

L'influence des procédés technologiques de préparation du lait de consommation sur la teneur en pesticides organochlorés

par

R. VAN RENTERGHEM

*Station Laitière de l'Etat, Melle
Centre de Recherches Agronomiques de l'Etat, Gand (Belgique)*

I. INTRODUCTION

On dispose d'un certain nombre de données relatives à l'élimination des pesticides organochlorés pendant les traitements industriels et ménagers des légumes et des fruits (Farrow et *al.*, 1966 ; Hemphill et *al.*, 1967 ; Elkins et *al.*, 1968 ; Farrow et *al.*, 1968 ; Lamb et *al.*, 1968).

Les données analogues relatives au lait et aux produits laitiers sont moins nombreuses.

Quoique l'approche la plus logique de ce problème de résidus consiste à prévenir la contamination à la ferme, un examen de toutes les méthodes susceptibles de diminuer la teneur en pesticides organochlorés du lait et des produits laitiers reste souhaitable.

Nous avons étudié l'influence de la technologie de la préparation du lait de consommation.

II. APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE

Les pesticides organochlorés présents en tant que résidus dans le lait et les produits laitiers s'y trouvent dans la phase grasse. Ils y manifestent une certaine affinité pour la fraction lipoprotéinique.

De nombreux chercheurs, tels que Langlois et *al.* (1964, 1965), Bills et Sloan (1967), Ledford et *al.* (1968), Li et Bradley (1969) et Hekmati et Bradley (1971) ont augmenté artificiellement la teneur en pesticides du lait à examiner, mais Kroger (1968) et Ledford et

TABLEAU 1

Données bibliographiques relatives à l'influence de la pasteurisation et de la stérilisation sur la teneur en pesticides organochlorés du lait

Procédé	Pesticide	Teneur en pesticide en p.p.m. / matière grasse		Modification du taux de pesticides en p. 100	Références
		avant le traitement	après le traitement		
Pasteurisation	DDT	150	120	— 20 p. 100	Mann et <i>al.</i> , 1950
Pasteurisation 30 mn 62,8° C	DDT	26,47	25,59	— 3,3 p. 100	Langlois et <i>al.</i> , 1964
	lindane	25,13	20,51	— 18,4 p. 100	
Pasteurisation 30 mn 62,8° C	dieldrine	26,14	26,80	+ 2,5 p. 100	Langlois et <i>al.</i> , 1965
Pasteurisation 30 mn 63° C	lindane	0,21	0,22	+ 4,8 p. 100	Li et <i>al.</i> , 1970
	lindane	0,23	0,22	— 4,3 p. 100	
	dieldrine	4,13	4,04	— 2,2 p. 100	
	dieldrine	3,16	3,13	— 0,9 p. 100	
	hepo	0,12	0,13	+ 8,3 p. 100	
	hepo	0,15	0,15	0	
	DDE	0,12	0,13	+ 8,3 p. 100	
	DDE	0,19	0,20	+ 5,3 p. 100	
	DDD	0,38	0,37	— 2,6 p. 100	
	DDD	0,47	0,46	— 2,1 p. 100	
	DDT	0,21	0,21	0	
DDT	0,23	0,25	+ 8,7 p. 100		
Stérilisation de lait condensé 15 mn 115,5-118,3° C	lindane	0,09	0,07	— 22,2 p. 100	Langlois et <i>al.</i> , 1964
	lindane	0,09	0,06	— 33,3 p. 100	
	dieldrine	2,20	2,20	0	
	dieldrine	2,37	2,37	0	
	hepo	0,15	0,11	— 26,7 p. 100	
	hepo	0,13	0,12	— 7,7 p. 100	
	DDE	0,19	0,17	— 10,5 p. 100	
	DDE	0,17	0,16	— 5,9 p. 100	
	DDD	0,23	0,20	— 13,0 p. 100	
	DDD	0,21	0,19	— 9,5 p. 100	
	DDT	0,20	0,15	— 25,0 p. 100	
DDT	0,17	0,12	— 29,4 p. 100		
Stérilisation de lait condensé 15 mn 115,5° C	DDT	23,05	25,12	+ 9,0 p. 100	Langlois et <i>al.</i> , 1964
	lindane	26,42	25,63	— 3,0 p. 100	
Stérilisation de lait condensé 15 mn 115,5° C	dieldrine	11,38	11,19	— 1,7 p. 100	Langlois et <i>al.</i> , 1965
	hepo	10,96	12,56	+ 14,6 p. 100	

TABLEAU 1 (suite)

Procédé	Pesticide	Teneur en pesticide en p.p.m. / matière grasse		Modification du taux de pesticides en p. 100	Références
		avant le traitement	après le traitement		
Stérilisation de lait condensé 15 mn 115,5° C	lindane	26,4	25,6	— 3,0 p. 100	Liska, 1968
	dieldrine	11,4	11,2	— 1,8 p. 100	
	hepo	11,0	12,6	+ 14,5 p. 100	
	DDT	23,1	25,1	+ 8,7 p. 100	
Stérilisation de lait condensé 15 mn 115,5° C	DDT	—	—	shift au DDD	Langlois et al., 1964

al. (1968) ont déjà signalé que les pesticides ainsi ajoutés se comportent autrement que ceux incorporés par des voies physiologiques. Les diminutions de teneurs doivent dès lors être considérées comme maximales dans des recherches de ce genre. Downey (1973) fait remarquer en outre que l'extractibilité des pesticides peut être tellement influencée par les procédés technologiques mis en œuvre, que leur élimination est, en partie, plus apparente que réelle. Nous n'avons utilisé pour nos recherches que des échantillons de lait contaminés par la voie physiologique.

Mann et *al.* (1950), Langlois et *al.* (1964, 1965), Liska (1968) et Li et *al.* (1970) ont déjà étudié pour un nombre limité de composés organochlorés présents dans le lait l'influence que la pasteurisation et la stérilisation exercent sur la teneur en ces produits. Le tableau 1 donne un aperçu des résultats obtenus par ces chercheurs. On ne peut pas en déduire que la pasteurisation et la stérilisation font baisser notablement la teneur en pesticides organochlorés du lait.

Stempet Liska (1966), Mc Caskey et Liska (1967), Liska (1968) et Li et *al.* (1970) ont constaté, après stérilisation, d'importantes diminutions de teneurs en certains composés organochlorés moins importants tels que le dicofol, l'endosulfansulfate, le chlordane et le telodrin.

La bibliographie ne fournit aucune donnée relative à l'influence de l'upérisation.

III. MATERIEL ET METHODES

3.1. Pesticides étudiés

Nos recherches ont porté sur les pesticides organochlorés suivants : l'hexachlorobenzène (HCB), l' α -hexachlorocyclohexane (α HCH ou α BHC), le β -hexachlorocyclohexane (β HCH ou β BHC), le γ -hexachlorocyclohexane (γ HCH ou γ BHC ou lindane), l'heptachlore-époxyde, la dieldrine, le ppDDT, l'opDDT, le ppDDE et le ppDDD (ppTDE).

3.2. Traitement du lait de consommation

3.2.1. PASTEURISATION

Chaque fois dix échantillons ont été prélevés sur trois lots différents de lait de mélange (3,2 p. 100 de matière grasse) avant et après la pasteurisation pendant 15 s à 73° C. Le lait pasteurisé n'a pas été homogénéisé.

3.2.2. STÉRILISATION

Chaque fois cinq échantillons de lait (3,2 p. 100 de matière grasse) ont été prélevés sur neuf productions différentes avant et après la stérilisation dans des installations industrielles. La pré-stérilisation s'effectuait à 137° C pendant 10 s et la post-stérilisation à 118° C pendant 10 mn 30 s. Le lait était homogénéisé après la pré-stérilisation.

3.2.3. UPÉRISATION

Chaque fois cinq échantillons de lait (3,2 p. 100 de matière grasse) ont été prélevés sur neuf productions différentes à injection directe de vapeur, avant et après l'upérisation à 150° C pendant 2,4 s. Le lait upérisé a été homogénéisé.

3.3. Méthode d'analyse

La détermination des pesticides organochlorés présents dans le lait a été faite selon la méthode « single step » de Holden et Marsden (1969) adaptée pour les échantillons de lait. 50 ml de lait ont été additionnés de 100 ml d'acétone. Après mélange avec 100 ml de pentane et séparation des phases, la couche de pentane contenant la matière grasse a été filtrée sur du sulfate de sodium anhydre, puis évaporée. 200 mg de la phase grasse ainsi obtenue et contenant les pesticides ont été transférés sur une colonne d'oxyde d'aluminium (basique, désactivé de 10 p. 100) et élués avec 80 ml de pentane. Après concentration de l'éluat à 1 ml, par évaporation, 3 à 7 μ l en ont été injectés dans un chromatographe en phase gazeuse avec détecteur de capture d'électrons. Les colonnes étaient chargées de

respectivement 3 p. 100 OV 17/OV 210 : 3/22 et 1,5 p. 100 OV 17/1,95 p. 100 QF₁ : 1/13, dans les deux cas sur Gaschrom Q, 80-100 mesh.

IV. RESULTATS ET COMMENTAIRES

L'effet que les différents traitements du lait de consommation exercent sur la teneur en pesticides organochlorés a été examiné par application de l'épreuve du t aux résultats d'analyse.

Les déterminations des différents pesticides, faites avant et après le traitement, pouvant être considérées comme des observations par paires, l'épreuve du t a été appliquée à la différence moyenne, ce qui éliminait la variabilité entre échantillons et la variabilité entre productions. L'épreuve a été appliquée bilatéralement puisque l'on ne pouvait pas poser a priori que le procédé technologique entraîne un déplacement dans un sens déterminé de la teneur en pesticides. Le tableau 2 indique, pour chacune des trois sortes de lait de consommation, la teneur moyenne avant et après le traitement, la différence moyenne, la modification en p. 100, l'écart standard par rapport à la différence moyenne et la valeur t calculée pour les différents pesticides. Il indique aussi, de façon conventionnelle, si cette valeur t calculée est significative à $\alpha = 0,05$ (*) ou à $\alpha = 0,01$ (**).

Les différences moyennes entre les teneurs avant et celles après le traitement ont été tantôt positives, tantôt négatives. Dans le cas de la pasteurisation elles sont principalement négatives. Les différences sont cependant minimales ; elles ne sont significatives à $\alpha = 0,05$ que dans le cas du ppDDE, de la dieldrine et du ppDDT. Dans le cas du β HCH, par contre, on relève une différence positive significative à $\alpha = 0,05$.

Sauf pour l'heptachlore-époxyde, les moyennes sont plus élevées après la stérilisation qu'avant, tout en n'étant significatives à $\alpha = 0,05$ que dans le cas du HCB.

Après upérisation, des différences significatives à $\alpha = 0,01$ sont à relever pour cinq pesticides, en l'occurrence le HCB, l'heptachlore-époxyde, le ppDDE, la dieldrine et le ppDDT. Les différences sont négatives, mais non significatives dans le cas du γ HCH et du ppDDD.

A remarquer que le lait stérilisé et le lait upérisé ont été homogénéisés et que le lait pasteurisé n'a pas subi ce traitement.

Il est apparu que le traitement thermique et l'homogénéisation appliqués au cours de la préparation du lait stérilisé et du lait upérisé augmentent l'extractibilité des pesticides organochlorés incorporés par la voie physiologique lorsque l'extraction est effectuée à l'acétone-pentane. Cette augmentation est plus considérable pour le lait upérisé que pour le lait stérilisé. Cet effet est soit imputable au

TABLEAU 2

Influence de la pasteurisation, de la stérilisation et de l'upérisation sur la teneur en pesticides organochlorés du lait

Traitement	Pesticide	Moyennes (millardièmes/MG)		Différence moyenne	Modification en p. 100	Ecart standard par rapport à la différence moyenne	Valeur t calculée
		avant le traitement	après le traitement				
Pasteurisation 15 s, 73° C	HCB	22,4	21,7	- 0,67	- 3,0 p. 100	0,53	1,28
	αHCH	5,8	4,9	- 0,47	- 16,0 p. 100	0,63	0,76
	γHCH	11,3	11,4	0,11	+ 1,0 p. 100	0,45	0,24
	βHCH	13,1	17,8	4,70	+ 35,9 p. 100	2,03	2,32*
	heptachlore-époxyde	69,4	67,2	- 2,26	- 3,3 p. 100	1,28	1,77
	ppDDE	72,0	68,8	- 3,19	- 4,4 p. 100	1,36	2,35*
	dieldrine	125,6	120,2	- 5,41	- 4,3 p. 100	2,20	2,46*
	opDDT	49,4	50,8	1,38	+ 2,8 p. 100	2,45	0,57
	ppDDD	56,3	54,7	- 1,67	- 2,9 p. 100	1,71	0,97
	ppDDT	162,4	155,7	- 6,74	- 4,2 p. 100	2,75	2,45*
Stérilisation pré-stérilisation 10 s, 137° C post-stérilisation 10 mn 30 s, 118° C	HCB	77,4	81,5	4,07	+ 5,3 p. 100	1,51	2,701*
	αHCH	64,8	66,9	2,05	+ 3,2 p. 100	1,09	1,878
	γHCH	54,6	55,5	0,84	+ 1,5 p. 100	1,17	0,718
	βHCH	45,8	48,4	2,61	+ 5,7 p. 100	2,26	1,516
	heptachlore-époxyde	101,5	101,2	- 0,27	- 0,3 p. 100	1,95	0,140
	ppDDE	88,9	90,3	1,41	+ 1,6 p. 100	1,35	1,041
	dieldrine	146,6	149,3	2,77	+ 1,8 p. 100	2,56	1,083
	opDDT	43,0	43,4	0,39	+ 0,9 p. 100	0,90	0,429
	ppDDD	129,1	134,1	4,94	+ 3,8 p. 100	2,52	1,955
	ppDDT	254,6	260,5	5,91	+ 2,3 p. 100	3,87	1,526
Upérisation 2,4 s, 150° C	HCB	97,1	118,0	20,95	+ 21,6 p. 100	7,77	2,697**
	αHCH	49,6	52,7	3,09	+ 6,2 p. 100	2,77	1,115
	γHCH	49,5	44,7	- 4,81	- 9,7 p. 100	2,79	1,723
	βHCH	65,0	68,5	3,56	+ 5,5 p. 100	6,60	0,538
	heptachlore-époxyde	88,0	103,8	15,86	+ 18,0 p. 100	3,76	4,222**
	ppDDE	61,8	75,3	13,49	+ 21,8 p. 100	3,14	4,294**
	dieldrine	118,7	142,3	23,61	+ 19,9 p. 100	5,83	4,053**
	opDDT	45,5	47,8	2,20	+ 4,8 p. 100	2,80	0,786
	ppDDD	22,6	20,3	- 2,25	- 10 p. 100	3,07	0,735
	ppDDT	94,9	110,9	15,98	+ 16,8 p. 100	4,59	3,479**

degré d'homogénéisation soit proportionnel à la température d'application du traitement. L'influence de l'homogénéisation sur l'extractibilité est explicable si l'on prend en considération l'affinité des pesticides organochlorés pour les lipoprotéines de la membrane du globule de graisse. La conséquence de la modification d'extractibilité est une augmentation apparente de la teneur en pesticides organochlorés lorsque l'extraction est effectuée à l'acétone-pentane.

La diminution (non significative) de la teneur en lindane (γ HCH) dans le cas du lait upérisé peut s'expliquer si l'on admet que ce composant relativement volatil disparaît effectivement. Une destruction des pesticides organochlorés est peu probable aux températures mises en œuvre.

V. CONCLUSIONS

Les recherches décrites ci-dessus n'ont pas permis de conclure à une diminution significative de la teneur en pesticides organochlorés au cours de la transformation en lait de consommation de laits contaminés par la voie physiologique. Ceci concorde avec les données bibliographiques.

L'influence que la température et/ou l'homogénéisation appliquées au cours de la préparation du lait stérilisé ou upérisé exercent sur l'extractibilité à l'acétone-pentane des pesticides organochlorés donne lieu, en outre, à une augmentation apparente de la teneur en ces pesticides. Cette augmentation apparente est toutefois minime (en moyenne 6,5 p. 100).

Remerciements

L'auteur remercie l'ingénieur R. Moermans, du « Bureau de Biométrie » du Centre de Recherches Agronomiques de l'Etat, Gand, ainsi que MM. A. Bassier et T. Wauters, ingénieurs-techniciens, de leur précieuse collaboration.

Résumé

L'auteur étudie l'influence des procédés technologiques de traitement du lait de consommation (pasteurisation, stérilisation, upérisation) sur la teneur en pesticides organochlorés de celui-ci.

Il est peu probable que les températures utilisées aient une influence destructive quelconque sur les composés organochlorés. L'élimination de ces composés par les procédés examinés n'est pas significative. Le traitement thermique et l'homogénéisation au cours de la préparation du lait de consommation augmentent dans une faible mesure l'extractibilité des pesticides organochlorés incorporés

par la voie physiologique lorsque l'extraction est effectuée à l'acétone-pentane.

L'affinité de ces composés avec les lipoprotéines de la membrane du globule de graisse et l'influence que l'homogénéisation exerce sur ces membranes pourraient expliquer ce phénomène.

Abstract

It was investigated to what extent the technological methods used to process market milk (pasteurization, sterilization, uperization) influence its organochlorine pesticide content.

It is hardly likely that the temperatures applied exercise a destructive influence on the organochlorine compounds. The degradation of these compounds, due to the procedures investigated, is not significant. The heat treatment and the homogenizing in processing market milk obviously slightly increase the extractibility of physiologically incorporated organochlorine pesticides, when the extraction is carried out using acetone-pentane.

The affinity of these compounds with the lipoproteins of the fat globule membrane and the influence of homogenizing on these membranes may explain this phenomenon.

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, inwiefern die Verfahrenstechniken, die bei der Herstellung von Trinkmilch angewandt werden (Pasteurisierung, Sterilisierung, Uperisierung) den Organochlorpestizid-Gehalt beeinflussen.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass die verwendeten Temperaturen irgendwelchen vernichtenden Einfluss auf die Organochlorverbindungen ausüben. Der Abbau dieser Verbindungen durch die untersuchten Verfahren ist nicht bedeutsam. Die Wärmebehandlung und die Homogenisierung bei der Herstellung von Trinkmilch erhöhen augenscheinlich in geringem Masse die Extrahierbarkeit physiologisch inkorporierter Organochlorpestizide, wenn die Extraktion mit Aceton-Pentan vorgenommen wird.

Die Affinität dieser Verbindungen für die Lipoproteide der Fettkugelmembran und der Einfluss der Homogenisierung auf diese Membran können diese Erscheinung erklären.

Reçu pour publication en avril 1976.

Références

- BILLS (D. D.) and SLOAN (J. L.) (1967). — Removal of chlorinated insecticide residues from milk fat by molecular distillation. *J. Agr. Fd Chem.*, 15, 676.
- DOWNEY (W. K.) (1972). — Pesticide residues in milk and milk products. *I.D.F. Annual Bulletin, Part II*.
- ELKINS (E. R.), LAMB (F. C.), FARROW (R. P.), COOK (R. W.), KAWAI (M.) and KIMBALL (J. R.) (1968). — Removal of DDT, malathion and carbaryl from green beans by commercial and home preparative procedures. *J. Agr. Fd Chem.*, 16, 962.
- FARROW (R. P.), ELKINS (E. R.), COOK (R. W.) (1966). — Conversion of DDT to TDE in canned spinach. *J. Agr. Fd Chem.*, 14, 430.
- FARROW (R. P.), LAMB (F. C.), COOK (R. W.), KIMBALL (J. R.) and ELKINS (E. R.) (1968). — Removal of DDT, malathion and carbaryl from tomatoes by commercial and home preparative methods. *J. Agr. Fd Chem.*, 16, 65.
- HEKMATI (M.) and BRADLEY (R. L.) (1971). — Degradation of organochlorine pesticides with hydrogen peroxide. *Milchwissenschaft*, 26, 224.
- HEMPHILL (D. D.), BALDWIN (R. E.), DEGUZMAN (A.) and DELOACH (H. K.) (1967). — Effects of washing, trimming and cooking on levels of DDT and derivatives in green beans. *J. Agr. Fd Chem.*, 15, 290.
- HOLDEN (A. V.) and MARSDEN (K.) (1969). — Single stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatog.*, 14, 481.
- KROGER (M.) (1968). — Effect of various physical treatments on certain organochlorine hydrocarbon insecticides found in milk fat. *J. Dairy Sci.*, 51, 196.
- LAMB (F. C.), FARROW (R. P.), ELKINS (E. R.), COOK (R. W.) and KIMBALL (J. R.) (1968). — Behavior of DDT in potatoes during commercial and home preparation. *J. Agr. Fd Chem.*, 16, 272.
- LANGLOIS (B. E.), LISKA (B. J.) and HILL (D. L.) (1964). — The effects of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residues. I. DDT and lindane. *J. Milk Fd Technol.*, 27, 264.
- LANGLOIS (B. E.), LISKA (B. J.) and HILL (D. L.) (1965). — The effects of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residues. II. Endrin, dieldrin, and heptachlor. *J. Milk Fd Technol.*, 28, 9.
- LEDFORD (R. A.), CHEN (J. H.) and SHIPE (W. F.) (1968). — Effect of direct steam heating and vacuum treatment on levels of pesticide residues in milk. *J. Dairy Sci.*, 51, 219.
- LI (C. F.) and BRADLEY (R. L.) (1969). — Degradation of chlorinated hydrocarbon pesticides in milk and butteroil by ultraviolet energy. *J. Dairy Sci.*, 52, 27.
- LI (C. F.), BRADLEY (R. L.) and SCHULTE (L. H.) (1970). — Fate of organochlorine pesticides during processing of milk into dairy products. *J. A.O.A.C.*, 53, 127.
- LISKA (B. J.) (1968). — Effects of processing on pesticide residues in milk. *J. Anim. Sc.*, 27, 827.
- MAC CASKEY (T. A.) and LISKA (B. J.) (1967). — Effect of milk processing methods on endosulfan, endosulfan sulfate, and chlordane residues in milk. *J. Dairy Sci.*, 50, 1991.
- MANN (H. D.), CARTER (R. H.) and ELY (R. E.) (1950). — The DDT content of milk products. *J. Milk Fd Technol.*, 13, 340.
- STEMP (A. R.) and LISKA (B. J.) (1966). — Effects of processing and storage of dairy products on telodrin and methoxychlor residues. *J. Dairy Sci.*, 49, 1006.