

Evolution de la teneur en pesticides organochlorés dans les fromages à pâte dure italiens

Autor(en): **Corvi, Cl. / Vogel, J. / Yter, C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **67 (1976)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982956>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Evolution de la teneur en pesticides organochlorés dans les fromages à pâte dure italiens

Cl. Corvi, J. Vogel, C. Yter et I. Dallmayr

Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Introduction

Depuis ces sept dernières années, le laboratoire cantonal de Genève analyse, en moyenne, 500 échantillons de produits laitiers par an pour la recherche des pesticides organochlorés. A la suite de la limitation d'emploi de ces pesticides, on note une diminution générale de la contamination des produits laitiers. Cependant, dans le domaine des fromages à pâte dure italiens, la situation reste encore préoccupante. Certains fromages atteignent en effet des teneurs élevées en pesticides, de l'ordre de 2 à 4 mg par kg de matière grasse.

Les analyses effectuées ont permis de constater que si une certaine amélioration est discernable, l'écart avec les limites pratiques temporaires pour fromage importé admises en Suisse (voir tableau 1) demeure encore souvent important.

L'effort fourni par les producteurs italiens doit encore être accentué. Il faut noter toutefois que la contamination par les dérivés organochlorés n'est pas uniforme et qu'une sélection à l'exportation rendrait possible le respect des prescriptions.

Partie expérimentale

Principe de la méthode

Nous utilisons une adaptation de la méthode par double partage décrite par *Mestres* (1) et publiée au Journal officiel de la République Française (2), méthode dérivée de la méthode originale de *Mills* (3).

Tableau 1

Limites pratiques temporaires suisses pour fromage importé
(ppm/matière grasse)

Lindane	0,200 ppm
α - + β - + δ -HCH	0,200 ppm
HCB	0,300 ppm
Heptachlore + heptachlorépoxyde	0,125 ppm
Dieldrine + aldrine	0,125 ppm
DDT + TDE + DDE	1,250 ppm

Après homogénéisation de l'échantillon, on isole la matière grasse de celui-ci. Les pesticides sont extraits de cette matière grasse et une première purification est réalisée par double partage hexane-acétonitrile. L'extrait purifié est alors passé sur colonne de florisil. L'identification et le dosage sont ensuite effectués par chromatographie en phase gazeuse sur deux colonnes différentes (DC 200 et mixte DC 200 — XE 60 — QF 1). Dans le cas de fortes concentrations en pesticides, une confirmation est obtenue par chromatographie sur couche mince imprégnée de nitrate d'argent (4) ou par purification acide (5).

Résultats

Nous avons analysé principalement des échantillons de Parmesan, Grana, Grana Padano, Pecorino, Provolone et Reggiano. Tous les échantillons analysés contiennent des résidus de pesticides. Les teneurs maximales ont été relevées en 1972 (4,5 ppm pour la somme α et β HCH).

En 1975, sur 102 fromages analysés, 67 dépassent les limites pratiques temporaires dont 20 de plus de 100%.

Afin de pouvoir déterminer le «profil» de la teneur en résidus d'organochlorés d'un lot, nous avons effectué deux types d'études préalables:

1. nous avons étudié l'homogénéité de la teneur en résidus dans une pièce de fromage de 30 kg
2. nous avons déterminé l'homogénéité d'un lot de pièces afin de définir le mode d'échantillonnage susceptible de nous donner l'image la plus fidèle du lot.

1. Homogénéité d'une pièce

Zimmerli et Miserez (6) ont étudié l'homogénéité de la concentration en pesticides chlorés dans l'Emmental. De même, afin de déterminer si la teneur en pesticides était due à un traitement de locaux lors de l'affinage du fromage, ou si cette teneur provenait de laits trop fortement contaminés, nous avons étudié le gradient de concentration des résidus en fonction de la distance par rapport à la croûte sur une tranche de Parmesan selon la figure 1. Nous avons obtenu les résultats du tableau 2.

Les faibles variations de concentrations observées ne sont pas significatives d'un traitement de surface lors de l'affinage ou d'une contamination des locaux.

2. Homogénéité d'un lot

Afin d'avoir une représentation exacte de la contamination d'un lot de pièces (10 à 100 pièces importées par lot selon l'acheteur), nous avons effectué les

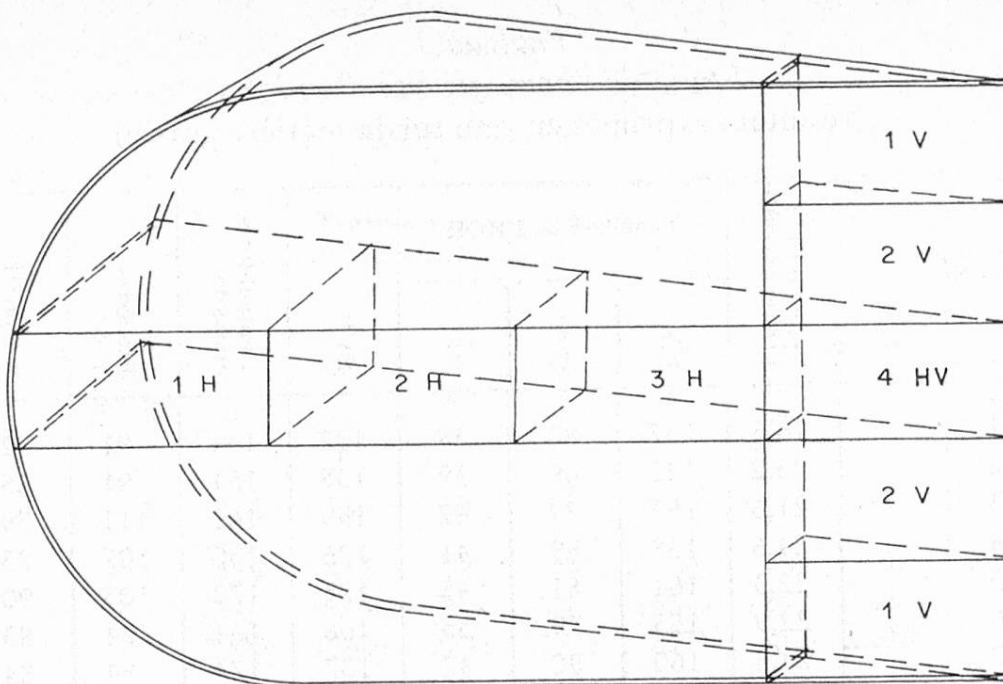


Figure 1. Schéma de prélèvement pour l'analyse du gradient de concentration en pesticides.

Tableau 2
Etude du gradient de concentration des résidus
(Résultats exprimés en ppb* sur la matière grasse)

Prise No	% de matière grasse extraite	Isomères de l'HCH				HCB	Heptachlore-époxyde	Dieldrine	p, p'-DDE	p, p'-DDT
		α	β	γ	δ					
1 H	23,9	247	414	63	33	100	138	293	119	615
2 H	22,4	228	402	60	27	94	132	286	116	625
3 H	22,4	210	371	45	18	58	116	268	103	558
4 HV	23,1	240	377	54	19	91	121	264	104	541
1 V	24,1	249	365	58	25	75	124	294	112	631
2 V	21,8	252	362	50	18	69	124	279	115	560

* 1 ppb = 0,001 ppm

«carottages» dans la proportion de 1 sondage pour 10 pièces pour un lot voisin de 100 pièces et de 2 pour 10 lorsque le lot était moins important.

Le tableau 3 donne les résultats obtenus pour l'analyse de 8 pièces faisant partie d'un lot de 70 fromages Grana Padano.

Nous pouvons déduire de ces résultats que, dans des pièces de même fabrication, l'homogénéité est bonne. Ceci confirme également les résultats du

Tableau 3
Etude de l'homogénéité d'un lot
 (Résultats exprimés en ppb sur la matière grasse)

Pièce No	% de matière grasse extraite	Isomères de l'HCH			HCB	Heptachlore-époxyde	Dieldrine	p, p'-DDE	p, p'-DDT
		α	β	γ					
1	26,3	137	80	38	122	144	91	72	110
2	23,2	142	69	39	138	151	91	65	95
3	21,6	153	79	42	153	162	111	79	116
4	24,6	138	89	41	126	150	102	73	102
5	22,3	161	81	45	175	170	103	90	85
6	22,9	155	79	35	166	164	74	83	52
7	23,8	160	90	42	137	174	94	84	92
8	21,3	129	47	33	157	124	61	80	117
Echant. moyen	25,4	148	83	41	150	161	92	79	94
Moyenne arithmét.	23,2	147	77	39	147	155	91	78	96

tableau 2, c'est-à-dire une contamination du lait et non pas une contamination lors de l'affinage, ce qui entraînerait un manque d'homogénéité. Nous avons, par contre, noté de fortes variations d'un lot à l'autre.

Les résultats d'analyse de l'échantillon moyen préparé à partir de prises égales de chaque «carotte» des pièces 1 à 8 sont pratiquement identiques à ceux calculés par moyenne arithmétique.

Nous pouvons donc effectuer un nombre restreint d'analyses pour chaque lot de fromages sur un échantillon moyen provenant de différentes carottes. Par extrapolation, la teneur pour une année est déterminée par une moyenne arithmétique des échantillons prélevés. Cette moyenne sera une assez bonne image de la contamination de la production.

3. Profil de la contamination du Parmesan

Pour les analyses effectuées chaque année, nous avons calculé une valeur moyenne de la teneur en résidus. Nous avons regroupé les résultats dans le tableau 4. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux teneurs extrêmes mesurées.

Nous avons également tracé la courbe des teneurs moyennes en résidus en fonction du temps car elle est très significative de l'évolution de la contamination (fig. 2). Les résultats de l'année 1971 ne peuvent être pris en considération, les moyennes étant calculées à partir de 3 échantillons seulement.

Tableau 4

Evolution des teneurs en résidus de pesticides organochlorés dans les fromages à pâte dure italiens

Années	Nombre d'échantillons analysés	Teneurs moyennes en résidus (ppb sur la matière grasse)								
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	Dieldrine	pp'-DDE	pp'-DDT	p, p'-TDE	HCB	Heptachlor-époxyde
1971	3	215	163	29	36	48	73	47	17	—
1972	31	425 (74— 2200)	442 (52— 1360)	58 (8— 224)	68 (13— 175)	102 (55— 230)	100 (28— 300)	57 (15— 336)	70 (22— 196)	64 (7— 178)
1973	28	493 (70— 4700)	330 (65— 2750)	60 (17— 410)	56 (7— 240)	120 (11— 780)	131 (45— 560)	50 (7— 780)	76 (24— 170)	103 (8— 241)
1974	24	187 (42— 445)	242 (4— 753)	62 (20— 150)	62 (8— 188)	93 (9— 372)	108 (18— 673)	99 (8— 1282)	110 (17— 237)	86 (9— 227)
1975	102	155 (46— 590)	140 (13— 710)	64 (17— 225)	84 (7— 439)	108 (13— 871)	134 (34— 1038)	69 (13— 645)	98 (20— 327)	73 (6— 440)

Conclusion

Ces dernières années, nous notons une très nette régression de la teneur en α et β -HCH (tableau 4). Cependant, ces deux isomères de l'HCH restent souvent la principale source de dépassement. On note également quelques dépassements occasionnels pour le DDT ou la dieldrine. Quant aux autres organochlorés persistants, la contamination moyenne est assez stable.

Résumé

La contamination des produits laitiers par les pesticides organochlorés est encore importante dans les fromages à pâte dure italiens. Nous avons étudié l'homogénéité de la teneur en pesticides dans une pièce et dans un lot de fromage afin de déterminer en outre un mode d'échantillonnage. Nos résultats montrent que, malgré l'amélioration de ces dernières années, un effort important doit être consenti afin que la contamination par les isomères α et β de l'HCH soit ramenée au-dessous des normes suisses.

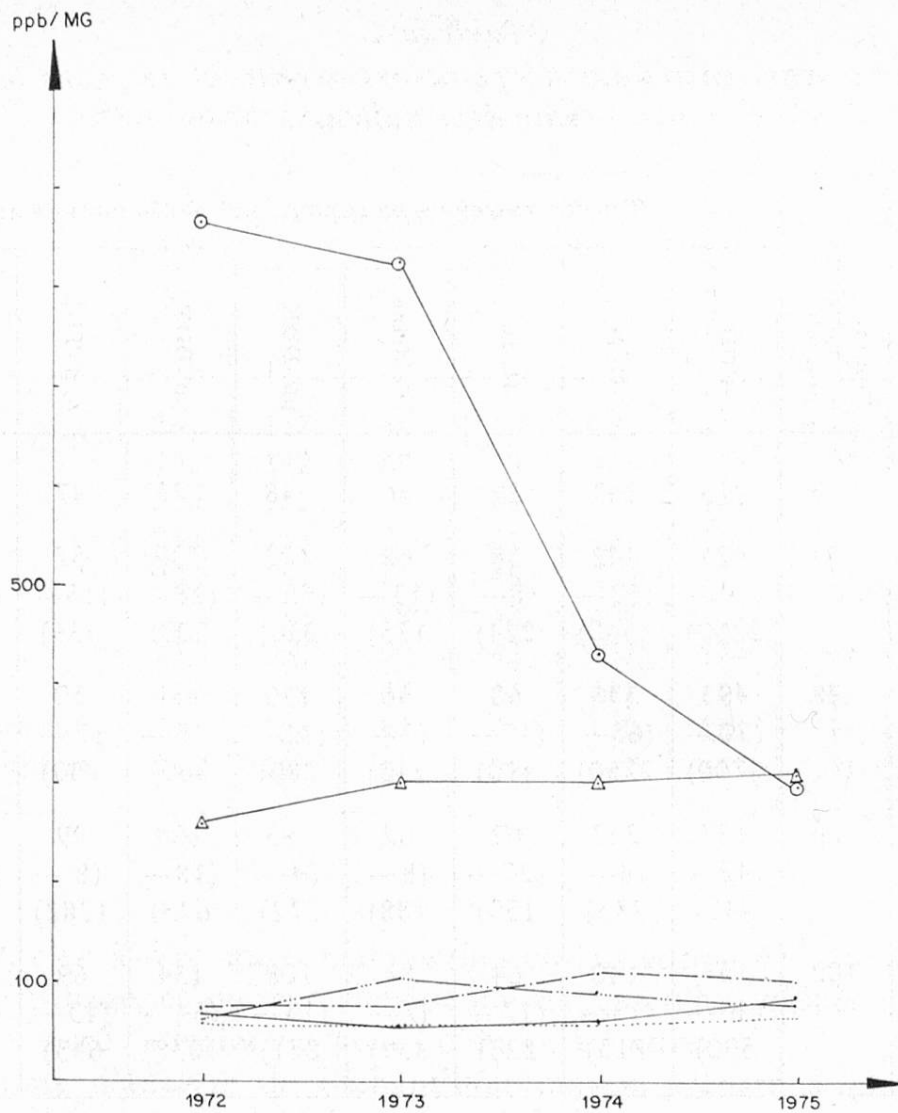


Figure 2. Evolution des teneurs moyennes de pesticides dans les parmesans (Résultats exprimés en ppb sur la matière grasse extraite).

- ——— ○ somme α HCH- β HCH
- △ ——— △ somme DDT-DDE-TDE
- · — · — HCB
- Heptachlore-époxyde
- Dieldrine
- Lindane (γ HCH)

Zusammenfassung

Die Kontamination italienischer Hartkäse mit Organochlorpestiziden ist noch immer von Bedeutung. Um ein Verfahren zur Probenahme zu ermitteln, haben wir die Verteilung der Pestizidgehalte in einem ganzen Käse sowie an einem Warenposten untersucht. Unsere Ergebnisse zeigen, daß trotz einer Verbesserung während der letzten Jahre noch weitere Anstrengungen unternommen werden müssen, damit die Rückstände von α und β -HCH die in der Schweiz geltenden vorübergehenden praktischen Grenzwerte für Importkäse nicht übersteigen.

Bibliographie

1. *Mestres, R.*: Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 21ème série, p. 73—116. Masson & Cie, Paris 1972.
2. Journal officiel de la République Française — Méthodes officielles de recherche des résidus de pesticides. Arrêté du 1er octobre 1968, fascicule No 68—191, 3 décembre 1968.
3. *Mills, P. A.*: Detection and semiquantitative estimation of chlorinated organic pesticide residues in foods by paper chromatography. Assoc. Offic. Agr. Chemists **42**, 734—740 (1959).
4. *Abbott, D. C., Tatton, O'G. and Wood, N. F.*: A screening method for organochlorine pesticide residues using thin-layer chromatography. J. of Chromatog. **42**, 83—88 (1969).
5. *Murphy, P. G.*: Sulfuric acid for the cleanup of animal tissues for analysis of acid-stable chlorinated hydrocarbon residues. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **55**, 1360—1362 (1972).
6. *Zimmerli, B. und Miserez, A.*: Ueber die Verteilung der Rückstände von chlorierten Pestiziden in Käse. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **60**, 388—396 (1969).

Laboratoire cantonal de chimie
Institut d'hygiène
22, Quai Ernest-Ansermet
CH-1205 Genève