina Znanstvenog vijeća koja se sastala 3.02. 2009. godine i razmotrila sve činjenice i podatke, te donijela svoje mišljenje.

IDENTIFIKACIJA OPASNOSTI

U slatkoj sirutki u prahu utvrđeno je prisustvo cijanourične kiseline u količinama od 4 do 9 mg/kg, te melamina u količini manjoj od 1 mg/kg. Istovremeno u plastičnim vrećama u koje se sirutka u prahu pakira utvrđeno je manje od 5 mg/kg cijanourične kiseline i manje od 2 mg/kg melamina.

Sve analize provedene su ovlaštenim europskim laboratorijima standardnim metodama.

Prema nalazu Veterinarske inspekcije MPRRR, rezultati ispitivanja moguće migracije pojedinih sastojaka ambalaže u proizvod, ukazuju da cijanourična kiselina nađena u proizvodu ne potječe iz ambalaže.

Rezultati analiza na prisustvo pesticida u sirutki u prahu i pasteriziranom mlijeku (s obzirom da je melamin minorni metabolit ciromazina) pokazuju da je u oba proizvoda ta količina manja od 0,1 mg/kg. Ti rezultati ukazuju na činjenicu da cijanourična kiselina ne potječe od melamina.

Za dezinfekciju postrojenja u kojem se slatka sirutka u prahu proizvodi koristi se preparat IZOSAN G (CAS No 51580-86-0, proizvođač: Pliva Hrvatska d.o.o.) koji je 100%-tni natrijev dikloroizocijanurat dihidratat. Stoga je za pretpostaviti da cijanourična kiselina pronađena u sirutki u prahu potječe od dezinfekcijskog sredstva IZOSAN G.

KARAKTERIZACIJA OPASNOSTI

Cijanourična kiselina

Cijanourična kiselina ili 1,3,5-triazin-2,4,6-triol (CAS No 108-80-5; EINECS:203-618-5) je strukturni analog melamina i može se naći kao njegova nečistoća. Smatra se da je glavni put nastanka disocijacija diklor-izocijanurata (dezinfekcijsko sredstvo - kod nas preparat IZOSAN). Uglavnom se nalazi u bazenima s vodom ili čak u vodi za piće kad je dezinfekcija obavljena takvim dezinficijensima. FDA dozvoljava prisustvo određene količine cijanourične kiseline i u nekim neproteinskim dušičnim aditivima koji se koriste u hrani za životinje.

Toksičnost cijanourične kiseline je niska i oralni unos za štakore iznosi LD₅₀ 7700 mg/kg tjelesne mase. NOAEL za cijanouričnu kiselinu iznosi 150 mg/kg/dan (OECD 1999). Kod ljudi više od 98% cijanourične kiseline se izluči iz tijela nepromijenjeno unutar 24 sata. Natrij cijanourat koji je testiran u kratkotrajnim i dugotrajnim studijama izloženosti nije pokazao ni genotoksičnost, karcinogenost ili teratogenost.

Tolerantni unos cijanourične kiseline (FDA) je 0,63 mg/kg/dan u Kanadi je to 0,35 mg/kg/dan.

Melamin

Melamin (1,3,5-triazin-2,4,6-triamin) je organski spoj čija masa sadrži čak 66 % dušika.

Upotrebljava se u proizvodnji melaminskih smola, laminata, ljepila, premaza i materijala otpornih na visoku temperaturu. On je također metabolit pesticida ciromazina.

Melamin ima nisku akutnu toksičnost i ona za štakore iznosi LD₅₀ 3161 mg/kg tjelesne mase (OECD 1998). Iz tijela se izlučuje putem urina i vrijeme poluživota u plazmi iznosi 3 sata. Nema podataka o oralnoj toksičnosti melamina kao ni o bubrežnoj toksičnosti kod ljudi. Također dostupni podaci i provedene studije ne pokazuju genotoksičnost ni karcinogenost melamina.

Kombinirana toksičnost cijanourične kiseline i melamina uzrokovana je tvorbom ekstremno netopljivih kristala koji, ako je količina dovoljno velika, izazivaju zatajenje bubrega. Zbog toga su FDA i EFSA uspostavile privremene tolerantne dnevne unose za melamin koja iznosi 0,63 mg/kg tjelesne mase (FDA) i 0,5 mg/kg/tjelesne mase (EFSA). Ove vrijednosti TDI su uspostavljena na temelju eksperimentalnih toksičnih studija za melamin. Studije za kombiniranu toksičnost melamina i cijanourične kiseline nisu još provedene.

PROCJENA IZLOŽENOSTI

FDA i EFSA su uspostavile privremene tolerantne dnevne unose za melamin i njegove analoge koji iznose 0,63 mg/kg tjelesne mase (FDA) i 0,5 mg/kg tjelesne mase (EFSA).

U ovom slučaju, ako se uzme u obzir najviša utvrđena vrijednost za prisustvo cijanourične kiseline u sirutki u prahu (9 mg/kg), te preporučene količine sirutke u ishrani svinja, tada slijedi:

- U tovu svinja: 8 kg/dan svježe sirutke
- Krmače: 12 kg/dan svježe sirutke

Kako svježa sirutka sadrži oko 8 % suhe tvari, a sirutka u prahu oko 95 % suhe tvari, slijedi:

- Svinje u tovu konzumiraju dnevno 670 g sirutke u prahu
- Krmače konzumiraju dnevno 1000 g sirutke u prahu

Ako je tjelesna masa svinje u tovu 50 kg, tada će ona u ovom slučaju dnevno unositi u organizam 0,12 mg/kg tjelesne mase cijanourične kiseline.

Ako je tjelesna masa krmače 100 kg, tada ona unosi u organizam 0,09 mg/kg tjelesne mase cijanourične kiseline.

U oba slučaja su ove količine znatno manje od preporuka FDA (0,63 mg/kg t.m.) odnosno EFSA (0,5 mg/kg t.m.).

KARAKTERIZACIJA RIZIKA

Uvažavajući ranije navedene analitičke podatke za slatku sirutku u prahu (raspon od 4 do 9 mg/kg cijanourične kiseline, manje od 1 mg/kg melamina), toksičnost cijanourične kiseline (vrlo mala), te procjene izloženosti riziku, za konkretan slučaj se može ustvrditi da je rizik po zdravlje zanemariv.

ZAKLJUČAK

Iako je Znanstveno vijeće HAH-a mišljenja da je za konkretan slučaj opasnosti po zdravlje životinja zanemariv, predlažemo da se, s ciljem sprečavanja vraćanja proizvoda sa svjetskih ili domaćeg tržišta, poduzmu odgovarajuće mjere. Preporučenim mjerama spriječila bi se, ili svela na minimum, mogućnost pojave cijanourične kiseline u mliječnim proizvodima.

Preporuke:

1. preispitati HACPP sustav u cijelom procesu proizvodnje sirutke u prahu i ostalih praškastih mliječnih proizvoda
2. prema potrebi utvrditi nove kontrolne točke u procesu proizvodnje – posebno nakon dezinfekcije (kemijske analize)
3. utvrditi potrebu kontrole sirovine na prisutnost cijanourične kiseline pri ulasku u proizvodnju
4. provoditi strogu kontrolu primjene sredstava natrijev dikloroizocijanurat dihidrat pri postupku dezinfekcije na mliječnim farmama, tijekom prijevoza i u objektima u poslovanju hranom
5. dodatno educirati radnike (ali i kooperante proizvođače mlijeka) o primjeni dezinfekcijskih sredstava i o posljedicama koje proizlaze zbog zaostajanja dezinficijensa na opremi i postrojenju

6. utvrditi potrebu uvođenja metode određivanja cijanourične kiseline u svrhu kontrole ostataka dezinficijensa, u ovlaštenu laboratorij u RH
7. izraditi informativan letak za proizvođače mlijeka i objekte o važnosti pravilnog korištenja dezinficijensa

Korišteni izvori informacija:

OECD (1998) Screening Information Data Set for Melamine, CAS No. #108-78-1 read at <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECD/SIDS/108781.pdf>, 17 Sept 08

OECD (1999) Screening Information Data Set for Isocyanuric acid CAS No 108-80-5 read at <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECD/SIDS/108805.pdf> 17 Sept 08

IARC (International Agency for Research on Cancer), 1999. Some chemicals that cause tumours of the kidney, or urinary bladder in rodents and some other substances. IARC Monogr.Eval.Carcinogen.Risks.Hum. 73, 329-338.

Ishiwata,H., Inoue,T., Yamazaki,T., and Yoshihira,K. 1987. Liquid chromatographic determination of melamine in beverages. J.Assoc.Off Anal.Chem. 70, 457-460.

US-FDA (U.S. Food and Drug Administration), 2007a. Interim melamine and analogues safety/risk assessment. Available at URL:

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/melamra.html>

US-FDA (U.S. Food and Drug Administration), 2007b. GC-MS Screen for the Presence of Melamine, Ammeline, Ammelide and Cyanuric Acid. Available at URL:

<http://www.fda.gov/cvm/GCMSMelamine.htm>

US-EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2007. PAN Pesticides Database – Chemicals. Available at URL:

http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33021#Toxicity

EFSA (European Food safety Authority), 2007.; EFSA'S provisional statement on a request from the european commission related to melamine and structurally related compounds such as cyanuric acid in protein-rich ingredients used for feed and food

http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale178620753812_1178625242716.htm

CLID (2000) Datasheet on Melamine <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/> read at 24 Sept 08

WHO 2008:Melamine and Cyanuric acid: Toxicity, Preliminary Risk Assessment and Guidance on Levels in Food 25 September 2008, - Updated 30 October 2008

http://www.who.int/foodsafety/fs_management/Melamine.pdf

EFSA (European Food safety Authority), 2008.; Statement of EFSA on risks for public health due to the presences of melamine in infant milk and other milk products in China; Question number: EFSA-Q-2008-695

http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-178620753812_1211902098495.htm