Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
FACULTATEA de INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA MICROPLASTICELOR PREZENTE ÎN LAPTE ȘI PRODUSE LACTATE - IMPACTUL ASUPRA SĂNĂTĂȚII ȘI MEDIULUI

Rezumatul tezei

Conducător de doctorat:
Prof.univ.dr.ing.habil. Cristiana RĂDULESCU

Doctorand:
Ing. Andreea-Laura BĂNICĂ

BUCUREȘTI
2025

CUPRINS

LISTA DE ABREVIERI ... 10
LISTA DE FIGURI ... 13
LISTA DE TABELE ... 17
INTRODUCERE ... 20
PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ... 31
Capitolul 1. ... 31
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PREZENȚA ȘI RISCURILE ASOCIATE ALE UNOR CONTAMINANȚI EMERGENȚI DIN MEDIU ȘI LANȚUL ALIMENTAR ... 31
1.1. Riscul emergent al contaminării cu microplastice ... 35
1.1.1. Microplastice în mediului înconjurător ... 39
1.1.2. Microplastice în lanțul alimentar ... 44
1.1.3. Efectele microplasticelor asupra sănătății ... 49
1.2. Poluanți organici emergenți. Hidrocarburi aromatice policiclice ... 55
1.2.1. Hidrocarburi aromatice policiclice în mediului înconjurător ... 61
1.2.2. Contaminarea alimentelor cu hidrocarburi aromatice policiclice ... 68
1.2.3. Efectul toxic al hidrocarburilor aromatice policiclice asupra sănătății umane ... 70
1.2.4. Analiza hidrocarburilor aromatice policiclice din probe de mediu și alimentare ... 73
1.3. Contaminanți anorganici emergenți. Metale grele și metaloizi ... 75
1.4. Microplasticele, vectori de transport pentru alți contaminanți de îngrijorare emergentă ... 78
1.5. Concluzii ... 82
PARTEA A II-A. CERCETĂRI ORIGINALE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII ... 85
Capitolul 2. ... 85
MATERIALE ȘI METODE APLICATE ÎN CERCETĂRILE EXPERIMENTALE ... 85
2.1. Materiale și metode de prelevare a probelor ... 86
2.1.1. Motivație și instrumente folosite în alegerea probelor pentru studiu ... 86
2.1.2. Prelevarea probelor ... 89
2.1.3. Conceptul de aliment complex atribut lapelui și produselor derivate din lapte ... 93
2.1.4. Reactivii folosiți în studiile experimentale ... 99
2.1.5. Măsuri de securitate adoptate pe parcursul studiilor experimentale ... 99
2.2. Metode de preparare a probelor ... 100
2.2.1. Metoda de izolare a microplasticelor din probe ... 101
2.2.2. Mineralizarea probelor în vederea determinării de metale grele ... 104
2.2.3. Prepararea probelor pentru determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență. Saponificare și concentrare în curent de gaz inert ... 106
2.3. Metode de analiză ... 109
2.3.1. Metode de analiză utilizate în investigarea microplasticelor ... 109
2.3.2. Determinarea metalelor grele prin spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv ... 117
2.3.3. Determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență ... 120
2.4. Determinarea riscului asociat expunerii la contaminanți ... 122
2.4.1. Riscul asociat ingestiei de microplastice ... 122
2.4.2. Riscul asociat ingestiei de metale grele ... 125
2.5. Analiza statistică ... 128
2.6. Concluzii ... 129
Capitolul 3. ... 132
METODĂ RAPIDĂ DE IZOLARE A MICROPLASTICELOR DIN LAPTE ȘI PRODUSE LACTATE ... 132
3.1. Descrierea metodei originale de izolare a microplasticelor (RO 137927 B1/2025 și WO2025/071426 A1) ... 132
3.2. Concluzii ... 141
Capitolul 4. ... 143
CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR CONTAMINANȚI DE ÎNGRIJORARE EMERGENTĂ DIN LAPTE ... 143
4.1. Cuantificarea și caracterizarea microplasticelor ... 144
4.1.1. Prelevarea și pregătirea probelor ... 145
4.1.2. Izolarea microplasticelor ... 145

4.1.3. Cuantificarea și caracterizarea microparticulelor prin microscopie optică ... 148
4.1.4. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR) ... 160
4.1.5. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor prin microscopie electronică cu scanare cuplată spectroscopie de raze X cu dispersie de energie ... 178
4.2. Determinarea metalelor grele prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv ... 181
4.3. Determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență ... 186
4.4. Analiza statistică ... 196
4.5. Concluzii ... 199
Capitolul 5. ... 201
CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA MICROPLASTICELOR DIN IAURT ... 201
5.1. Selecția, pregătirea și prepararea probelor ... 202
5.2. Protocol de izolare a microplasticelor ... 204
5.2.1. Protocolul de izolare a microplasticelor propus de Buyukunal și colab. (2023) ... 204
5.2.2. Metoda de izolare brevetată prin RO 137927 B1/2025 (OSIM) și WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) ... 205
5.3. Cuantificarea și caracterizarea morfologică a microplasticelor prin microscopie optică ... 205
5.4. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier ... 216
5.5. Analiza statistică ... 2236
5.5.1. Corelații Pearson ... 237
5.5.2. Analiza cluster ... 237
5.6. Concluzii ... 240
Capitolul 6. ... 24
CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA MICROPLASTICELOR DIN PRODUSE LACTATE CU CONȚINUT RIDICAT DE GRĂSIME ... 24
6.1. Selecția și caracterizarea probelor ... 243
6.2. Protocolul de izolare a microplasticelor din produse lactate cu conținut de grăsime ridicat ... 244
6.3. Cuantificarea și caracterizarea microplasticelor din probe de produse lactate cu conținut ridicat de grăsime prin microscopie optică ... 245
6.4. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor din produse lactate cu conținut ridicat de grăsime prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier ... 254
6.5. Analiza statistică ... 270
6.5.1. Corelații Pearson ... 270
6.5.2. Analiza ierarhică a clusterelor ... 272
6.6. Concluzii ... 274
Capitolul 7. ... 275
RISCURI ASUPRA MEDIULUI ȘI SĂNĂTĂȚII UMANE ASOCIATE CU EXPUNEREA LA CONTAMINANȚI EMERGENȚI ... 275
7.1. Riscuri asupra mediului asociate cu expunerea la microplastice ... 276
7.2. Riscuri asupra sănătății umane asociate cu expunerea la microplastice ... 277
7.3. Analiza datelor ... 279
7.4. Riscul asociat expunerii la microplastice ... 285
7.5. Riscul asociat expunerii la metale grele ... 302
7.6. Riscul asociat expunerii la hidrocarburi aromatice policiclice ... 309
7.7. Corelații statistice între parametrii de risc calculați ... 313
7.7.1. Corelații statistice între parametrii de risc asociați expunerii la microplastice ... 313
7.7.2. Corelații statistice între parametrii de risc asociați expunerii la metale grele ... 325
7.7.3. Corelații statistice între parametrii de risc asociați expunerii la hidrocarburi aromatice policiclice ... 330
7.8. Concluzii ... 333
Capitolul 8. ... 336
CERCETĂRI PRIVIND IMPLEMENTAREA METODEI DE IZOLARE A MICROPLASTICELOR ÎN UNITĂȚILE DE PROCESARE LAPTE ȘI PRODUSE LACTATE ... 336
8.1. Utilitatea și aplicabilitatea invenției în industrie ... 337
8.2. Implementarea instrumentului de control pentru Analiza Pericolului și a Punctului Critic de Control ... 343

8.3. Concluzii 351
CONCLUZII GENERALE 352
CONTRIBUȚII ORIGINALE 362
PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ 363
BIBLIOGRAFIE 364
Anexa I 404
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DESFĂȘURATĂ PE PARCURSUL ANILOR DE STUDII DOCTORALE 404
ANEXA II 413
Metoda Chestionarului 413
Anexa III 417
METODĂ RAPIDĂ DE IZOLARE A MICROPLASTICELOR DIN LAPTE, IAURT, SMÂNTÂNĂ ȘI UNT – RO 137927 B1/2025 417
Anexa IV 418
RAPID METHOD FOR ISOLATION OF MICROPLASTICS FROM MILK, YOGURT, SOUR CREAM, AND BUTTER – WO 2025/071426A1, 2025B. 418

INTRODUCERE

La nivel mondial, lumea se confruntă cu o triplă criză planetară, reprezentată de schimbările climatice, pierderea biodiversității și poluare. Cercetările științifice au demonstrat faptul că plasticele (inclusiv micro- și nanoplasticele) și substanțele chimice asociate, destabilizează biosfera, perturbă procesele de bază ale ecosistemelor, dar și ale oamenilor, afectând calitatea mediului și vieții. Aceste prime îngrijorări au fost dezbătute în cadrul întâlnirilor Coaliției Oamenilor de Știință pentru un Tratat Eficient privind Materialele Plastice (2024), pe tema Plasticul și Tripla Criză Planetară (Scientists' Coalition for an Effective Plastics Treaty, 2024).

Materialele plastice au o contribuție importantă în amplificarea acestor crize, în ceea ce privește emisiile de gaze cu efect de seră pe parcursul întregului ciclu de viață al plasticului, impactul asupra speciilor și habitatelor, precum și contaminarea întregului mediu înconjurător (SAPEA 2019). La rândul său, schimbările climatice exacerbează răspândirea poluării cu plastic prin prisma condițiilor meteorologice extreme (furtuni de apă, inundații extreme, tornade etc). Dar, materialele plastice nu prezintă un risc doar pentru mediu, ci și un potențial risc pentru sănătate (microplastice și substanțe chimice asociate cu materialele plastice transferate în lanțul trofic). Microplasticele, definite ca niște particule mici de plastic cu dimensiuni cuprinse între 0,1 sau 1 μm și 5 mm (SAPEA, 2019), sunt create prin abraziunea și descompunerea materialelor plastice mai mari, fiind frecvent identificate în apa potabilă (Danopoulos și colab., 2020) și în diverse produse alimentare (Da Costa Filho și colab., 2021; Banica și colab., 2024a, 2024b, 2024c; Conti și colab., 2020; Dessi și colab., 2021). Pe de altă parte, materialele pla1„„stice conțin și alte substanțe chimice cum ar fi aditivi nocivi, iar microplasticele acționează ca vectori pentru alți contaminanți de îngrijorare emergentă, cum ar fi pesticide, hidrocarburi aromatice policiclice, metale grele, antibiotice, viruși, etc. cu riscuri grave pentru sănătate. Acest fapt crește îngrijorările cu privire la impactul pe termen lung atât asupra siguranței alimentare, cât și asupra sănătății publice, deoarece ingerarea de microplastice și toxine asociate acestora ar putea avea efecte dăunătoare. Potrivit lui Koelmans și colab. (2022), este doar o chestiune de timp până când riscurile pentru sănătate ale microplasticelor devin evidente, având în vedere cantitatea tot mai mare de materiale plastice care intră în mediu și, ulterior, în corpul uman. Cu toate acestea, cercetările științifice sunt lacunare în informații și dovezi, astfel că amploarea efectelor microplasticelor asupra sănătății umane nu este clară, încă nu se cunosc efectele acestora prin prisma expunerii zilnice/săptămânale/anuale, pe diferite căi (ingestie, inhalare și contact sistemic, dermic) și nici nu se cunosc date referitoare la amploarea cumulată a impactului.

Având în vedere faptul că acumularea de microplastice în mediu, transportul în lanțul trofic, prin contaminarea directă a produselor (naturale și procesate) alimentare a devenit o amenințare globală atât pentru mediu, cât și pentru sănătatea umană, **prezenta teză de doctorat reprezintă un reper pentru cercetarea științifică din România, dar și din străinătate,** prin datele clare, fără echivoc, referitoare la riscul major asupra mediului și oamenilor, asociat expunerii la microplastice. Caracterul interdisciplinar al cercetării a plecat de la identificarea contextului societal relevant pentru un mediu curat și implicit alimente sigure pentru o viață sănătoasă (fără contaminanți emergenți), înțelegerea diferiților factori aplicabili domeniului Ingineriei Mediului, prin aplicarea metodelor computaționale, precum și a metodelor experimentale relevante, dar și a abordărilor de analiză a datelor.G

Alegerea temei s-a realizat pe baza unui studiu aprofundat a literaturii de specialitate, luând în calcul faptul că, la momentul demarării incursiunii științifice, datele erau limitate, cele

câteva studii fiind bazate pe supoziții, ipoteze prezumtive, fără o fundamentare practică/experimentală, fără stabilirea unor corelații clare bazată pe analiza statistică și neuronală. Pe de altă parte, un alt criteriu, care a stat la baza alegerii temei, a fost legat de inovare, care în sistemul mediu curat-aliment sigur, în principal, trebuie să *(i)* să contribuie la reducerea amprentei de plastic, *(ii)* să asigure siguranța și sustenabilitatea produselor alimentare, *(iii)* să îmbunătățească conceptul de aliment nutrițional sănătos și sigur, printr-o fundamentare științifică, *(iv)* să contribuie la îndeplinirea obiectivelor globale.

Teza de doctorat intitulată ***Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea microplasticelor prezente în lapte și produse lactate - Impactul asupra sănătății și mediului,*** reprezintă **prima investigație comprehensivă din România**, care cuantifică și caracterizează sistematic microplasticele (rezultat al poluării istorice a planetei cu plastice), într-un spectru larg de produse lactate comerciale, ambalate, cu conținut ridicat de grăsime. Pe de altă parte, cererea de produse organice continuă să crească în multe regiuni ale lumii, determinată în mare măsură de nivelul tot mai mare de conștientizare a consumatorilor față de mediu. Această cerere de produse organice, nouă opțiune a lumii moderne, civilizate, a dus la schimbări profunde în practicile agricole, în special în sistemele de cultivare și producție, de la agricultura predominant bazată pe tratamente sistemice, numită tradițională sau convențională, la agricultura organică. Poluarea istorică cu microplastice aproape că nu mai conferă siguranță agriculturii organice și implicit produselor organice. Microplasticele prezente în mediu, au un impact negativ asupra chimiei solului, acționând ca niște vectori de bacterii patogene și alți poluanți toxici din sol (bisfenoli, ftalați, parafine clorurate cu lanț scurt/mediu, metale grele și poluanți organici persistenți). În plus, prezența microplasticelor în sol poate afecta clorofila, dimensiunea frunzelor vegetalelor, culturilor, chiar și a ierburilor perene, și, prin urmare, „eficiența fotosintetică”. Aceste microplastice de la nivelul solului, frecvent regăsite în hrana curentă a animalelor ierbivore, se regăsesc în corpul animalelor, apoi în produsele generate/procesate destinate consumului uman, iar riscul asociat expunerii la acești poluanți este încă incert. În concluzie, contaminanții chimici precum microplasticele, metalele grele sau chiar hidrocarburile aromatice policiclice, prezente în produsele finite din alimentația curentă a populației, pot proveni din surse precum furajele, sursele de mediu (poluarea aerului, a apei și/sau a solului), migrarea din habitat și din materialele echipamentelor de lucru, sau prin contaminarea încrucișată.

Tematica propusă în teza de doctorat intitulată ***Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea microplasticelor prezente în lapte și produse lactate - Impactul asupra sănătății și mediului,*** are un caracter interdisciplinar, încadrându-se în domeniul fundamental *Științe Inginerești,* domeniul *Ingineria Mediului*, din cadrul *Școlii Doctorale a Facultății de Inginerie Chimică și Biotehnologii*.

Teza de doctorat prezintă un **grad înalt de noutate** și prin prisma protocolului de izolare a microplasticelor din produse lactate dezvoltat în cadrul acestei teze și apoi brevetat la nivel național și internațional.

Având în vedere omniprezența microplasticelor în mediu și riscul pentru sănătate asociat cu expunerea la acestea, scopul declarat al tezei de doctorat a fost de a separa, cuantifica, analiza morfologic și chimic, dar și de a evidenția riscul asupra sănătății și mediului, asociat de prezența unui cumul de contaminanți, cum ar fi microplasticele, hidrocarburile aromatice policiclice și metalele grele, ținând cont de cele mai recente și reprezentative cercetări din acest domeniu. Mai multe mecanisme, inclusiv interacțiunea electrostatică, interacțiunea hidrofobă, legăturile de hidrogen și efectul steric, sunt considerate a fi principalele mecanisme de sorbție implicate în creionarea corectă a amplificării riscului expunerii la sistemul microplastic-contaminant organic/anorganic de îngrijorare emergentă.

Cercetările întreprinse în realizarea tezei de doctorat intitulată ***Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea microplasticelor prezente în lapte și produse lactate - Impactul asupra sănătății și mediului*** au vizat următoarele obiective:

O1. stabilirea unor criterii de selecție a probelor folosind *Metoda Chestionarului*;

O2. selectarea, pregătirea și prepararea probelor, luând în considerare matricea organică complexă a probelor, precum și susceptibilitatea acestora la agenții patogeni;

O3. izolarea microplasticelor din lapte și produse fermentate cu conținut de grăsime diferit;

O4. investigații morfologice complexe asupra microparticulelor izolate, prin tehnici analitice performante, cum ar fi microscopia optică, microscopia electronică cu scanare cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDS) și micro-spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR);

O5. identificarea și caracterizarea chimică a microplasticelor prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR);

O6. investigarea potențialilor contaminanți emergenți, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice (prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență, HPLC-FLD) și metale grele (prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, ICP-MS) din probe de lapte, pentru a creiona o posibilă ipoteză cu privire la proprietatea microplasticelor de a acționa ca vectori pentru acești contaminanți;

O7. estimarea riscului asociat expunerii la contaminanți emergenți, în ceea ce privește mediul înconjurător și sănătatea umană (copii și adulți);

O8. studiul dimensiunilor microplasticelor prin prisma investigațiilor morfologice complexe, dar și cele analitice privind compoziția chimică, corelate și interpretate statistic, cu estimarea riscului asupra mediului și sănătății umane asociate expunerii la contaminanți emergenți, reprezintă un al obiectiv asumat al tezei de doctorat. Factorii secundari, care țin de poluarea istorică a solului, de modalitatea de hrană a animalelor, de condiții geografice, relief și habitat, etc., analizați statistic, contribuie în stabilirea unor ipoteze și interpretări corect fundamentate pentru atingerea obiectivelor asumate în cadrul acestei cercetări științifice.

O9. posibilități de implementare a metodei brevetate de izolare a microplasticelor în industrie, prin evaluarea eficacității sistemului HACCP în controlul microplasticelor și al altor contaminanți din produsele finite, cu referire la România.

Elemente de noutate ale acestei teze de doctorat sunt legate de:

1. dezvoltarea și brevetarea metodei de izolare a microplasticelor din produse lactate, RO 137927 B1/2025 (OSIM) și WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT).

2. cuantificarea și studiul morfologic, elemental și chimic al microplasticelor izolate, prin tehnici analitice performante cum ar fi, microscopie optică, microscopie electronică cu scanare cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDS), micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR);

3. determinarea cantitativă a contaminanților potențial cancerigeni, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice și metalele grele, prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență (HPLC-FLD), și prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS);

4. estimarea riscului asupra mediului și sănătății umane asociat cu expunerea la microplastice și la alți contaminanți emergenți carcinogeni (metale grele și hidrocarburi aromatice policiclice);

5. alternativă cu privire la implementarea metodei de izolare a microplasticelor brevetată, prin prisma eficacității sistemului HACCP, în separarea/controlul microplasticelor din produsele lactate, care se bazează pe identificarea punctelor critice în procesul tehnologic de fabricare a produselor lactate și pe monitorizarea continuă a potențialei contaminări;

6. evaluarea eficacității sistemului HACCP în controlul microplasticelor și al altor contaminanți din produsele lactate.

Diseminarea cercetărilor științifice prezentate în teza de doctorat, au făcut obiectul a 5 articole în reviste ISI de prestigiu (Q1), a 2 brevete de invenție și participări la saloane de inventică și conferințe internaționale în domeniu, unde au fost obținute peste 20 de premii și medalii.

Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat ***Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea microplasticelor prezente în lapte și produse lactate - Impactul asupra sănătății și mediului*** este structurată în două părți (I și II) ce însumează 8 capitole:

PARTEA I – STADIUL CUNOAȘTERII, cuprinde **Capitolul 1** *Stadiul actual al cercetărilor privind prezența și riscurile asociate ale unor contaminanți emergenți din mediu și lanțul alimentar* – a oferit o evaluare critică și cuprinzătoare a stării actuale referitoare la prezența și riscul asociat al unor contaminanți emergenți din mediu și lanțul alimentar. Obiectivul său principal a fost de a sintetiza studiile existente, de a identifica cele mai semnificative provocări și de a oferi o perspectivă asupra soluțiilor inovatoare capabile să depășească limitările actuale. Capitolul începe prin a evidenția principalele regulamente active la nivel internațional în legătură cu limitările acestor contaminanți de îngrijorare emergentă, principalele căi de expunere umană și clasele de contaminanți relevanți în cadrul cercetării doctorale, motivarea alegerii fiind bazată pe complexitatea riscului pentru mediu și implicit pentru sănătate. Tehnicile de detectare a contaminanților adsorbiți de microplastice, dar și de investigare a interacțiunilor la interfața microparticulă-biomoleculă a reprezentat un subiect ce a fost abordat în studiul de literatură, știut fiind faptul că acești factori sunt critici pentru înțelegerea toxicității, a transportului biologic și a implicațiilor pe termen lung asupra sănătății. Un principiu fundamental al toxicologiei și evaluării riscurilor este stabilirea unei relații clare doză-răspuns, care necesită cuantificarea precisă a dozei interne a unui contaminant și corelarea acesteia cu rezultate definite asupra sănătății, iar în cazul microplasticelor aceasta a fost și rămâne o provocare. Dacă se adaugă și datele demonstrate prin studii clinice, referitoare la efectul carcinogen al hidrocarburilor aromatice policiclice, microplasticelor și metalelor grele, atunci relația doză-răspuns se complică, fiind și mai greu de dimensionat și de înțeles.

PARTEA II – CERCETĂRI ORIGINALE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII, sunt structurate în 7 capitole după cum urmează: **Capitolul 2** intitulat *Materiale și metode aplicate în cercetările experimentale*, este sistematizat în următoarele secțiuni: (1) Materiale și metode de prelevare a probelor, unde sunt incluse: *(i)* descrierea completă a probelor, a reactivilor și materialelor adiacente preparării și pregătirii probelor în vederea analizelor fizico-chimice, cu precizarea măsurilor de securitate adoptate pentru evitarea contaminărilor accidentale; *(ii)* metoda chestionarului, criteriile care au stat la baza prelevării și selecției probelor. (2) Metode de preparare a probelor unde au fost incluse: *(i)* metoda de izolare a microplasticelor; *(ii)* procedura de preparare a probelor prin mineralizare în vederea determinării conținutului de metale grele; *(iii)* procedura de preparare a probelor pentru determinarea a hidrocarburilor aromatice policiclice prin saponificare și concentrare în curent de azot. (3) Metode de analiză sistematizate astfel: *(i)* analiza prin microscopie optică; *(ii)* metoda de analiză morfologică și chimic[a microplasticelor din probele selectate; *(iii)* analiza prin spectroscopie vibrațională, micro-FTIR; *(iv)* determinarea

metalelor grele prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS); *(v)* determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență (HPLC-FLD). (4) Tehnici de determinare a indicilor de risc unde sunt sistematizați indici de risc/contaminare/ingestie a contaminanților în probele analizate. (5) Analiza statistică a datelor unde se prezintă tehnica de lucru, programul/software folosit, subprogramele și corelațiile folosite în scopul susținerii reproductibilității rezultatelor. **Capitolul 3** denumit *Metodă rapidă de izolare a microplasticelor din lapte și produse lactate*, prezintă protocolul de izolare a microplasticelor conform brevetului de invenție RO 137927 B1/2025 și a patentului WO2025/071426 A1. **Capitolul 4** intitulat *Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea unor contaminanți emergenți din lapte*, prezintă exhaustiv rezultatele obținute, în urma cuantificării și caracterizării morfologice și chimice a unei serii de contaminanți de îngrijorare emergentă, cum ar fi microplasticele, metale grele și hidrocarburile aromatice policiclice, potențial prezenți în lapte, evaluând în același timp riscurile pentru sănătate legate de expunerea umană. **Capitolul 5** denumit *Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea microplasticelor din iaurt*, prezintă exhaustiv rezultatele obținute, în urma investigațiilor privind cuantificarea și analiza microplasticelor din produsele derivate din lapte aflate în dieta umană curentă. Demersul științific a fost condus, în mod firesc, prin etapele de identificare, cuantificare, analiză morfologică și chimică prin utilizarea unor metode complementare cum ar fi microscopia optică și micro-FTIR. **Capitolul 6** intitulat *Cercetări privind cuantificarea și caracterizarea microplasticelor din produse lactate cu conținut ridicat de grăsime*, prezintă rezultatele obținute, în urma cuantificării și caracterizării morfologice și chimice a microplasticelor din probe cu conținut ridicat de grăsime. **Capitolul 7,** denumit *Riscuri asupra mediului și sănătății umane asociate cu expunerea la contaminanți emergenți,* a avut ca obiective *(i)* evaluarea potențialelor riscuri asupra sănătății, care pot apărea prin prisma expunerii la alimente contaminate cu diferiți contaminanți de îngrijorare emergentă (microplastice, metale grele, hidrocarburi aromatice policiclice) și *(ii)* identificarea corelații care pot apărea între factorii de risc determinați. Acest capitol este o continuare firească a investigațiilor legate de cuantificarea și caracterizarea microplasticelor și a altor contaminanți din clasa de risc a celor carcinogeni (metale grele și hidrocarburi aromatice policiclice), identificate într-o gamă largă de produse lactate, cu referire directă la potențialul risc asupra sănătății (copii și adulți), datorat consumului de produse contaminate. **Capitolul 8** intitulat *Cercetări privind implementarea metodei de izolare a microplasticelor în industrie,* a avut ca obiectiv principal prezentarea unei alternative cu privire la implementarea metodei de izolare a microplasticelor, prin prisma eficacității sistemului HACCP, în separarea/controlul microplasticelor din produsele lactate. Cercetarea din cadrul acestui capitol a evaluat eficacitatea sistemului HACCP în controlul microplasticelor și al altor contaminanți din produsele lactate.

Teza de doctorat se încheie cu **concluziile** generale din care rezultă că scopul și obiectivele asumate au fost îndeplinite. De asemenea, sunt subliniate **Contribuțiile originale** și **Perspectivele de dezvoltare ulterioară**.

Teza de doctorat cuprinde **Referințe bibliografice** și **Anexe** relevante pentru o înțelegere unitară a întregii cercetări științifice.

Capitolul 1.
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PREZENȚA ȘI RISCURILE ASOCIATE ALE UNOR CONTAMINANȚI EMERGENȚI DIN MEDIU ȘI LANȚUL ALIMENTAR

Acest capitol oferă o evaluare critică și cuprinzătoare a stării actuale referitoare la prezența și riscul asociat al unor contaminanți emergenți din mediu și lanțul alimentar. Obiectivul său principal a fost de a sintetiza studiile existente, de a identifica cele mai semnificative provocări și de a oferi o perspectivă asupra soluțiilor inovatoare capabile să depășească limitările actuale. Capitolul începe prin a evidenția principalele regulamente active la nivel internațional în legătură cu limitările acestor contaminanți de îngrijorare emergentă, principalele căi de expunere umană și clasele de contaminanți relevanți în cadrul cercetării doctorale, motivarea alegerii fiind bazată pe complexitatea riscului pentru mediu și implicit pentru sănătate.

Economia globală stimulează producția și eliberarea continuă de noi agenți chimici și biologici, din categoria contaminanților emergenți, care reprezintă o provocare continuă pentru sănătatea globală și sustenabilitate. Contaminanții emergenți sau contaminanți de îngrijorare emergentă, sunt substanțe chimice naturale sau obținute prin sinteză, și agenții biologici, considerați periculoși pentru oameni și ecosisteme, prin prisma riscurilor asociate cu acești contaminanți, care nu sunt elucidate pe deplin. În categoria contaminanților emergenți, se pot evidenția, produsele farmaceutice și produsele de îngrijire personală, micro/nanoplasticele, pesticidele, substanțe per- și poli-fluoroalchilice, hidrocarburi aromatice policiclice, poluanți organici persistenți, metale grele, produse secundare de dezinfecție, detergenți, radionuclizi de uraniu, agenți patogeni emergenți, cianotoxine și alte toxine naturale.

În februarie 2024, inventarul de substanțe chimice al Agenției pentru Protecția Mediului din SUA (EPA), *Toxic Substances Control Act* (TSCA), evidențiа prezența a 86741 de substanțe chimice potențial periculoase, dintre care 42293 sunt folosite activ în prezent. Un studiu efectuat de Wang și colab., (2020a) a subliniat că peste 350.000 de substanțe chimice și amestecuri chimice au fost înregistrate pentru uz comercial în întreaga lume.

Sursele de contaminanți emergenți pot fi clasificate ca fiind deversări punctuale de la stațiile de tratare a apelor uzate (includ efluenți din sectorul domestic, cel industrial, comercial și cel medical) și surse nepunctuale (difuze) (scurgerile de ape pluviale din agricultură, zootehnie și acvacultură și din zonele urbane). În plus, contaminanții emergenți pot proveni și din levigatul din gropile de gunoi. Stațiile de tratare a apelor convenționale nu au fost concepute în mod explicit pentru a elimina în mod eficient contaminanții emergenți, de aceea mulți dintre aceștia au fost raportați în efluenții tratați la concentrații variind de obicei de la ng/L la mg/L. Luând în considerare aceste aspecte prezentate pe scurt, care au amplificat îngrijorarea la nivel mondial, în legătură cu o serie de contaminanți cu structuri mai mult sau mai puțin complexe, dar care prezintă un risc major pentru mediul înconjurător și pentru viață, prin prisma comportamentului de transportor (*carrier*), acest capitol va reprezenta o introspecție asupra microplasticelor, încadrate în categoria „*Alți contaminanți emergenți*”, în scopul înțelegerii pe deplin a comportamentului și a gradului de periculozitate a acestora asupra calității vieții și mediului.

Microplasticele în sine reprezintă un risc, iar suprafața lor le permite să adsoarbă și să concentreze alți poluanți de mediu, cum ar fi metalele grele și poluanții organici persistenți, acționând ca vectori pentru aceștia în organism. Aceste descoperiri evidențiază nevoia urgentă de diagnosticare a unor metode analitice fiabile pentru a detecta, identifica și măsura nivelul

expunerii umane (prin ingestie, inhalare și expunere sistemică directă) la aceste microparticule, a căror prezență a fost confirmată în țesuturile umane și fluidele biologice. Impactul lor potențial asupra sănătății umane a devenit un subiect important al investigației științifice. Detectarea și cuantificarea microplasticelor, în diferite matrici, rămâne o provocare din cauza concentrațiilor lor scăzute, a proprietăților fizico-chimice diverse și a interferenței cu materia organică și anorganică. Complementar, în acest capitol se va realiza și o evaluare critică a metodelor actuale de separare, detectare și analiză a microplasticelor. Ținând cont de faptul că aceste microplastice acționează ca niște vectori pentru alți contaminanți, acest capitol va cuprinde date/informații referitoare la o serie de poluanți cu efect mai mult sau mai puțin carcinogen, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice și metalele grele, pentru crearea unei imagini cât mai complete referitoare la riscul complex, ireversibil pe care îl prezintă aceste microplastice asupra ecosistemului și sănătății populației la nivel mondial. Se menționează că limitarea cercetărilor doctorale la cele două categorii de contaminanți, organici (hidrocarburi aromatice policiclice) și anorganici (metale grele) a avut în vedere studierea riscului complex al microplasticelor asupra calității mediului și vieții, asociat ipotezei cum că acestea acționează ca și vectori pentru alți contaminanți, selectarea făcându-se pentru cele două clase de contaminanți emergenți clasificați deja ca fiind cancerigeni. Evident că o serie de provocări, cum ar fi absența procedurilor standardizate și dificultatea detectării microplasticelor, au fost identificate încă de la începutul cercetării, ca fiind niște bariere majore în calea evaluării precise a expunerii și a evaluării riscurilor. Un principiu fundamental al toxicologiei și evaluării riscurilor este stabilirea unei relații clare doză-răspuns, care necesită cuantificarea precisă a dozei interne a unui contaminant și corelarea acesteia cu rezultate definite asupra sănătății, iar în cazul microplasticelor aceasta a fost și rămâne o provocare. Dacă se adaugă și datele demonstrate prin studii clinice, referitoare la efectul carcinogen al hidrocarburilor aromatice policiclice și metalelor grele, atunci relația doză-răspuns se complică, fiind și mai greu de dimensionat și de înțeles.

În ultimul secol, dezvoltarea din ce în ce mai rapidă a economiei globalizate industrializate a dus la un mediu semnificativ poluat (Roskova și colab, 2022), implicând direct numeroase probleme legate de sănătatea umană și siguranța ecologică. Metalele grele sunt incluse în categoria contaminanților anorganici de îngrijorare emergentă, din cauza naturii lor nebiodegradabile, toxicității, persistenței în mediu și potențialului de bioacumulare (Santhosh și colab., 2024). În special, cupru, zinc, arsen, plumb, mercur, crom, nichel și cadmiu sunt clasificate ca substanțe periculoase din cauza impactului lor ecotoxicologic documentat (Munksgaard și Parry, 2001; Liu și Miao, 2022; Malik și colab., 2022; Su și colab., 2023).

Pe măsură ce masa moleculară crește, carcinogenitatea hidrocarburilor aromatice policiclice crește și ea odată cu reducerea toxicității acute. Cei mai puternici agenți cancerigeni din clasa hidrocarburilor aromatice policiclice au fost identificați ca incluzând benzo[*a*]antracenul, benzo[*a*]pirenul și dibenzo[*a,h*]antracenul. Având în vedere omniprezența hidrocarburilor aromatice policiclice în mediu și riscul pentru sănătate asociat cu expunerea la acestea, scopul declarat al acestui capitol a fost de a prezenta riscul asociat de prezența unui cumul de contaminanți, cum ar fi microplasticele, hidrocarburile aromatice policiclice și metalele grele, ținând cont de cele mai recente și reprezentative cercetări din acest domeniu.

PARTEA A II-A. CERCETĂRI ORIGINALE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul 2.
MATERIALE ȘI METODE APLICATE ÎN CERCETĂRILE EXPERIMENTALE

Prezentul capitol conduce, în mod firesc, la înțelegerea demersului științific al acestei cercetări, de la obiectivele și scopul asumat până la rezultatele obținute, interpretările, potențialele aplicații și concluziile finale. Acest capitol este extrem de important în oferirea unor detalii amănunțite, credibile, referitoare la materialele folosite, strategiile, protocoalele experimentale, inclusiv echipamentele, folosite pentru atingerea obiectivelor propuse în cadrul acestei cercetări. Cu cât cadrul metodologic este mai clar și concis structurat, cu atât mai mult acest capitol va contribui la înțelegerea protocoalelor experimentale, precum și a rezultatelor obținute, a reproductibilității și validității metodelor de lucru/rezultatelor, la certificarea ipotezelor, dar și la eliminarea oricărei prejudecăți asupra modului în care studiul a fost conceput și realizat.

Astfel, acest capitol, susține demersul științific al temei de cercetare, permite o înțelegere pe deplin a designului propus, a protocoalelor experimentale utilizate/adaptate pentru această cercetare, a tehnicilor complexe de analiză, colectare și interpretare a datelor, precum și a corelațiilor obținute prin prisma analizei statistice. Întrucât acest capitol este intermediarul explicativ și justificativ al demersului științific, de la obiective la rezultatele obținute, în capitolele următoare se vor prezenta și interpreta rezultatele, care au fost evidențiate prin tehnicile/protocoale dezvoltate în cadrul acestei secțiuni.

În prezentul capitol sunt detaliate criteriile după care au fost selectate/colectate probele, etapele de pregătire/preparare a probelor, precum și a materialelor folosite în procesul de preparare, factorii de mediu, condițiile experimentale de lucru, pregătirea protocoalelor de lucru, detalierea tehnicilor analitice utilizate în acest demers științific, tehnicile de interpretare și acuratețe a rezultatelor, dar și analiza statistică.

Detalierea completă a metodologiilor aplicate contribuie la ***înțelegerea și realizarea obiectivelor asumate prin cercetarea doctorală****, subliniind importanța temei abordate la nivel național și internațional, știut fiind că o asemenea* ***temă nu a fost încă cercetată pe deplin, și nu a fost asumată de niciun colectiv de cercetare prin prisma complexității***.

Capitolul 2 este sistematizat în următoarele secțiuni: (1) *Materiale și metode de prelevare a probelor,* unde sunt incluse: *(i)* descrierea completă a probelor, a reactivilor și materialelor adiacente preparării și pregătirii probelor în vederea analizelor fizico-chimice, cu precizarea măsurilor de securitate adoptate pentru evitarea contaminărilor accidentale; *(ii)* metoda chestionarului, criteriile care au stat la baza prelevării și selecției probelor. (2) *Metode de preparare a probelor* unde au fost incluse: *(i)* metoda de izolare a microplasticelor; *(ii)* procedura de preparare a probelor prin mineralizare în vederea determinării conținutului de metale grele; *(iii)* procedura de preparare a probelor pentru determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin saponificare și concentrare în curent de azot. (3) *Metode de analiză,* unde sunt prezentate principiile de lucru și etapele analizelor propriu-zise, sistematizate astfel: *(i)* analiza prin microscopie optică; *(ii)* metoda de analiză morfologică și chimică a microplasticelor din probele selectate; *(iii)* analiza prin micro-spectroscopie vibrațională (micro–FTIR); *(iv)* determinarea metalelor grele prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS); *(v)* determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin cromatografie de lichide de înaltă

performanță cu detecție prin fluorescență (HPLC–FLD). (4) *Determinarea riscului asociat expunerii la contaminanți* unde sunt sistematizați indici de risc/contaminare/ingestie a contaminanților în probele analizate. (5) *Analiza statistică* a datelor unde se prezintă tehnica de lucru, programul/software folosit, subprogramele și corelațiile folosite în scopul susținerii reproductibilității rezultatelor.

Analiza precisă a microplasticelor din probele de lapte și produsele lactate selectate, se bazează pe capacitatea de a le izola mai întâi din matricea organică complexă a probelor. Această etapă de izolare nu a fost doar o formalitate procedurală, ci a reprezentat cea mai mare provocare de la nivelul cercetării doctorale. Natura inerentă a probelor de lapte prezintă un mediu ostil și complex pentru detectarea urmelor de polimeri sintetici, creând o serie de obstacole fundamentale care a trebuit să fie depășite pentru a genera date reproductibile. Microplasticele, ca materiale exogene, sunt încorporate într-o matrice mult mai abundentă și eterogenă din punct de vedere chimic, ceea ce a complicat izolarea acestora. Testele preliminare bazate pe protocoalele din literatura de specialitate nu a condus la rezultatele scontate, izolarea acestor microparticule necesitând îndepărtarea completă a matricei organice a produselor lactate. Dificultatea analitică în etapele de preparare a probelor este accentuată de faptul că microplasticele sunt prezente, fie în concentrații mici în volume mici de probe (100 mL), fie în concentrații mari în volume mai mari de probe (1 L). Acest lucru poate conduce la probleme în procesul de izolare, cum ar fi înfundarea filtrelor și sitelor, ceea ce nu numai că încetinește fluxul de lucru, sau poate conduce și la pierderea fizică a microparticulelor țintă. Această dinamică poate conduce la un compromis: un volum mai mic de probă poate fi mai ușor de procesat, dar poate să nu conțină un număr reprezentativ de microparticule, în timp ce un volum mai mare de probă, poate să conțină un număr reprezentativ de microplastice, dar poate fi mai greu de procesat în etapa de separare/izolare.

Tehnicile spectroscopice pentru identificarea polimerilor, sunt și ele foarte susceptibile la interferențele date de matricea organică complexă a produselor lactate. În micro-spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (micro-FTIR), benzile puternice de absorbție din materia organică reziduală (de exemplu, benzile amidice din proteine) se pot suprapune și pot ascunde vârfurile de absorbție caracteristice ale anumitor polimeri. Prin urmare, eliminarea eficientă și completă a matricei organice este esențială pentru a asigura acuratețea și fiabilitatea în orice flux de lucru analitic. De altfel, acesta este motivul pentru care metoda de izolare originală dezvoltată în premieră prin cercetarea doctorală, a fost recunoscută la nivel internațional, microplasticele identificate și certificate prin micro-spectroscopie FTIR, fiind corect analizate, fără interferențe. Tehnica micro-FTIR, caracterizată de specificitatea chimică necesară pentru identificarea definitivă a structurilor polimerice, este una dintre cele mai utile metode de screening a microplasticelor, dar care are limitări legate de evaluarea cantitativă a expunerii sau de luarea deciziilor de reglementare. Expunerea la microplastice se calculează cu indicii de risc, iar corelațiile sunt susținute de o analiză statistică fundamentată. Toate aceste proceduri sunt aplicate succesiv, în scopul înțelegerii pe deplin a comportamentului și riscul asociat acestor microparticule.

Capitolul 3.
METODĂ RAPIDĂ DE IZOLARE A MICROPLASTICELOR DIN LAPTE ȘI PRODUSE LACTATE

Prezentul capitol reprezintă o cercetare originală, unică la nivel internațional, care, de altfel, a fost subiectul unui brevet de invenție RO 137927 B1/2025 și a unui patent internațional WO2025/071426 A1.

Metoda de izolare a microplasticelor din lapte și produse lactate, este parte integrantă a prezentei teze de doctorat, fiind o cercetare cu grad de unicitate ridicat, absolut necesară în demersul logic al cercetărilor prevăzute în planul de studii doctorale. Metoda de izolare s-a realizat în cadrul laboratoarelor de cercetare avansată din cadrul Institutului de Cercetare Științifică și Tehnologică Multidisciplinară din cadrul Universității „Valahia" din Târgoviște, cu susținere financiară pe tot parcursul derulării cercetărilor.

Metoda de izolare descrisă și brevetată prin RO 137927 B1/2025 și WO2025/071426 A1 include următoarele etape:

A. Probele sunt pretratate cu reactivi ultrapuri pentru a facilita digestia matricei organice complexe. Acest proces include agitarea la 150 rpm timp de 10 minute.

B. Digestia propriu-zisă are loc prin ultrasonare la o temperatură de 30°C timp de 20 de minute.

C. După digestie, probele sunt filtrate folosind filtre cu o porozitate de 12-15 µm.

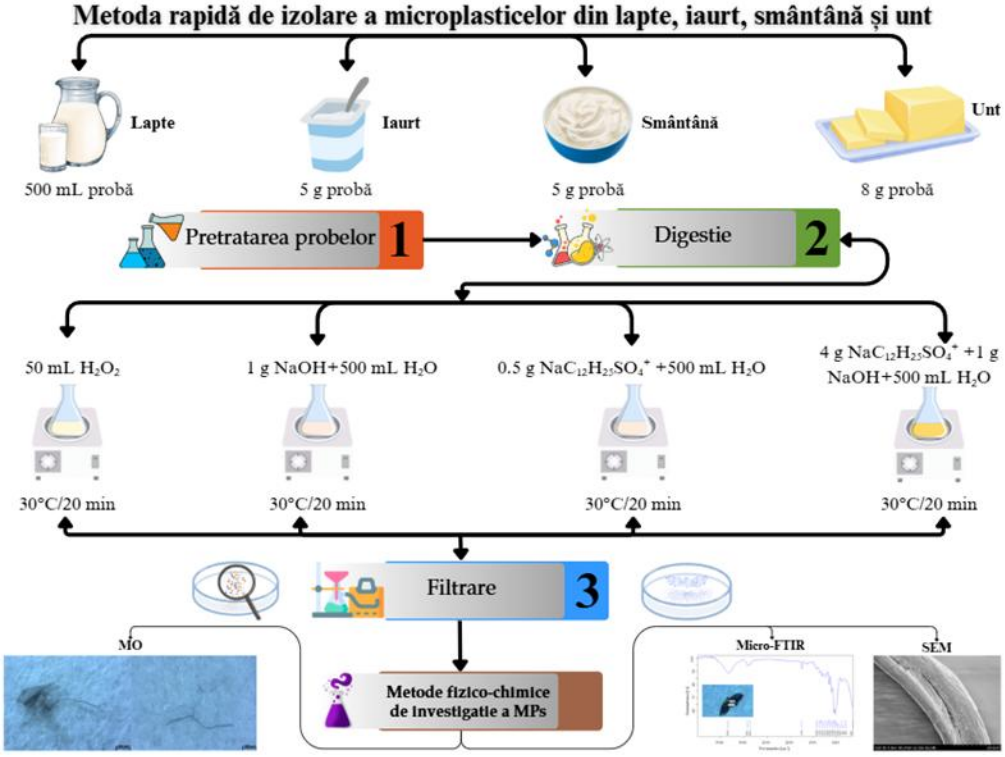


Figura 3.1. Sistematizarea protocolului de izolare a microplasticelor din lapte și produse lactate.

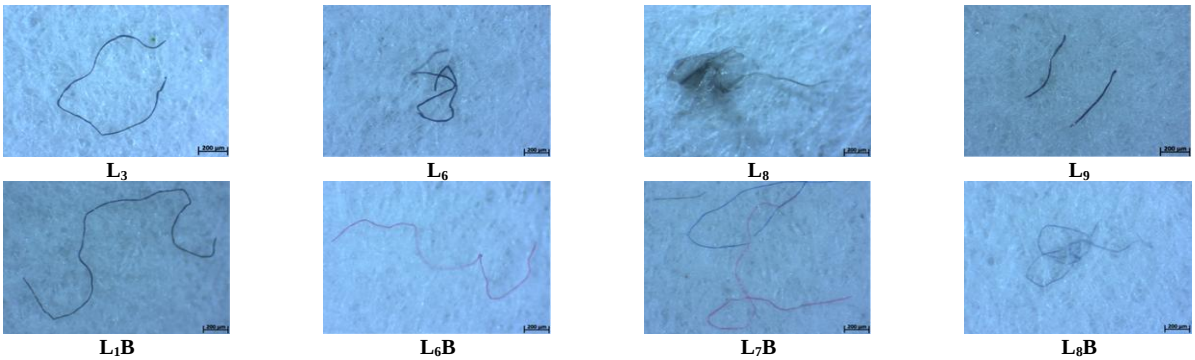
Capitolul 4.
CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR CONTAMINANȚI DE ÎNGRIJORARE EMERGENTĂ DIN LAPTE

Contaminanții de îngrijorare emergentă sunt acei compuși chimici care nu sunt prevăzuți în legislația actuală sau au fost incluși recent și despre care există îngrijorări cu privire la impactul lor asupra mediului și sănătății umane, în ceea ce privește posibilele mecanisme de interacțiune, distribuția și căile de migrație. O astfel de preocupare la nivel mondial este de înțeles, deoarece unele clase de contaminanții emergenți, prezentați în Capitolul 1, în principal, nebiodegradabili sau foarte puțin degradabili, ajung rapid în ecosistemele marine, de apă dulce și terestră, și implicit în apa potabilă și în lanțul trofic. Un interes aparte îl reprezintă capacitatea microplasticelor de a transporta metale toxice și alți contaminanți carcinogeni, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice. Aceste hidrocarburi sunt generate, în principal, prin piroliză și/sau arderea incompletă a materiei organice, fiind clasificate drept genotoxice și cancerigene pentru organismul uman. Dintre acestea, benzo[*a*]pirenul este cel mai periculos, fiind inclus în primul grup de substanțe cancerigene umane. Benzo[*a*]antracenul, benzo[*b*]fluorantenul și crisenul sunt compuși care se găsesc și în produsele alimentare cu risc cancerigen ridicat.

Dintre toate alimentele de bază consumate de oameni, de la copii până la vârstnici, laptele este unul din cele mai complexe și utilizate/consumate. Complexitatea laptelui este dată de compoziția sa chimică (substanță grasă: grăsimi propriu-zise - gliceride, alte grăsimi - fosfatide și steroizi; substanță negrasă: proteine - cazeine și proteine sterice, lactoză, minerale - calciu, seleniu, zinc, magneziu, iod - și alte substanțe, cum ar fi enzime, vitamine, pigmenți, gaze), fiind considerat cel mai complet aliment. Pornind de la această scurtă descriere a compoziției chimice a laptelui, se poate înțelege de ce cercetările privind prezența și cuantificarea unor contaminanți emergenți, cum ar fi microplasticele, hidrocarburi aromatice policiclice și metalele grele, încă limitate, au prezentat interes în cadrul acestei cercetări doctorale.

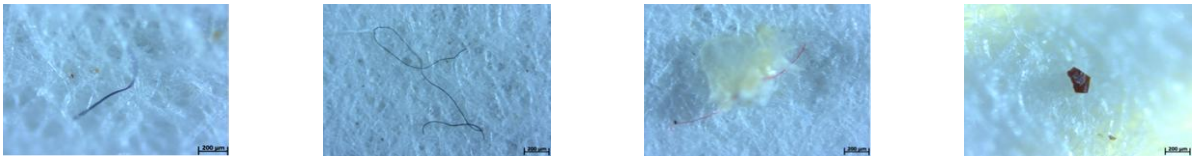
4.1.3. Cuantificarea și caracterizarea microparticulelor prin microscopie optică

Prima metodă de detectare a microplasticelor izolate din probele de lapte selectate, a fost microscopia optică, tehnică analitică de investigare primară, care nu oferă informații complete cu privire la morfologia și compoziția polimerului/polimerilor din compoziția microparticulelor. Totuși, această metodă poate oferi date importante privind dimensiunea, numărul și identitatea microplasticelor. În cercetarea curentă, tehnica de microscopie optică a evidențiat culorile și formele microparticulelor reținute pe suprafața filtrului după izolare (Figura 4.1), ceea ce a permis o determinare a numărului total de microparticule (exprimate ca microparticule·L^{-1}).



L_3 **L_6** **L_8** **L_9**

L_1B **L_6B** **L_7B** **L_8B**



LF_1 **LF_2** **LF_3** **LF_4**

Figura 4.1. Imagini reprezentative de microscopie optică ale microparticulelor izolate din lapte convențional, organic și crud.

Figura 4.2 prezintă rezultatele referitoare la numărul total de microparticule identificate în cele 20 de probe analizate (lapte convențional, organic și crud). Se observă faptul că în zece probe de lapte convențional au fost identificate 124 de microparticule, în șase probe de lapte organic, au fost 185 de microparticule și în patru probe de lapte crud, au fost 115 microparticule. După ce toate cele 60 de filtre (20 de probe analizate în triplicat, volumul fiecărei probe fiind de 1 L) au fost analizate, iar rezultatele au fost cuantificate (valoarea medie), rezultând un număr total de 424 de microparticule.

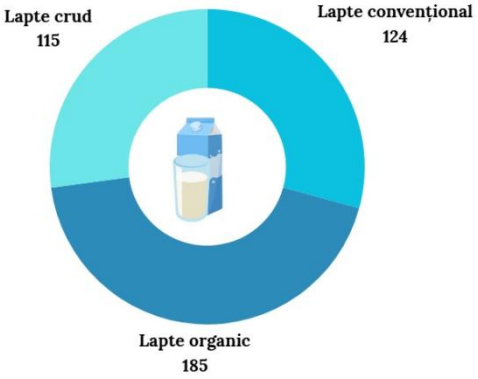


Figura 4.2. Numărul mediu de microparticule identificate în probele de lapte analizate.

4.1.4. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR)

Spectroscopia vibrațională, inclusiv spectroscopia Raman și spectroscopia în infraroșu cu transformă Fourier, a devenit mai potrivită în analiza microparticulelor, deoarece oferă o identificare de înaltă calitate a polimerilor, chiar dacă durata de analiză este mare. Prin utilizarea imaginilor micro-FTIR, se realizează o caracterizare completă (chimică și morfologică) a microplasticelor, iar rezultatele obținute sunt fiabile și reproductibile. În acest sens, orice tip de microplastice (de culoare închisă, fluorescente, fibre, fragmente etc.) pot fi analizate necesitând un efort minim (Verleye și colab., 2001) (Figura 4.2). Micro-spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR) joacă un rol vital în investigarea și înțelegerea compozițională a microplasticelor din lanțul trofic, inclusiv din probe de alimente. Spectrele FTIR (Figura 4.3) aduc infomații prețioase asupra structurii polimerice a microplasticelor, imagistica micro-FTIR de înaltă rezoluție permite vizualizarea și maparea microparticulelor la scară micrometrică, conducând la o înțelegere avansată a structurii lor.

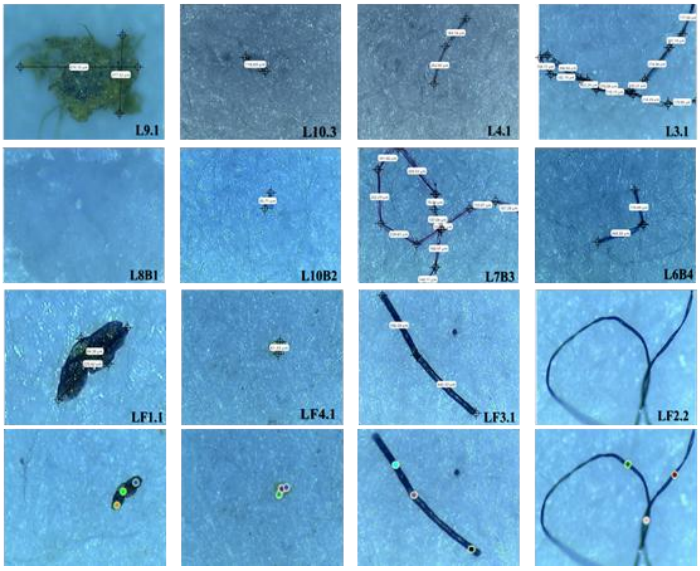


Figura 4.2. Secvența de măsurare și maparea în trei puncte a microparticulelor identificate în probele de lapte analizate.

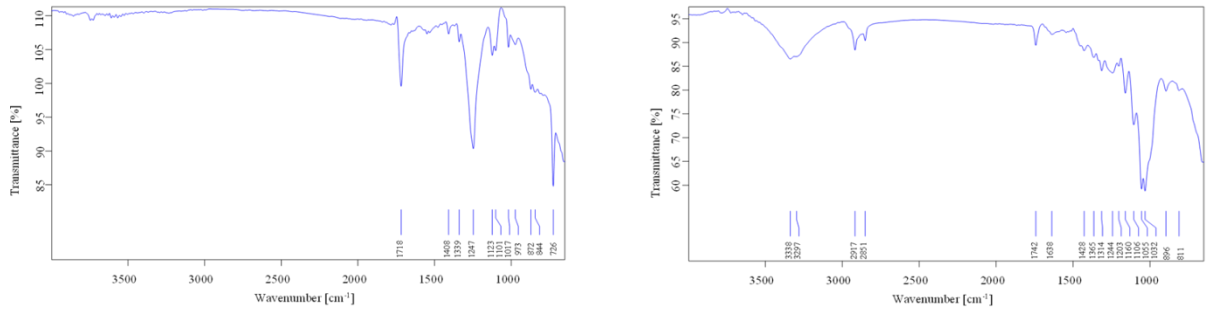


Figura 43. Spectrele FTIR ale microplasticelor din probe de lapte (selecție): a) – poliester; b) - amestec: bumbac și poli(metil metacrilat).

Microscopia electronică cu scanare cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDS), este o tehnică distructivă. De aceea, această tehnică a fost aplicată după ce microplasticele au fost caracterizate morfologic și chimic prin tehnici nedistructive (microscopie optică și spectroscopia micro-FTIR). Astfel, microplasticele au fost extrase de pe suprafața filtrelor și așezate pe banda de carbon dublu-adezivă fixată pe un suport specific al echipamentului. În Figura 4.4 sunt prezentate cele mai reprezentative imagini SEM obținute pentru microplastice din probe de lapte convențional și organic, morfologia acestora fiind similară. Se caracterizează prin suprafețe fin texturate, cu rugozitate medie și fiind longitudinale.

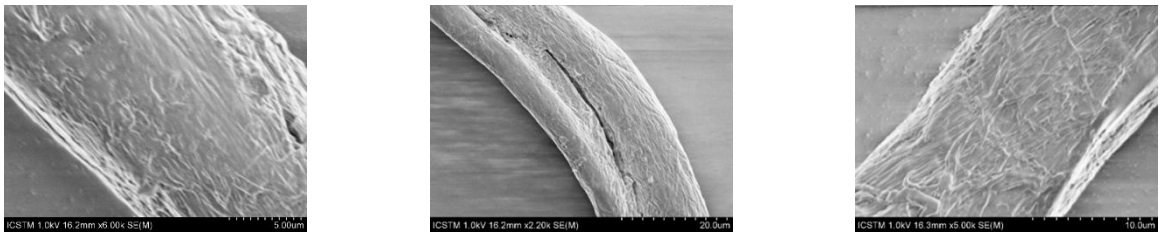


Figura 4.4. Imagini SEM ale microplasticelor (selecție) extrase din probele de lapte convențional/organic.

4.2. Determinarea metalelor grele prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv

Laptele, care conține macro și oligoelemente esențiale, cum ar fi calciu, magneziu, mangan, potasiu, fosfor, cupru, fier, zinc, sodiu și seleniu, joacă un rol esențial în furnizarea de nutrienți cruciali pentru sănătatea umană. Cadmiul (Cd), de exemplu, se găsește pe scară largă în natură și coexistă adesea cu minereuri de plumb-zinc și minereuri de sulfură de cadmiu. Activitățile industriale, cum ar fi mineritul și topirea metalelor, duc la contaminarea solului cu cadmiu, care pătrunde în produsele lactate prin calea „*sol-pășune-animal*”.

Legislația Europeană prin Standardul general *Codex Alimentarius* pentru contaminanți și toxine din alimente și furaje, STAN 193-1995 și Regulamentul CE 1881/2006 reglementează nivelul maxim de plumb din lapte la 0,020 $mg \cdot L^{-1}$. Comparativ cu aceste standarde Europene, toate probele analizate (cu excepția probei L_3) au înregistrat valori pentru plumb mai mari decât limita maximă admisă. Din punct de vedere al legislației naționale, Ordinul 975/1998 stabilește și aprobă normele de igienă sanitară pentru alimente, inclusiv nivelurile maxime de cupru, zinc, cesiu și plumb în lapte. Comparativ cu aceste valori impuse de legislația națională, probele analizate au înregistrat valori sub pragurile maxime pentru cupru și zinc, dar pentru cadmiu, în proba L_5 și pentru plumb în probele, L_6, L_7, L_8, L_9 și L_{10} s-au obținut valori care au depășit limitele maxime admise în legislația națională. Întrucât copiii sunt principalii consumatori de lapte și produse lactate, principala preocupare legată de metalele grele este legată de concentrațiile plumbului și cadmiului, deoarece acestea sunt potențial cancerigene.

Studiul a arătat că nivelul de metale grele (Figura 4.5) s-a încadrat în limitele acceptabile și din cele 20 de probe de lapte analizate, doar 6 probe de lapte convențional (L_5, L_6, L_7, L_8, L_9 și L_{10}) pot fi considerate potențial emergente în termenii riscului carcinogen (cadmiu și plimb).

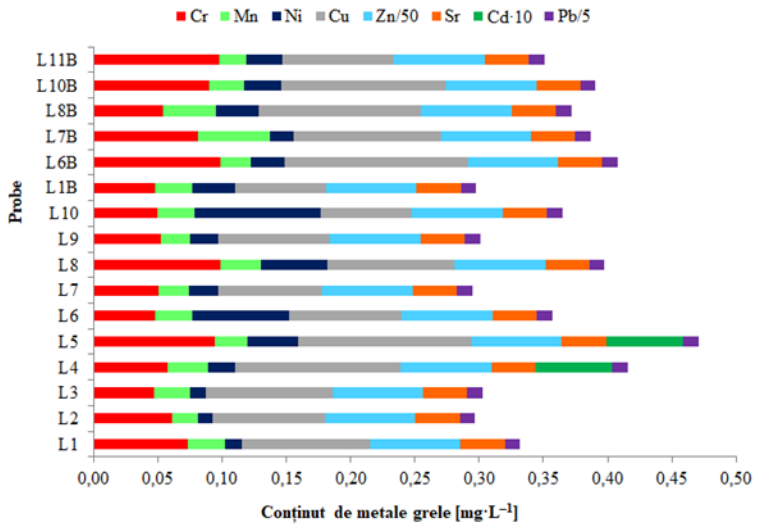


Figura 4.5. Conținutul de metale grele în probele de lapte determinat prin tehnica ICP–MS.

4.3. Determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență

Expresia „hidrocarburi aromatice policiclice” se referă la o varietate de substanțe chimice care se formează în timpul arderii parțiale a compușilor organici prin procese naturale și antropice. Cele „*16 hidrocarburi aromatice policiclice*” sau pe scurt „16PAH” au fost identificate de USEPA ca fiind cei mai importanți poluanți organici persistenți din cauza mutagenității,

teratogenității și caracteristicilor lor cancerigene ridicate. În special, 88-98% din expunerea la hidrocarburi aromatice policiclice poate avea loc prin consumul de alimente contaminate, și aici se încadrează și consumul de lapte.

În urma analizei comprehensive a literaturii de specialitate, care a indicat prezența hidrocarburilor aromatice policiclice în probe de lapte colectate din diferite zone ale globului, obiectivele cercetării au fost extinse către noi investigații ale probelor de lapte colectate. În acest sens, s-a validat o metodă de determinare a 16 hidrocarburi aromatice policiclice din probele de lapte (Capitolul 2, secțiunea 2.3.3), folosind pentru prepararea probelor metoda de saponificare și concentrare în curent de azot, descrisă în Capitolul 2, secțiunea 2.2.3. Din datele furnizate de standardul intern, în cele 16 probe de lapte convențional și organic supuse analizei au fost identificate 13 hidrocarburi aromatice policiclice (Figura 4.6). Acenaftilena, benzo[*g,b,i*]perilenul și indeno[1,2,3-*c,d*]piren nu au fost identificate în probele analizate.

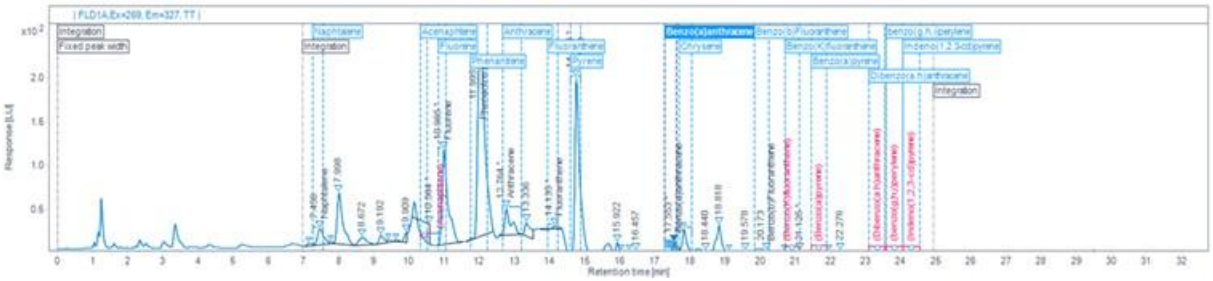


Figura 4.6. Cromatograma hidrocarburilor aromatice policiclice identificate în probele analizate.

Hidrocarburile aromatice policiclice identificate în cele 16 probe de lapte sunt prezentate grupat sub forma graficelor box-plot (Figura 4.7). Gruparea compușilor este raportată la numărul de probe în care aceste hidrocarburi au fost identificate și concentrația lor în probe.

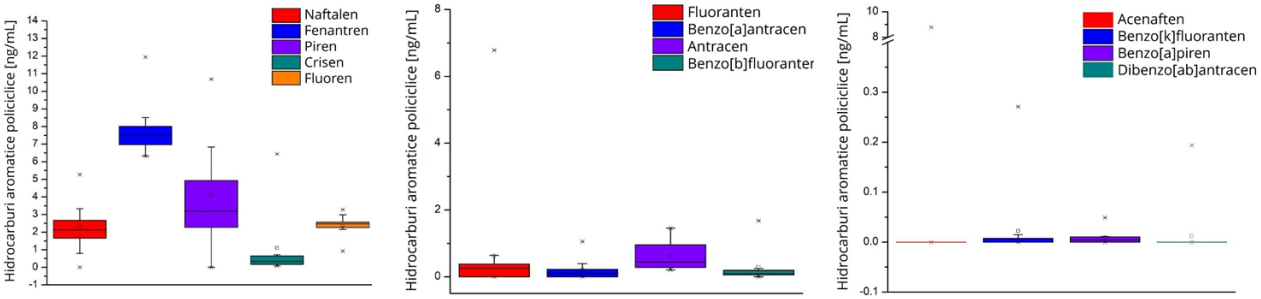


Figura 4.7. Concentrația de hidrocarburi aromatice policiclice identificate în probele analizate.

Contaminarea laptelui cu hidrocarburi aromatice policiclice este cauzată, pe de o parte, activităților naturale, pe de altă parte, activităților antropice (de exemplu, arderea pădurilor și a câmpurilor agricole, scurgerile de petrol în câmpul petrolier din zonele de exploatare, emisiile produse de vehicule etc.).

În plus, cantitatea mare de hidrocarburi aromatice policiclice din lapte poate fi o consecință a hranei contaminate (plante perene naturale și furaje) și a apei. Un alt mod de contaminare a laptelui o reprezintă practicile de prelucrare a laptelui. Temperaturile ridicate aplicate laptelui în lanțul tehnologic pot provoca arderea compușilor organici și producerea de astfel de compuși cu risc carcinogenic.

Capitolul 5.
CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA MICROPLASTICELOR DIN IAURT

Obiectivul principal al acestui capitol este cuantificarea și analiza microplasticelor din produsele derivate din lapte aflate în dieta umană curentă. Această analiză a apărut ca un domeniu critic de preocupare, alimentat de cercetări inovatoare, care au scos la iveală omniprezența microplasticelor în mediu și potențialele implicații asupra sănătății. Cuvintele cheie „microplastic(e)", „produs(e) lactate" și „risc", conturează obiectivul principal al acestui capitol. În plus, impactul microplasticelor asupra mediului, implicațiile asupra sănătății și aspectele chimice rămân subiecte cheie în literatura de specialitate.

Microplasticele au o compoziției chimică extrem de complexă și o prevalență extinsă în mediu, iar pătrunderea lor în organismele vii (Dong și colab., 2021), inclusiv plante (Adjama și colab., 2024), cât și animale (Bhuyan M. S., 2022), componente integrante ale lanțului trofic uman, poate fi un risc major atât pentru mediu cât și pentru sănătatea umană. În plus, prezența microplasticelor în alimente poate fi atribuită unei game diverse de surse, inclusiv hrana animalelor, poluarea mediului, aditivi alimentari (Eze și colab., 2024) și materiale de ambalare (Udovicki și colab., 2022). Utilizarea plasticului în procesarea și ambalarea alimentelor a apărut ca un factor substanțial care contribuie la contaminarea cu microplastice. Mai mult, modificările condițiilor de procesare, transport și depozitare a alimentelor pot influența semnificativ conținutul de microplastice din produsele alimentare (Kataria și colab., 2024).

5.3. Cuantificarea și caracterizarea morfologică a microplasticelor prin microscopie optică

Microparticulele din probele de iaurt au fost investigate vizual mai întâi prin microscopie optică. Deoarece această tehnică nu poate da informații referitoare la structura chimică a microplasticelor s-a decis ca denumirea pentru contaminanții identificați să fie generic de microparticule. Microparticulele au fost vizualizate prin microscopie optică și o primă caracteristică rezidă din culoarea acestora: negru, albastru, roșu, maro, gri, galben, violet și verde (Figura 5.1).

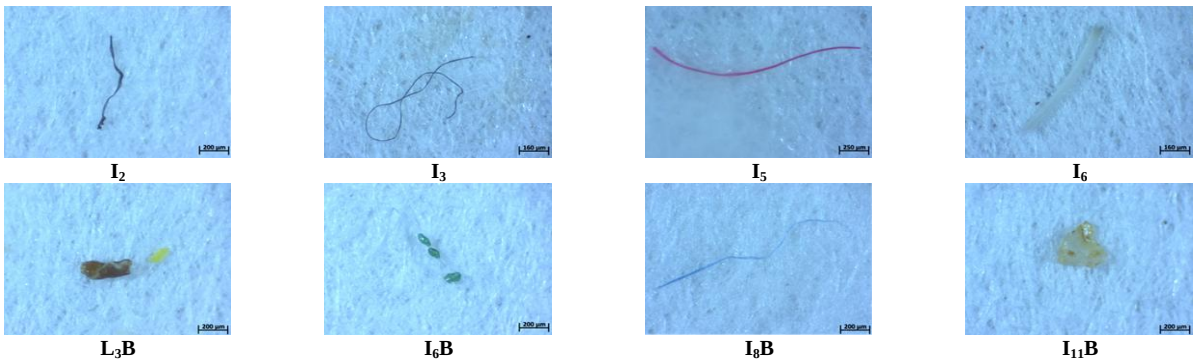


Figura 5.1. Imagini reprezentative de microscopie optică ale microparticulelor izolate.

Procentul de culori identificate pentru probele de iaurt convențional a fost negru (50%), gri (20%), roșu și albastru (9%), galben (6%), violet și maro (3%) (Figura 5.2.), iar în cazul probelor de iaurt organic, procentul a fost negru (48%), gri (21%), albastru (18%), galben (7%), verde (3%), roșu (2%) și maro (1%) (Figura 5.3).

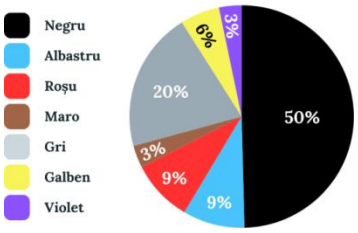


Figura 5.2. Procentul culorilor identificate în probele de iaurt convențional.

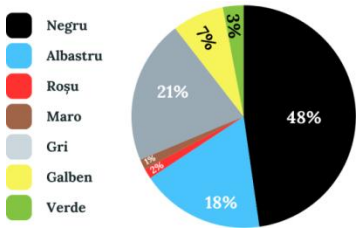


Figura 5.3. Procentul culorilor identificate în probele de iaurt organic.

5.4. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

Micro-spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR) este una dintre cele mai bune tehnici de analiză morfologică și compozițională a microplasticelor, bazată pe analiza grupărilor funcționale organice. Tehnica micro-FTIR utilizată pentru identificarea microplasticelor prin imagistică microscopică detectează spectrul de absorbție FTIR, dezvăluie amprentele structurale și reflectă răspunsurile optice ale grupărilor funcționale de suprafață. Prin această metodă, spectrele FTIR (Figura 5.4) pentru fiecare particulă de microplastic au fost comparate cu spectrele polimerilor de referință din biblioteca de spectre, prin software-ul OPUS v.7.5, determinându-se în același timp forma și dimensiunea microparticulelor (analiză în cel puțin trei puncte). În Figura 5.5 se prezintă o selecție de probe reprezentative cu evidențierea punctelor și dimensiunile calculate în µm.

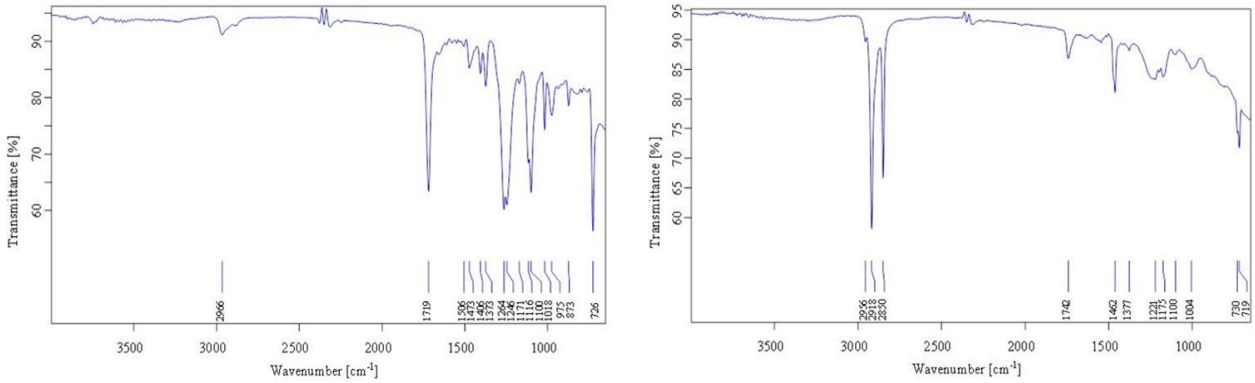


Figura 5.11. Spectrele FTIR ale microparticulelor sintetice din probe de iaurt convențional (selecție): a) – poliester; b) – polietilenă (nylon).

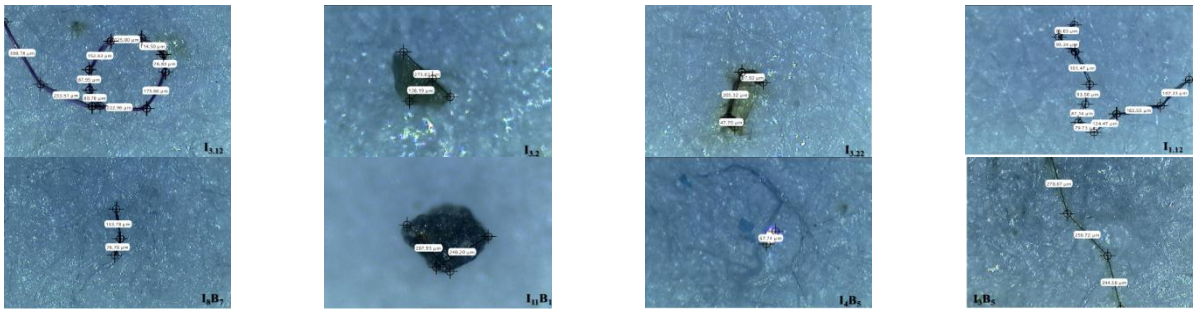


Figura 5.4. Secvența de măsurare a microparticulelor identificate în probele analizate.

Fiecare microparticulă a fost plasată într-o clasă de mărime în funcție de dimensiunea sa. În Tabelul 5.1, bazat strict pe dimensiunea microparticulelor, s-a considerat justificată utilizarea unei clase de coduri de culoare pentru a defini acele microparticule care ar putea reprezenta un risc mai mare pentru sănătatea umană. În acest sens, culoarea verde se referă la cel mai scăzut risc pentru sănătate, în timp ce roșul este atribuit microparticulelor cu cel mai mare risc.

Tabelul 5.1. Clasele de mărime asociate dimensiunii microparticulelor.

Categorie	Clasa de mărime C_x [µm]				
	[C_A] <50	[C_B] 50-100	[C_C] 100-500	[C_D] 500-1000	[C_E] >1000
Iaurt convențional	22	16	70	65	7
Iaurt organic	3	4	23	24	1

În mod complementar, discuția poate include cantitatea și structura chimică a microparticulelor, ceea ce cu siguranță ar putea modifica scala riscului pentru sănătate. Prin urmare, pentru clasa C_A, 22 de microparticule cu lungimea sub 50 µm proveneau din probele de iaurt convențional și 3 din probele de iaurt organic; 16 microparticule din probele de iaurt convențional și 4 din probele de iaurt organic au fost atribuite clasei C_B; 70 de microparticule detectate în probele de iaurtul convențional împreună cu 23 de microparticule detectate în probele de iaurtul organic fac obiectul clasei C_C. Ultimele două clase (C_D și C_E) au înregistrat 65 de microparticule, care aveau ca sursă probele de iaurt convențional și 7 microparticule pe cel organic, respectiv 24 provenind din probele de iaurt convențional și 1 din cel organic.

Toate cele 236 de microparticule analizate prin tehnica micro-FTIR au fost, de asemenea, caracterizate din punct de vedere al formei (Figura 5.5). Le-au fost atribuite șapte forme diferite (oval, neregulat, trapez, pătrat, dreptunghi, cerc și triunghi), precum și termenul „fibră”.

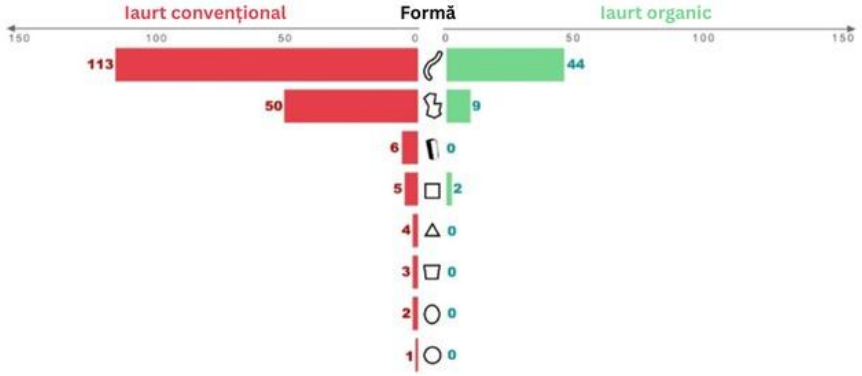


Figura 5.5. Distribuția formei atribuită microparticulelor identificate în probele analizate.

5.5. Analiza statistică

Analiza statistică a datelor a fost efectuată utilizând IBM SPSS Statistics v.26. Coeficientul de corelație Pearson, care poate lua valori între -1 și +1 și este utilizat ca măsură a dependenței liniare între două sau mai multe variabile, a fost utilizat pentru a examina corelațiile semnificative (Hopkins W.G., 2000). Relațiile dintre variabile au fost prezise folosind analiza de regresie. Variabila independentă este distribuită pe axa *x*, iar variabila dependentă este distribuită pe axa *y* ca metodologie. Analiza cluster a fost efectuată pentru a stabili punctele comune dintre probe și natura fibrelor (Figura 5.6 și 5.7) .

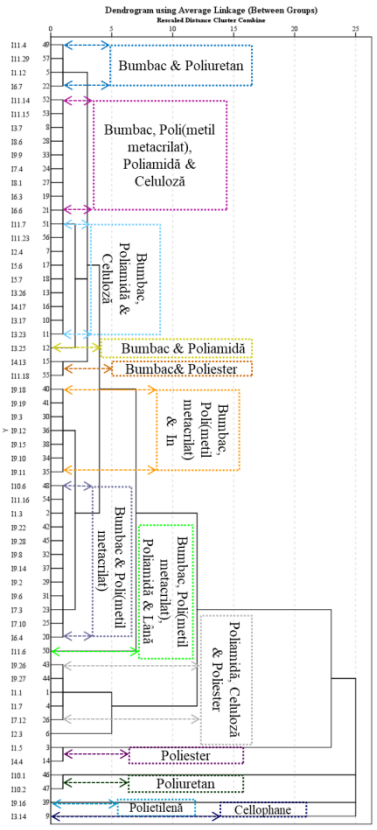


Figura 5.16. Dendrogramă tip plot pentru microparticulele sintetice identificate în iaurtul convențional.

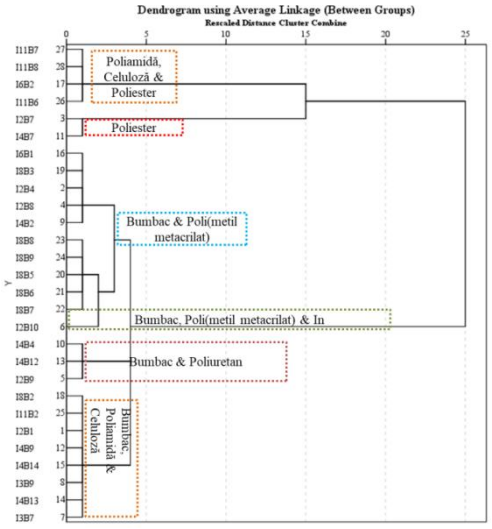


Figura 5.17. Dendrogramă tip plot pentru microparticulele sintetice identificate în iaurtul organic.

Prin această cercetare s-a confirmat prezența microparticulelor naturale și sintetice în produsele lactate fermentate, izolate conform metodei descrise în brevetul de invenție (Radulescu și colab., 2025a, 2025b). Demersul științific a fost condus, în mod firesc, prin etapele de identificare, cuantificare, analiză morfologică și chimică prin utilizarea unor metode complementare cum ar fi microscopia optică și micro-FTIR.

Număr redus de informații și aspecte referitoare la proceduri/standarde privind analiza microplasticelor reprezintă o provocare pentru viitor. În acest sens, acest studiu a fost conceput ca punct de plecare pentru cercetările viitoare referitoare la prezența microplasticelor în alimentele pe bază din lapte și pentru realizarea unei mai bune evaluări a potențialelor expuneri umane și a riscurilor pentru sănătatea umană. În plus, cercetarea a subliniat că metoda de izolare împreună cu tehnicile analitice utilizate se încadrează în categoria impactul scăzut asupra mediului. Eforturile de optimizare a consumului de energie ar putea spori ecologicitatea metodologiei propuse.

Prin integrarea provocărilor actuale cu inovațiile recente, această cercetare își propune să ghideze specialiști din domeniul industriei alimentare către rezolvarea problemelor legate de contaminarea cu microplastice a produselor lactate, prin prisma unor politici bazate pe dovezi.

Capitolul 6.
CERCETĂRI PRIVIND CUANTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA MICROPLASTICELOR DIN PRODUSE LACTATE CU CONȚINUT RIDICAT DE GRĂSIME

În acest capitol s-a urmărit cuantificarea și caracterizarea microplasticelor din probe cu conținut ridicat de grăsime, și anume unt și smântână, un obiectiv, de altfel, ambițios, riscant de atins. Alegerea acestor produse lactate nu a fost întâmplătoare, demersul științific fiind condus prin prisma informațiilor lacunare din literatura de specialitate, cu privire la prezența și analiza microplasticelor în astfel de produse. Dacă în cazul smântânii, cercetarea condusă de Buyukunal și colab. (2023), a oferit prima metodă de izolare a microplasticelor bazată pe digestia enzimatică, urmată de o caracterizare a microparticulelor prin microscopie optică, microscopie electronică cu scanare și spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, în cazul lactatelor cu conținut ridicat de grăsime de 82% nu există în literatură niciun studiu în acest sens.

6.3. Cuantificarea și caracterizarea microplasticelor din probe de produse lactate cu conținut ridicat de grăsime prin microscopie optică

Prima tehnică analitică folosită pentru identificarea microparticulelor din produsele lactate cu conținut ridicat de grăsime este microscopia optică. Cu ajutorul acestei metode analitice s-au evidențiat prezența microparticulelor, fără a stabili însă natura lor, și cuantificarea acestora, cu stabilirea primară a formelor și culorilor microparticulelor. Astfel, identificarea microparticulelor reprezentative, precum și forma acestora (neregulată, ovală, romboidală, film și fibre) este prezentată în Figura 6.1.

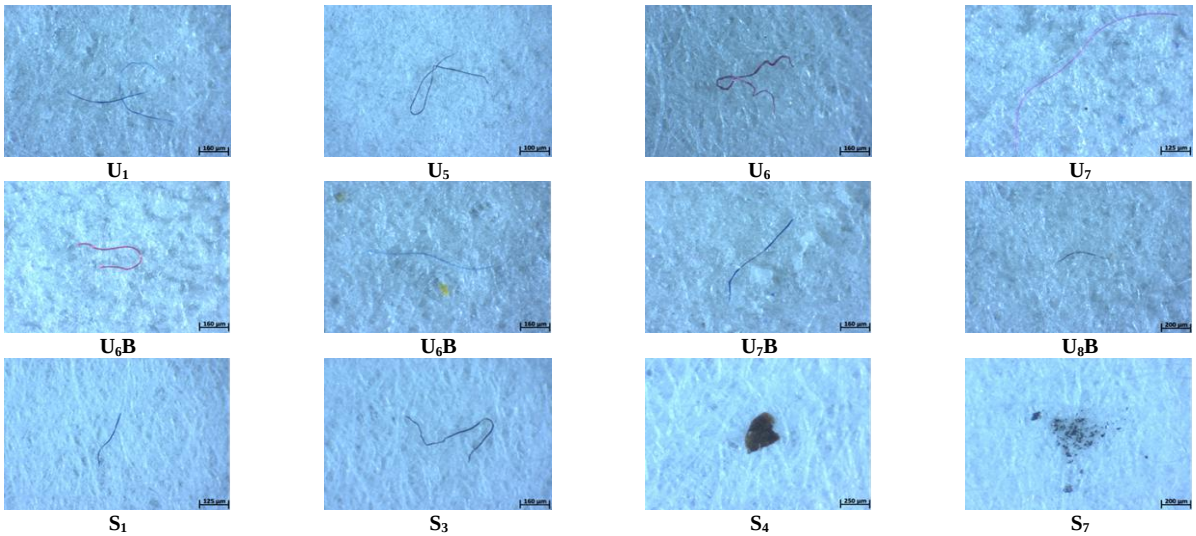


Figura 6.1. Imagini reprezentative de microscopie optică ale microparticulelor izolate din unt (convențional și organic) și smântână.

Numărul total de microparticule identificate în probele analizate este prezentat în Figura 6.2. Cel mai mare număr de microparticule a fost determinat în untul convențional, urmat de smântână și unt organic. În probele convenționale de unt au fost identificate opt culori (negru, albastru, roșu, verde, maro, gri, galben și violet), șapte culori în probele de unt organic (negru,

albastru, roșu, maro, gri, galben și violet) și șase culori în cele de smântână (negru, albastru, verde, gri, galben și violet).

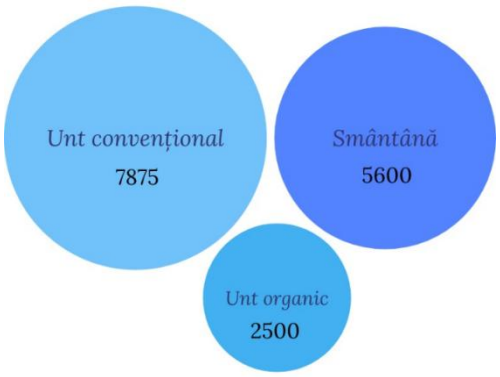


Figura 6.2. Totalul microparticulelor identificate în probele analizate.

6.4. Caracterizarea morfologică și chimică a microplasticelor prin micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

O caracterizare chimică și morfologică aprofundată a microparticulelor poate fi realizată prin imagistica micro-FTIR. Deși micro-spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (micro-FTIR) necesită mult mai multe investigații, în cel puțin trei puncte, pentru a obține un rezultat concludent, este una dintre cele mai eficiente tehnici de caracterizare chimică a microplasticelor. Secvența de măsurare a fost efectuată pentru fiecare microparticulă după analiza micro-FTIR (Figura 6.3). Au fost analizate un total de 133 de probe (microparticule) prin tehnica micro-FTIR pentru categoriile de produse lactate cu conținut ridicat de grăsime (unt convențional și organic și smântână) care fost clasificate din punct de vedere al naturii microparticulelor: 65 naturale și 68 sintetice. Sunt considerate microparticule naturale acele microparticule care prezintă o compoziție 100% naturală sau un amestec de fibre natural, de exemplu, bumbac, lână, rafie, celuloză etc. (Silva și colab., 2018). Microparticulele sintetice sunt acele microparticule care au în compoziția lor un amestec de compuși naturali și polimerici, cum ar fi poli(metil metacrilat), poliamidă (nylon) sau poliuretan (elastan) (Figura 6.4, selecție spectre).

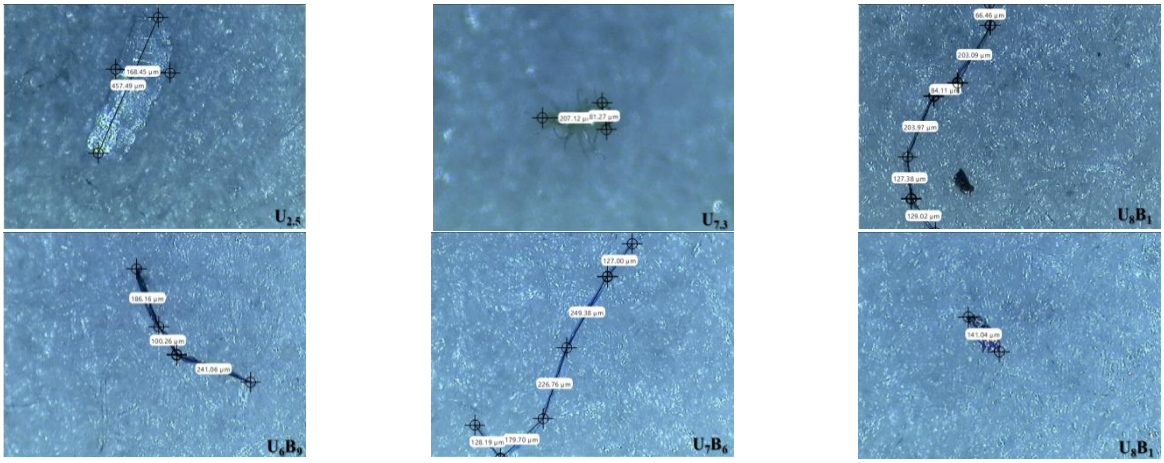




Figura 6.3. Secvența de măsurare a microparticulelor identificate în probele analizate.

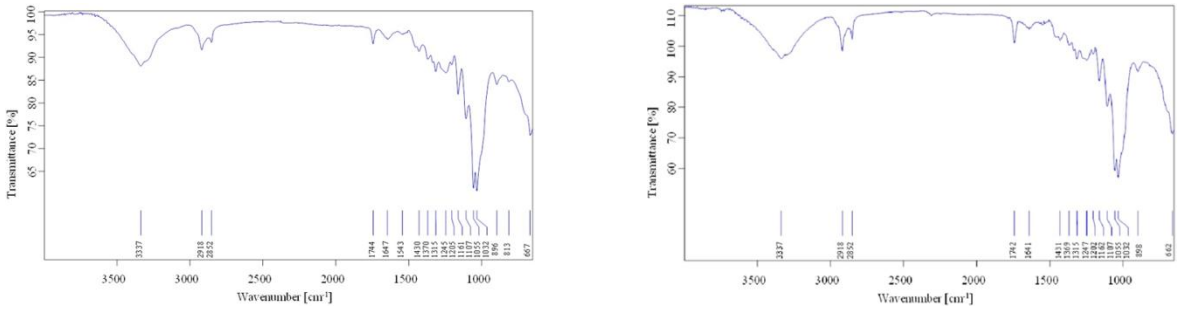


Figura 6.4. Spectrele FTIR ale microparticulelor sintetice din probele analizate (selecție): a) – bumbac, poli(metil metacrilat); b) – bumbac, poli(metil metacrilat) și in.

Conform Figurilor 6.5- 6.7, în probele de unt organic și convențional a fost înregistrată cea mai mare distribuție a microparticulelor sintetice (80% în probele de unt organic și 56% în probele de unt convențional), în timp ce în probele de smântână a fost înregistrată cea mai mică distribuție (22%). În ceea ce privește microparticulele naturale, în probele de smântână a fost înregistrată cea mai mare distribuție (78%), în timp ce în probele de unt convențional și organic distribuție a fost de 44%, respectiv 20%. Conținutul de microparticule din probele cu conținut ridicat de grăsime a fost variabil (375 la 1500 microparticule/kg).

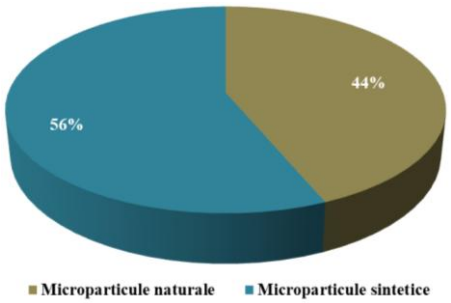


Figura 6.5. Natura microparticulelor identificate prin tehnica micro-FTIR în probele de unt convențional.

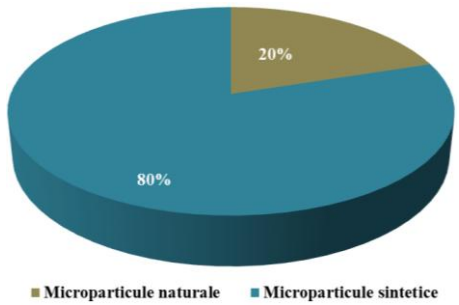


Figura 6.6. Natura microparticulelor identificate prin tehnica micro-FTIR în probele de unt organic.

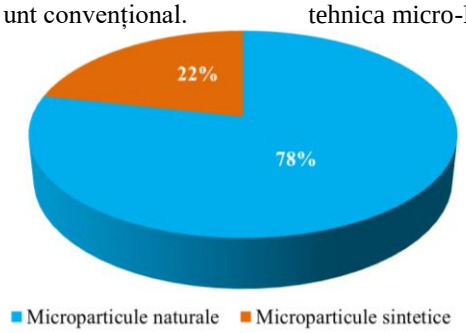


Figura 6.7. Natura microparticulelor identificate prin tehnica micro-FTIR în probele de smântână.

Capitolul 7.
RISCURI ASUPRA MEDIULUI ȘI SĂNĂTĂȚII UMANE ASOCIATE CU EXPUNEREA LA CONTAMINANȚI EMERGENȚI

Principalele obiective ale acestui capitol au fost: *i)* evaluarea potențialelor riscuri asupra mediului și sănătății umane, care pot apărea prin prisma expunerii la diferiți contaminanți de îngrijorare emergentă (microplastice, metale grele, hidrocarburi aromatice policiclice) și *ii)* identificarea corelațiilor, care pot apărea între factorii de risc determinați. Acest capitol este o continuare firească a investigațiilor legate de cuantificarea și caracterizarea microplasticelor și a altor contaminanți din clasa de risc cancerigeni (metale grele și hidrocarburi aromatice policiclice), identificate în produse lactate, cu referire directă la riscul asupra sănătății (copii și adulți).

Efectele toxice cauzate de expunerea la microplastice pot varia în funcție de caracteristicile lor fizice (dimensiune, formă și lungime), precum și de caracteristicile lor chimice, ca urmare a prezenței aditivilor și polimerilor. Acești polimeri pot induce iritații sau chiar toxine atunci când sunt asimilați de organismul uman. Potențialele riscuri la nivel gastrointestinal, hepatic și reproductiv, dar și neurotoxicitatea și toxicitatea sinergică cauzată de expunerea la microplastice, este asociată cu stresul oxidativ și problemele metabolice, reprezentând un pericol declarat pentru sănătatea umană (Banica și colab., 2024a; Campanele și colab., 2020; Prata și colab., 2020). Capacitatea microplasticelor de a acționa ca vectori pentru metale grele sau hidrocarburile aromatice policiclice, crește sinergia dintre toxicitatea microplasticelor și cea a contaminanților adsorbiți pe suprafața lor sau chiar în compoziția lor, amplificând astfel impactul lor nociv asupra calității mediului și vieții (Cooray și colab., 2023; Cao și colab., 2021, Li și Wang, 2023).

7.2. Riscuri asupra sănătății umane asociate cu expunerea la microplastice

Microplasticele pot pătrunde în corpul uman prin trei căi principale: inhalare, ingestie și expunere dermică. Microplasticele din aer sunt inhalate împreună cu praful și alți poluanți (Gaylarde și colab., 2024; Mbachu și colab., 2020). Aceste particule minuscule sunt suficient de mici pentru a pătrunde adânc în plămâni și pot chiar intra în fluxul sanguin (Prata și colab., 2020). Atât poluarea aerului din interior, cât și cel din exterior contribuie la această expunere prin inhalare, provenind din surse precum uzura anvelopelor vehiculelor, textilele sintetice și particulele de plastic găsite în produsele de curățare (Vianello și colab., 2019; Liao și colab., 2021; Gaston și colab., 2020). Pe de altă parte, microplasticele sunt ingerate prin consumul de alimente și apă contaminate.

B. Limite specifice de migrare a microplasticelor în produse lactate

Consumul de microplastice de către o persoană într-un an a fost calculat pentru probele de lapte, iaurt, smântână și unt pe baza formulei descrisă în prezentul capitol al tezei de doctorat. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 7.1 pentru probele de lapte și iaurt și în Tabelul 7.2 pentru produse cu conținut ridicat de grăsime. Rata de ingestie a microplasticelor pe parcursul unui an (365 zile) crește exponențial odată cu cantitatea de produs consumată și/sau cu varietatea de produse lactate pe care un adult sau un copil le consumă în decursul unui an.

Tabelul 7.1. Cantitatea de microplastice ingerate în medie pe an de către adulți și copii în urma consumului de produse cu conținut scăzut de grăsime (Banica și colab., 2025a).

Lapte convențional, organic și crud			Iaurt convențional și organic		
Cod probă	**Adulți**	**Copii**	**Cod probă**	**Adulți**	**Copii**
L_1	273,75	228,13	I_1	1442,48	1931,22
L_2	1095	912,50	I_2	776,72	1039,89
L_4	547,5	456,25	I_3	2884,96	3862,43
L_6	547,5	456,25	I_4	1886,32	2525,44
L_7	821,25	684,38	I_5	1331,52	1782,66
L_8	1916,25	1596,88	I_6	776,72	1039,89
L_9	1916,25	1596,88	I_7	1442,48	1931,22
L_{10}	1095	912,50	I_8	1442,48	1931,22
L_1B	547,5	456,25	I_9	3106,88	4159,54
L_6B	273,75	228,13	I_{10}	1553,44	2079,77
L_7B	1095	912,50	I_{11}	3439,76	4605,21
L_8B	1642,5	1368,75	I_2B	1109,6	1485,55
$L_{10}B$	547,5	456,25	I_3B	1109,6	1485,55
$L_{11}B$	273,75	228,13	I_4B	1553,44	2079,77
LF_1	821,25	684,38	I_6B	443,84	594,22
LF_2	1095	912,50	I_8B	998,64	1337,00
LF_3	1368,75	1140,63	$I_{11}B$	887,68	1188,44
LF_4	1095	912,50			

Tabelul 7.2. Cantitatea de microplastice ingerate în medie pe an de către adulți și copii în urma consumului de produse cu conținut ridicat de grăsime (Banica și colab., 2025a).

Unt Convențional			Unt organic		
Cod probă	**Adulți**	**Copii**	**Cod probă**	**Adulți**	**Copii**
U_1	427,05	328,50	U_6B	474,5	365,00
U_2	284,7	219,00	U_7B	474,5	365,00
U_3	569,4	438,00	U_8B	142,35	109,50
U_4	332,15	255,50	**Smântână**		
U_5	284,7	219,00	**Cod probă**	**Adulți**	**Copii**
U_6	332,15	255,50	S_2	474,5	365,00
U_7	569,4	438,00	S_6	474,5	365,00
U_8	427,05	328,50			

Coroborând calculele efectuate în prezentul capitol al tezei de doctorat pe lapte, iaurt, unt și smântână cu cercetările efectuate de Kosuth și colab. (2018) pe sare și cu cercetările efectuate de Hernendez și colab. (2019) pe ceai cu gheață, un adult ajunge să ingereze o cantitate de microplastice cuprinsă între 74.000 și 121.000 de particule de microplastice, conform estimărilor prezentate de Cox și colab. (2019).

Consumul zilnic estimat (EDI) pentru adulții și copiii este prezentat în Figura 7.1.



Figura 7.1. Ierarhia probelor de lapte analizate pe baza valorilor consumului zilnic estimat de microplastice pentru: a) – copii și b) – adulți (selecție) (Banica și colab., 2025a).

Indicele de poluare cu plastic (PCF) a fost calculat pentru probele de lapte și produse lactate, rezultatele fiind prezentate în Figura 7.2. Nivelurile de contaminare și categoriile de risc pentru PCF au fost stabilite de Ibeto și colab. (2023) și adaptate de Binelli și colab. (2025).

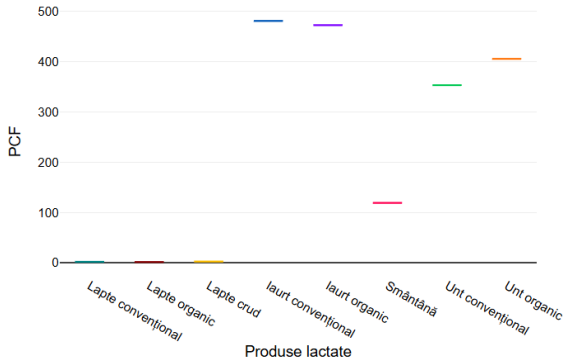


Figura 7.2. Indicele de poluare cu plastic identificat în probele de lapte și produse lactate (Banica și colab., 2025a).

Clasificarea probelor analizate a fost efectuată pe baza valorilor PCF, iar cele cinci niveluri de risc stabilite de către Ibeto și colab. (2023) au fost: *(i)* risc foarte scăzut (≤1); *(ii)* scăzut (≤10); *(iii)* mediu (≤100); *(iv)* ridicat (≤1000); *(v)* foarte ridicat (≤10000). Pentru cele trei categorii de lapte, valorile PCF au fost < 10 și prezintă un nivel de risc foarte scăzut. Pentru probele de smântână, PCF a fost puțin mai mare de 100. Cele mai mari valori PCF au fost înregistrate pentru probele de iaurt și unt, care clasifică probele într-un nivel de risc mediu spre ridicat.

Indicele de risc al plasticului (*Plastic Risk Index*, PRI) a fost calculat pentru polimerii identificați în probele de lapte și produse lactate analizate. Fiecare polimer are un nivel de risc, care a fost stabilit de Lin și colab. (2023) în studiile lor. PU are cel mai mare scor de risc (13844), urmat de PMMA (1021), PA (50), PS (30) și PE (10).

PRI pentru probele de iaurt analizate a fost calculat pentru cei cinci polimeri identificați, pe aceeași structură descrisă pentru probele de lapte, rezultatele obținute fiind prezentate grafic în Figura 7.3. Cea mai mică valoare PRI a fost identificată în proba I_4 (PRI = 40,00), unde au fost identificați polimerii PA și PS, iar cea mai mare valoare PRI a fost identificată în proba I_{10} (PRI = 9569,67), unde au fost identificați polimerii PMMA, PA și PU. Folosind aceleași categorii de risc descrise de Binelli și colab. (2025) pentru probele de lapte analizate în studiul lor, probele de iaurt analizate în acest studiu se încadrează în toate cele cinci clase de risc. Trei probe analizate prezintă un risc scăzut, cu valori PRI mai mici de 150. Patru probe de iaurt au avut valori PRI cuprinse între 150 și 300 fiind plasate în clasa de risc mediu. Valori PRI cuprinse între 300 și 600 au fost identificate în trei probe de iaurt și prezintă un risc considerabil.

Două probe de iaurt au înregistrat valori PRI între 600 și 1200, ceea ce clasifică probele în clasa de risc ridicat, iar șase probe de iaurt au valori PRI mai mari de 1200, prin urmare, un risc foarte ridicat. Valoarea medie PRI pentru cele 17 probe de iaurt este de 1726,34. În literatura de specialitate, într-un studiu realizat de Ling și colab. (2024) asupra iaurtului cu fructe, indicele de risc al materialelor plastice a fost redus cu o valoare PRI egală cu 16. Cu toate acestea, s-au folosit valori diferite pentru coeficientul de toxicitate al polimerilor PE și PS, astfel încât rezultatele obținute nu au putut fi comparate cu alte cercetări din literatura de specialitate.

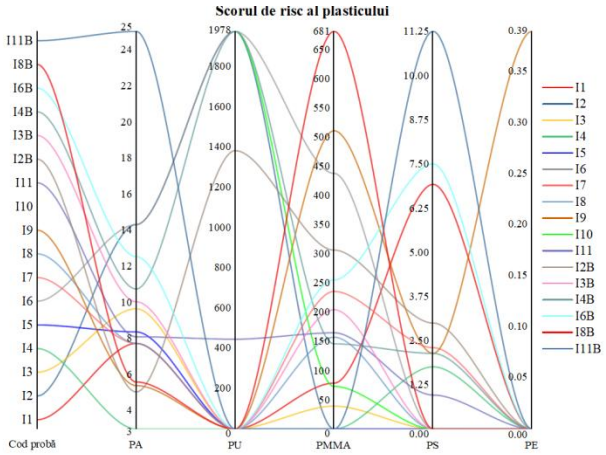


Figura 7.3. Indicele de risc al materialelor plastice identificate în probele analizate (selecție) (Banica și colab., 2025a).

7.5. Riscul asociat expunerii la metale grele

Riscul carcinogen (CR) și **Riscul Carcinogen Total** (CR_t) reprezintă evaluarea riscului pe durata vieții de a dezvolta cancer în urma expunerii la metale grele (Tabelul 7.3). Expunerea la metale grele, indiferent de abundența lor în produsele alimentare, poate provoca tulburări în organismul uman, care pot duce la dezvoltarea diverselor tipuri de cancer, tulburări neurologice etc. (Badeenezhad și colab., 2023).

Tabelul 7.3. Riscul carcinogen și riscul carcinogen total pentru ingerarea de metale grele din probele analizate (Banica și colab., 2025b).

Probă	CR								CR_t	
	Cr		Ni		Cd		Pb			
	Adulți	Copii	Adulți	Copii	Adulți	Copii	Adulți	Copii	Adulți	Copii
L_1	$2{,}73\cdot10^{-1}$	$1{,}14\cdot10^{-3}$	$9{,}95\cdot10^{-4}$	$4{,}14\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$1{,}88\cdot10^{-3}$	$1{,}90\cdot10^{-7}$	**$2{,}75\cdot10^{-1}$**	**$1{,}14\cdot10^{-3}$**
L_2	$2{,}28\cdot10^{-1}$	$9{,}49\cdot10^{-4}$	$9{,}18\cdot10^{-4}$	$3{,}83\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$1{,}56\cdot10^{-3}$	$1{,}58\cdot10^{-7}$	**$2{,}30\cdot10^{-1}$**	**$9{,}53\cdot10^{-4}$**
L_3	$1{,}75\cdot10^{-1}$	$7{,}31\cdot10^{-4}$	$9{,}18\cdot10^{-4}$	$3{,}83\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$5{,}10\cdot10^{-4}$	$5{,}16\cdot10^{-8}$	**$1{,}77\cdot10^{-1}$**	**$7{,}35\cdot10^{-4}$**
L_4	$2{,}17\cdot10^{-1}$	$9{,}02\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-3}$	$6{,}69\cdot10^{-6}$	$2{,}26\cdot10^{-4}$	$8{,}65\cdot10^{-7}$	$2{,}68\cdot10^{-3}$	$2{,}71\cdot10^{-7}$	**$2{,}21\cdot10^{-1}$**	**$9{,}10\cdot10^{-4}$**
L_5	$3{,}51\cdot10^{-1}$	$1{,}46\cdot10^{-3}$	$2{,}98\cdot10^{-3}$	$1{,}24\cdot10^{-5}$	$4{,}14\cdot10^{-4}$	$1{,}59\cdot10^{-6}$	$2{,}74\cdot10^{-3}$	$2{,}77\cdot10^{-7}$	**$3{,}57\cdot10^{-1}$**	**$1{,}48\cdot10^{-3}$**
L_6	$1{,}79\cdot10^{-1}$	$7{,}47\cdot10^{-4}$	$5{,}74\cdot10^{-3}$	$2{,}39\cdot10^{-5}$	0,00	0,00	$1{,}49\cdot10^{-2}$	$1{,}50\cdot10^{-6}$	**$2{,}00\cdot10^{-1}$**	**$7{,}72\cdot10^{-4}$**
L_7	$1{,}90\cdot10^{-1}$	$7{,}93\cdot10^{-4}$	$1{,}76\cdot10^{-3}$	$7{,}33\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$6{,}00\cdot10^{-3}$	$6{,}06\cdot10^{-7}$	**$1{,}98\cdot10^{-1}$**	**$8{,}01\cdot10^{-4}$**
L_8	$3{,}70\cdot10^{-1}$	$1{,}54\cdot10^{-3}$	$3{,}98\cdot10^{-3}$	$1{,}66\cdot10^{-5}$	0,00	0,00	$6{,}35\cdot10^{-3}$	$6{,}42\cdot10^{-7}$	**$3{,}80\cdot10^{-1}$**	**$1{,}56\cdot10^{-3}$**
L_9	$1{,}94\cdot10^{-1}$	$8{,}09\cdot10^{-4}$	$1{,}68\cdot10^{-3}$	$7{,}01\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$5{,}23\cdot10^{-3}$	$5{,}29\cdot10^{-7}$	**$2{,}01\cdot10^{-1}$**	**$8{,}17\cdot10^{-3}$**
L_{10}	$1{,}87\cdot10^{-1}$	$7{,}78\cdot10^{-4}$	$7{,}50\cdot10^{-3}$	$3{,}12\cdot10^{-5}$	0,00	0,00	$9{,}92\cdot10^{-3}$	$1{,}00\cdot10^{-6}$	**$2{,}04\cdot10^{-1}$**	**$8{,}10\cdot10^{-4}$**
L_1B	$1{,}79\cdot10^{-1}$	$7{,}47\cdot10^{-4}$	$2{,}52\cdot10^{-3}$	$1{,}05\cdot10^{-5}$	0,00	0,00	$1{,}66\cdot10^{-3}$	$1{,}68\cdot10^{-7}$	**$1{,}83\cdot10^{-1}$**	**$7{,}57\cdot10^{-4}$**
L_6B	$3{,}70\cdot10^{-1}$	$1{,}54\cdot10^{-3}$	$2{,}07\cdot10^{-3}$	$8{,}61\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$1{,}63\cdot10^{-3}$	$1{,}64\cdot10^{-7}$	**$3{,}73\cdot10^{-1}$**	**$1{,}55\cdot10^{-3}$**
L_7B	$3{,}02\cdot10^{-1}$	$1{,}26\cdot10^{-3}$	$1{,}45\cdot10^{-3}$	$6{,}06\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$1{,}56\cdot10^{-3}$	$1{,}58\cdot10^{-7}$	**$3{,}05\cdot10^{-1}$**	**$1{,}27\cdot10^{-3}$**
L_8B	$2{,}02\cdot10^{-1}$	$8{,}40\cdot10^{-4}$	$2{,}60\cdot10^{-3}$	$1{,}08\cdot10^{-5}$	0,00	0,00	$2{,}26\cdot10^{-3}$	$2{,}29\cdot10^{-7}$	**$2{,}06\cdot10^{-1}$**	**$8{,}51\cdot10^{-4}$**
$L_{10}B$	$3{,}62\cdot10^{-1}$	$1{,}51\cdot10^{-3}$	$2{,}22\cdot10^{-3}$	$9{,}24\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$2{,}04\cdot10^{-3}$	$2{,}06\cdot10^{-7}$	**$3{,}66\cdot10^{-1}$**	**$1{,}52\cdot10^{-3}$**
$L_{11}B$	$3{,}66\cdot10^{-1}$	$1{,}52\cdot10^{-3}$	$2{,}14\cdot10^{-3}$	$8{,}93\cdot10^{-6}$	0,00	0,00	$1{,}34\cdot10^{-3}$	$1{,}35\cdot10^{-7}$	**$3{,}69\cdot10^{-1}$**	**$1{,}53\cdot10^{-3}$**

Farahmandkia și colab. (2025) au prezentat în studiul lor o limită acceptabilă pentru metalele grele cuprinsă între 10^{-6} și 10^{-4}, conform ghidurilor EPA. Riscul carcinogen calculat pentru adulți și copii a avut valori alarmante pentru crom, iar în cazul adulților, nichelul, cadmiul și plumbul au prezentat valori cuprinse între 10^{-3} și 10^{-1}, care pot pune în pericol viața consumatorilor. Însumarea riscului cancerigen al celor opt metale grele a condus la stabilirea riscului cancerigen total (CR_t). Valorile determinate variază de la $1{,}98\cdot10^{-1}$ la $3{,}80\cdot10^{-1}$ în cazul adulților, în timp ce valorile calculate pentru copii au variat între $1{,}27\cdot10^{-3}$ și $9{,}10\cdot10^{-4}$. Probele de lapte analizate au depășit valorile maxime pentru CR_t la adulți, în special, dar și câteva probe

în cazul copii, dacă luăm în considerare valorile sugerate de Farahmandkia și colab. (2025) pentru CR.

7.6. Riscul asociat expunerii la hidrocarburi aromatice policiclice

Doza zilnică medie (ADD) de hidrocarburi aromatice policiclice a fost calculată pentru probele analizate, pentru adulți și copii, iar rezultatele fiind prezentate în Figurile 7.4 și 7.5. Din rezultatele obținute pentru doza zilnică medie, se poate observa că mai mult copiii sunt expuși la hidrocarburi aromatice policiclice decât adulții. Cele mai mari valori ADD au fost determinate pentru antracen ($kg \cdot zi^{-1}$) și benzo[*a*]antracen ($kg \cdot zi^{-1}$) pentru laptele convențional. În cazul copiilor, benzo[*b*]fluorantenul are cele mai mari valori ADD, variind de la 0,6913 $kg \cdot zi^{-1}$ la 5,7838 $kg \cdot day^{-1}$. În studiul realizat de Rawash și colab., 2018, autorii au raportat valori ADD de 0,61–1,22 mg/zi pentru toate grupele de vârstă. Într-un studiu realizat în Italia de Zhao și colab. (2023) pe lapte crud, valorile ADD au variat de la 1,75 ng/zi la 22,96 ng/zi. Valorile ADD prezentate în acest studiu sunt mult mai mari decât rezultatele raportate de Rawash și colab., (2018), dar în medie mai mici decât cele raportate de Zhao și colab. (2023).

Cod probă	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ADD ADULȚI [ng/kg·zi]													
L1	0.0286	0.0000	0.0276	0.0874	0.0103	0.0040	0.0586	0.0028	0.0071	0.0026	0.0000	0.0000	0.0000
L2	0.0229	0.0940	0.0173	0.0816	0.0047	0.0026	0.0223	0.0000	0.0008	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000
L3	0.0286	0.0000	0.0099	0.0790	0.0122	0.0035	0.0336	0.0011	0.0027	0.0011	0.0000	0.0001	0.0000
L4	0.0227	0.0000	0.0282	0.0762	0.0102	0.0726	0.0000	0.0019	0.0035	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000
L5	0.0000	0.0000	0.0270	0.1213	0.0048	0.0069	0.1145	0.0108	0.0690	0.0177	0.0029	0.0005	0.0000
L6	0.0565	0.0000	0.0254	0.1279	0.0156	0.0029	0.1112	0.0113	0.0660	0.0179	0.0000	0.0004	0.0000
L7	0.0228	0.0000	0.0274	0.0724	0.0027	0.0031	0.0219	0.0000	0.0012	0.0009	0.0002	0.0001	0.0000
L8	0.0233	0.0000	0.0320	0.0728	0.0035	0.0044	0.0238	0.0000	0.0008	0.0018	0.0000	0.0001	0.0021
L9	0.0357	0.0000	0.0248	0.0819	0.0113	0.0000	0.0382	0.0012	0.0037	0.0012	0.0000	0.0000	0.0000
L10	0.0259	0.0000	0.0267	0.0795	0.0045	0.0000	0.0311	0.0016	0.0055	0.0007	0.0000	0.0001	0.0000
ADD COPII [ng/kg·zi]													
L1	0.1193	0.0000	0.1150	0.3640	0.0429	0.0165	0.2442	0.0117	5.7838	0.0109	0.0000	0.0000	0.0000
L2	0.0955	0.3916	0.0720	0.3399	0.0196	0.0107	0.0930	0.0000	0.6913	0.0032	0.0000	0.0002	0.0000
L3	0.1190	0.0000	0.0413	0.3292	0.0508	0.0146	0.1399	0.0044	2.2138	0.0047	0.0000	0.0005	0.0000
L4	0.0947	0.0000	0.1175	0.3175	0.0426	0.3026	0.0000	0.0081	2.8525	0.0046	0.0000	0.0000	0.0000
L5	0.0000	0.0000	0.1125	0.5053	0.0202	0.0286	0.4770	0.0450	5.6359	0.0738	0.0121	0.0022	0.0000
L6	0.2353	0.0000	0.1057	0.5331	0.0650	0.0120	0.4635	0.0471	5.3918	0.0748	0.0000	0.0018	0.0000
L7	0.0949	0.0000	0.1142	0.3016	0.0113	0.0128	0.0912	0.0000	0.9975	0.0038	0.0007	0.0002	0.0000
L8	0.0970	0.0000	0.1331	0.3031	0.0144	0.0184	0.0990	0.0000	0.6913	0.0077	0.0000	0.0004	0.0087
L9	0.1486	0.0000	0.1035	0.3412	0.0469	0.0000	0.1591	0.0049	3.0450	0.0051	0.0000	0.0000	0.0000
L10	0.1077	0.0000	0.1114	0.3314	0.0188	0.0000	0.1298	0.0068	4.4888	0.0030	0.0000	0.0005	0.0000

Figura 7.4. Doza zilnică medie de hidrocarburi aromatice policiclice ingerată prin consumul de lapte convențional (Banica și colab., 2025b).

Cod probă	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ADD ADULȚI [ng/kg·zi]													
L1B	0.0486	0.0000	0.0351	0.0839	0.0032	0.0000	0.0277	0.0003	0.0015	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000
L6B	0.0156	0.0000	0.0230	0.0731	0.0076	0.0009	0.0347	0.0011	0.0025	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
L7B	0.0205	0.0000	0.0262	0.0842	0.0026	0.0024	0.0470	0.0000	0.0069	0.0023	0.0005	0.0001	0.0000
L8B	0.0085	0.0000	0.0237	0.0794	0.0028	0.0042	0.0419	0.0000	0.0049	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000
L10B	0.0196	0.0000	0.0251	0.0912	0.0022	0.0000	0.0732	0.0042	0.0076	0.0004	0.0002	0.0000	0.0000
L11B	0.0159	0.0000	0.0271	0.0677	0.0078	0.0000	0.0249	0.0000	0.0021	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ADD COPII [ng/kg·zi]													
L1B	0.2024	0.0000	0.1463	0.3496	0.0133	0.0000	0.1154	0.0014	1.2250	0.0036	0.0000	0.0000	0.0000
L6B	0.0650	0.0000	0.0960	0.3045	0.0316	0.0036	0.1445	0.0044	2.0125	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
L7B	0.0855	0.0000	0.1093	0.3510	0.0110	0.0101	0.1957	0.0000	5.6263	0.0096	0.0022	0.0004	0.0000
L8B	0.0356	0.0000	0.0986	0.3306	0.0116	0.0174	0.1745	0.0000	3.9813	0.0021	0.0000	0.0000	0.0000
L10B	0.0817	0.0000	0.1046	0.3800	0.0092	0.0000	0.3052	0.0175	6.2388	0.0016	0.0010	0.0002	0.0000
L11B	0.0662	0.0000	0.1128	0.2820	0.0326	0.0000	0.1036	0.0000	1.7063	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Figura 7.5. Doza zilnică medie de hidrocarburi aromatice policiclice ingerată prin consumul de lapte organic (Banica și colab., 2025b).

Coeficientul echivalent de toxicitate (TEQ) a hidrocarburilor aromatice policiclice a fost o altă alternativă de a stabili riscul pentru sănătatea consumatorilor, în ceea ce privește produsele lactate potențial contaminate. Valorile TEQ determinante sunt prezentate în Figura 7.6 pentru probele analizate. Naftalina a fost absentă într-o singură probă (L_5) din totalul probelor analizate, ceea ce înseamnă că TEQ este 0, iar valoarea maximă pentru celelalte probe a fost de 0,0053 ng/L

(L_6). Acenaften și benzo[*g,h,i*]perilen au fost identificați în două probe diferite (L_2 și L_8), iar TEQ a fost de 0,0088 ng/L, respectiv 0,0019 ng/L.

Cod probă	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
							[ng/L]						
L1	0.0027	0.0000	0.0026	0.0815	0.0010	0.0004	0.5469	0.0026	0.0661	0.0245	0.0000	0.0000	0.0000
L2	0.0021	0.0088	0.0016	0.0761	0.0004	0.0002	0.2084	0.0000	0.0079	0.0071	0.0000	0.0200	0.0000
L3	0.0027	0.0000	0.0009	0.0737	0.0011	0.0003	0.3134	0.0010	0.0253	0.0105	0.0000	0.0550	0.0000
L4	0.0021	0.0000	0.0026	0.0711	0.0010	0.0068	0.0000	0.0018	0.0326	0.0104	0.0000	0.0000	0.0000
L5	0.0000	0.0000	0.0025	0.1132	0.0005	0.0006	1.0684	0.0101	0.6441	0.1653	0.2710	0.2450	0.0000
L6	0.0053	0.0000	0.0024	0.1194	0.0015	0.0003	1.0382	0.0105	0.6162	0.1675	0.0000	0.2050	0.0000
L7	0.0021	0.0000	0.0026	0.0676	0.0003	0.0003	0.2043	0.0000	0.0114	0.0086	0.0150	0.0250	0.0000
L8	0.0022	0.0000	0.0030	0.0679	0.0003	0.0004	0.2217	0.0000	0.0079	0.0172	0.0000	0.0400	0.0019
L9	0.0033	0.0000	0.0023	0.0764	0.0011	0.0000	0.3564	0.0011	0.0348	0.0114	0.0000	0.0000	0.0000
L10	0.0024	0.0000	0.0025	0.0742	0.0004	0.0000	0.2907	0.0015	0.0513	0.0068	0.0000	0.0550	0.0000
L1B	0.0045	0.0000	0.0033	0.0783	0.0003	0.0000	0.2585	0.0003	0.0140	0.0081	0.0000	0.0000	0.0000
L6B	0.0015	0.0000	0.0022	0.0682	0.0007	0.0001	0.3237	0.0010	0.0230	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
L7B	0.0019	0.0000	0.0024	0.0786	0.0002	0.0002	0.4384	0.0000	0.0643	0.0215	0.0490	0.0500	0.0000
L8B	0.0008	0.0000	0.0022	0.0741	0.0003	0.0004	0.3908	0.0000	0.0455	0.0048	0.0000	0.0000	0.0000
L10B	0.0018	0.0000	0.0023	0.0851	0.0002	0.0000	0.6836	0.0039	0.0713	0.0035	0.0230	0.0200	0.0000
L11B	0.0015	0.0000	0.0025	0.0632	0.0007	0.0000	0.2320	0.0000	0.0195	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Figura 7.6. Coeficientul echivalent de toxicitate al hidrocarburilor aromatice policiclice identificate în probele analizate (Banica și colab., 2025b).

Fluorenul, antracenul și florantenul au fost determinați în toate probele de lapte procesat analizate, valorile obținute au fost cuprinse între 0,0009-0,0030 ng/L, 0,0676-0,1194 ng/L, respectiv 0,0003-0,0015 ng/L pentru laptele convențional, în timp ce în laptele organic, valorile TEQ determinate au fost cuprinse între 0,0022 și 0,0030 ng/L, 0,0632-0,0851 ng/L, respectiv 0,0002-0,0007 ng/L. Benzo[*a*]antracenul a fost identificat în opt probe de lapte convențional și trei probe de lapte organic, fiind absent în celelalte. Cea mai mare valoare TEQ pentru benzo[*a*]antracen a fost de 0,0068 ng/L, determinată în proba L_4. Crisenul a fost absent în proba L_4, în timp ce valorile TEQ au fost cele mai mari comparativ cu celelalte hidrocarburi aromatice policiclice determinate. Valorile TEQ ale crisenului pentru cele zece probe de lapte procesat în care a fost identificat au variat între 0,0010 ng/L, care reprezintă valoarea minimă, și 0,0105 ng/L, care este valoarea maximă. Probele L_5 și L_6 au avut valori mai mari de 1.

Particulele în suspensie, apa potabilă, peștele, fructele, carnea, laptele, mierea, legumele, plantele medicinale și produsele cosmetice sunt câteva exemple prin care microplasticele pot ajunge în corpul uman, prin ingestie, inhalare sau contact cutanat, iar efectele asupra sănătății pot fi uneori extrem de grave, chiar ireversibile. Ceea ce este îngrijorător este faptul că aceste particule pot pătrunde în sistemul sanguin și limfatic prin tractul gastrointestinal, tractul respirator, derma (leziuni ale pielii) și apoi se pot acumula în organism. Deși toxicitatea microplasticelor la om nu a fost încă pe deplin demonstrată, studii de nișă au arătat efecte comportamentale alterate și malformații la animalele utilizate în cercetările de laborator.

Rezultatele acestui studiu evidențiază necesitatea unor intervenții specifice în lanțul de producție a produselor lactate, precum și reducerea deșeurilor de plastic în locațiile negestionate și o precizie ridicată în fermele de animale, pentru a reduce contaminarea mediului cu microplastice și a minimiza implicațiile asupra sănătății umane. Asocierea constantă a iaurtului, indiferent de sistemul de producție, cu niveluri ridicate de PA, PU, PMMA și PS sugerează că anumite etape de procesare sau ambalare pot contribui în mod disproporționat la contaminare. De asemenea, evaluarea riscul apariției unor contaminanților emergenți carcinogeni (metale grele, hidrocarburi aromatice policiclice) în probele de lapte, materia primă pentru obținerea altor produse lactate, a reprezentat un alt aspect de noutate abordat în acest capitol. Stabilirea pentru prima dată a unor limite specifice de migrare a microplasticelor către produsele alimentare destinate consumului uman, și anume lapte și produse lactate, amplifică gradul de noutate al acestui capitol și implicit al tezei de doctorat.

CONCLUZII GENERALE

Microplasticele sunt omniprezente în mediu, fiind considerate o amenințare din ce în ce mai mare pentru ecosistem și viață. Există îngrijorări emergente că microplasticele pot afecta ecosistemele prin contaminarea apei, solului și aerului și, ulterior, pot avea un impact negativ asupra sănătății umane, prin prisma expunerii. Mai mult, ingerarea lor de către organismele vii poate conduce la riscuri necunoscute cu impact direct sau indirect asupra calității vieții.

Microplasticele, ca și potențiali vectori, pot afecta în mod diferit transportul și depunerea contaminanților chimici, cum ar fi aditivi, metale grele, hidrocarburi aromatice policiclice, antibiotice, pesticide, fungicide, în funcție de tipul, concentrația și procesul de îmbătrânire al materialului polimeric. Cel mai comun mecanism de sorbție a contaminanților organici pe microplastice este interacțiunea hidrofobă, urmată de interacțiunile electrostatice, legăturile de hidrogen, legăturile de halogen și interacțiunile π-π. Pe de altă parte, ionii metalici sunt adsorbiți, în principal, prin interacțiuni electrostatice și complexare de suprafață. Natura hidrofobă a materialelor plastice poate duce la formarea de biofilme, ce transportă poluanți adesea toxici (metale grele, hidrocarburi aromatice policiclice) și pot pătrunde în lanțul trofic. Astfel, în cazul hidrocarburilor aromatice policiclice, pe măsură ce greutatea moleculară crește, carcinogenitatea acestora crește exponențial odată cu reducerea toxicității acute. Cei mai puternici agenți cancerigeni din clasa hidrocarburilor aromatice policiclice au fost identificați ca incluzând benzo[a]antracenul, benzo[a]pirenul și dibenz[a,h]antracenul.

Având în vedere omniprezența microplasticelor în mediu și riscul pentru sănătate asociat cu expunerea la acestea, unul din obiectivele declarate al tezei de doctorat a fost de a prezenta riscul asociat al unui cumul de contaminanți, cum ar fi microplasticele, hidrocarburile aromatice policiclice și metalele grele, ținând cont de cele mai recente și reprezentative cercetări din acest domeniu. Mai multe mecanisme, inclusiv interacțiunea electrostatică, interacțiunea hidrofobă, legăturile de hidrogen și efectul steric, sunt considerate a fi principalele mecanisme de sorbție implicate în creionarea corectă a amplificării riscului expunerii la sistemul microplastic-contaminant organic/anorganic de îngrijorare emergentă.

Cererea de produse organice continuă să crească în preferințele consumatorilor, iar problemele legate de poluarea mediului au căpătat o nouă dimensiune. Termenul de contaminant emergent, regăsit frecvent în limbajul și studiile științifice, reprezintă îngrijorare pentru consumatori, mai ales când se face referire la mediul înconjurător. În mod firesc, acești contaminanți din mediu se regăsesc frecvent în hrana curentă a animalelor, implicit în corpul animalelor, apoi în produsele generate/procesate destinate consumului uman, iar riscul asociat expunerii la acești poluanți se amplifică. Contaminanții emergenți precum microplasticele, metalele grele, hidrocarburile aromatice policiclice etc., prezente în produsele finite din alimentația curentă a populației, provin, în principal, din hrana animalelor (furaje, apa), din mediu (poluarea aerului, a apei și/sau a solului), din habitat, din echipamentele de lucru și protecție, dar și din contaminarea încrucișată.

Teza de doctorat are un grad înalt de noutate prin protocolul de izolare a microplasticelor din lapte propus și brevetat la nivel național (RO 137927 B1/2025) și internațional (WO2025/071426 A1). În plus, un alt obiectiv asumat al acestei teze de doctorat a fost acela de a investiga prezența altor contaminanți emergenți, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice și metale grele în laptele de marcă, pentru a susține o posibilă ipoteză cu privire la proprietatea microplasticelor de a acționa ca purtători pentru acești contaminanți.

Apariția în mediu a contaminanților de îngrijorare emergentă, precum hidrocarburile aromatice policiclice, microplasticele și metalele grele, reprezintă un risc pentru biodiversitate și viață din cauza faptului că în mediu natural, compușii organici se pot degrada în noi intermediari organic toxici sau pot să se descompună în fragmente extrem de mici, uneori invizibile, prin diverse procedee mecanice, radiații UV, oxidare termică etc. Pe lângă particulele fragmentate neregulate și sferice, fibrele sintetice constituie o pondere semnificativă a microplasticelor, ca și consecință a activităților zilnice, dar care, fără îndoială, reprezintă un risc pentru oameni, în special pentru copii fiind însă neglijate în cercetările actuale.

Teza de doctorat, prin prisma metodei inovatoare de izolare a microplasticelor din lapte, cât și prin prisma investigațiilor complexe, reunește pentru prima dată studiul a trei contaminanți emergenți (microplastice, hidrocarburi aromatice policiclice și metale grele), mai întâi investigați separat, prin tehnici analitice deloc comune, dar de mare acuratețe (microscopie optică, microscopie electronică cu scanare cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, SEM-EDS, micro-spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, micro-FTIR, spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, ICP-MS, cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție prin fluorescență, HPLC-FLD), și apoi adaugă corelațiile statistice. Ulterior pentru o mai corectă înțelegere a cercetării, s-au aplicat o serie de proceduri de determinare a indicilor de risc în ceea ce privește sănătatea umană, atât pentru categoriile copii, cât și pentru adulți. Compoziția microparticulelor a fost stabilită conform librăriei OPUS v.7.5. S-au admis fibrele naturale ca fiind acele microparticule care aveau în compoziție doar materiale naturale (bumbac, celuloză, in și lână), în timp ce fibrele sintetice (microplastice) acele microparticule de poliamidă, poliester, poli(metil metacrilat), poliuretan etc., dar și cele care prezintă amestecuri cu fibre naturale.

Această cercetare reprezintă prima investigație comprehensivă din România, care cuantifică sistematic microplasticele într-un spectru larg de produse lactate comerciale, ambalate, cu conținut ridicat de grăsime. Cercetările au luat în considerare probe de lapte, lactate fermentate, cum ar fi iaurt, apoi pentru a amplifica gradul de noutate și complexitate a tezei, s-au analizat microplasticele din produse din lapte cu conținut ridicat de grăsime, oferind astfel o înțelegere mai profundă a gravității problemei referitoare la această contaminare pe piața produselor lactate.

În concordanță cu interesul crescând asupra elucidării efectelor consumului de alimente contaminate și potențialul risc asupra ecosistemelor și sănătății, această teză de doctorat oferă noi dovezi privind prezența microplasticelor într-o categorie de alimente de bază la nivel mondial, lapte și produse lactate, și potențialele lor efecte asupra sănătății. Analizele efectuate au evidențiat PMMA, PU, PS, PE și PA ca principalii polimeri prezenți în diferite categorii de produse lactate. Indicii de risc calculați (H, CFi, EAI, DPI, CDI_{ng} și PRI pentru microplastice, EDI, HRI, CDI_{ng}, HQ, HI, CR, CR_t, CF_i, PLI pentru metale grele și ADD, CDI_{ng}, HQ, HI și TEQ) au demonstrat că nivelurile de expunere variază substanțial în funcție de tipul de produs. Iaurturile, atât convenționale, cât și organice, au prezentat în mod constant niveluri mai ridicate de contaminare.

Aceste constatări subliniază importanța unor strategii specifice de monitorizare și atenuare pentru produsele lactate cu risc ridicat. Extinderea setului de date, încorporarea caracterizării detaliate a polimerilor și evaluarea variabilității sezoniere și geografice sunt recomandate pentru a consolida puterea statistică și a elucida în continuare relațiile produs-contaminant. Astfel de abordări vor crește acuratețea evaluării riscurilor și vor informa deciziile de politică menite să reducă expunerea alimentară la microplastice.

Rezultatele obținute în teza de doctorat evidențiază necesitatea unor intervenții specifice în fluxul tehnologic al produselor lactate, precum și reducerea deșeurilor de plastic în locațiile

negestionate și o precizie ridicată în fermele de animale, pentru a reduce contaminarea mediului cu microplastice și a minimiza implicațiile asupra sănătății umane. Asocierea constantă a iaurtului, indiferent de sistemul de producție, cu niveluri ridicate de PA, PU, PMMA și PS sugerează că anumite etape de procesare sau ambalare pot contribui în mod disproporționat la contaminare.

Dintr-o perspectivă de reglementare, variabilitatea observată a contaminării între tipurile de produse susține stabilirea unor protocoale de monitorizare specifice produsului și a unor niveluri prag acceptabile pentru microplasticele din produsele lactate. Incorporarea testării microplasticelor în evaluările de rutină ale siguranței alimentare, în special pentru produsele cu sensibilitate ridicată, ar permite detectarea și atenuarea timpurie.

Nu în ultimul rând teza de doctorat oferă producătorilor, marilor jucători din piața de alimente, pe nișa de lapte și produse lactate, o alternativă viabilă pentru identificarea punctelor de risc și a etapelor critice privind contaminarea cu microplastice, prin folosirea Programului de Analiză a Riscurilor și Punctelor Critice de Control (HACCP). Implementarea sistemului HACCP și educația consumatorilor privind siguranța alimentară, împreună cu efectuarea de analize de risc privind problemele de sănătate asociate cu microplasticele sau alți contaminanți din lapte, sunt cruciale pentru atenuarea sau eliminarea acestor riscuri. În urma analizei pericolelor, au fost identificate câteva puncte critice de control, descrise pe larg în Capitolul 8, la care aplicarea metodei de izolare brevetate poate răspunde cu soluții de control/supraveghere/analiză.

Absența cunoștințelor și a procedurilor/standardelor privind analiza microplasticului reprezintă o provocare pentru viitor. În acest sens, teza de doctorat a fost concepută ca o cercetare de referință pentru cei interesați în reducerea amprentei de plastic, dar și în realizarea unei mai bune evaluări a riscurilor umane datorate expunerii la contaminanți emergenți carcinogeni, a căror efect cumulat încă nu a fost elucidat.

Bibliografie

[1] *****CODEX STAN 193-1995 for *Contaminants and Toxins in Food and Feed*, 1995. https://www.fao.org/fileadmin/user_upload/livestockgov/documents/1_CXS_193e.pdf

[2] *****Ordinul 975/1998 privind aprobarea *Normelor igienico-sanitare pentru alimente*, 1998. https://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocumentAfis/18423

[3] *****REGULAMENTUL (CE) 1881/2006 al Comisiei privind *Stabilirea nivelurilor maxime pentru anumiți contaminanți din produsele alimentare*, 2006. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=celex:32006R1881

[4] *****SAPEA, *A scientific perspective on microplastics in nature and society*, Science Advice for Policy by European Academies, 2019 (accessed in August 2024).

[5] Adjama, I., Dave, H., Amen, E., *Bibliometric analysis and review of direct factors implicating the impact of nano and microplastics on crop health and development*, Plant Nano Biology, **9**, 10083, 2024. https://doi.org/10.1016/j.plana.2024.100083

[6] Badeenezhad, A., Soleimani, S., Shahsavani, S., Parseh, I., Mohammadpour, A., Azadbakht, O., Javanmardi, P., Faraji, H., Nalosi, K. B., *Comprehensive health risk analysis of heavy metal pollution using water quality indices and Monte Carlo simulation in R software*, Scientific Reports, **13**, 15817, 2023. https://doi.org/10.1038/s41598-023-43161-3

[7] Banica, A. L, Radulescu, C., Dulama, I. D., Bucurica, I. A., Stirbescu, R. M., Stanescu, S. G., *Microplastics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and heavy metals in milk: analyses and induced health risk assessment*. Foods, **13**(19), 3069, 2024a. https://doi.org/10.3390/foods13193069

[8] Banica, A. L., Radulescu, C., Dulama, I. D., Bucurica, I. A., Știrbescu, R. M., Stanescu, S. G., *Microplastic debris in yogurt: occurrence, characterization, and implications for human health*, Journal of Science and Arts, **24**(1), 233-248, 2024b. https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-24.1-b04

[9] Banica, A. L., Radulescu, C., Stirbescu, R. M., Dulama, I. D., Bucurica, I. A., Stanescu, S. G., Stirbescu, N. M., *Microplastics contamination of dairy products with high-fat content – occurrence and associated risks*, Scientific Bulletin-University Politehnica of Bucharest Series B., **86**(4), 85-108, 2024c. https://www.scientificbulletin.upb.ro/static/pdfs/full28d_746984.pdf

[10] Banica, A. L., Radulescu, C., Buruleanu, C. L., Olteanu, R. L., Stirbescu, R. M., Stanescu, S. G., Dulama, I. D., *Emerging Health Risks Associated with the Intake of Microplastics Found in Milk and Dairy Products*, Microplastics, **4**(4), 98, 2025a. https://doi.org/10.3390/microplastics4040098

[11] Banica, A. L., Radulescu, C., Olteanu, R. L., Dulama, I. D., Stirbescu, R. M., *Insight Into the Risks of Milk Consumption, Potentially Contaminated with Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, **26**(3), 353-376, 2025b. https://doi.org/10.29081/ChIBA.2025.657

[12] Bhuyan, M. S., *Effects of Microplastics on Fish and in Human Health*, Frontiers in Environmental Science, **10**, 827289, 2022. https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.827289

[13] Binelli, A., Tognetto, M., Cremonesi, C., Torre, C. D., Caorsi, G., Magni, S., *Dietary exposure and risk assessment of plastic particles in cow's milk stored in various packaging materials*, Journal of Hazardous Materials, **492**, 138052, 2025. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138052

[14] Buyukunal, S. K., Zipak, S. R., Muratoglu, K., *Microplastics in a Traditional Turkish Dairy Product: Ayran*, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, **73**(2), 139–150, 2023. https://doi.org/10.31883/pjfns/163061

[15] Cao, Y., Zhao, M., Ma, X., Song, Y., Zuo, S., Li, H., Deng, W., *A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans*, Science of The Total Environment, **788**, 147620, 2021. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147620

[16] Conti, G. O., Ferrante, M., Banni, M., Favara, C., Nicolosi, I., Cristaldi, A., Fiore, M., Zuccarello, P., *Micro- and nanoplastics in edible fruit and vegetables. The first diet risk assessment for the general population*, Environmental Research, **187**, 109677, 2020. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109677

[17] Cooray, A. T., Walpita, J., Koliyabandara, P. A., Soyza, I. U., *Interaction of Chemical Contaminants with Microplastics*, In *Mi-croplastics in the Ecosphere*, Vithanage, M., Prasad, M. N. V., Eds., John Wiley and Sons Ltd., Hoboken, NJ, USA, 2023. https://doi.org/10.1002/9781119879534.ch9

[18] Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., Dudas, S. E., *Human consumption of microplastics*, Environmental Science and Technology, **53**(12), 7068-7074, 2019. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517

[19] Da Costa Filho, P, A,, Andrey, D,, Eriksen, B,, Peixoto, R, P,, Carreres, B, M,, Ambuhl, M, E,, Descarrega, J, B,, Dubascoux, S,, Zbinden, P,, Panchaud, A,, Poitevin, E,, *Detection and characterization of small-sized*

microplastics (≥ 5 μm) in milk products, Scientific Reports, **11**, 24046, 2021, https://doi,org/10,1038/s41598-021-03458-7

[20] Danopoulos, E., Twiddy, M., Rotchell, J. M., *Microplastic contamination of drinking water: A systematic review*, PLoS One, **15**(7), e0236838, 2020. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236838

[21] Dessi, C., Okoffo, E. D., O'Brien, J. W., Gallen, M., Samanipour, S., Kaserzon, S., Rauert, C., Wang, X., Thomas., *Plastics contamination of store-bought rice*, Journal of Hazardous Materials, **416**, 125778, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125778

[22] Dong, Y., Gao, M., Qiu, W., Song, Z., *Effect of microplastics and arsenic on nutrients and microorganisms in rice rhizosphere soil*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **211**, 111899, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111899

[23] Eze, C. G., Nwankwo, C. E., Dey, S., Sundaramurthy, S., Okeke, E. S., *Food chain microplastics contamination and impact on human health: a review*, Environmental Chemistry Letters, **22**, 1889-1927, 2024. https://doi.org/10.1007/s10311-024-01734-2

[24] Farahmandkia, Z., Tajdar-Oranj, B., Zare, L., Peyda, M., Feizolahi, R., Alizadeh, A. M., *Health risk assessment of lead and cadmium in milk-based products of Iran*, Journal of Agriculture and Food Research, **19**, 101558, 2025. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101558

[25] Gaston, E., Woo, M., Steele, C., Sukumaran, S., Anderson, S., *Microplastics differ between indoor and outdoor air masses: Insights from multiple microscopy methodologies*, Applied Spectroscopy, **74**(9), 1079-1098, 2020. https://doi.org/10.1177/0003702820920652

[26] Gaylarde, C. C., Neto, J. A. B., da Fonseca, E. M., *Indoor Airborne Microplastics: Human Health Importance and Effects of Air Filtration and Turbulence*, Microplastics, **3**(4), 653-670, 2024. https://doi.org/10.3390/microplastics3040040

[27] Hopkins, W. G., *A new view of statistics*, Internet Society for Sport Science: http://www.sportsci.org/resource/stats/, 2000.

[28] Ibeto, C. N., Enyoh, C. E., Ofomatah, A. C., Oguejiofor, L. A., Okafocha, T., Okanya, V., *Microplastics pollution indices of bottled water from South Eastern Nigeria*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **103**(19), 8176-8195, 2023. https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1982926

[29] Kataria, N., Yadav, S., Garg, V. K., Rene, E. R., Jiang, J. J., Rose, P. K., Kumar, M., Khoo, K. S., *Occurrence, transport, and toxicity of microplastics in tropical food chains: perspectives view and way forward*, Environmental Geochemistry and Health, **46**, 98, 2024. https://doi.org/10.1007/s10653-024-01862-2

[30] Koelmans, A. A., Redondo-Hasselerharm, P. E., Nor, N. H. M., de Ruijter, V. N., Mintenig, S. M., Kooi, M., *Risk assessment of microplastic particles*, Nature Reviews Materials, **7**, 138-152, 2022. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00411-y

[31] Kosuth, M., Mason, S. A., Wattenberg, E. V., *Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt*, PLoS One, **13**(4), e0194970, 2018. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970

[32] Li, K., Wang, F., *Global hotspots and trends in interactions of microplastics and heavy metals: A bibliometric analysis and literature review*, Environmental Science and Pollution Research, **30**(41), 93309-93322, 2023. https://doi.org/10.1007/s11356-023-29091-7

[33] Liao, Z., Ji, X., Ma, Y., Lv, B., Huang, W., Zhu, X., Fang, M., Wang, Q., Wang, X., Dahlgren, R., Shang, X., *Airborne microplastics in indoor and outdoor environments of a coastal city in Eastern China*, Journal of Hazardous Materials, **417**, 126007, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126007

[34] Lin, Q., Pang, L., Ngo, H. H., Guo, W., Zhao, S., Liu, L., Chen, L., Li, F., *Occurrence of microplastics in three types of household cleaning products and their estimated emissions into the aquatic environment*, Science of The Total Environment, Science of The Total Environment, **902**, 165903, 2023. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165903

[35] Ling, X., Cheng, J., Yao, W., Qian, H., Ding, D., Yu, Z., Xie, Y., Yang, F., *Identification and Visualization of Polystyrene Microplastics/Nanoplastics in Flavored Yogurt by Raman Imaging*, Toxics, **12**(5), 330, 2024. https://doi.org/10.3390/toxics12050330

[36] Liu, Y., Miao, J., *An Emerging Role of Defective Copper Metabolism in Heart Disease*, Nutrients, **14**(3), 700, 2022. https://doi.org/10.3390/nu14030700

[37] Malik, V. S., Singh, M., Pradhan, P., Singal, K., Agarwal, A., Chauhan, A., Sra, H., Singh, M., *Role of environmental lead in the occurrence of anemia in Indian children: a systematic review and meta-analysis*, Environmental Science and Pollution Research, **29**(25), 37556–37564, 2022. https://doi.org/10.1007/s11356-021-18199-3

[38] Mbachu, O., Jenkins, G., Pratt, C., Kaparaju, P., *A new contaminant superhighway? A review of sources, measurement techniques and fate of atmospheric microplastics*, Water, Air, Soil Pollution, **231**, 85, 2020. https://doi.org/10.1007/s11270-020-4459-4

[39] Munksgaard, N. C., Parry, D. L., *Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater*, Marine Chemistry, **75**(3), 165-184, 2001. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00033-0

[40] Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T., *Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects*, Science of The Total Environment, **702**, 134455, 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455

[41] Radulescu, C., Dulama, I. D., Banica, A. L., Bucurica, I. A., Stirbescu, R. M., Gorghiu, L. M., *Metodă rapidă de izolare a microplasticelor din lapte, iaurt, smântână și unt*, Brevet RO137927B1, 2025a.

[42] Radulescu, C., Dulama, I. D., Banica, A. L., Bucurica, I. A., Stirbescu, R. M., Gorghiu, L. M., *Rapid Method for Isolation of Microplastics from Milk, Yogurt, Sour Cream, and. Butter*, Patent WO2025/071426A1, 2025b.

[43] Rawash, E.A., Mohamed, G. G., Souaya, E. R., Khalil, El-Chaghaby, El-Gammal, M. H., *Distribution and Health Hazards of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Egyptian Milk and Dairy-Based Products*, Beverages, **4**(3), 63, 2018. https://doi.org/10.3390/beverages4030063

[44] Roskova, Z., Skarohlid, R., McGachy, L., *Siderophores: an alternative bioremediation strategy?*, Science of The Total Environment, **819**, 153144, 2022. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153144

[45] Santhosh, K., Kamala, K., Ramasamy, P., Musthafa, M. S., Almujri, S. S., Asdaq, S. M. B., Sivaperumal, P., *Unveiling the silent threat: heavy metal toxicity devastating impact on aquatic organisms and DNA damage*, *Marine Pollution Bulletin*, **200**, 116139, 2024. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116139

[46] Silva, A, B,, Bastos, A, S,, Justino, C, I, L,, da Costa, J, P,, Duarte, A, C,, Rocha-Santos, T, A, P,, *Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review*, Analytica Chimica Acta, **1017**, 1–19, 2018, https://doi,org/10,1016/j,aca,2018,02,043

[47] Su, C., Wang, J., Chan, Z., Meng, J., Yin, G., Zhou, Y., Wang, T., *Sources and health risks of heavy metals in soils and vegetables from intensive human intervention areas in South China*, Science of The Total Environment, **857**(1), 159389, 2023. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159389

[48] Udovicki, B., Andjelkovic, M., Cirkovic-Velickovic, T., Rajkovic, A., *Microplastics in food: scoping review on health effects, occurrence, and human exposure*, Food Contamination, **9**, 7, 2022. https://doi.org/10.1186/s40550-022-00093-6

[49] Verleye, G. A., Roeges, N. P., de Moor, M. O., *Easy identification of plastics and rubbers*, Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom, pp. 1-174, 2001.

[50] Vianello, A., Jensen, R. L., Liu, L., Vollertsen, J., *Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin*, Scientific Reports, **9**, 867, 2019. https://doi.org/10.1038/s41598-019-45054-w

[51] Zhao, X., Gao, J., Zhai, L., Yu, X., Xiao, Y., *Recent Evidence on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure*, Healthcare, **13**(13), 1958, 2023. https://doi.org/10.3390/healthcare11131958

LISTĂ PUBLICAȚII

Brevete naționale (Bn1,Bn2 etc.) și internaționale (Bi1, Bi2 etc.) în domeniul tezei de doctorat

Bn1. Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A.. Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., *Metodă rapidă de izolare a microplasticelor din lapte, iaurt, smântână și unt*, RO137927B1, 2025.

Bi1. Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A.. Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., *Isolating microplastics from milk, yogurt, sour cream, and butter by pretreating samples with ultrapure reagents for digestion of complex organic matrix and homogenization by stirring at specific rpm, actual digestion by ultrasonically treating at specific temperature, and filtrating under vacuum, Patent WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT)*.

Articole în reviste cotate/indexate ISI (S1, S2 etc.) în domeniul tezei de doctorat

S1. **Banica A.L.,** Radulescu C., Buruleanu C.L., Olteanu R.L., Stirbescu R.M., Stanescu S.G., Dulama I.D., *Emerging Health Risks Associated with the Intake of Microplastics Found in Milk and Dairy Products*, Microplastics, **4**(4), 98, 2025. WOS: 001646978700001, FI = 5.1, AIS = 0.905, (Q1). https://doi.org/10.3390/microplastics4040098

S2. **Banica A.L.,** Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Stirbescu R.M., *Insight into the risks of milk consumption, potentially contaminated with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons*, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, **26**(3), 353-376, 2025. FI = 0.7, AIS = 0.04, (Q4). https://doi.org/10.29081/ChIBA.2025.657

S3. **Banica A.L.,** Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A.. Stirbescu R.M., Stanescu S.G., *Microplastics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Heavy Metals in Milk: Analyses and Induced Health Risk Assessment*, Foods, **13**(19), 3069, 2024. WOS: 001331733800001, FI = 4.7, AIS = 0.676, (Q1). https://doi.org/10.3390/foods13193069

S4. **Banica A.L.,** Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A.. Stirbescu R.M., Stanescu S.G., *Microplastic Debris in Yogurt: Occurrence, Characterization, and Implications for Human Health*, Journal of Science and Arts, **24**(1), 223-248, 2024. WOS: 001241852900020, FI = 0.4, AIS = 0.069, (Q4). http://dx.doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-24.1-b04

S5. **Banica A.L.,** Radulescu C., Stirbescu R.M., Dulama I.D., Bucurica I.A.. Stanescu S.G., Stirbescu N.M., *Microplastics Contamination of Dairy Products with High-Fat Content – Occurrence and Associated Risks*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, **86**(4), 87-108, 2024. WOS: 001380943500007, FI = 0.3, AIS = 0.043, (Q4). https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full28d_746984.pdf

Participări la conferințe internaționale (CFi1, CFi2) cu lucrări în domeniul tezei de doctorat

CFi1. **Banica A.L.**, Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Bucur (Popa) R.M., New extraction concept for identification and quantification of microplastics in milk and dairy products – *20th International Balkan Workshop on Applied Physics*, Constanta, 12-15 Iulie 2022.

CFi2. **Banica A.L.**, Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Bucur (Popa) R.M., Novel method for the extraction and identification of microplastics in branded milk – *9th International Conference on Environmental Science and Technology – ICOEST*, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 17–21 May 2023.

CFi3. **Banica A.L.**, Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Microplastics in Milk: Quantification and Health Risk Assessment – *2nd International Conference on Sensory Education and Food Analysis*, Târgoviște, 30 Octobrie 2023.

CFi4. **Banica A.L.**, Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Stanescu S.G., Microplastics in yogurt – Occurrence and characterization – *22nd International Balkan Workshop on Applied Physics*, Constanta, 09-12 Iulie 2024.

CFi5. **Banica A.L.**, Radulescu C., Stirbescu R.M., Dulama I.D., Bucurica I.A., Stanescu S.G., Isolation and identification of microplastics in milk – a potential health risk for children – *XXXVII Edition National Conference of Chemistry*, Târgoviște, 25-27 Septembrie 2024.

Participări la conferințe naționale (CFn1, CFn2 etc.) cu lucrări în domeniul tezei de doctorat

CFn1. **Banica A.L.**, Radulescu C., Bucurica I.A., Dulama I.D., Bucur (Popa) R.M., Microplastics contamination in fresh milk: a rapid protocol for efficient recovery, *Conferința Națională de Chimie 2022 – CNCHIM 2022*, Calimanesti – Caciulata, 04-07 Octombrie 2022.

CFn2. **Banica A.L.**, *Metodă rapidă de izolare a microplasticelor din lapte și produse lactate*, Festival de Transfer Tehnologic - TETRAFEST 2025, București, 9-11 Octombrie 2025.

CFn3. Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.**, Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., *Rapid method of microplastics isolation from milk, yogurt, sour cream, and butter*, Festival of Innovation and Technological Transfer FITT-Muntenia 2025, Târgoviște, 17-20 Noiembrie 2025.

Participări la conferințe naționale (CFi1, CFi2 etc.) cu lucrări în domenii conexe tezei de doctorat

CFn1. Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Stanescu S.G., **Banica A.L.**, Assessment of tailing dumps' impact on water quality from abandoned mining areas based on health risk indices, *Conferința Națională de Chimie 2022 – CNCHIM 2022*, Calimanești – Caciulata, 04-07 Octombrie 2022.

Premii internaționale (OPi1, OPi2 etc.) obținute, prin prisma brevetelor și/sau articolelor publicate în domeniul tezei de doctorat

OPi1. **Medalia de Aur - Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii, ProInvent**, pentru cererea de brevet A/00528/2023/26.09.2023 - *Metodă de Izolare a Microplasticelor din Lapte, Iaurt, Smântână și Unt*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Cluj–Napoca, Romania, 25-27 Octombrie 2023.

OPi2. **Diplomă de Excelență - Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii, ProInvent**, pentru cererea de brevet A/00528/2023/26.09.2023 - *Metodă de Izolare a Microplasticelor din Lapte, Iaurt, Smântână și Unt*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Cluj–Napoca, Romania, 25-27 Octombrie 2023.

OPi3. **Diplomă de Excelență acordată de Asociația Justin Capră în cadrul Salonului Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii, ProInvent**, pentru cererea de brevet A/00528/2023/26.09.2023 - *Metodă de Izolare a Microplasticelor din Lapte, Iaurt, Smântână și Unt*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Cluj Napoca, Romania, 25-27 Octombrie 2023.

OPi4. **Medalia de Aur - International Exhibition INVENTCOR**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Fast Method for Isolation of Microplastics from Milk, Yogurt, Sour Cream and Butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Deva, Romania, 4-6 Aprilie 2024.

OPi5. **Medalia de Aur - International Exhibition of Inventions and Innovative Entrepreneurship**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid Method for Isolation of Microplastics from Milk, Yogurt, Sour Cream and Butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Chisinau, Moldova, 16-17 Mai 2024.

OPi6. **Premiul ICECHIM acordat de ICECHIM București în cadrul salonului EUROINVENT**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid method of isolating microplastics from milk, yogurt, sour cream, and butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.**, Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Iasi, Romania, 6-8 Iunie 2024.

OPi7. **Certificat de Excelență acordat de Innovation & Technology Transfer Office UPT în cadrul salonului EUROINVENT**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid method of isolating microplastics from milk, yogurt, sour cream, and butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Iasi, Romania, 6-8 Iunie 2024.

OPi8. **Premiul Special acordat de Universitatea Politehnica din Timișoara în cadrul salonului EUROINVENT**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid method of isolating microplastics from milk, yogurt, sour cream, and butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Iasi, Romania, 6-8 Iunie 2024.

OPi9. **Medalie de Argint - European Exhibition of Creativity and Innovation - EUROINVENT**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid method of isolating microplastics from milk, yogurt, sour cream, and butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Iasi, Romania, 6-8 Iunie 2024.

OPi10. **Medalie de Aur - Expoziția Internațională de Inovație și Transfer Tehnologic Excellent IDEA 2024**, pentru cererea de brevet RO 138394 A0/50.05.2024 - *Rapid screening method of imazalil and thiabendazole citrus*, Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Bucurica I.A., Galaon, T., Stirbescu R.M., **Banica A.L.,** Minea B.B., Chisinau, Moldova, 20-22 Septembrie 2024.

OPi11. **Medalie de Aur - Expoziția Internațională de Inovație și Transfer Tehnologic Excellent IDEA 2024,** pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid method for isolation of microplastics from milk, yogurt, sour cream and butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Chisinau, Moldova, 20-22 Septembrie 2024.

OPi12. **Diplomă de Excelență acordată de Academia de Științe a Moldovei**, pentru WO2025/071426 A1 (WIPO/PCT) - *Rapid method for isolation of microplastics from milk, yogurt, sour cream and butter*, Radulescu C., Dulama I.D., **Banica A.L.,** Bucurica I.A., Stirbescu R.M., Gorghiu L.M., Chisinau, Moldova, 20-22 Septembrie 2024.

OPi13. **Premiul Societății de Chimie din România** pentru lucrarea *Isolation and identification of microplastics in milk – a potential health risk for children* prezentată la a XXXVII Edition National Conference of Chemistry, Targoviste, 25-27 Septembrie 2024.

OPi14. Medalie de aur - **International Exhibition INVENTCOR, 6th edition**, pentru cererea de brevet RO 138394 A0/50.05.2024 - *Rapid screening method of imazalil and thiabendazole from citrus*, Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Bucurica I.A., Galaon, T., Stirbescu R.M., **Banica A.L.,** Minea B.B., 3-5 Aprilie 2025, Deva, Romania.

OPi15. **Premiul Special - International Exhibition INVENTCOR, 6th edition**, oferit de Politehnica University of Timisoara, pentru cererea de brevet RO 138394 A0/50.05.2024 - *Rapid screening method of imazalil and thiabendazole from citrus*, Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Bucurica I.A., Galaon, T., Stirbescu R.M., **Banica A.L.,** Minea B.B., 3-5 Aprilie 2025, Deva, Romania.

OPi16. **Premiul de excelență - International Exhibition INVENTCOR, 6th edition**, oferit de ICECHIM, pentru cererea de brevet RO 138394 A0/50.05.2024 - *Rapid screening method of imazalil and thiabendazole from citrus*, Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Bucurica I.A., Galaon, T., Stirbescu R.M., **Banica A.L.,** Minea B.B., 3-5 Aprilie 2025, Deva, Romania.

OPi17. **Certificat de excelență - International Exhibition INVENTCOR, 6th edition**, oferit de Research and Development Center Healthy Vibe – Holistic Treatment, pentru cererea de brevet RO 138394 A0/50.05.2024 - *Rapid screening method of imazalil and thiabendazole from citrus*, Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Bucurica I.A., Galaon, T., Stirbescu R.M., **Banica A.L.,** Minea B.B., 3-5 Aprilie 2025, Deva, Romania.

OPi18. **Medalie de aur - International Salon of Invention and Innovative Entrepreneurship,** pentru cererea de brevet RO 138394 A0/50.05.2024 - *Rapid screening method of imazalil and thiabendazole from citrus*, Radulescu C., Olteanu R.L., Dulama I.D., Bucurica I.A., Galaon, T., Stirbescu R.M., **Banica A.L.,** Minea B.B., 6-7 Iunie 2025, Chisinau, Republic of Moldova.

OPi19. **Medalie de aur - International Salon of Invention and Innovative Entrepreneurship,** în cadrul categoriei Implementation of research results in practice, cu lucrarea *Polyphenolic Screening and the Antioxidant Activity of Grape Pomace Extracts of Romanian White and Red Grape Varieties* (Antioxidants, 13(9), 1133, 2024 IF=6.6, Q1), 6-7 Iunie 2025, Chisinau, Republic of Moldova.

OPi20. **Medalie de aur - International Salon of Invention and Innovative Entrepreneurship,** în cadrul categoriei Implementation of research results in practice, cu lucrarea *Heavy Metals and Associated Risks of Wild Edible Mushrooms Consumption: Transfer Factor, Carcinogenic Risk, and Health Risk Index* (Journal of Fungi, 10(12), 844, 2024, IF=4.2, Q1), 6-7 Iunie 2025, Chisinau, Republic of Moldova.