

# Benzinnel extrahált fehérjetakarmányok benzol- és toluolszennyezettségének vizsgálata

N A G Y E D I T

Országos Állattenyésztési és Takarmányozási Felügyelőség Laboratóriumi Központ

Érkezett: 1979. január 10.

A takarmányozásban fontos szerepet játszanak az állati és növényi eredetű fehérjetakarmányok, elsősorban a húsliszt és az olajos magvakból készült darák. Utóbbiak a növényolajipar melléktermékei, melyek az olaj benzinnel való kivonása után maradnak vissza. A korszerű húslisztipar is használ extrakciós technológiát a zsírtartalom kivonására. Mind a húsliszt-, mind a növényolajiparban megfelelő technológiai lépésekkel gondoskodnak az extrahált termék szárításáról, a benzinyomok elűzéséről. Ha azonban az extrakciós benzinnel aromás komponenseket (benzolt, toluolt) tartalmazott, ezek a termék felületén az alifás vegyületeknél erősebben adszorbeálódnak, és nehezebben ilyetűk. Mivel mérgező anyagok, feldúsulásuk a takarmányban káros. Toxikológiai megfontolások alapján a vonatkozó szabványok a húslisztben és a növényi darákban egyaránt 50 mg/kg együttes benzol- és toluoltartalmat engednek meg.

Munkánk során vizsgálati módszert dolgoztunk ki a fenti termékek benzol- és toluolszennyezettségének meghatározására, és elvégeztük 135 db minta vizsgálatát a szennyezettségi szint felmérésére.

Benzol és toluol mikromeghatározására az irodalomban számos, főként gázkromatográfiás módszer áll rendelkezésre. Munkánk alapjául *Drost - Brogtrop* (1) közleménye szolgált, mely biológiai anyagok head-space gázkromatográfiás módszerrel való meghatározását írja le.

A módszer elve: a vizsgálandó anyaggal zárt térben vizes szuszpenziót készítenk. Az illékony komponensek a folyadék- és gőzfázis közt anyagi tulajdonságuk, a folyadékfázis összetétele és a hőmérséklet által befolyásolt arányban oszlanak meg. Az egyensúly beállta után a gőztérből mintát veszünk, és azt közvetlenül gázkromatográfiásan vizsgáljuk. A módszer gyors és egyszerű, a gőzfázisban a zavaró anyagok száma és koncentrációja viszonylag alacsony.

## Kísérleti rész

A minta előkészítése: a vizsgálandó minta teljes mennyiségét 0 °C-ra hűtjük le, és keveréssel homogenizáljuk. 50 g húslisztet 350 cm<sup>3</sup>-s, gumisapkával légmentesen zárható (infúziós) üvegbe mérünk. 50 cm<sup>3</sup> 10%-os vizes NaCl oldatot öntünk rá. Az üveget lezárjuk és fél óra hosszat rázógépen rázatjuk, majd min. 8 óra 39 °C-os termosztátba helyezzük. Ezután a gumisapkát átszúrva 0,001–1,0 cm<sup>3</sup> gázmintát veszünk, és azt közvetlenül a gázkromatográfiába injektáljuk. A kvantitatív kiértékeléshez minden egyes mintából benzollal és toluollal fortifikált stan-

dard-et készítünk úgy, hogy a számított mennyiségű benzolt és toluolt térfogatosan, Hamilton-fecskendőből adagoljuk a bemért mintához, közvetlenül a sóoldat ráöntése előtt. A benzol és toluol mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy az a várható szennyezettségi szinttel azonos nagyságrendű legyen.

A növényi daráknál azok duzzadókéességét figyelembe véve kisebb bemérést vagy nagyobb mennyiségű sóoldatot kell alkalmazni.

Gázkromatográfias paraméterek:

Oszlop: 120 cm, 3 mm acélkolonna. Töltet: 7% Carbowax 20M, 7% Carbowax × 20M tereftálsav Chromosorb W-n.

Vivőgáz: N<sub>2</sub> 30 ml/perc. Hőmérséklet: 120 °C izoterm.

Detektor: lángionizációs. A vizsgálatokat Carlo Erba Fractovap GT típusú készüléken végeztük.

Számítás: minden mintánál a megfelelő fortifikált standardhez való arányítással végezzük. Az alifás illó komponensek a kromatogram elején egy csúcsban jönnek le. Az injektálási hiba kiküszöbölésére a benzol és toluol csúcsok területét erre a csúcsra normalizáljuk.

Így

$$\text{benzoltartalom, mg/kg} = \frac{x B_1 H_2}{B_2 H_1 - B_1 H_2}, \text{ ahol}$$

B<sub>1</sub> a vizsgált minta benzol csúcsának területe

H<sub>1</sub> a vizsgált minta alifás csúcsának területe

B<sub>2</sub> a fortifikált minta benzol csúcsának területe

H<sub>2</sub> a fortifikált minta alifás csúcsának területe

x a hozzáadott benzol mennyisége, mg/kg.

Hasonlóan számítjuk a toluoltartalmat is.

#### A vizsgálati módszer jellemzése

Az egyes termékfajták vizsgálatánál 6–10 mérésből álló sorozatok alapján számított empirikus korrigált szórásértékeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

	± s%	
	benzol	toluol
Húsliszt . . . . .	13,4	18,3
Szójadara . . . . .	22,0	27,5
Napraforgódara ..	20,6	17,1

Hasonló szórásértékek adódtak a paralell méréspárok eredményeiből származó is.

Húsliszt vizsgálatánál a hozzáadott benzol 46,8%-ban, toluol 29,6%-ban nyerhető vissza, tehát a megoszlást a vizsgált rendszerben az alábbi hányadosok jellemzik:

$$K_{\text{benzol}} = 0,324$$

$$K_{\text{toluol}} = 0,160.$$

Magasabb benzolhomológokkal való szennyezettségre utaló gázkromatogramot a vizsgált minták egyikénél sem kaptunk. Belső standardként n-nonán és metil-etilketon alkalmazásával próbálkoztunk, azonban – feltehetően a standard és a vizsgálandó anyagok eltérő megoszlása miatt – a területi faktorok koncentrációfüggőnek bizonyultak.

A növényolajipari darák esetében a megoszlás vizsgálatára csak tájékoztató méréseket végeztünk. Tapasztalatunk szerint mind a szója, mind a napraforgó esetén a megoszlási egyensúly a hűsítéshez képest a gőzfázis javára tolódik el. Az a tény, hogy a növényi daráknál mégis magasabb szórás mutatkozik, arra utal, hogy e nagy felületű, inhomogén szemcseméretű anyagoknál az aromás anyagok adszorpciója egyenetlen. A kifagyasztott állapotban való összekeveréssel csak a minták jobban szellőző felületi rétegei és belső része közti különbséget tudjuk kiegyenlíteni, az illóanyag-vesztés nélküli aprítással való homogenizálás kérdése még nem megoldott. A szórást valószínűleg a bemérés növelése is csökkentené, de ezt nem látjuk célszerűnek, mivel egy-egy vizsgálat elvégzéséhez már így is viszonylag nagy mintamennyiség felhasználása szükséges.

Bár a vizsgálati előkészítés paramétereinek optimalizálása nem történt meg, tájékoztató mérőeszközök azt mutatták, hogy huzamos, intenzív rázás és több órán át tartó termosztálás szükséges, mivel 1. az alifás illó komponensek deszorpciója gyorsabb, mint az aromásoké, és a gőz-folyadék egyensúly is hamarabb beáll; 2. a mintában az extrakciós technológia során ténylegesen visszamaradt aromás szennyezések nehezebben szabadíthatók fel, mint a vizsgálat során a felületre vitt standard.

A termosztálási hőmérséklet további emelése már nem célszerű, mert egyrészt injektálás közben kondenzáció léphet fel, másrészt a beinjektált gőztér-minta vízgőzkoncentrációja is megnő. Bár a megosztófolyadékkal magas százalékban (14%) impregnált kolonna a vízgőzt viszonylag jól tűri, túlzott terhelés lerövidíti az élettartamát. Emiatt nem lehet a mintára öntött sóoldat mennyiségét sem korlátlanul növelni a gőztér (head-space) rovására.

A vizsgálat érzékenysége a minta összes vízmentes illóanyagtartalmának (I) függvénye.

Ha  $I < 0,2$  súly%, az érzékenység 2 mg/kg benzol, 5 mg/kg toluol  
 $0,2 < I < 0,5$  súly%, az érzékenység 5 mg/kg benzol, 5 mg/kg toluol.

Amennyiben  $I > 0,5$  súly%, az alifás vegyületek csúcsa elhúzódik, és az aromások csúcsai a tailing-re kerülnek. Az általunk vizsgált minták illóanyag tartalma csak néhány esetben volt ilyen kiugróan magas. 10 és 20 mg/kg közé eső benzol és toluol értékeket ezeknél a mintáknál is jól tudunk mérni 2 m hosszú kolonna alkalmazásával.

### *Vizsgálati eredmények*

A leírt módszerrel 1976 december és 1978 november közt elvégeztük 135 db állati és növényi fehérjetakarmány minta vizsgálatát.

A mintákat anyagi minőségük és származási helyük szerint csoportosítottuk. A benzol és toluol tartalmat összesítve össz aromás szennyezésként számítottuk. A 2. táblázatban azt tüntettük fel, hogy az egyes mintacsoportokba tartozó minták hány százaléka esik az egyes koncentrációtartományokba. A vonatkozó szabványok szerint a megengedett legmagasabb össz aromás koncentráció 50 mg/kg. A táblázat utolsó oszlopában külön is összefoglaltuk, hogy ennek alapján mintacsoportonként a vizsgált minták hány százaléka esik kifogás alá. A megvizsgált hazai termékek az ATEV debreceni hűsítőtüzemből, ill. a Növényolajipari Vállalat különböző gyáregységeiből vett hatósági ellenőrzési minták. Zömükben megfelelnek az előírásoknak, de egyes tételeknél technológiai hibák következtében kiugróan magas értékek is előfordultak. Figyelemreméltó az olasz importból származó hűsítetek és a brazil importból származó szójadarék viszonylag magas szennyezettsége, ha meggondoljuk, hogy míg a hazai termékeket közvetlenül a gyártó üzemek tárolóhelyein mintázták, az importtételek hosszadalmas szállítás, tárolás, átra-

A minta		Vizsgálatok száma	Az eredmények %-os megoszlása az összaromás szennyezettség nagysága szerint						Kifogásolt minták aránya %
minősége	szárm. helye		10 mg/kg alatt	10–30 mg/kg	30–50 mg/kg	50–100 mg/kg	100–200 mg/kg	200mg/kg felett	
Húsliszt	hazai	51	62,7	7,8	11,8	5,9	3,9	7,8	17,6
Szójadara	olasz imp.	14	42,9	21,4	14,3	21,4	—	—	21,4
	hazai NSZK	14	28,6	14,3	35,7	21,4	—	—	21,4
	imp. brazil	17	82,4	17,6	—	—	—	—	—
	imp.	13	30,8	53,9	—	15,4	—	—	15,4
Napraforgó-dara	hazai	18	38,9	27,8	22,2	—	5,6	5,6	11,2
Lenmagdara	hazai	2	50	50	—	—	—	—	—
Repcedara	hazai	2	100	—	—	—	—	—	—
Csontliszt	hazai*	4	100	—	—	—	—	—	—

\* A Budapesti Vegyiművek hidasi gyáregységéből beküldött minták.

ködés után a magyar határon kerültek mintázásra. Összes vízmentes illóanyagtartalmuk igen alacsonyra csökkent, míg aromás szennyezettségük szintje a hazai termékekét így is eléri, ill. meghaladja.

Röviden megemlítjük, hogy elvégeztük néhány extrakciós benzín benzol- és toluoltartalmának meghatározását is. Az említett időszakban 4 db, a húslisztgyártásban használt import benzint vizsgáltunk. Ezek összaromás szennyezettsége 20–300 mg/kg közé esett. A mintavétel azonban nem volt rendszeres, így a benzín és a termék szennyezettsége közti összefüggésre nézve nem vonhattunk le következtetéseket. A növényolajipari benzinek közül 12 tételt vizsgáltunk, mindig a megfelelő extrahált termékkel együtt. Ezek aromásanyag tartalma több nagyságrenddel nagyobb volt: 1,5–6,5 térf.% közt változott. A benzinek és a darák szennyezettsége közt azonban semmiféle egyértelmű összefüggés nem mutatkozott, ami arra utal, hogy a növényolajipari darák esetében a benzol- és toluolszennyezettség mértékét elsődlegesen a gyártási technológia határozza meg.