UNIVERSITATEA DE ŞTIINŢE AGRICOLE ŞI MEDICINĂ VETERINARĂ "ION IONESCU DE LA BRAD" IAŞI
FACULTATEA DE MEDICINĂ VETERINARĂ
DOMENIUL DE DOCTORAT: MEDICINĂ VETERINARĂ
SPECIALIZAREA: TEHNOLOGIE ŞI EXPERTIZĂ SANITAR-VETERINARĂ

Drd. ing. AIDA CUCU (căsătorită ALBU)

TEZĂ DE DOCTORAT

Evaluarea reziduurilor de metale grele şi nitraţi/nitriţi din componenta vegetală a lanţului trofic şi a riscului lor pentru consumatori

Conducător ştiinţific,
Prof. univ. dr. EUSEBIE ŞINDILAR

IAŞI, 2010

REZUMAT

Teza de doctorat cu tema „**EVALUAREA REZIDUURILOR DE METALE GRELE ŞI NITRAŢI/NITRIŢI ÎN COMPONENTA VEGETALĂ A LANŢULUI TROFIC ŞI A RISCULUI LOR PENTRU CONSUMATORI**” cuprinde 249 pagini, 92 tabele, 58 figuri şi este structurată în două părţi distincte: Studiu bibliografic şi Cercetări proprii.

Partea I - Studiu bibliografic - cuprinde 69 pagini, cu 33 tabele şi 4 figuri şi este sistematizată în două capitole I şi II, în care, pe baza datelor prezentate în lucrările bibliografice consultate, se redau sintetic informaţii care se referă la:

- surse, posibilităţi de contaminare cu metale grele (Pb, Cd, Cu, Zn) şi incidenţa lor în nutreţurile de origine vegetală; surse de contaminare, factori care favorizează şi contribuie la acumularea de nitraţi şi de nitriţi şi incidenţa lor în nutreţurile de origine vegetală;
- efectele metalelor grele (Pb, Cd, Cu, Zn), a nitraţilor şi a nitriţilor asupra producţiilor şi sănătăţii animalelor;
- cadrul legislativ cu privire la calitatea, siguranţa şi evaluarea riscului chimic al produselor alimentare şi a hranei pentru animale.

Partea a II-a - Cercetări proprii - cuprinde 5 capitole prezentate în 144 pagini, cu 59 de tabele şi 54 figuri. Capitolul III este rezervat pentru a prezenta cadrul instituţional şi organizatoric în care s-au desfăşurat cercetările, obiectivele cercetării, motivaţia temei, indicatorii luaţi în studiu şi organizarea cercetărilor, materialul biologic luat în lucru şi metodele de cercetare folosite. În capitolele IV, V şi VI sunt prezentate rezultatele cercetărilor cu privire la identificarea, evaluarea cantitativă şi de risc a reziduurilor de Pb, Cd, Cu, Zn şi de nitraţi/nitriţi din unele sortimente de nutreţuri de origine vegetală, din raţiile furajere şi din reţetele de nutreţ combinat, însoţite de discuţia rezultatelor şi de concluzii parţiale. Lucrarea se încheie cu capitolul VII unde sunt prezentate concluziile generale şi recomandări. Elaborarea lucrării este susţinută de 285 surse bibliografice.

Scopul cercetărilor întreprinse în anii 2006÷2008 a fost de a identifica şi evalua cantitativ reziduurile de metale grele şi de nitraţi/nitriţi din unele sortimente de nutreţuri de origine vegetală, raţii furajere şi nutreţuri combinate şi a riscului lor pentru consumatori. Pentru efectuarea celor trei serii de cercetări, s-au prelevat 175 probe din 12 sortimente de nutreţuri de origine vegetală, de la unitatea „A” şi 105 probe din 7 sortimente de nutreţuri de origine vegetală, de la unitatea „B”. Unităţile sunt amplasate în judeţul Iaşi şi au profile diferite de

producție: unitatea „A” este profilată pe creşterea vacilor de lapte, iar a doua unitate „B”, pe creşterea puilor broiler de găină. Tehnicile de lucru (recoltarea, formarea şi pregătirea probelor de laborator), metodele analitice pentru determinarea conținutului de substanță uscată, a conținutului de metale grele (spectrometrie de absorbție atomică) şi de nitrați/nitriți (spectrofotocolorimetrie), s-au efectuat cu respectarea normelor prevăzute în standardele în vigoare din România şi armonizate cu legislația UE.

În urma analizelor de laborator întreprinse pentru identificarea şi evaluarea metalelor grele pe întreaga perioadă de cercetare 2006÷2008, la toate cele 280 probe prelevate din 19 sortimente de nutreţuri de origine vegetală provenite de la cele două unități „A” şi „B”, s-a constatat prezența elementelor Pb, Cd, Cu, Zn. Indicatorii analizați au înregistrat valorile:

La unitatea „A”

- conținutul mediu de Pb a fost de 1,32±0,03 mg/kg, cu limite de variație de 0,11±0,01 mg/kg la probele de tărâțe de grâu şi de 3,86±0,11 mg/kg la probele de floarea soarelui, în anul 2008. Acumulările de Pb, în substraturile vegetale analizate, au înregistrat o scădere cu 32,53%, de la 1,66±0,04 mg/kg în anul 2006, la 1,12±0,04 mg/kg în anul 2008; conținutul mediu de Cd a fost de 0,092±0,003 mg/kg, cu limite de variație de 0,016±0,001 mg/kg la probele de tărâțe de grâu, în anul 2006 şi de 0,208±0,007 mg/kg la probele de fân de lucernă, în anul 2008. Cantitativ, reziduurile de Cd în substraturile vegetale analizate au înregistrat o scădere de la 0,107±0,003 mg/kg în anul 2006, până la 0,076±0,001 mg/kg în anul 2007, de 28,97% şi o creştere până la o valoare de 0,094±0,004 mg/kg în anul 2008, de 23,68% față de anul 2007;
- conținutul mediu de Cu a fost de 3,38±0,09 mg/kg, cu limitele de variație de 0,30±0,01 mg/kg la probele de borhot de bere, în anul 2007 şi de 8,48±0,41 mg/kg la probele de borceag masă verde, în anul 2008. Concentrația medie de Cu din probele de nutreţuri analizate, a înregistrat în anul 2007 o scădere cu 14,46% față de anul 2006, de la 2,49±0,06 mg/kg la 2,13±0,01 mg/kg şi o creştere de 2,61 ori, în anul 2008 față de anul 2007, la valoarea de 5,54±0,20 mg/kg;
- conținutul mediu de Zn a fost de 4,042±0,157 mg/kg, cu limite de variație de 0,089±0,001 mg/kg la probele de tărâțe de grâu, în anul 2007 şi de 12,828±0,775 mg/kg la probele de iarbă de Sudan, în anul 2008. Conținutul de Zn din probele de nutreţuri, a înregistrat o creştere semnificativă de 5,83 ori, de la 1,545±0,023 mg/kg, în anul 2006, la o valoare de 9,013±0,443 mg/kg, în anul 2008;

La unitatea „B”

- conținutul mediu de Pb înregistrat la materiile prime a fost de 0,91±0,03 mg/kg, cu limite de variație de 0,18±0,01 mg/kg la probele de grâu, în anul 2007 şi de 2,03±0,04 mg/kg la probele

de grâu, în anul 2006; la nutreţurile combinate, acumulările medii de Pb au înregistrat o valoare de 0,84±0,02 mg/kg, cu limite de variaţie de 0,43±0,01mg/kg, în anul 2007, la 1,47±0,02 mg/kg, în anul 2006, la probele de nutreţ combinat de finisare. Conţinutul mediu de Pb, din probele de materii prime analizate, a înregistrat o scădere faţă de anul 2006 de la 1,33±0,04 mg/kg la 0,67±0,03 mg/kg, în anul 2008, cu 49,62%, iar la probele de nutreţ combinat, scăderea a fost de 48,36%, de la 1,22±0,03 mg/kg, în anul 2006, la 0,63±0,02 mg/kg, în anul 2008;

- conţinutul mediu de Cd înregistrat la materiile prime a fost de 0,105±0,002 mg/kg, cu limitele de variaţie de 0,024±0,001 mg/kg la probele de full fat soia, în anul 2006 şi de 0,180±0,001 mg/kg la probele de şrot de soia şi de full fat soia, în anul 2007, iar la reţetele de nutreţ combinat de 0,091±0,001 mg/kg, cu limite de variaţie de 0,060±0,02 mg/kg şi de 0,115±0,001 mg/kg, înregistrate la nutreţul combinat de creştere din anul 2006, respectiv anul 2008. Nivelul conţinutului mediu de Cd a înregistrat o descreştere în anul 2008 faţă de anul 2006, la materiile prime, cu 1,1%, de la valoarea de 0,091±0,002 mg/kg la o valoare de 0,090±0,003 mg/kg, iar la nutreţurile combinate cu 19,15%, de la valoarea de 0,094±0,002 mg/kg la o valoare de 0,076±0,002 mg/kg;
- conţinutul mediu de Cu a fost de 9,40±0,36 mg/kg, cu limite de variaţie de 2,96±0,12 mg/kg la probele de porumb boabe din anul 2006 şi de 16,64±0,51 mg/kg la probele de full fat soia din anul 2008, pentru materiile prime, iar la nutreţurile combinate de 6,93±0,24 mg/kg, cu limite de variaţie de 6,18±0,22 mg/kg la reţeta de creştere din anul 2006 şi de 7,84±0,29 mg/kg la reţeta de finisare din anul 2008; cantitativ, Cu a înregistrat o creştere în anul 2008 faţă de anul 2006, la materiile prime, de 12,11%, de la 9,08±0,44 mg/kg la 10,18±0,37 mg/kg, iar la nutreţurile combinate de 13,91%, de la 6,54±0,22 mg/kg la 7,45±0,27 mg/kg;
- conţinutul mediu de Zn a fost de 17,721±0,940 mg/kg, cu limite de variaţie de 5,236±0,253 mg/kg la probele de porumb boabe din anul 2007 şi de 35,352±0,877 mg/kg la probele de full fat soia din anul 2007, la materiile prime; conţinutul mediu înregistrat la nutreţurile combinate a avut valoarea de 38,146±0,762 mg/kg, cu limite de variaţie de 29,993±0,832 mg/kg la probele de nutreţ combinat de finisare din anul 2006 şi de 43,483±0,639 mg/kg la probele de nutreţ combinat de creştere din anul 2007; nivelul conţinutului mediu de Zn a înregistrat o creştere în anul 2008 în comparaţie cu anul 2006, la materiile prime, de 22,43%, de la 15,516±0,499 mg/kg la 18,996±0,607 mg/kg iar la nutreţurile combinate, de 20,66% de la 34,101±0,812 mg/kg la 41,145±0,707 mg/kg.

Probele de nutreţuri de origine vegetală folosite la determinarea metalelor grele, în anii 2006÷2008, s-au utilizat şi pentru evaluarea conţinutului de nitraţi/nitriţi. În toate probele

provenite de la cele două unități „A" şi „B" s-au înregistrat niveluri diferite ale conținutului de nitrați şi nitriți. Indicatorii analizați au înregistrat următoarele valori:

La unitatea „A"

Conținutul mediu de nitrați a fost de 47,29±0,58 mg/kg, cu limite de variație de 6,36±0,25 mg/kg la probele de şrot de floarea soarelui din anul 2008 şi de 210,94±1,81 mg/kg la probele de borceag masă verde, în anul 2006; conținutul mediu de nitriți a fost de 4,68±0,11 mg/kg, cu limite de variație de 0,11±0,01 mg/kg la probele de şrot de floarea soarelui din anul 2008 şi de 11,09±0,15 mg/kg la probele de lucernă masă verde din anul 2007. Nivelul conținutului mediu de nitrați a înregistrat o descreştere în anul 2008 față de anul 2006, cu 10,23%, de la 49,76±0,56 mg/kg la 44,67±0,61 mg/kg şi de nitriți cu 31,89%, de la 5,08±0,11 mg/kg la 3,46±0,14 mg/kg; cantitativ, concentrațiile cele mai ridicate de nitrați, s-au înregistrat la cele trei serii de analize, la categoria de nutrețuri masă verde, cu valori medii între 92,00±1,02 mg/kg şi 111,33±1,17 mg/kg în comparație cu cele obținute la categoria de nutrețuri însilozate care au fost între 40,59±0,51 mg/kg şi 43,67±0,33 mg/kg şi la categoria fânuri între 22,67±0,23 mg/kg şi 23,71±0,49 mg/kg.

Concentrația cea mai mică de NO_3^- a avut-o categoria de concentrate cultivate şi subproduse industriale cu valori medii cuprinse între 8,84±0,28 mg/kg şi 12,60±0,26 mg/kg. Din măsurătorile analitice rezultă că la toate cele trei serii de analize, categoria de nutrețuri masă verde a înregistrat un nivel al concentrației de NO_3^- mai mare, în medie cu 58,56% față de nutrețurile însilozate, cu 77,19% în comparație cu categoria fânuri şi cu 89,46% mai mare comparativ cu nutrețurile concentrate şi subproduse industriale.

La unitatea „B"

- conținutul mediu de nitrați la materiile prime a fost de 12,48±0,38 mg/kg, cu limite de variație de 9,49±0,52 mg/kg la probele de porumb boabe din anul 2007 şi de 19,47±0,46 mg/kg la probele de grâu din anul 2006, iar la nutrețurile combinate de 14,30±0,28 mg/kg, cu limite de variație de 11,90±0,26 mg/kg la rețeta de finisare din anul 2008 şi de 16,91±0,18 mg/kg la rețeta de demaraj din anul 2006; în probele de materie primă, conținutul mediu de nitriți a fost de 3,39±0,10 mg/kg, cu limite de variație de 1,10±0,02 mg/kg la probele de full fat soia din anul 2008 şi de 10,31±0,47 mg/kg la probele de grâu din anul 2007, iar la nutrețurile combinate de 3,47±0,05 mg/kg, cu limite de variație de 1,75±0,05 mg/kg la rețeta de creştere din anul 2008 şi de 5,13±0,07 mg/kg la rețeta de creştere din anul 2007; conținutul mediu de Na NO_2 a fost de 4,58±0,08 mg/kg, cu limite de variație de 2,31±0,07 mg/kg în anul 2008 şi de 6,77±0,09 mg/kg în anul 2007, la nutrețul combinat de creştere;

- nivelul conținutului de nitrați, la materiile prime, a înregistrat o scădere în anul 2008 comparativ cu anul 2006, cu 11,77%, de la 13,17±0,35 mg/kg la 11,62±0,29 mg/kg şi la probele de nutrețuri combinate, cu 22,71%, de la 15,81±0,23 mg/kg la 12,22±0,17 mg/kg; nivelul conținutului de nitriți, la materiile prime, a înregistrat o scădere în anul 2008 comparativ cu anul 2006, de 2,18 ori, de la 3,99±0,06 mg/kg la 1,83±0,07 mg/kg şi la nutrețurile combinate de 2,13 ori, de la 4,18±0,05 mg/kg la 1,96±0,06 mg/kg; nivelul conținutului de nitriți, exprimați ca nitrit de sodiu, calculat pentru nutrețurile combinate, a înregistrat o scădere în anul 2008 comparativ cu anul 2006, de 2,13 ori, de la 5,51±0,07 mg/kg la 2,58±0,08 mg/kg;

Pe baza datelor analitice obținute, s-a calculat aportul de metale grele şi de nitrați/nitriți la rațiile furajere pentru sezonul de iarnă şi de vară destinate vacilor în lactație de 600 kg şi cu o producție medie de lapte de 20 kg şi la nutrețurile combinate consumate de pui broiler de găină, pentru a scoate în evidență gradul de expunere la risc a consumatorilor.

Aportul mediu de metale grele şi de nitrați/nitriți din rațiile furajere, cu o medie de 24,80±0,37 kg la cele trei serii de investigații din anii 2006÷2008, a înregistrat următoarele valori:

- aportul mediu de Pb estimat a fost de 32,23±3,59 mg/rație/cap, de 1,29±0,14 mg/kg rație şi un grad de expunere între limitele 0,03÷0,09 mg/kg m.c. (masă corporală);
- aportul mediu de Cd estimat a fost de 2,474±0,360 mg/rație/cap, de 0,100±0,015 mg/kg rație şi un grad de expunere între limitele 0,002÷0,006 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de Cu estimat a fost de 82,18±19,90 mg/rație/cap, de 3,76±1,00 mg/kg rație şi un grad de expunere între limitele 0,07÷0,24 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de Zn estimat a fost de 96,181±29,493 mg/rație/cap, de 4,416±1,940 mg/kg rație şi un grad de expunere între limitele 0,043÷0,332 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de nitrați estimat a fost de 1129,12±19,5 mg/rație/cap, de 51,22±1,01 mg/kg rație şi un grad de expunere între limitele 1,19÷3,15 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de nitriți estimat a fost de 119,20±14,63 mg/rație/cap, de 5,31±0,46 mg/kg rație şi un grad de expunere între limitele 0,14÷0,32 mg/kg m.c.

Aportul mediu de metale grele şi de nitrați/nitriți ingerat prin cantitatea de nutreț combinat de 4075 g/cap, în 42 zile, la cele trei serii de pui broiler din anii 2006÷2008, cu o masă corporală medie de 2150 g, a înregistrat următoarele valori:

- aportul mediu de Pb a fost de 0,83±0,21 mg/kg nutreț combinat, iar gradul de expunere în limitele de variație de 1,04÷2,58 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de Cd a fost de 0,095±0,008 mg/kg nutreț combinat, iar gradul de expunere cuprins în intervalul 0,142÷0,212 mg/kg m.c.;

- aportul mediu de Cu a fost de 6,40±0,20 mg/kg nutreț combinat, iar gradul de expunere cu limitele 11,35÷13,07 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de Zn a fost de 33,225±1,58 mg/kg nutreț combinat şi un grad de expunere cu limite de 55,742÷68,961 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de nitrați a fost de 12,36±0,62 mg/kg nutreț combinat, iar gradul de expunere cuprins în intervalul 20,62÷25,78 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de nitriți a fost de 3,33±0,61 mg/kg nutreț combinat, iar gradul de expunere între 3,32÷7,93 mg/kg m.c.;
- aportul mediu de nitriți exprimați ca nitrit de sodiu, a fost de 4,398±0,810 mg/kg nutreț combinat şi un grad de expunere cuprins în intervalul 4,38÷10,46 mg/kg m.c.

Datele obținute arată prezența şi nivelul de acumulare şi de risc a reziduurilor de metale grele şi de nitrați/nitriți din probele de nutrețuri de origine vegetală investigate, date care permit şi măsurarea gradului de expunere la risc, prin ingerarea lor odată cu rația de hrană sau cu nutrețurile combinate de către animale. Datele analitice pot constitui indicatori orientativi ai stării de poluare a solului care este reflectată prin nivelul de contaminare a nutrețurilor din zonă pentru o perioadă dată; rezultatele cercetărilor efectuate reprezintă o bază de date care completează şi o actualizează pe cea existentă şi care pot constitui un argument pentru continuarea monitorizării poluanților, activitate care să garanteze pe termen lung siguranța şi inocuitatea nutrețurilor de origine vegetală.

Evaluarea conținutului de metale grele şi de nitrați/nitriți în nutrețurile de origine vegetală provenite de la cele două unități „A” şi „B”, a pus în evidență faptul că valorile rezultatelor analitice obținute s-au situat sub valorile limită maxime admisibile prevăzute de legislația în vigoare din România; toate cele 280 de probe prelevate din 19 sortimente de nutrețuri investigate sunt conforme şi nu pun în pericol siguranța producției şi sănătatea animalelor.