

Csokoládégyári nyersanyagok, félkész- és késztermékek peszticid-maradvány-, nehézfém és mikotoxin tartalmának vizsgálata

TATÁR ALBERT* és KOPP LÁSZLÓNÉ**

Érkezett, 1981. április 23.

Munkánkban a Szerencsi Csokoládégyár által felhasznált nyersanyagokon, a gyár félkész- és késztermékein végzett toxikológiai-kémiai vizsgálatainkról számolunk be.

A vizsgálatok néhány nehézfém mennyiségének meghatározására, klórozott szénhidrogének maradékainak megállapítására, valamint a mikotoxinok közül az aflatoxin kimutatására és mérésére irányultak.

Vizsgálataink célja annak megállapítása volt, hogy a gyárba beérkező nyersanyagok fenti szennyeződései milyen mértékűek és a technológiai vonalon való áthaladás során milyen változáson mennek keresztül. A vizsgált idegen vegyi anyagok szintjének változására az édesipari termékek gyártása során tudomásunk szerint ez idejig nem voltak hazai adatok.

Ugyancsak célul tűztük ki, hogy az adott minőségű nyersanyag ismeretében meglássuk, hogyan alakul a késztermékek toxikus fém-, illetve peszticidtartalma és kimutatható-e bennük aflatoxin.

Ezért röviden szólunk a technológiáról is.

A zömmel *Ghanából* és *Brazíliából* érkező kakaóbabot 140–180 °C hőmérsékleten pörkölik, majd a héjrteg eltávolítása után nyert töret az őrlőmalomra (differenciál- és golyósmalom) kerül. Az őrléssel alakul a kakaótöret kakaómasszává.

A kakaómasszát a begyúró-berendezésben cukorral, kakaóvajjal és tejszokoládé esetében hazai gyártású tejjel összekeverve nyerik az étcsokoládé, illetve a tejszokoládé alapmasszát. E masszát fémből készült hengereken (ötös hengerszekek) finomítják, majd az ezt követő technológiai műveletek végzése céljából kónsokba (finomító tartályokba) töltik. A kónsban levő anyaghoz adják hozzá a még szükséges kakaóvaját, a jó emulgeálódást biztosító lecitint és az ízesítő vanillint.

A 40–70 °C-on történő konsolás után a temperálás következik 30 °C hőmérsékleten, majd fém, illetve műanyag formába kerül a kész csokoládé.

A kakaómassza egy részét a vaj kinyerése céljából présgépekre viszik, az itt keletkezett kakaópogácsát forgótárcsás malomban kakaóporrá őrlik.

Az anyagokat a technológia szempontjai szerint csoportosítottuk. Ennek alapján vizsgáltuk:

*Borsod megyei KÖJÁL, Miskolc.

**Szerencsi Édesipari Vállalat, Szerencs

- az alap- és segédanyagokat
- a félkésztermékeket és
- a késztermékeket.

Összesen mintegy 200 mintát vizsgáltunk meg. A minták egy része egy külön összeállított 20 tonnás tételből származott. Ezáltal lehetővé vált, hogy ugyanazt a nyersanyagot végig kísérhessük a gyártás egész folyamatában és a belőle készült termék minőségét összehasonlíthassuk magával a nyersanyagéval.

Vizsgálati módszerek

A peszticidvizsgálatokat Carlo Erba gázkromatográfyon végeztük, elektronbefogási detektort alkalmazva. A fémtartalmat Spektromom 190 A atomabszorpciós spektrométeren mértük. A háttérsugárzás kiküszöbölésére folyamatos spektrumú hidrogén lámpát használtunk. A kalibráló oldatsorozatok készítéséhez Johnson-Matthey-féle vörösrezet, Merck minőségű fém cinket és Reanal gyártmányú fém ólmot és kadmiumot használtunk. Az aflatoxint vékonykromatográfiai módszerrel határoztuk meg.

A vizsgált idegen anyagok

Klórozott szénhidrogének

A klórozott szénhidrogének közül a HCH-izoméereket (alfa, béta-, gamma- és delta-HCH), az aldrint és dieldrint, valamint az össz-DDT-t (pp'DDE + pp'DDD + pp'DDT + opDDT) vizsgáltuk.

A kakaóanyagokban (nyers és pörkölt kakaóbab, kakaótöret, kakaómassza, kakaóvaj, kakaópogácsa) és a kakaóporban talált értékeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Kakaóanyagok klórozott szénhidrogénmaradék tartalma

Megnevezés	n	HCH-izoméerek	Aldrin + Dieldrin	Össz. DDT
		mg/kg		
Kakaóbab, nyers	14	0,04	< 0,005	0,02
Kakaóbab, pörkölt	13	0,05	< 0,005	0,02
Kakaóbabtöret	14	0,04	< 0,005	0,02
Kakaómassza	15	0,06	0,006	0,03
Kakaóvaj	12	0,13	0,011	0,10
Kakaópogácsa	12	0,01	< 0,005	0,01
Kakaópor	19	0,01	0,005	0,01

Segédanyagok klórozott szénhidrogén-maradék tartalma

Megnevezés	n	HCH- izomérek	Aldrin + Dieldrin	Össz. DDT
		mg/kg		
Tejpor	11	0,002	nem mutat- ható ki	0,01
Földimogyoró	19	0,27	0,002	0,09

A különböző, krémekkel töltött darabárukban és a táblás készítményekben talált peszticid értékeket a 3. táblázat tartalmazza.

Késztermékek klórozott szénhidrogén-maradék tartalma

Megnevezés	n	HCH- izomérek	Aldrin + Dieldrin	Össz. DDT
		mg/kg		
Töltelékes darabáruk	15	0,02	nem mutat- ható ki	0,01
Táblás étcsokoládé	15	0,03	0,003	0,02
Táblás tejsokoládé*	12	0,07	0,003	0,02

* Földimogyoróval dúsítással együtt.

A peszticidok mennyisége a késztermékekben nem csökken le annyira, mint ahogyan az a kakaómassza peszticid-tartalmához képest várható lenne. Ennek egyik oka ezen anyagoknak zsírokban való nagymértékű akkumulálódása. A kakaómasszához külön adagolt vaj viszonylag nagyobb peszticid-tartalma miatt nem csökken tehát nagyobb mértékben a késztermékek szermaradéktartalma.

Mikroelemek

Négyféle elemet vizsgáltunk. Ezek a réz, cink, ólom és kadmium voltak. A kakaóanyagok és a kakaópor fémtartalmát a 4. táblázat tartalmazza.

Kakaóanyagok fémtartalma

Megnevezés	n	Cu	Zn	Pb	Cd
		mg/kg			
Kakaóbab, nyers	14	12	45	1,4	0,20
Kakaóbab, pörkölt	13	15	48	1,5	0,24
Kakaóbabtöret	14	11	42	1,7	0,20
Kakaómassza	15	13	49	1,3	0,15
Kakaóvaj	12	2	9	0,4	0,04
Kakaópogácsa	12	24	54	1,4	0,26
Zsírmentes kakaóanyag**	8	28	59	1,7	0,30
Kakaópor	19	23	48	1,6	0,21

** A zsírmentes kakaóanyagot előtörött kakaópogácsának Soxhlet készülékkel való extrahálásával nyertük. Átlagosan 20,3% zsíryanagot kaptunk. A zsírtartalom az egyes mintákban 19,8% és 20,7% között ingadozott.

Az 5. táblázatban a tejpor, a földimogyoró és a kristálycukor értékei találhatóak.

5. táblázat

Segédanyagok fémtartalma

Megnevezés	n	Cu	Zn	Pb	Cd
		mg/kg			
Tejpor	11	1,9	23,0	1,7	0,17
Földimogyoró	19	4,0	28,0	0,8	0,10
Kristálycukor	24	0,1	0,5	0,05	0,01

A 6. táblázatban a különböző, krémekkel, illetve fondánnal töltött darabárukban, valamint az ét- és tejsokoládéban talált értékeket tüntettük fel.

6. táblázat

Késztermékek fémtartalma

Megnevezés	n	Cu	Zn	Pb	Cd
		mg/kg			
Töltelékes darabáruk	15	3,6	6,0	0,41	0,04
Táblás étcsokoládé	15	5,9	8,9	0,72	0,12
Táblás tejsokoládé*	12	4,7	9,0	0,69	0,09

Megállapítható tehát, hogy a gyártás tulajdonképpeni kapujának tekinthető kakaóbabtörethez képest sincs a késztermékekben nagyobb mérvű csökkenés még a kakaómasszához adagolt kakaóvaj és cukor ellenére sem, melyek fémtartalma az összes vizsgált anyag közül a legkisebb.

A várhatónál kisebb mértékű fémtartalom-csökkenés oka a anyagoknak viszonylag magas hőmérsékletű fémekkel való közvetlen és igen nagy mechanikai erővel történő érintkezése (malmok, begyúrók, hengerek stb.).

Ez okozza azt is, hogy pl. a kakaómasszájának a rézötövetből készült csapokkal ellátott kakaómassza-szivattyún való áthaladása után a kakaópogácsában a réz és cink közötti mennyiségi különbség csökken.

Aflatoxin

A kakaóbabban aflatoxint nem találtunk kimutatható mennyiségben.

A 19 földimogyoró minta közül egy mintában találtunk 0,006 mg/kg B₁ aflatoxint, három mintában 0,005 mg/kg-nyi mennyiséget és egy mintában 0,004 mg-ot kilogrammonként.

A kakaóbabhoz hasonlóan a többi mintában sem találtunk kimutatható mennyiségű aflatoxint.

Az eredmények megbeszélése

Az adott idegen vegyi szennyezettségű alap- és segédanyagokból gyártott késztermékek vizsgált toxikus szennyező komponensei általában nem lépik túl a 4/1978. (VI. 25.) E.ü.M. sz. rendelet csokoládéra, illetve csokoládés termékekre vonatkozó határértékeit, mely határértékeket a fémekre kiterjedően – a kadmium kivételével – maga a termékszabvány (MSZ 20979–79) is tartalmazza. E megállapítás alól kivétel volt a vizsgálatok időpontjában a cink. 1981-ben a cinktartalom határértékét 30 mg/kg-ra módosították, melynek szükségességét az 1982. évi vizsgálati eredményeink is egyértelműen igazolták. Legutóbbi vizsgálateink azt mutatják, hogy a csokoládé, illetve csokoládés készítmények réz és cink tartalma a jelen munkában közölt mérési eredményeket meghaladja. Ez a tény is indokolná, hogy a jelenleg csak a késztermékekre vonatkozó határérték-előírásokat rendszeresen felülvizsgálják. Maga a kakaómassza szabvány (MSZ 08 1173) sem tartalmaz toxikus fémekre vonatkozó előírást. Erre a szakmában egyik legismertebb munka, *Fincke* kézikönyve [1] is csak részben ad útmutatást.

Ugyanígy Schlettwein–Gsell és Mommsen–Straub közös munkája [2] is csak a rézzel és cinkkel foglalkozik, az ólommal, kadmiummal nem.

A kakaóbabot, földimogyorót termelő országokban felhasznált peszticidek (ezen belül a fungicidek) mennyiségét, a termelés mezőgazdasági, agrokémiai műveleteit nem ismerjük pontosan. Tekintettel azonban arra, hogy ezen országok mezőgazdasága is fejlődésben, változásban van, számolhatunk ezen idegen anyagok további jelenlétével, esetleg növekedésével. Éppen ezért a vizsgálatokról a jövőben sem mondhatunk le.

I R O D A L O M

- (1) *Fincke, H.*; Handbuch der Kakaoerzeugnisse Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1965. p. 282, 285.
- (2) *Schlettwein-Gsell, D., Mommsen-Straub, S.*; Spurenelemente in Lebensmitteln Verlag Hans Huber, Berlin–Stuttgart–Wien, 1973. p. 19, 91.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТЧОГО КОЛИЧЕСТВА
ПЕСТИЦИДОВ, ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МИКОТОКСИНОВ В
СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ, ПОЛУГОТОВЫХ И ГОТОВЫХ
ПРОДУКТАХ ШОКОЛАДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

A. Tatár u L. Konn

Авторы определяли количество некоторых членов трёх видов токсических веществ (пестицидов, тяжёлых металлов, микотоксинов) в основных-, вспомогательных, полуготовых и готовых шоколадных изделиях.

Из разных пестицидов исследовали: HCH-изомеры, алдрин и диелдрин, а также всего ДДТ, из тяжёлых металлов: — медь, цинк, свинец и кадмий, а из микотоксинов: альфатоксин. Авторы ссылаются на соотношения токсических химических примесей и технологии.

Установили, что в периоде исследования токсическая загрязнённость готовых продуктов получаемых по данной технологии из сырья и вспомогательного материала, кроме цинка, находилась ниже предельной величины.

UNTERSUCHUNG DES GEHALTES AN PESTIZIDRÜCKSTANDES,
AN SCHWERMETALLEN UND MYKOTOXINEN DER ROHMATERIALIEN
VON SCHOKOLADENFABRIKEN

A. Tatár und L. Kopp

Die Menge der einzelnen Glieder von drei Gruppen von toxischen Substanzen (Pestiziden, Schwermetallen, Mykotoxinen) wurde in Grund- und Hilfsmaterialien, sowie in Halbprodukten und Endprodukten von Schokoladenfabriken bestimmt. Von den Pestiziden wurden die HCH-Isomere, Aldrin und Dieldrin, ferner die Gesamtmenge von DDT, während von den Schwermetallen Kupfer, Zink, Blei und Cadmium, bzw. von den Mycotoxinen die Aflatoxine untersucht. Es wird auf die Zusammenhänge der toxischen chemischen Verunreinigungen und der Technologie hingewiesen. Es wurde dabei festgestellt, dass sich die Werte der toxischen Verunreinigungen jener Endprodukte, die mit der gegebenen Technologie aus den Grund- und Hilfsmaterialien von einer den gefundenen Werten entsprechenden Qualität hergestellt wurden, im allgemeinen unter den Grenzwerten bewegten, die einzige Ausnahme war der Wert des Zinks.

INVESTIGATION OF THE CONTENTS OF PESTICIDE RESIDUES, OF
HEAVY METALS AND OF MYCOTOXINS IN THE RAW MATERIALS,
SEMIMANUFACTURED PRODUCTS AND FINISHED PRODUCTS OF THE
CHOCOLATE TRADE

A. Tatár and L. Kopp

The amount of the individual members of three groups of toxic substances (pesticides, heavy metals, mycotoxins) was determined in basic and auxiliary materials, and in semimanufactured products and finished products of the chocolate trade. Of the pesticides the HCH-isomers, aldrin and dieldrin, and total DDT, of the heavy metals copper, zinc, lead and cadmium, whereas of the mycotoxins the aflatoxins have been investigated. The authors point also to correlations between the toxic chemical contaminations and the technology applied. It was found that the investigated toxic contaminations of the end products prepared by the given technology from basic and auxiliary materials whose quality corresponded to the values found by the authors ranged in general below the limit values, excepting the amount of zinc.