

Rezultati dvogodišnjih (1987—1988) istraživanja ostataka pesticida u mleku i mlečnim proizvodima***(Two Years (1987—1988) Examination of Pesticide Residues in Milk and Dairy Products)**

Zoran VELIĆ, dipl. inž., AIK »Novi Sad«, OOUR Novosadska mlekara, Novi Sad, dr. Vera VOJINOVIĆ, dr Neško NEŠKOVIĆ, Institut za pesticide i zaštitu životne sredine, Zemun

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper
Prispjelo: 8. 5. 1989.

UDK: 637.06

Sažetak

U radu je istraživana sadržaj ostataka pesticida u mleku i mlečnim proizvodima različitih proizvođača i iz različitih područja Jugoslavije.

Rezultati su pokazali da više od 90% istraživanih proizvoda sadrži ostatke jednog ili više pesticida. U najvećem broju slučajeva u pitanju su bila organohlorina, a u nekim slučajevima i organofosforna jedinjenja. Konstatovane količine kretale su se od tragova do 3,6 mg/kg, zavisno od vrste proizvoda. U 10,3% istraživanih uzoraka sadržaj ostataka je bio veći od zakonski maksimalno dozvoljenog.

Summary

The objective of the paper was to investigate contents of pesticide residues in milk and dairy products originating from various regions of Yugoslavia and different manufacturers.

The results have shown that over 90% of articles examined contain residues of one or more pesticides. In the majority of cases those were organochlorine and sometimes organophosphorous compounds. The amounts detected ranged from trace to 3.6 mg/kg as depended on the type of product. In 10.3% of the examined samples the residual content was higher than the maximum permissible according to the law.

Uvod

U borbi protiv štetnih bioloških agenasa primena pesticida predstavlja redovnu i neophodnu meru zaštite. Zahvaljujući, između ostalog, i tome značajno je povećana poljoprivredna proizvodnja, a smanjene su i pojave epidemija nekih zaraznih bolesti (kuga, dizenterija, malarija, tifus i sl.), čiji vektori su insekti (Fletcher, 1970).

Koliko su pesticidi značajan faktor u povećanju poljoprivredne proizvodnje i u poboljšanju opštih uslova života ljudi pokazuje i podatak da njihova proizvodnja i primena u svetu stalno raste. Prema nekim podacima u svetu je trenutno registrovano više od 2000 aktivnih materija pesticida sa više desetina hiljada preparata (Vitorović, 1987). Istovremeno, za primenu

* Rad je saopšten na XXVII Simpoziju za mljekarsku industriju u Lovranu 1—3. marta 1989.

u Jugoslaviji registrovano je 755 preparata pesticida na bazi 275 aktivnih materija (Savezni komitet za poljoprivredu, 1988).

Godišnja potrošnja pesticida u svetu procenjuje se na više od dva miliona tona, a samo u SAD prelazi 1,1 milion tona (EPA 1986). U Jugoslaviji se potrošnja posljednjih godina kreće oko 70 000 tona godišnje (Nešković, 1988).

Posledica stalne i masovne primene pesticida jeste prisustvo njihovih ostataka svuda gde živimo i radimo, u vazduhu koji dišemo, u vodi koju pijemo, u hrani koju jedemo. Američki stručnjaci smatraju pesticide rizikom broj jedan za životnu sredinu, jer su njihovom delovanju izloženi svi (S nabecoff, 1986). Prema tome, hrana, voda za piće i svet koji nas okružuje sadrže ostatke pesticida (Mott i Snyder, 1987).

Zbog toga je većina zemalja u svetu, pa i Jugoslavija, regulisala pitanje kontrole i maksimalno dozvoljenih količina (MDK) pesticida u životnim namirnicama u cilju obezbeđenja zdrave hrane i zaštite zdravlja potrošača.

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja ostataka pesticida u mleku i mlečnim proizvodima čija je uloga u ishrani veoma značajna, praktično nezamenljiva.

Materijal i metod rada

Uzorci za određivanje sadržaja ostataka pesticida uzeti su u maloprodajnoj, trgovačkoj mreži ili direktno od proizvođača. Istraživanja su obavljena za potrebe inspekcijskih službi ili po zahtevu samih proizvođača, odnosno izvoznika. Uzorkovanje je izvršeno u različitim periodima godine (po potrebi) procedurom koju su opisali McLeod i Ritcey (1973).

Istraživanja su obuhvatila organohlorne i organofosforne insekticide, kako je to i predviđeno odgovarajućim normativima.

Određivanje ostataka organohlornih jedinjenja rađeno je metodom koju je opisao Kadoum (1967), uz manje modifikacije, a organofosfornih jedinjenja metodom koju su predložili Kawamura, Takeda i Uchiyama (1978).

Kvantitativno određivanje ostataka rađeno je gasnohromatografski. Koristi se gasni hromatograf Varian Aerograph, model 3700 sa detektorom elektronskog zahvata (^{63}Ni) za hlrovane ugljovodonike, odnosno plamenofotometrijskim (AFID) za određivanje organofosfornih jedinjenja.

Rezultati i diskusija

Određivanje sadržaja ostataka pesticida izvršeno je u ukupno 54 uzoraka mleka (28 uzoraka pasterizovanog i 26 uzoraka mleka u prahu) i 68 uzoraka mlečnih proizvoda (tabela 1). Od toga u 1987. godini analizirano je ukupno 77 uzoraka (36 uzoraka mleka i 41 uzorak mlečnih proizvoda), a u 1988. godini 45 uzoraka (18 uzoraka mleka i 27 uzoraka mlečnih proizvoda).

Kao što se vidi, broj analiziranih uzoraka bio je nešto manji nego što je to bilo u nekim drugim, sličnim istraživanjima (Perić, et al., 1981; Vojinović et al., 1983; Vojinović, Sindžirević i Nešković, 1988; Mirilov et al., 1988), ali je ipak bio dovoljan da bi se mogao dati određen sud o stanju zagađenosti ovih vrsta životnih namirnica pesticidima.

Tabela 1. Pregled vrsta i broja analiziranih uzoraka mleka i mlečnih proizvoda prema sadržaju ostataka pesticida**Table 1. List of Species and Number of Examined Samples of Milk and Dairy Products Relative to Pesticide Residue Contents**

	Broj istraživanih uzoraka Number of Samples		
	1987.	1988.	Ukupno Total
Mleko pasterizovano Pasteurized milk	10	18	28
Mleko u prahu Dried milk	26	—	26
Jogur Yoghurt	12	9	21
Maslac Butter	4	8	12
Beli kravliji sir White cheese (cow's milk)	10	3	13
Beli ovčiji sir White cheese (ewe's milk)	9	7	16
Sir gauda Gauda cheese	3	—	3
Kačkavalj Kačkavalj cheese	3	—	3
	77	45	122

Tabela 2. Maksimalno dozvoljene količine (MDK) ostataka pesticida u mleku i mlečnim proizvodima (»Sl. list SFRJ«, 59/83)**Table 2. Maximum Allowed Quantity of Pesticide Residues in Milk and Dairy Products (»Sl. list SFRJ«, 59/83)**

Jedinjenje Pesticide	MDK (mg/kg)	
	Mleko Milk	Mlečni proizvodi Milk products
Aldrin	0,05	0,05
Amitrazin	0,03	0,03
Dieldrin	0,05	0,05
DDT i derivati	1,25	1,25
Fenitroton	0,002	0,5
HCB	0,05	0,05
HCH (alfa+beta+ delta)	0,05	0,1
Heptahlor+H. epoksid	0,05	0,05
Hlormekvat	0,1	0,1
Lindan	0,1	0,25
Trihlorfon	0,1	0,1

* Računato na sadržaj masti
 • Calculated on fat content

Inače, u Jugoslaviji je zakonom (tabela 2) određena maksimalno dozvoljena količina (MDK) za 11 različitih pesticida (»Sl. list SFRJ«, 59/83).

U tabeli 3 prikazani su rezultati sadržaja ostataka pesticida za svaki ispitivani proizvod, i to minimalne, maksimalne i srednje vrednosti.

Kao što se vidi, u velikoj većini uzoraka konstatovani su ostaci pesticida, i to uglavnom jedinjenja iz grupe organohlorovanih ugljovodonika (HCH, Lindan, DDT). Ostaci organofosforanih jedinjenja konstatovani su samo u 9 uzoraka belog sira (DDVP i Fenitrotin).

Od jedinjenja iz grupe hlorovanih ugljovodonika najčešće, i u najvećim količinama, prisutni su ostaci lindana, a konstatovane količine (u proseku) kretale su se od 0,06 mg/kg (kačkavalj) do 0,250 mg/kg (mleko). U najvećem broju istraživanih proizvoda konstatovani su i ostaci HCH, a prosečno nađene

Tabela 3. Rezultati sadržaja ostataka pesticida u mleku i mlečnim proizvodima
Table 3. Results of Pesticide Residue Contents in Milk and Dairy Products

		Organohlorni insekticidi			Organofosforani insekticidi	
		HCH	Lindan	DDT	DDVP mg/kg	Fenitrotin
Mleko* Milk	Min.	0,001	0,001	ND**	—	—
	Max.	0,032	1,002	ND	—	—
	Sred. vredn.	0,021	0,250			
Jogurt Yoghurt	Min.	0,015	0,018	0,001	—	—
	Max.	0,085	0,115	0,012	—	—
	Sred. vred.	0,045	0,070	0,007		
Maslac Butter	Min.	0,007	0,011	0,010	—	—
	Max.	0,015	0,030	0,020	—	—
	Sred. vred.	0,010	0,023	0,018		
Beli kravliji sir White cheese (cow's milk)	Min.	0,008	0,009	0,001	ND	ND
	Max.	0,275	0,097	0,035	Trag.	Trag.
	Sred. vredn.	0,167	0,053	0,020		
Beli ovčiji sir White cheese (ewe's milk)	Min.	0,002	0,003	ND	ND	ND
	Max.	0,030	0,015	ND	3,580	Trag.
	Sred. vredn.	0,015	0,009		1,092	
Sir gauda Gauda cheese	Min.	0,002	0,002	ND	ND	ND
	Max.	0,010	0,015	ND	ND	ND
	Sred. vred.	0,005	0,009			
Kačkavalj sir Kačkavalj cheese	Min.	0,002	0,004	0,005	ND	ND
	Max.	0,006	0,008	0,013	ND	ND
	Sred. vred.	0,003	0,006	0,007		

* Rezultati za pasterizovano mleko i mleko u prahu.

** Nije detektovano.

količine kretale su se od 0,003 mg/kg (kačkavaj) do 0,167 mg/kg (beli kravljji sir). Ostaci DDT su konstatovani u jogurtu (prosečno 0,007 mg/kg), maslacu (prosečno 0,018 mg/kg), belom kravljem siru (prosečno 0,020 mg/kg) i kačkavalju (prosečno 0,007 mg/kg).

Ostaci DDVP konstatovani su u 9 uzoraka belog ovčijeg sira u količinama koje su se kretale i do 3,58 mg/kg (prosečno 1,092 mg/kg) i u nekoliko slučajeva prelazile su maksimalno dozvoljeni nivo (»Sl. list. SFRJ, 59/83).

Od organofosfornih jedinjenja registrovani su i ostaci fenitrotona u nekim uzorcima belog kravljeg i belog ovčijeg sira, ali tek na nivou tragova.

Tabela 4. Pregled opšte zagađenosti mleka i mlečnih proizvoda ostacima pesticida
Table 4. General Review of Pesticide Residue Contents in Milk and Dairy Products

1) MLEKO:			
Milk			
Broj analiziranih uzoraka	—	28	(100 ^{0/0})
No of analyzed samples			
Broj uzoraka sa ostacima	—	27	(96,4 ^{0/0})
No of samples containing pesticide residue			
Broj higijenski neispravnih uzoraka	—	—	—
No of hygienic incorrect samples			
2) MLEKO U PRAHU:			
Dried milk			
Broj analiziranih uzoraka	—	26	(100 ^{0/0})
No of analyzed samples			
Broj uzoraka sa ostacima	—	24	(92,3 ^{0/0})
No of samples containing pesticide residue			
Broj higijenski neispravnih uzoraka	—	—	—
No of hygienic incorrect samples			
3) MLEČNI PROIZVODI:			
Milk products			
Broj analiziranih uzoraka	—	68	(100 ^{0/0})
No of analyzed samples			
Broj uzoraka sa ostacima	—	68	(100 ^{0/0})
No of samples containing pesticide residue			
Broj higijenski neispravnih uzoraka	—	7	(10,3 ^{0/0})
No of hygienic incorrect samples			

U tabeli 4 dat je opšti pregled zagađenosti mleka i mlečnih proizvoda ostacima pesticida.

Kao što se vidi, 96,4% istraživanih uzoraka mleka sadrži ostatke jednog ili više pesticida. Slični rezultati dobijeni su i za mleko u prahu — od 26 istraživanih uzoraka 24 (92,3%) sadrži ostatke pesticida. U oba slučaja, međutim, nije bilo uzoraka sa ostacima iznad MDK, iako je bilo uzoraka u kojima su ostaci bili veoma blizu dozvoljenom maksimumu.

Najzad, svi istraživani uzorci (68) mlečnih proizvoda sadrže ostatke jednog ili više pesticida. Od toga u sedam uzoraka (10,3%) sadržaj ostataka je bio veći od onog koji je po zakonu maksimalno dozvoljen.

Problem ostataka pesticida u životnim namirnicama veoma je složen, a njihova kontrola predstavlja jedan od bitnih faktora u obezbeđenju zdrave hrane i zaštiti zdravlja potrošača. To se mora imati u vidu pri izboru i primeni pesticida u procesu proizvodnje i čuvanja, ali i kasnije, u kontroli njihovih ostataka u pojedinim životnim namirnicama.

Rezultati naših istraživanja pokazali su da više od 90% analiziranih uzoraka mleka i mlečnih proizvoda sadrži ostatke jednog ili više pesticida. Slična je situacija i sa drugim životnim namirnicama, o čemu takođe, ima podataka u radovima istraživača u našoj zemlji i inostranstvu (Wessel 1972; Perić et al. 1981; Johnson et al. 1981; Šovljanski et al. 1981; Prošić et al. 1982; Vojinović et al. 1983).

Rezultati navedenih (i drugih) autora pokazali su da je po pravilu sadržaj ostataka viši u proizvodima životinjskog nego biljnog porekla, a to su na određeni način potvrdili i naši rezultati. Poznato je da je to povezano sa sadržajem masti i činjenicom da je većina pesticida rastvorljiva u mastima, te da masti mogu poslužiti kao »depo« za pesticide.

U najnovijim istraživanjima koju su obavili Rainer i Krauthacker (1988), Mirilov et al. (1988) i Rončević, Pavkov i Vojinović (1988) utvrđeno je prisustvo ostataka pesticida u životnim namirnicama odnosno u krvi majki i dece. Oni su, takođe, pokazali da se procenat uzoraka koji sadrže ostake iznad MDK kreće do 6,2. To je manje od onoga što smo mi utvrdili u našem radu (10,3%), ali je i izbor životnih namirnica koje su ispitivane bio nešto drugačiji.

Prema najnovijim istraživanjima obavljenima u SAD, 38% istraživanih proizvoda biljnog porekla (voće i povrće) iz domaće proizvodnje i 64% iz uvoza sadrži ostatke pesticida (Mott i Snyder, 1987).

Naši rezultati, kao i rezultati drugih autora, pokazuju da su ostaci pesticida prisutni u životnim namirnicama. Količine variraju zavisno od vrste proizvoda, tehnologije proizvodnje, načina prerade i čuvanja, kao i od perioda godine u kome se istraživanja obavljaju. Sve to pokazuje da se tim pitanjima mora posvetiti adekvatna pažnja, i to kako permanentnom kontrolom sadržaja ostataka, tako i istraživanjima mogućih štetnih efekata za korisnike.

Zaključak

Na osnovu rezultata istraživanja može se zaključiti sledeće:

Analizirani uzorci mleka i mlečnih proizvoda sadrže ostatke jednog ili više pesticida. Kada je u pitanju mleko, konstatovano je da ostatke pesticida sadrži 92,3 odnosno 96,4% istraživanih uzoraka. Istovremeno, u svim (100%) istraživanim uzorcima mlečnih proizvoda utvrđeni su ostaci pesticida.

U istraživanim uzorcima uglavnom su bili prisutni ostaci jedinjenja iz grupe hlorovanih ugljivodonika. Ostaci organofosfornih jedinjenja konstatovani su samo u 9 uzoraka belog sira.

Sadržaj ostataka pesticida u mleku bio je različit, ali ni u jednom slučaju nije bio iznad MDK. Istovremeno, u 10,3% istraživanih uzoraka mlečnih proizvoda sadržaj ostataka prelazio je zakonski dozvoljeni maksimum (Sl. list SFRJ«, 59/83).

Literatura

- EPA, Office of Pesticide Programs: Pesticide Industry Sales and Usage 1985 Market Estimates, Table 4, September 1986.
- FLETCHER, W. W.: Pests, Pesticides and the Environment. **Scientific Horticulture**, 23 (1970) 139—142.
- JOHNSON, R. D., MANSKE, D. D., NEW, D. H., PODREBARAC, D. S.: Pesticides, Heavy Metal, and Other Chemical Residues in Infant and Toddler-Total Diet Samples (II). **Pestic. Monit. J.**, 15 (1981) 39—50.
- KADOUM, A. M.: A Rapid Micromethod of Sample Clean up for Chromatographic Analysis of Insecticidal Residues in Plant, Soil and Surface, and Ground Water Extracts. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, 2 (1967) 264—273.
- KAWAMURA, Y., TAKEDA, M. & UCHIYAMA, M.: Studies of Analysis of Pesticides Residues in Foods (XXVIII), Determination of 33 Organophosphorus Pesticides in Agricultural Crops. **J. Food Hyg. Soc.**, 19 (1978) 518—523.
- McLEO, H. A. & RITCEY, W. R.: Analytical Methods for Pesticide Residues in Foods. National Health and Welfare, Health Protection Branch, Canada, 1973.
- MIRILOV, M., MONAROV, E., ŠOVLJANSKI, R., KIPČIĆ, D. i VUKUŠIĆ, J.: Residue pesticida u humanoju hrani. Jugoslavenski simpozijum (sa međunarodnim učešćem): »Pesticidi i njihovo delovanje na zdravlje ljudi i okolinu«, Zbornik radova, Bečej, 1988., 129—136.
- MOTT, L. & SNYDER, K.: Pesticide Alert. A Guide to Pesticides in Fruits and Vegetables. Siera Club Books, San Francisko, 1987., pp. 179.
- NEŠKOVIĆ, N.: Pesticidi i životna sredina. Jugoslavenski simpozijum (sa međunarodnim učešćem): »Pesticidi i njihovo delovanje na zdravlje ljudi i okolinu«, Zbornik radova, Bečej, 1988., 95—100.
- PERIĆ, Ž., RANDJELOVIĆ, B., VOJINOVIĆ, V. i NEŠKOVIĆ, N.: Rezultati dvogodišnjih istraživanja ostataka pesticida u prehrambenim proizvodima u SR Srbiji. **Zaštita bilja**, 32 (1981) 61—70.
- PROŠIĆ, Ž., SPASOJEVIĆ, S., JOVANOVIĆ, D. i TOMASEVIĆ, M.: Ostaci organofosfornih pesticida u mleku i proizvodima od mleka. Zbornik radova III Kongresa toksikologa Jugoslavije, Struga, 1982., 26—29.
- REINER, E. i KRAUTHACKER, B.: Organohlorirani spojevi u ljudima. Jugoslavenski simpozijum (sa međunarodnim učešćem): »Pesticidi i njihovo delovanje na zdravlje ljudi i okolinu«, Zbornik radova, Bečej, 1988., 121—128.
- RONČEVIĆ, N., PAVLOV, S. i VOJINOVIĆ, M.: Nivoi organohloriranih jedinjenja u humanom mleku i serumu majke i deteta. Jugoslavenski simpozijum (sa međunarodnim učešćem): »Pesticidi i njihovo delovanje na zdravlje ljudi i okolinu«, Zbornik radova, Bečej, 1988., 137—141.
- Savezni komitet za poljoprivredu: Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu u Jugoslaviji. Privredni pregled, Beograd, 1988.
- Skupština SFRJ: Pravilnik o količinama pesticida i drugih otrovnih materija, hormona, antibiotika i mikotoksina koji se mogu nalaziti u životnim namirnicama. »Sl. list SFRJ«, br. 59, 1983.
- SNABECOFF, Ph.: Pesticide Control Finally Tops the EPA's List of Most Pressing Problems. *New York Timers*, March 6, 1986.
- ŠOVLJANSKI, R., ŽIVANOVIĆ, B., KIRŠGECI, J. i MILIN, D.: Ostaci pesticida i sadržaj teških metala u hmelju, ječmu, vodi i pivu. **Zaštita bilja**, 32 (1981) 269—270.
- VITOROVIĆ, S.: Savremeni problemi toksikologije pesticida. **Pesticidi**, 2 (1987) 59—65.
- VOJINOVIĆ, V., PERIĆ, Ž., VUKŠA, M. i NEŠKOVIĆ, N.: Pesticidi — primena i ostaci u hrani. **Zaštita bilja**, 34 (1983) 529—537.
- VOJINOVIĆ, V., SINDŽIREVIĆ, V. i NEŠKOVIĆ, N.: Pesticidi i teški metali kao zagađivači hrane — rezultati višegodišnjih (1983—1987) ispitivanja u SR Srbiji. **Pesticidi**, 4 (1989) 29—33.