

Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară

”Ion Ionescu de la Brad”, Iași

Domeniul de doctorat: Medicină Veterinară

Specializarea: Semiologie și Patologie Medicală

Drd. Alina CHELARU (căsătorită MUNTEANU)

TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr. Gheorghe SOLCAN

-IAȘI, 2010-

Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară

”Ion Ionescu de la Brad”, Iași

Domeniul de doctorat: Medicină Veterinară

Specializarea: Semiologie și Patologie Medicală

Drd. Alina CHELARU (căsătorită MUNTEANU)

*CERCETĂRI PRIVIND DINAMICA
REZIDUURILOR DE PESTICIDE
ORGANOCLORURATE ÎN LAPTE ȘI
PRODUSE LACTATE ÎN ZONA DE
CENTRU A MOLDOVEI*

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr. Gheorghe SOLCAN

REZUMAT

Prezentul studiu a urmărit determinarea următoarelor reziduurilor de pesticide organoclorurate din lapte și produse lactate:

- alfa-hexaclorciclohexan (α -HCH);
- beta-hexaclorciclohexan (β -HCH);
- gamma-hexaclorciclohexan (γ -HCH) - *Lindan*;
- p,p'-diclor-difenil-triclor-etan (p,p'-DDT);
- o,p'-diclor-difenil-triclor-etan (o,p'-DDT);
- p,p'-diclor-difenil-triclor-etenă (p,p'-DDE);
- o,p'-diclor-difenil-triclor-etena(o,p'-DDE);
- o,p'-diclor-difenil-diclor-etan(o,p'-DDD);
- p,p'-diclor-difenil-diclor-etan (p,p'-DDD);
- Heptaclor;
- Aldrin;
- Clordan;
- Heptaclor epoxid;
- Dieldrin;
- Endrin;
- Hexaclorbenzen (HCB).

Pe parcursul celor 3 ani de studiu au fost examinate prin gascromatografi 2.327 probe de lapte și produse lactate din 40 sortimente: 636 probe lapte, 88 probe lapte praf, 144 smântână, 378 probe lactate acide, 127 probe unt, 162 probe înghețată, 724 probe brânzeturi și 59 de probe constituite din subproduse rezultate de la prelucrarea laptelui.

In 2006, din cele 131 de probe de lapte crud de vacă materie primă, la 93 de probe

(reprezentând 70,99 % din totalul probelor analizate) nu s-au detectat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei. Restul de 38 de probe au înregistrat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei pentru 2 pesticide (17 probe) și pentru un pesticid (21 probe).

Laptele crud de oaie a înregistrat valori detectabile mai mari decât limitele de detecție ale metodei la 19 probe (reprezentând jumătate din probele de lapte de oaie analizate).

Laptele pasteurizat a prezentat la 2 probe valori detectabile pentru un singur compus: o probă la α -HCH și o probă la DDT total.

La probele de lapte praf s-au detectat 4 probe cu valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei, toate valorile obținute fiind în cazul β -HCH.

Din cele 27 probe de smântână fermentată 15 probe (55,56 % din totalul probelor analizate) au avut valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei.

În 2 din probele de praf de smântână a fost detectat β -HCH cu valori mai mari ca limita de detecție a metodei.

La produsele lactate acide la cele 38 de probe de lapte bătut s-au înregistrat valori astfel:

- la 22 probe nu s-au detectat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei;
- la 9 probe s-au înregistrat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru un singur compus organoclorurat: 2 probe pentru α -HCH, 4 probe pentru β -HCH, o probă pentru γ -HCH și 2 probe pentru DDT total;
- din cele 43 de probe de iaurt, la 32 de probe (reprezentând 76,19 % din totalul probelor analizate) nu s-au detectat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei; 11 probe au înregistrat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei: 10 probe pentru un pesticid și o probă pentru 2 pesticide (pentru parametrii β -HCH și DDT total).
- la cele 26 de probe de iaurt cu fructe s-au detectat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei la 6 probe pentru un singur parametru (3 probe pentru α -HCH, o probă pentru β -HCH și 2 probe pentru DDT total).
- din cele 15 de probe de sana la 11 probe (73,34 % din totalul probelor analizate) nu s-au detectat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei.

La 3 probe a fost detectat un singur compus organoclorurat cu valori mai mari ca

limitele de detecție ale metodei: 2 probe pentru β -HCH și o probă pentru DDT total.

În cazul probelor de unt din cele 30 de probe de unt de masă analizate, la 23 de probe (reprezentând 76,66 % din totalul probelor analizate) nu s-au detectat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei. Două probe au înregistrat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru un pesticid (β -HCH , respectiv DDT total) și 5 probe pentru 2 valori (3 probe β -HCH și DDT total și câte o probă α -HCH și γ -HCH, β -HCH și γ -HCH). 33,33 % din probele de unt bloc analizate au avut valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei: o probă pentru un parametru β -HCH

In categoria înghetatei, 4 probe de înghețată au prezentat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei, dar cu mult sub limita maximă admisă, la 3 dintre acestea înregistrându-se pentru un parametru (α -HCH, γ -HCH și DDT total), iar la o probă 2 parametri (γ -HCH și DDT total).

La probele de brânzeturi la care s-au efectuat determinări pentru anul 2006 s-a ajuns la următoarele concluzii:

- La probele de praf de brânză nu au fost decelate valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei.
- Din cele 29 de probe de brânză proaspătă, 24 au avut valori mai mici ca limitele de detecție ale metodei, iar 5 probe au prezentat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru câte un singur compus organoclorurat (o probă α -HCH, 2 probe β -HCH și câte probă pentru γ -HCH și DDT total).
- Din cele 12 probe analizate de brânză cu smântână, 3 probe au prezentat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru câte un singur compus (β -HCH, γ -HCH și DDT total) și o probă pentru 2 compuși organoclorurați (γ -HCH și DDT total).
- 4 probe de cremă de brânză cu adaosuri au avut valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru un singur compus (câte o probă pentru β -HCH, γ -HCH și 2 probe pentru DDT total).
- Cașul proaspăt a înregistrat 3 probe cu valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei, dar foarte aproape de acestea pentru câte un singur parametru (o probă pentru γ -HCH și 2 probe pentru DDT total).
- La telemeaua de vacă analizată s-au detectat 5 probe cu valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei, dintre care 3 probe pentru câte un parametru (β -HCH, γ -

HCH și DDT total) și 2 probe pentru 2 parametri (γ -HCH și DDT total).

- 4 probe cu valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei au fost detectate la probele de telemea oaie analizate, 2 probe pentru un singur compus (γ -HCH și DDT total) și respectiv 2 probe pentru doi compuși (α -HCH și γ -HCH, γ -HCH și DDT total).
- La brânza de capră a fost detectată o valoare mai mare ca limita de detecție a metodei la o singură probă (DDT total).
- La probele de brânză Feta de vacă analizate s-au detectat 3 valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei la 2 probe: una la γ -HCH și a doua probă cu α -HCH și DDT total.
- La o probă de brânză Feta oaie s-a detectat o valoare mai mare ca limita de detecție a metodei pentru DDT-ul total.
- Brânza de burduf a avut o singură probă la care s-au determinat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru 2 parametri (γ -HCH și DDT total).
- La 2 probe de brânză topită analizate au fost detectate valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru un singur compus: α -HCH și respectiv DDT total.
- Ambele probe analizate de cașcaval de oaie au înregistrat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei pentru un singur parametru (α -HCH și respectiv γ -HCH).
- Cașcavalul de vacă analizat a prezentat 2 probe cu valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei, o probă pentru un compus organoclorurat (α -HCH) și cealaltă pentru doi compuși (γ -HCH și DDT total).

Numai la 5 probe (reprezentând 2,07 % din totalul probelor analizate) de brânzeturi au fost detectate valori pentru α -HCH. Izomerul β -HCH a prezentat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei la 6 probe de brânzeturi analizate. Valoarea medie cea mai mare izomerului γ -HCH (0,87 $\mu\text{g/kg}$) a fost înregistrată la cașcavalul de vacă, însă având o valoare mult sub limita maximă admisă (8 $\mu\text{g/kg}$ produs).

DDT-ul total a fost pesticidul organoclorurat cel mai frecvent determinat în probele de brânzeturi, având însă valori medii cu mult sub limita maximă admisă (40 $\mu\text{g/kg}$ produs).

În anii următori s-a constatat o tendință ușoară de scădere atât a ponderii probelor pozitive, cât și a concentrației pesticidelor.

Astfel, la probele de lapte crud de vacă materie primă s-au înregistrat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei: la 28 probe pentru un singur parametru: α -HCH la 5 probe, β -HCH la 3 probe, γ -HCH la 13 probe și DDT total la 7 probe;

- Din cele 45 probe lapte crud de oaie materie primă, 20 de probe au prezentat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei:
 - 15 probe cu valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru un singur parametru: α -HCH la o probă, β -HCH la 3 probe, γ -HCH la 2 probe și DDT total la 9 probe;

În cele 31 de probe de unt de masă analizate, la 5 de probe s-au detectat valori mai mari decât limitele de detecție ale metodei. Patru probe au înregistrat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei pentru un pesticid (câte 2 probe cu valori la γ -HCH, respectiv DDT total), iar la o probă pentru 2 valori (α -HCH și DDT total).

5 probe de înghețată au prezentat valori mai mari ca limitele de detecție ale metodei, dar cu mult sub limita maximă admisă, la toate dintre acestea înregistrându-se valori pentru câte un parametru (α -HCH, γ -HCH și DDT total).

În 2008 în cazul a 7 probe s-au detectat valori peste limita maximă admisă pentru α -HCH, la 12 probe pentru β -HCH, la 3 probe pentru γ -HCH și la 2 probe pentru DDT total. La două dintre probele analizate s-au detectat valori pentru toți parametrii peste limitele maxime admise, iar la 3 probe s-au detectat valori peste limitele maxime admise la doi parametri (α -HCH și β -HCH).

Toate probele la care s-au constatat depășiri au provenit din aceeași zonă, din aceeași perioadă de timp (sfârșitul lunii martie) ceea ce ar putea indica o sursă accidentală de poluare. Intensificarea frecvenței recoltării probelor din zona geografică respectivă și controlul ulterior al probelor provenite din acea zonă a evidențiat încadrarea rezultatelor în limitele maxime admise.

În perioada ianuarie 2006 - decembrie 2008 au fost analizate 380 de probe de furaje ce s-au regăsit în alimentația bovinelor de la care s-au efectuat determinări ale substanțelor organoclorurate din lapte și produsele lactate.

Pentru anul 2006 se remarcă o proporție ridicată a contaminării cu organoclorurate la făina de porumb (57,14%), furajul concentrat (29,03%) precum și la fân (26,08%).

La polul opus se remarcă absența organocloruratelor din șrotul de soia.

Pentru anul 2007 se remarcă o pondere ridicată de organoclorurate în furajul

concentrat (28,26%), paie de grâu (25%) precum și în fân (19,04%). La polul opus se remarcă absența organocloruratelor în paie de ovăz.

Pentru anul 2008 se remarcă ponderea ridicată de contaminanți în furajul concentrat (20,51%) și în fân (15,62%).

Referitor la tipurile și incidența POC se pot concluziona următoarele:

- faptul că în furajele complexe, indiferent de tip, se regăsesc practic toți compușii urmăriți sanitar veterinar ne indică faptul că unul dintre componenți este impurificat. Cel mai probabil este vorba despre cereale, concluzie care se bazează pe următoarele considerații:
 - masa verde de furaj a dovedit o impurificare scăzută;
 - preluarea și acumularea POC este mult mai pregnantă în boabe decât în partea verde a plantelor;
 - furajele complexe conțin tipuri variate de cereale (porumb, triticele) deci efectul poate fi cumulativ;
 - posibilitatea utilizării de furaje din import din zone ale globului în care utilizarea POC este și în prezent permisă.