

ОЦЕНКА НА ВЪЗМОЖНИТЕ РИСКОВЕ ЗА ЗДРАВЕТО НА КОНСУМАТОРИТЕ ОТ НАЛИЧИЕТО НА БРОМИДИ В ХРАНИТЕ

1. Въведение

Соли на химичния елемент бром (бромиди/бромидни йони) могат да се установят в храните в резултат на замърсяване от различни източници, най-често от употребата на определени видове пестициди. Високи концентрации в храните могат да доведат до негативни за здравето на консуматорите ефекти, най-вече в резултат на продължителен прием.

2. Елементът бром и неговите съединения – свойства и значение

Халогените са химични елементи, които включват следните елементите: флуор, хлор, бром, йод, астатий, унунсептий. Те представляват газове или твърди вещества с изключение на **брома**, който при нормални условия е течност. Всички халогени са добре разтворими във вода. В природата се срещат във вид на разнообразни химични съединения. Съединенията на брома намират разнообразни приложения. AgBr (сребърен бромид) се използва във фотографията, редица пестициди съдържат бром в химичната си структура. В миналото, бромиди са се използвали при лечение на епилепсия (1). Бромиди (бромидни йони) могат да се установят в околната среда (води, почви), откъдето да попаднат в хранителната верига.

3. Източници на експозиция от бромидни йони/бромиди

3.1. Природни източници: Бромиди естествено се откриват в околната среда. Съдържанието на бром (под формата на бромиден јон) във водите (пресни, подпочвени, дъждовни) не е високо; най-високо е в морските води, които са главният природен източник на бромидни йони (2). Концентрациите в прясната вода обикновено варират от много ниски нива до количества от порядъка на 0,5 mg/L (3).

В различните почви съдържанието е различно. Най-високо е в близост до морски водоеми, като намалява с отдалечаването от тях. От голямо значение е видът на почвата. Най-високо е съдържанието му в почви с високо хумусно съдържание. В обработвани земи съдържанието на бром/бромидни йони е по-ниско, отколкото в необработени, поради отмиването му от там при напояването (2).

3.2. Антропогенни източници: Три са главните фактори за наличието на бром/бромидни йони в околната среда, вследствие човешката дейност. Това са рудодобива, емисията вследствие изчистването на оловосъдържащия бензин, **от употребата на торове и пестициди в земеделието** и от фармацевтичната и козметична промишленост.

Важен източник за наличието на бром/бромидни йони в земеделските земи са бром съдържащите пестициди: 1,2-дибромоетан, метилбромид /неразрешени в ЕС/ и 1,2-дибromo-3-хлорпропан (DBCP, използван в миналото като почвен фумигант и нематоцид). Най-употребяваният количествено пестицид е метилбромид, широко използван като фумигант срещу насекоми, акари, нематоди, гризачи и бактерии. Голяма част (70-90%) от приложения метилбромид се изпарява в атмосферата. Оставащият в почвата метилбромид се разгражда от органичната материя или чрез хидролизата, което освобождава бромидния юон в почвата, от където попада в

подпочвените води. Според фитопатологични поручвания, бромидния йон се приема лесно от растенията, но приемането варира в зависимост от растителния вид. Метилбромидът е основният източник за наличие на бромидни йони в земеделските райони и получената от тях продукция. Добре е почвите в оранжериите, след фумигация с метилбромид, да бъдат периодично промивани, за предотвратяване наличието на високи остатъчни количества от бромидни йони в културите (2).

Земеделските торове, най-вече калиевите, също могат да съдържат бромидни йони. Някои соли за отстраняване на леда по пътищата също съдържат бромидни йони.

4. Метилбромид

4.1. Физико-химични свойства

Метилбромидът (CH_3Br), е безцветна течност, силно разтворим в органични разтворители. При температура от 3,6-4,5 °C се превръща в газ. Във въздуха не е запалим. Под въздействие на високи температури (500 °C) се разлага с образуване на HBr. Понякога техническият метил- бромид има неприятна миризма, която може да се задържи за няколко дни в помещението, в което е извършена фумигация, дори след пълна дегазация, но тя не се предава на обработените продукти (4).

4.2. Приложение

Като продукт за растителна защита метилбромид намира приложение за фумигация на:

- зърно, фураж, складови неприятели (растителни продукти на склад);
- дървен материал и дървен опаковъчен материал;
- посадъчен материал;
- сурови храни: плодове (семкови и костилкови видове), грозде, бобови култури (включително боб и грах), картофи, домати, краставици, цитрусови плодове;
- контейнери предназначени за транспорт на растителни продукти;
- оранжерии и парници за обеззаразяване на почвата срещу почвени вредители;
- предприятия за преработка на зърно и зърнохранилища;

4.3. Механизъм на действие

Метилбромидът е токсичен за всички фази от развитието на насекомите и акарите-яйце, ларва и имаго. Токсичността за вредните насекоми и акари е свързана с високата му способност да се метилира чрез взаимодействие с ензимите, съдържащи сулфхидрилни групи, като по този начин нарушива процеса на окислително-въстановителните процеси и въглехидратната обмяна в клетката. Действието на метилбромид върху вредните насекоми е бавно, така че ефективността на фумигацията следва да се определя не по-рано от 24 часа след дегазация на помещението (4).

4.4. Фитотоксичност

Метилбромид в течно състояние има силно фитотоксично действие върху зелените части на растенията, семената и посадъчния материал. В препоръчваните концентрации и експозиции на газообразния метилбромид обаче не причинява изгаряния по растенията при температури до 32 °C, не вреди и на пресните плодове и зеленчуци, както и посадъчния материал.

4.5. Статус на разрешението за употреба

Към настоящия момент метилбромид е забранен за употреба в страните членки и в страните подписали „Монреалския протокол за веществата, които нарушават озоновия слой“, който гарантира пълно спиране на употребата му в индустриализираните страни до 2010 г.

5. Токсикологични свойства и характеристики

5.1. Бром

Бромът е силно отровен (5,6). При наличие на дори ниски концентрации от бромни пари във въздуха човек получава тежко отравяне. Течният бром разяжда кожата, като причинява болезнени, трудно зарастващи рани. При хронична интоксикация с бром се появяват дихателни, кожни и очни възпаления, нарушена функция на щитовидната жлеза и надбъбреците, парадонтоза, стомашни и сърдечно-съдови оплаквания.

5.2. Метилбромид

Метилбромидът е силно токсичен за хората и топлокръвните животни. При попадане в организма променя кръвната картина и нарушива функцията на нервната система. Като силен агент за метилиране, има отрицателно въздействие върху процесите на синтез и разграждане на въглеводородите в клетките.

Токсичните ефекти обикновено са свързани с образуването на метанол и неговите метаболити (формалдехид и мравчена киселина) в организма. Наблюдава се и рязко спадане на съдържанието на гликоген в черния дроб. В организма на бозайниците бързо се разгражда в метанол и формалдехид и това допълнително увеличава токсичния ефект. Според степента на токсичност за топлокръвните животни, се отнася към силно токсичните вещества. Метилбромид се отнася към групата от съединения, които увреждат предимно нервната система, бъбреците и белите дробове.

Симптоми на отравяне

Клиничната картина на отравяне при човек обикновено се характеризира с наличието на латентен период. Налице е обща слабост, виене на свят, главоболие, гадене и понякога повръщане, колебания в походката, трепор на крайниците, нарушения на зрението, зачервяване на лицето и кожата, ускорен или забавен пулс, хипотония. Вторият период, който може да започне в рамките на 2-12 часа или дори 1-2 дни, се характеризира с бързото развитие на мускулни потрепвания, епилептиформни гърчове, треперене на крайниците, двойно виждане, разширени зеници и липса на реакция на светлина, координация разстройство на координацията на движенията.

Хронична интоксикация настъпва няколко седмици или месеци след началото на работа с метилбромид и е придружено от главоболие, виене на свят, сънливост, слабост в крайниците, изтръпване на пръстите на ръцете, повишено слюноотделение и потене, гадене, болки в сърдечната област, нарушено зрение и слухови халюцинации.

5.3. Бромиди

Бромидите проявяват ниска остра токсичност при изследвания при експерименталните животни (LD_{50} 3500-7000 mg/kg т.т.). Експериментални

изследвания при плъхове при високи нива и продължителен прием показват ефекти върху хормоните на щитовидната жлеза, репродуктивните органи, както и намалена жизнеспособност на поколението (3). За ниво, при което не се наблюдава ефект (NOAEL) от тези изследвания е определена стойност от 12 mg/kg т.т. на ден на база ефектите върху щитовидната жлеза (7).

Тъй като в миналото, бромид е използван като седативно средство и за лечение на епилепсия при дози до 100 mg/kg т.т. на ден, са докладвани редица случаи на интоксикация при прием на бромиди. Големи дози от бромид могат да предизвикат гадене, повръщане, коремна болка, кома и парализа. При хронична интоксикация се засяга нервната система, секрецията на жлезите и стомашно-чревния тракт (3,8).

6. Допустима дневна доза и оценка на риска свързан с наличието на високи нива на бромидни йони в храни

Неорганичният бромид е оценен от Съвместния FAO/WHO комитет по пестицидни остатъци (JMPR) през 1966г., който препоръчва стойност за допустим дневен прием (ADI) до 1 mg/kg телесно тегло (т.т.), определен на база минималната фармакологично ефективна доза при хора от около 900 mg калиев бромид, еквивалентен на 600 mg от бромидния йон. На този етап е отбелязана необходимостта стойността да бъде потвърдена от допълнителни токсикологични изследвания при хора.

По-късно през 1997г. Европейската Агенция за Оценка на Медицински Препарати (EMEA) установява допустим дневен прием за неорганичен бромид от 0,4 mg/kg т.т. на ден. Тази стойност е получена въз основа на серия от изследвания при хора, от които е установено, ниво на прием при което не се наблюдава ефект (NOEL) от 4 mg бромид/kg т.т. на ден и допълнителен фактор на несигурност – 10, който да отчете различията между отделните индивиди при хората (9).

Това означава, че при възрастен индивид (със средно тегло 70 kg) приемът на 28 mg бромид на ден не се очаква предизвика негативен ефект и съответно да доведе до риск за здравето. Съответно, при дете (средно тегло 12 kg), тази стойност се равнява на 4.8 mg бромид на ден.

На базата на информация, публикувана в медиите са установени високи концентрации на бромид в домати – 154 mg/kg (<http://marica.bg> от 27.11.2013). Изчисленията, направени въз основа на определените норми на допустим дневен прием (9) показват, че консумацията на домати на ден, съдържащи съответните високи нива бромид от възрастен индивид не би довела до негативен за здравето ефект, при прием на количество до 180 g или до 30 g (за малко дете). Тази оценка отразява рисъкът при продължителен прием на домати, замърсени с установените количества бромид. Посочените количества домати, (180 g (при възрастен) или 30 g (за малко дете)), не биха представлявали рисък за здравето и при еднократен прием на продукт със съответните завишени нива от бромид. Като цяло бромидът има ниска остра токсичност и за това е малко вероятно, при еднократен прием на продукти със завишени нива да се застраши здравето на консуматора. От тази гледна точка, остра референтна доза за бромид не е установена, т.е. не е определено количеството бромид в храните, изразено на база телесно тегло, което може да бъде прието за период от 24 часа или по-малко, без значим рисък за здравето.

Трябва да се отбележи факта, че направената оценка не е осъществена на база приема на бромид от всички възможни източници на експозиция. Такова изследване за България до момента не е осъществявано. За сравнение, изследване правено в Холандия е показало, че средно консуматорите са изложени на експозиция на бромид

от храната до 8,4-9,4 mg на човек на ден (9). В САЩ приемът на бромид от зърнени храни, ядки и риба е оценен в рамките на 2-8 mg на ден (10).

По настояще максималните остатъчни нива от неограничен бромид, съобразно Европейското Законодателство при домати са 50 mg/kg. През 2013 г., Европейският Орган по Безопасност на Храните (EFSA) преразглежда максималните остатъчни количества за метил бромид. По отношение на бромидния йон, EFSA подчертава, че е необходимо токсикологичната референтна стойност да бъде потвърдена, да се оцени дали е необходимо да бъде установена ARfD, както и да се оценят нивата му в храните и експозицията на консуматорите от всички възможни източници (11).

Въпреки несигурността в оценката поради недостига на данни за да се оцени експозицията от бромиди от всички храни, които биха могли да го съдържат, както и липсата на установена стойност за ARfD, тя ясно показва, че такива високи стойности на бромиди в хранителните продукти не бива да се допускат, тъй като при консумация на по-големи количества продукт и при продължителен прием могат да доведат до риск за здравето, особено при децата.

Литература:

1. <http://www.ptable.com/?lang=bg>
2. Flury, M., Papritz A., (1993). Bromide in the natural environment: Occurrence and toxicity. J.of Environ.Quality, Vol. 22, 4
3. WHO (2009), Bromide in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/HSE/WSH/09.01/6
4. http://www.pesticidy.ru/active_substance/bromomethane
5. www.merck-chemicals.com
6. Васил Симеонов, Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education, Volume 21, Number 6, 2012
7. FAO/WHO (1989) Bromide ion. In: Pesticide residues in food—1988 evaluations. Part II— Toxicology. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO Plant Production and Protection Paper 93/2).
8. van Leeuwen FXR, Sangster B (1988) The toxicology of bromide ion. CRC Critical Reviews in Toxicology, 18(3):189–215.
9. EMEA (1997) Bromide, sodium salt. Summary report. London, European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, Committee for Veterinary Medicinal Products.
10. Nielsen FH, Dunn M (2009) Bromine. In: Other trace elements. Bethesda, MD, American Society for Nutrition
11. EFSA (European Food Safety Authority), 2013. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for methyl bromide according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal 2013;11(7):3339, 29 pp. doi:10.2903/j.efsa.2013.3339

Изготвили: д-р Б.Бенкова, д-р инж. Сн.Тодорова, д-р И.Богоева, А.Величков
27.11.2013г.