

REZIDIJI PESTICIDA U MLEKU I MLEČNIM PROIZVODIMA*

Savremena proizvodnja nosi sa sobom pored svih prednosti i izvesne probleme koji se pokazuju kao posledica ili prateći faktori moderne proizvodnje. Jedna pojava koju danas treba uporedno pratiti i rešavati je problem delovanja **biocida**. Biocidi su sva hemijska jedinjenja koja deluju na čoveka kao štetna po zdravlje ili utiču na razvoj, razmnožavanje i nasleđe. Dokazano je da neka hemijska jedinjenja mogu da utiču na sterilnost i pojavu mutacija kod čoveka i životinja. Iz ove oblasti mi ćemo izdvojiti jednu grupu hemijskih agenasa koji su direktno vezani za mleko i mlečne proizvode i pojavljuju se kao njihov sastavni deo. To su **pesticidi**. Danas pesticidi predstavljaju problem za zdravlje čoveka i životinja zajedno s problemom antibiotika, radioaktivnosti, zagađenosti vazduha i sve većeg zagađenja voda. Rezidiji pesticida u mleku i mlečnim proizvodima predstavljaju već danas problem u mnogim zemljama u svetu.

Klasifikacija pesticida

Svi pesticidi mogu se klasificirati prema svojoj upotrebi. Pesticidi koji se upotrebljavaju za suzbijanje insekata nazivaju se **insekticidi**. Oni koji se upotrebljavaju za uništavanje miševa, pacova i drugih glodara nazivaju se **rodenticidi**. Za uništavanje korovskih biljaka upotrebljava se grupa hemijskih jedinjenja pod zajedničkim nazivom **herbicidi**. Slično tome za sprečavanje bolesti biljaka koriste se **fungicidi** i na kraju za zaštitu žitarica u skladištima **fumiganti**.

Druga klasifikacija pesticida bila bi prema njihovom hemijskom sastavu: organo-hlorna jedinjenja, organo-fosforna jedinjenja, jedinjenja grupe karbamata i druga organska i neorganska jedinjenja. Pojedina jedinjenja imaju širu upotrebu pa se mogu upotrebiti za dve ili više svrha. Toksičnost za ljude i životinje nije ista kod pojedinih grupa pa i za jedinjenja unutar grupa. U principu najopasnija po zdravlje su ona jedinjenja koja se teško ili nikako ne razlažu a lako kumuliraju u organizmu. Za ova jedinjenja živi organizam ne raspolaze mehanizmom za njihovo izlučivanje.

Proizvodnja, prodaja i upotreba pesticida

Zaštita bilja ima zadatak da obezbedi kvantitativan obim potencijalne poljoprivredne proizvodnje od štetnih uticaja bioloških agenasa (4). Kolika je masa tretiranja biljaka i sredine u kojoj se biljka razvija možemo najbolje oceniti po proizvodnji i prodaji hemijskih sredstava za zaštitu. Kao primer navešćemo trend povećanja potrošnje ovih sredstava u SSSR-u u periodu od 1958—1965 (4).

* Predavanje održano na VII Seminaru za mljekarsku industriju Prehrambeno-tehnološkog instituta i laboratorija za tehnologiju mlijeka — Tehnološki fakultet u Zagrebu — 14. II — 1969.

Potrošnja pesticida u SSSR (1958.—1965.)

Tabela 1

Pesticidi	1958.	Godišnja potrošnja		Povećanje	
		1961.	1964.	u odnosu na indeks 1965.	100
hlorovani ugljovodonici	100	127	186	251	2,51
organofosforna jedinjenja	100	1.090	3.630	4.100	41,00
herbicidi	100	300	1.550	2.060	20,60
defolijanti	100	150	305	565	5,65
ostali pesticidi	100	220	458	570	5,70
Ukupno	100	160	320	440	4,40

Iz navedenih podataka vidi se jasno da se potrošnja svih grupa pesticida povećava. Predviđa se da će u god. 1975. potrošnja u SSSR dostići nivo od 950 000 tona. Za ilustraciju materijalnog obima ove proizvodnje u SAD navest ćemo samo da se danas u SAD proizvodi oko 60 000 raznih preparata u kojima je zastupljeno oko 6900 jedinjenja a vrednost ove proizvodnje iznosi godišnje 426 miliona dolara.

To predstavlja pola biliona kilograma pesticida godišnje. Najraširenija je upotreba DDT-a koji učestvuje sa 12,4% od svih proizvedenih pesticida (1).

U našoj zemlji pored uvoza sredstava za zaštitu imamo i sopstvenu proizvodnju. Jedan od većih proizvođača je fabrika »Zorka« iz Šapca.

U tabeli 2 iznećemo neke podatke iz proizvodnje »Zorke« u protekle dve decenije (6).

Tabela 2

Pregled proizvodnje insekticida fabrike »Zorka« po godinama (u tonama)

Sredstvo	1946.	1950.	1955.	1960.	1965.	1967.
DDT	5,9	49,2	200,0	250,0	517,0	1 193
Ukupno	187,0	1474,0	1875,0	3273,0	16 667,0	111 550,5
Izvezeno od toga				8055,5	1 643,0	

Pored ove i drugih fabrika koje proizvode sredstva za zaštitu vrlo velike količine se uvoze, tako da u prodaji danas u našoj zemlji imamo desetine preparata pesticida.

Propisi i kontrola rezidija pesticida u mleku i mlečnim proizvodima

Rezidiji pesticida u hrani predstavljaju opasnost po zdravlje čoveka. Istraživanja toksičnosti njihovih dozvoljenih doza i mehanizma delovanja u organizmu postavlja se kao problem u savremenom društvu. U razvijenim zemljama u svetu postoje organizacije, laboratorije i instituti koji sistematski kontrolišu i prate kretanje rezidija u prehrambenim proizvodima. Svaka zemlja ima svoje standarde o maksimalnim količinama rezidija u hrani koja se može staviti u promet. Ovi standardi nisu potpuno isti i oni zavise od sistema ishrane i mogućnosti kontrole. Tako je u nekim zemljama postavljeno kao granica dozvoljene količine pesticida minimalna količina koja se može odrediti putem papirne hromatografije (Istočna Nemačka, Čehoslovačka), dok u zem-

ljama koje imaju laboratorije u kojima se određuje gasnom hromatografijom granica je niža. U nekim zemljama je upotreba pojedinih pesticida potpuno zabranjena (Zap. Nemačka) i ne tolerišu se ni tragovi.

Za mleko i mlečne proizvode postoji standard koji je izradila Svetska zdravstvena organizacija u zajednici sa FAO. Prema tome standardu količina rezidija koja se može tolerisati u prodaji ocenjena je na bazi ukupne dnevne količine koju čovek sme da primi računato na potrošnju mleka i mlečnih proizvoda u razvijenim zemljama. Udeo mleka u dnevnoj proizvodnji nije jedini faktor koji odlučuje u ocenjivanju standarda. Bitan faktor je od kojih namirnica se sastoji deo obroka jer se s drugim namirnicama isto tako mogu uneti rezidiji. Meso, životinjske masti, povrće i voće sadrži isto tako rezidije. Najmanji izvor su žitarice, biljna ulja i šećeri.

U našoj zemlji je izrađen standard koji će se primenjivati u prometu životnih namirnica od 1. maja 1969. Nekoliko laboratorija u zemlji bavi se ovim problemom, i vrši kontrolu, analize i merenja bilo kada se sumnja na trovanje, po zahtevu medicinske službe, bilo po temama financiranja iz raznih izvora. Kako se rezultati već pojavljuju u laboratoriji smatramo da bi bilo korisno da ovde damo standard FAO/WHO tako da naši stručnjaci mogu da ocene ove prve podatke koji se pojavljuju u ovoj oblasti i izvod iz našeg standarda (19)

Maksimalan dozvoljeni sadržaj rezidija pesticida u mleku i proizvodima

Tabela 3

Aktivna komponenta sredstava	Maksimalno dnevna dozvoljena doza u mg/kg telesne težine	FAO Maksimalno dozvoljena doza u mg/kg proizvoda (povremeno)	FNRJ
aldrin i diedrin	0,0001	mleko 0,003	0,003
calbaril	0,02	—	3,0
DDT	0,01	mleko 0,005	0,005
gama B. H. C.	0,0125	mleko 0,004	—
heptahlor	—	mleko 0,002	bez rezi.
heptahlor epoksidge	0,0005	ml. proiz. 0,025	—
organomerkurial	ni u tragovima	ni u tragovima	—
diazinon	0,002	—	0,5
dimetoat	0,004	—	0,5

Potreba kontrole

Napred izneti podaci pokazuju da proizvodnja pesticida raste, što je dokaz da postoje i potrebe za pesticidima u savremenoj poljoprivrednoj proizvodnji. Odatle je jasna potreba za praćenjem njihovog kretanja u živom svetu. Svi pesticidi nisu toksični za toplokrvne životinje i za čoveka, zahvaćujući metabolizmu koji je u stanju da razloži i izluči strane materije iz organizma. Samo oni koji se ne mogu izlučiti nego se dopunjuju u organizmu mogu da dostignu dozu toksičnosti i izazovu poremećaj u organizmu. Danas je najvažnija grupa organohlornih pesticida u koja spada DDT, diedrin, lindan i dr. Ova grupa jedinjenja je rastvorljiva u mastima i dopunjuje se u masnom tkivu čoveka i životinja.

Istraživanja su pokazala da se deponovanjem u tkivo čoveka količine DDT-a povećavaju i da se u proseku u telu odraslog Amerikanca nalazi 12,0 mg/kg dok je daleko niža koncentracija u Engleskoj ili Nemačkoj (7). Podaci koji su dobijeni u našoj zemlji ukazuju na visoki nivo organohlorinih pesticida u telu čoveka. Adamović (8) je ispitivao rezidije u mleku žene i na osnovu tih rezultata se može proceniti da i u tkivu čoveka kod nas ima već vrlo visoka količina deponovanih pesticida (8).

Mehanizam delovanja pojedinih pesticida je različit zavisno od njegove hemijske prirode organizma u kome deluje. Dokazano je da delovanjem u jetri oni izazivaju poremećaje u enzimskom sistemu metabolizma. U ovome leži i komplikovanost istraživanja i utvrđivanja doza koje bi se ocenile kao toksične. Niz istraživača utvrdilo je carcinogeno dejstvo pesticida koji imaju epoksidnu grupu u molekuli. (dieldrin, endrin i heptahlor epoksid).

Za ovu grupu je dokazano da prouzrokuje stvaranje carcinogenih ćelija kod parцова (9). Pored toga dokazano je da rezidiji mogu da izazovu genetske promene (10).

Kako hrana može da se kontaminira

Ima više načina na koje rezidiji mogu da se pojave u hrani. Pre svega direktnim tretiranjem biljaka u cilju zaštite od insekata ili u cilju uništavanja korovskih biljaka, zatim vodom koja dolazi iz predela koji su tretirani pesticidima kao i strujom vazduha. Istraživanja u SAD su pokazala da je na udaljenosti od 900 km identifikovan markirani pesticid koji je izazvao trovanja ribe u reci (5). Biljka može da primi pesticide iz zemljišta koje je tretirano ranijih godina u cilju zaštite neke druge kulture. Tako su ispitivanja pokazala da je na parcelama na kojima je gajen krompir, uz primenu DDT-a, posle 10 godina lucerka sadržavala visoke doze DDT. Pored ovoga što biljka ponese sa mesta proizvodnje može da se poveća količina pesticida u toku skladištenja. Naročito kod cerealija kod kojih se primenjuju fumiganti koji prodiru u zrno. Poslednjih godina sve više se primenjuje konzerviranje stočne hrane s herbicidima. U mleko sve više se primenjuje konzerviranje stočne hrane s herbicidima. U mleko rezidiji dospevaju preko hrane, kojom se krave hrane, putem vode a i preko kože iz vazduha ako se u stajama vrši zaštita od muva, komaraca mušica i sl. Pored toga u nekim krajevima vrši se sistematsko zaprašivanje terena putem avioprskanja protiv komaraca u reonima močvarnog terena i protiv gubara za očuvanje šuma.

Prema tome životinja može da unosi i deponuje rezidije u organizam i u slučaju da se ne primenjuje ni jedno hemijsko sredstvo direktno na toj proizvodnoj jedinici. Tako je hrana izložena kontaminiranju u svim fazama proizvodnje, prometa i prerade.

Rezidije pesticida u mleku i mlečnim proizvodima u susednim zemljama

U nama susednim zemljama postoji izvesna kontrola prehrambenih artikala na rezidije pesticida. Štampanih podataka o količini i broju uzoraka koji se ispituje ima malo. Objavljeni podaci su nepotpuni, ali i pored toga su vrlo signifikantni u smislu upozoravanja na problem pred kojim se nalazi

proizvodnja mleka u tim zemljama. Mi ćemo ovde ilustrovati samo nekoliko primera koji pokazuju da se objavljivanje ovih rezultata nalazi još uvek u fazi prethodnih saopštenja, ili su informativnog karaktera.

U Italiji je objavljen rad u kojem se iznosi da je 21 od 25 uzoraka mleka sadržavalo, najčešće dieldrin u količini 0,15 ppm i manje (15). Ispitivanja koja su vršena u Beču pokazala su da je od 121 uzorka mleka bilo samo 2 pozitivna na DDT (0,27 ppm.) i ustanovljeno je da su u oba slučaja bile prskane staje (16). U Čehoslovačkoj je nađeno 10 uzoraka maslaca u kojima je nađen lindan od 0,1 do 0,8 mg/kg. U radu se ne govori koliko je uzoraka ispitivano (17). U Mađarskoj su vršena ispitivanja u rejonu Budimpešte gdje je nađeno da je sadržaj DDT-a bio u: (18)

92 uzorka masti	0,1 ppm (35,9%)	2,0 ppm (1,1%)
40 uzoraka mleka	0,01 ppm (72,5%)	0,15 ppm (5%)
74 uzorka pavlake	0,5 ppm (25%)	2,0 ppm (1,1%)

U Segedinu

52 uzorka maslaca	1,0 (10%)
18 uzoraka mleka	0,2—0,5 (55%) 1,0—1,5 (10,6%)

Problemi koji stoje pred mlekarskom industrijom

Osnovni problem iz kojeg izlaze svi ostali je taj da još nije pronađen način kako bi se u toku prerade tehnološkim postupcima, ostvarilo oslobađanje od rezidija. Isto tako dokazano je da se u toku prerade ne razgrađuju, kao ni u toku lagerovanja. Ovo pokazuje da ako u mleku kao sirovini imamo rezidije pesticida, oni će se naći i u mlečnim proizvodima. Za rešenje ovoga problema postoje dva puta:

- kontrolom mleka pri ulazu, izdvojiti ono koje pokazuje visoke koncentracije rezidija,
- raditi na realizaciji tehnološkog procesa za prečišćavanje mleka pre prerade.

Ima eksperimenata koji su pokazali da se primenom molekularne destilacije mogu izdvojiti organohlorni pesticidi iz mleka (11); problem je stvoriti proizvodne uslove na osnovu laboratorijskih modela, projektovanjem ovih procesa za industrijske potrebe. Isto tako primenom vakuum destilacije (12) može da se smanji količina dieldrina, heptahloro, lindana i DDT (pp'). O tome kako utiču procesi klasične prerade na sadržaj rezidija ima vrlo malo podataka. U toku prerade rezidiji zavisno od svoga hemijskog sastava nisu ravnomerno raspoređeni u svim sastojcima mleka. Tako je grupa organohlornih jedinjenja koja je rastvorljiva u mastima većim delom vezana za mlečnu mast. Ima podataka koji su pokazali kako se kreću rezidiji dieldrina, endrina, lindana i DDT u toku proizvodnje maslaca.

Raspored DDT-a, endrina, dieldrina i lindana u toku proizvodnje i čuvanja maslaca
Tab. 4. (mg/kg)

Proizvod	DDT	Lindan	Endrin	Dieldrin	% masti
sveže mleko	0.90	0.98	0.17	0.92	3.5
pasterizovano mleko	0.87	0.80	0.18	0.94	3.5
obrano mleko	—	0.19	—	—	—
pavlaka	10.70	9.60	1.69	8.21	31.0
maslac	19.20	20.0	4.50	10.20	84.0
mlačenica	0.73	0.71	0.30	0.50	1.4
maslac posle lagerovanja	21.80	—	—	10.72	84.0

Prema rezultatima Langlois (13,14)

U proizvodnji mlečnog praha izvesna količina rezidija gubi se u fazi sušenja. Međutim ovde moramo napomenuti da se ove supstance mogu u toku procesa pretvoriti u svoje metabolite i kao takvi mogu biti još opasniji u pogledu toksičnosti. Oni se teško dokazuju jer metode određivanja nisu još tako usavršene i razrađene da bi imali sa sigurnošću dokaze da su rezidije stvarno izdvojene.

U tabeli ćemo pokazati rezultate kretanja DDT, endrina, dieldrina i lindana u proizvodnji mlečnog praha.

Sadržaj rezidija u mleku u prahu (mg/kg)

Tab. 5.

Proizvod	% masti	DDT	Lindan	Dieldrin	Heptahlor	Heptah epok- sid
sveže mleko	4.1	0.91	1.0	0.87	0.17	0.97
kondenzovano mleko	8.0	1.78	2.0	1.07	0.37	1.03
sterilizovano mleko	17.0	1.94	1.94	1.05	0.36	1.18
suvo mleko (sprej)	26.0	2.75	1.22	2.33	0.05	2.11
suvo mleko (valjci)	26.0	12.20	2.71	2.28	0.01	2.03

U proizvodnji sireva količina rezidija raspoređuje se zavisno od tipa sira prema sadržaju masti. U surutku odlazi srazmerno mala količina rezidija, kod organohlornih pesticida. Ima podataka koji pokazuju ovo kod punomasnog sira tipa ementalera (13, 14)

Raspored DDT-a, Lindana, Endrina i Hephtahloru kod proizvodnje sira (mg/kg)

Tab. 6.

Proizvod	% masti	DDT	Lindan	Endrin	Heptahlor
mleko	3,5	0,91	1,0	0,70	0,84
surutka	—	0,04	0,04	0,06	0,07
sir	20,0	6,10	4,30	5,89	3,74

Prvi rezultati naših ispitivanja pokazuju da je nivo organohlornih rezidija koje smo ispitivali u mleku relativno visok i da i u našoj zemlji, imamo ekološku sredinu koja se sve više opterećuje pesticidima. Složenost i ozbiljnost ovih ispitivanja zahteva da, pored dosadašnjih rezultata, postavimo i nova ispitivanja da bi kod objavljivanja mogli konstatovati nivo rezidija na širokom području i oceniti koje su mogućnosti za rešavanje ovoga problema. Naučnoistraživačka služba zajedno s proizvođačima mleka i mlečnih proizvoda mogu zajedničkim radom da doprinesu smanjenju opasnosti i rizika po zdravlje potrošača.

L I T E R A T U R A

1. U. S. Dept. of Agriculture
The Pesticide Situation for 1964—1965. Agricultural Stabilization and Conservation Service, USDA, Washington D. C. 1965.
2. L. A. Richardson and Milton J. Foter
Pesticides and the food supply
J. Milk and Food Technology May vol. 29 no. 5 148—155 1966
3. V. N. Antonov
Himya vsel'skom hozsyststve, Tom IV no. 5 Moskva 1966
4. R. Kljajić
Značaj racionalne primene pesticida u zemljama s razvijenom agrotehnikom i neophodnost međunarodne saradnje pri rešavanju problema rezidua.
Poljoprivreda br. 8 6—16 Beograd 1968
5. R. Kljajić
Značaj problema ostataka pesticida s međunarodnog i nacionalnog aspekta.
Savremena Poljoprivreda br. 1 67—77 1965.
6. K. Ostojić
Tri decenije proizvodnje pesticida i njen budući razvoj u hemijskoj industriji
Zonka.
Poljoprivreda br. 10 23—30 Beograd 1968
7. U. S. Government
Use of pesticides, A report of the Presidents'sa Science Advisory Committee.
Washington D C May 1963.
8. V. Adamović, usmeno saopštenje
9. S. C. Weil i dr.
Experimental carcinogenicity and acute toxicity of representativ epoxides.
Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 24 305—325 1963.
10. G. D. Cochran i dr.
Inheritance of DDT-resistance in European strain of Blatell.
Dull W. H. O. 27 (2 257—261 1962.
11. D. D. Bills J. L. Sloan
Removal of Chlorinated Insecticide Residues from milk fat by Molecular Distillation
Agricultural and Food Chemistry Vol. 15 No. 4 676 1967.
12. A. H. Ledford i dr.
Effect of direct steam heating and vacuum treatment on levels of pesticide residues in milk.
J. D. Sci. 51 (2) 219—220 1968.
13. B. E. Langlois i dr.
The Effects of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residues.
J. Milk and Food Technology Vol. 28 no 1. 9—11 1965.
14. B. E. Langlois i dr.
The Effects of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue 1,2
145 National Meeting American Chemical Society New York 8—13 1963.
15. L. Leali i M. Pastore
Insecticide residues in Milk
Atti. Soc. Ital. Sci. vet. 20 617—21 1966.
16. Edith Glofke
Testing milk for DDT residues
Pfl. Schutz. 33 11/12 163—169 1966
17. A. Szokolay
Hygienic problems of the incidence of insecticide and antibiotics in milk.
Prom. Potravia 18 (3) 144—148 1967
18. G. Ligeti i B. Csiszar
DDT content of Foods of animal origin in Hungary Nahrung 11 (4) 369—374 1967
19. Službeni list SFRJ br. 4 29. I 1969.