

Metilbromidos terménygázosítással kapcsolatos élelmezésegészségügyi vizsgálatok

CIELESZKY VILMOS

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1964. december 3.

A metilbromidos gázosítás alkalmazása annak ellenére, hogy kb. 25 éves múltra tekint vissza, nagyobb jelentőségre külföldön és hazánkban is csak az utóbbi években tett szert. Gabona- és zöldségfélék, gyümölcsök, különféle élő növények, de a talaj kártevői ellen is használatos (1, 2). Szabadföldi, ponyva alatti gázosítási kísérletek nálunk 1961 óta folynak metilbromiddal, amelynek kedvező eredményei nagyüzemi alkalmazáshoz vezettek.

Három részből álló közelménysorozatunkban ismertetjük a hazai szabadföldi metilbromidos gázosítási kísérletek eddigi eredményeit és tapasztalatait, elsősorban élelmezésegészségügyi vonatkozásaiban. Beszámolunk azokról a laboratóriumi vizsgálatokról, amelyeket a metilbromid „átmeneti” és „állandó” maradékainak meghatározására végeztünk. Módszereket állítottunk be és dolgoztunk ki, amelyek segítségével a kísérleti gázosítások során nyomonkövettük a metilbromid-maradékok alakulását.

I. A metilbromid-maradékok élelmezésügyi megítélése és a gázosított élelmiszerek öszbromid-tartalmának meghatározása

CIELESZKY VILMOS és SOÓS KATALIN

Technikai munkatársak: Szüts Gyuláné és Romhányi József

Bevezetesként röviden ismertetjük a metilbromid, mint gázosítószer legfontosabb tulajdonságait (1, 3, 4, 5).

A metilbromid színtelen, szagtalan, $+3,6^{\circ}\text{C}$ forráspontú folyadék. A levegőnél 3,27-szer nehezebb. Vízben alig, szerves oldószerekben és zsírokban kitűnően oldódik. A kereskedelemben általában acélpalackokban, 5 atmoszféra nyomás alatt, cseppfolyós állapotban hozzák forgalomba, 99,4%-os tisztaságban.

A gázosítás szempontjából a metilbromid előnyös tulajdonságait a következőkben foglalhatjuk össze: nem gyúlékony, könnyen elgázosítható folyadék, gyorsan betölti a rendelkezésére álló teret és jól behatol az élelmiszerekbe, valamennyi kártevőt megsemmisíti azoknak minden fejlődési stádiumában.

Ezekkel az előnyökkel szemben meg van az a hátránya, hogy az emberre is mérgező. Színtelen és szagtalan, kezdetben a mérgezési tünetek is hiányoznak, alattomos mérég. Kis adagjainak folyamatos bevitele a szervezetbe krónikus mérgezéshez vezet: a metilbromid kumulálódik a szervezetben. A metilbromid okozta mérgezés gyógyulása lassú, elhúzódó. Így alkalmazása elsősorban munkaegészségügyi szempontból követel nagy elővigyázatosságot. Nem hagyhatók azonban figyelmen kívül a kezelt terményekben levő maradékai sem és ezért használata élelmezésegészségügyi szempontból is alapos körütekintést kíván meg.

A metilbromid kölcsönhatása az élelmiszerekkel

A gázosítás alatt az élelmiszerbe behatolt metilbromid egy része reakcióba lép az élelmiszerral, mégpedig annak összetételétől függően különbözőképpen (6). A kötődés és az átalakulás folyamatait elsősorban angol kutatók radioaktív szénrel (C^{14}) jelzett metilbromiddal végzett kísérleteinek eredményeként ismerjük (7, 8).

A kémiailag kötött metilbromid átlag 10%-a metanollá hidrolizál. Nagy víztartalmú élelmiszerekben, pl. gyümölcsökben, ez a főreakció. A metilbromid, mint kitűnő metilezőszer az élelmiszer fehérjeit is metilezi. Ilyen reakciók végtermékei az S-metil-cisztein, a metil-metionin-szulfoniumsók, az N-metil-hisztidin, az N-metilizin stb. A kémiailag kötött metilbromid átlag 80%-a a fehérjefrakció rovására bomlik el. A metilbromidról a metilcsoport lehasadása után visszamaradó bromid a növényi bázisokkal lép reakcióba, amelynek folytán lassan anorganikus bromidok képződnek.

A metilbromid-maradékok élelmezéségszégügyi megítélése

A metilbromid-maradékok azon része, amely az élelmiszerral kölcsönhatásba lépett (*kötött metilbromid*) s amelyből az említett reakciók során metilezett termékek, majd lassan anorganikus bromidok képződnek, bizonyos mennyiség alatt nem jelent veszélyt az emberi szervezetre. Az abszorbeált, de kémiai reakcióba mégsem lépett, metilbromidnak (*szabad metilbromid*) a szervezetbe való folyamatos bevitelle azonban krónikus mérgezési veszélyt jelenthet.

A metilbromid-maradék jelenléte a kezelt élelmiszer csekély mértékű tápanyagvesztését okozhatja. Megállapították, hogy a metionintartalom csökkenése 2%-os, a hisztidiné pedig 1,3%-os lehet. A B-vitamin komplexum károsodásáról is beszámoltak (7). Ugyanakkor más szerzők vizsgálatai ezt nem erősítették meg (9). A metilbromid-maradékok a kezelt élelmiszerek ízét általában nem befolyásolják. Mégis a liszt gázosításánál az S-metil-termékek képződése csekély szulfid-szagot eredményezhet, ami azonban a sütés-főzés alatt megszűnik. A gázosított száraz babon némelykor ugyancsak idegen íz érezhető (10). Említést kell tenni arról a közvetett hatásról is, ami a metilbromiddal kezelt takarmányon tartott tehének tejével való kiválasztódás útján jöhet létre (11).

E helyen teszünk említést arról is, hogy a metilbromidos gázosítás a nedvességtartalom arányában ronthatja egyes vetőmagvak csírázóképeségét (12, 13, 14). Így a vetőmagvak gázosításánál a nedvességtartalomra ügyelni kell. Érdekes végül megemlíteni, hogy a metilbromidos gázosítás csökkenti vagy erősíti a pigmentációt, így a gyümölcs normál színét megváltoztathatja (15).

Az előzőekből következik, hogy a metilbromidos terménygázosítás megkívánja, hogy az esetleges minőségromlás megelőzése mellett élelmezéségszégügyi okokból is ismerjük a gázmaradékok mennyiségi és minőségi alakulását és biztosítsuk az ellenőrzést (4,16).

A metilbromid-maradékok határértékei élelmiszerekben

A metilbromid-maradékot elsősorban a gázosított élelmiszer összbromid-tartalmával jellemezhetjük és így érthető, hogy mind minőségi, mind egészségügyi okokból mindenekelőtt erre igyekeztek határértékeket megszabadni. Az összbromid-tartalom az élelmiszer természetes bromidtartalmát, valamint a gázosítás következtében benne maradó szabad és kötött metilbromid-tartalmat foglalja magába.

Az 1. táblázatban tájékoztatóként ismertetjük az Egyesült Államokban és Kanadában a metilbromid-maradékoknak összbromidtartalomban megadott határértékeit néhány fontosabb terményre (1, 17).

A metilbromid-maradékok határértékei (összbromid-tartalomban kifejezve)
néhány fontosabb terményben (F&DA, 1962)

Termény	mg Br/kg-termény
Alma, birs, körte	5
Ananász, cseresznye, dinnye, hagyma, őszibarack, paradicsom, sárgabarack, szilva, szőlő, tök	20
Citrom, cukorrépa, fehérrépa, grape fruit, narancs, paprika, reték, saláta, sárgarépa, szamóca, torma, uborka	30
Árpa, bab (zöld és száraz), borsó (zöld és száraz), búza, cirok, fokhagyma, kakaobab, káposzta, kukorica, lucernaszéna, rizs, rozs, zab	50
Burgonya	75
Korpa	100
Dió, földimogyoró, gesztenye, gyapotmag, mandula, mogyoró	200

A táblázatban szereplő határértékeket egyrészt az egyes terménycsoportok természetes bromidtartalmának, másrészt a metilbromid – bizonyos koncentráción túl – terményre gyakorolt nemkívánatos, sőt káros hatásainak, valamint a termények lipoid-tartalmától függő oldódásai viszonyainak figyelembevételével állapították meg. Tájékoztatásul megjegyezzük, hogy az anorganikus bromid-tartalomban megadott határértékek messze kisebbek, mint a toxikológiai szempontból még eltűrhetőnek minősített kb. 5 g Br/kg-élelmiszer érték. Természetesen a szerves bróm-vegyületek, elsősorban a szabad metilbromid, mint már említettük, egészen más elbírálás alá esnek. Ez utóbbi maradékára a fogyasztásra kerülő élelmi anyagoknál nulla toleranciát javasolnak.

Az összbromid-tartalom meghatározására felhasználható módszerek áttekintése

A gázosított termények összbromid-tartalmának meghatározása általában két lépésből áll: a termény-minta előkészítéséből, melynek során a benne található különféle brómvegyületeket anorganikus bromidokká alakítjuk, majd ezt követően az anorganikus bromid mennyiségének meghatározásából.

1. A minta előkészítését – általában 10–20 g minta felhasználásával – legegyszerűbb lúgos hamvasztással elvégezni (18). Sorozatvizsgálatra igen alkalmas. Hátránya, hogy a bromidvesztés nélküli hamvasztás 400–500 C°-nál nagyobb hőmérsékleten nem történhet s így hosszú időt – 25–30 órát – vesz igénybe.

2. A mintát megfelelő készülékben, pl. a GROTE-KREKELER-féle készülékben – levegő- vagy levegő-oxigénáramban is elhamvaszthatjuk (19). Ez lényegesen gyorsabb az előzőnél (1–2 óra alatt elvégezhető), de a folyamat állandó felügyeletet igényel és a minták elhamvasztása csak egymás után történhet meg.

3. A mintát zárt rendszerben, pl. a SCHÖNIGER-féle berendezésben, oxigén atmoszférában is felrobbanthatjuk (20). Rendkívül gyors, de veszélyes eljárás. Hátránya, hogy maximum 1 g-os mintából indulhatunk ki, ami esetünkben az átlagminta rendszerint munkaigényes előkészítést kívánna meg.

E két utóbbi módszer alkalmazása végeredményben nem jelent anyyi előnyt, hogy az egyszerű hamvasztásos előkészítést háttérbe szoríthatná.

A minta előkészítése során nyert hamuból az *anorganikus bromid-tartalom meghatározására* csak specifikus eljárások jöhetnek számításba, mivel a terménynek (élelmiszerek) kb. vele azonos, vagy egyes esetekben ezt meghaladó nagyságrendű kloridtartalma egyébként zavarna.

Az anorganikus bromid-tartalom meghatározására több módszer jöhet számításba:

1. A leggyakrabban használatos bromid-meghatározási módszert KOLT-HOFF és YUTZY dolgozta ki (21), amelyet gázosított termények összbromid-tartalmának meghatározására SHRADER és munkatársai alkalmaztak először (18). Az eljárás lényege az, hogy a sósavban oldott hamu nátriumdihidrofoszfáttal pufferozott oldatában a bromidot nátriumhipoklorittal, melegítés közben bromáttá oxidáljuk, és a feleslegben levő klór nátriumformiáttal való kiküszöbölése után, mennyiségét jodometriás titrálással határozzuk meg.

2. A SCHULEK-LADÁNYI-féle eljárás szerint (22), semleges közegben klóros víz és KCN segítségével a bromidot brómcianná alakítjuk. A brómcian jodidokból jódot szabadít fel, melynek mennyisége tioszulfátos titrálással meghatározható.

3. PERONNET és ROCQUES kolorimetriás eljárást dolgozott ki (23). E szerint a bromidot klóraminnal brómmá oxidáljuk. A felszabadult bróm fenolvörössel kék színű vegyületet ad, aminek intenzitása arányos a bróm mennyiségével. A módszer valamivel gyorsabb, mint az előzőek, de vizsgálataink szerint kevésbé megbízható. A keletkezett kék színű vegyület ugyanis viszonylag gyorsan elbomlik.

4. Legmodernebb a neutronaktiválós módszer, mely a minta előkészítést sem kívánja meg (24). Lényege, hogy a természetes bróm Br^{81} frakcióját neutronfluxussal radioaktív Br^{82} -vé alakítják s ennek sugárzási intenzitásából mérik a bromid-tartalmat.

Az összbromid-tartalom meghatározása jodometriás titrálással

Saját vizsgálatainkat az említett kísérletek során végeredményben a min-ták lúgos hamvasztását követően az anorganikus bromidtartalom jodometriás meghatározása segítségével végeztük. A módszer részletes leírását a következőkben adjuk meg.

a) A vizsgálathoz szükséges kémszerek

1. Nátriumklorid, p. a.; telített vizes oldat
2. Káliumhidroxid, p. a.; 2%-os etanolos (96%) oldat
3. Sósav, 0,2 n; 490 ml deszt. vízhez 10 ml tömény sósavat adunk
4. Nátriumhidroxid, p. a.; 2%-os vizes oldat
5. Metiloranzs; 0,1%-os vizes oldat
6. Nátriumdihidrofoszfát, puriss.; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50%-os vizes oldata
7. Nátriumhipoklorit, n NaOCl 0,2 n NaOH-oldatban; 20 g NaOH p. a. készítményt 450 ml deszt. vízben oldunk. Az oldatot jeges vízben lehütjük, majd állandó hűtés közben klórbombából – tömény kénsavas mosón keresztül – klórt vezetünk az oldatba mindaddig, míg 17,72 g súlynövekedést el nem érünk. Az első súlyellenőrzést célszerű kb. fél órával a klórbevezetés megindítása után végezni. Ha a megkívánt súlynövekedést elértük, a klór bevezetését megszüntetjük. Az oldathöz ezután 4 g NaOH-ot adunk és 500 ml-re deszt. vízzel kiegészítjük. Az oldatot sötét üvegben, fénymentes helyen tároljuk
8. Nátriumformiát, puriss.; 50%-os vizes oldat
9. Nátriummolibdát, p. a.; 1%-os vizes oldat
10. Káliumjodid, p. a.; 25%-os vizes oldat. Fénymentes helyen, tároljuk, hogy a jódkiválást minimálisra csökkentsük
11. Kénsav, p. a.; 6 n H_2SO_4 ; 200 ml deszt. vízhez hűtés közben 40 ml tömény kénsavat adunk és lehűlés után deszt. vízzel 250 ml-re kiegészítjük
12. Nátriumtioszulfát p. a.: 0,01 n oldat: 2,482 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -t deszt. vízben oldunk, stabilizátorként. 1 g Na_2CO_3 -ot adunk hozzá és deszt. vízzel

1000 ml-re kiegészítjük. Az oldat beállításához 0,1 n KBrO_3 – vagy KJO_3 – ill. $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -oldatot használunk

13. a) *Káliumbromát*, p. a.; 0,01 n: 0,1392 g KBrO_3 -ot normál lombikban deszt. vízben feloldunk és 500 ml-re feltöltjük

b) *Káliumjodát*, p. a.; 0,01 n: 0,1783 g KJO_3 -ot normál lombikban deszt. vízben feloldunk és 500 ml-re feltöltjük

c) *Káliumbijodát*, p. a.; 0,01 n: 0,1625 g $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -ot normál lombikban deszt. vízben feloldunk és 500 ml-re feltöltjük

14. *Oldható keményítő*, p. a.; 1%-os vizes oldat. Az oldatot felforraljuk, majd lehűtjük

15. *Káliumbromid*, p. a.; 100 μg Br/ml-es törzsoldat: 0,1489 g KBr-t normál lombikban deszt. vízben feloldunk és 1000 ml-re feltöltjük. Az oldat a kalibrációs egyenes felvételére szolgál.

b) *A vizsgálat menete*

1. 5–20 g átlagmintát kvarc- vagy nikkel-tégelybe mérünk. Hozzáadunk 3 ml telített NaCl- és 40 ml etanolos KOH-oldatot. Összekeverés után az alkoholt vízfürdőn óvatosan elpárologtatjuk, majd a tégelyt 5–10 percre 110 $^\circ\text{C}$ -os szárítószekrénybe helyezzük. A tégelyt ezután kis lánggal melegítjük, hogy az anyag elszenesedjék, majd hamvasztókemencébe helyezzük és 400 $^\circ\text{C}$ -on elhamvasztjuk. Ez 25–30 órát is igénybe vehet. Az anyag elhamvadása után a hőmérsékletet 500 $^\circ\text{C}$ -ra emeljük és a hevítést még 10 percen át folytatjuk.

2. A hamut kihűlés után elporítjuk, háromszor 25 ml 0,2 n HCl-el felveszük, majd háromszor 10 ml desztillált víz segítségével, szűrőpapíron át 250 ml-es jódszám-lombikba mossuk. A szűrletet NaOH-oldattal, metiloranzs-indikátor jelenlétében semlegesítjük. A lombikot ezután azbeszt-dróthálóra helyezzük és az oldatot – forraló üvegpálcika hozzáadása után – 75 ml-re pároljuk be. Előzőleg azonban a lombik oldalán a 75 ml-nek megfelelő szintet bekarcoljuk vagy zsirkretáival megjelöljük. A kihűlt oldathoz 2 ml Na-dihidroszulfát- és 10 ml Na-hipoklorit-oldatot adunk, majd az elegyet felforraljuk. A forrás kezdetekor 2 ml Na-formiát-oldatot adunk hozzá, az oldatot ismételten, röviden felforraljuk. Végül a lombikot jeges vízbe helyezzük.

3. A lehűtött oldathoz 1–2 csepp Na-molibdát- és 2 ml KJ-oldatot adunk, majd 10 ml 6 n H_2SO_4 -oldattal megsavanyítjuk. A kivált jódot 0,01 n Na-tioszulfát-oldattal megtitráljuk. Átcsapás előtt a végpont észlelését pár csepp keményítő-oldat hozzáadásával érzékenyebbé tesszük.

A titráláskor elfogyott Na-tioszulfát-oldat ml-eiből mindenkor levonjuk a közölt műveletsoron, valamennyi kémszer felhasználásával végigvitt vakpróbára elfogyott ml-ek számát.

1 ml 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat 0,158 mg CH_3Br -nak, ill. 0,133 mg Br-nak felel meg.

4. A 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat faktorának beállítása után titrálási vakpróbát is végzünk, melyet mindenkor figyelembe kell venni, mivel a KJ jódtartalmától függően (szabad jód) a vakpróba változhat. A titrálási vakpróbát 2 ml KJ- és 10 ml 6 n H_2SO_4 -oldattal végezzük el. Bromát-mérőoldat használata esetén a jód kiválasztását 1–2 csepp Na-molibdát-oldattal katalizáljuk.

Az eljárás pontossága – 5 mg/termény-kg összbromid-tartalomnál nagyobb értékek esetén – legalább $\pm 5\%$.

Tiszta oldatokban és gázosított terményekben végzett vizsgálatok

A jodometriás bromid-meghatározás legfőbb hibalehetőségét a hipoklorit-oldat nem előírás szerinti elkészítése okozhatja. A hipoklorit-oldatnak ugyanis pontosan 1,0 normálnak kell lennie 0,2 n NaOH-oldatban. (Az oldat stabilitásához lúgfelesleg szükséges.) Klórfelesleg esetén ugyanis bomlékony kloritok

és klorátok képződnek, amelyek a bromid bromáttá való oxidációját s így a titrálás eredményét bizonytalanná teszik.

A 2. táblázatban bemutatjuk, milyen hibát követhetünk el, ha a hipoklorit-oldat készítési előírását nem tartjuk be pontosan. A táblázat adatai számos párhuzamos vizsgálat jellemző értékeit tüntetik fel.

2. táblázat

Ismert mennyiségű bromid visszanyerése jodometriás meghatározással

Az oxidáció módja	Bemért bromid $\mu\text{g Br}$	Visszanyert bromid $\mu\text{g Br}$	Eltérés %
Klórral telített (0,2 n NaOH-ban) NaOCl-oldattal	300	103	-65
	500	249	-52
	1000	231	-75
Pontosan n NaOCl (0,2 n NaOH-ban) oldattal	300	290	- 3,3
	500	487	- 2,6
	1000	966	- 3,4

A módszer hibáját a minták lúgos hamvasztással való leírás szerinti előkészítése gyakorlatilag nem növeli, amint ezt a 3. táblázatban közölt eredményekből láthatjuk.

3. táblázat

Ismert mennyiségű bromid visszanyerése lúgos hamvasztás utáni jodometriás meghatározással

Bemért bromid $\mu\text{g Br}$	Visszanyert bromid $\mu\text{g Br}$	Eltérés %
100	95	-5,0
300	287	-3,9
500	479	-4,2
1000	972	-2,8

1961 óta Intézetünkben az ismertetett módszerrel vizsgáljuk a metilbromiddal kezelt terményminták öszbromidtartalmát. A 4. táblázat árpa, bab, búza és liszt tételek kísérleti gázosítása során végzett maradékvizsgálat eredményét mutatja be. A kezelt és kontroll minták öszbromidtartalmát 10-10 g-os átlagmintából kiindulva két-két párhuzamos mérés eredménye tünteti fel. A vizsgálatokat a gázosítás után két hónapig tárolt mintákból végeztük.

4. táblázat

Néhány metilbromiddal gázosított termény-minta öszbromidtartalma

A termény megnevezése	A kezelés körülményei	Öszbromid-tartalom mg Br/kg-termény	
Árpa	25 g CH_3Br / m^3 / 4 óra	28,6	27,1
	Kezeletlen (kontroll)	10,0	9,7
Borsó	25 g CH_3Br / m^3 / 4 óra	50,1	52,1
	Kezeletlen (kontroll)	9,4	11,1
Korpa	50 g CH_3Br / m^3 / 5 óra	60,7	61,2
	Kezeletlen (kontroll)	51,0	49,8
Liszt	45 g CH_3Br / m^3 / 6 óra	64,6	62,5
	Kezeletlen (kontroll)	6,5	5,9
Pálmamag	39 g CH_3Br / m^3 / 5 óra	7,4	7,0
	Kezeletlen (kontroll)	3,8	4,0

A táblázatban feltüntetett párhuzamos vizsgálatok eredményeiből kitűnik, hogy a közölt eljárással – hasonlóan a tiszta oldatokban végzett mérésekhez – a bromidtartalom $\pm 5\%$ pontossággal határozható meg. A táblázatból azt is láthatjuk, hogy az eljárás elég érzékeny ahhoz, hogy segítségével az élelmiszerek természetes bromidtartalmát is jól meghatározhatassuk.

IRODALOM

- (1) *Monro, H. A. U.*: Manual of fumigation for insect control FAO Agricultural Studies, No. 56., Roma, 1961. 58–82. old.
- (2) *Brown, W. B.*: Fumigation with methyl bromide under gas-proof sheets. Dep. Sci. Ind. Res. Pest. Infest. Res. Bull. 1.; 2 nd ed. London, 1959.
- (3) *Makara, Gy.*: A gázok használata az egészségre káros rovarok és rágcsálók ellen és a gázosítás övörendszabályai; Medicina, Budapest, 1961.
- (4) *Bordás, S. – Csiky P. – Cielešky V.*: Toxikológia az orvosi gyakorlatban; Medicina, Budapest, 1963.
- (5) *Berck, B.*: The 6th National Conference of the Canadian Institute of Food Technology, June 13–14, 1963, Ottawa.
- (6) *Bär, F.*: ZUL. 105, 113, 1957.
- (7) *Winteringham, F. P. W.*: J. Sci. Food. Agric. 6, 269, 1955.
- (8) *Winteringham, F. P. W. és munkatársai*: J. Sci. Food. Agric. 6, 251, 1955.
- (9) *Clegg, K. M. – S. E. Lewis*: J. Sci. Food. Agric. 4, 548, 1953.
- (10) *Tuli, Gy. – V. Cielešky*: Metilbromidos terményfertőtlenítési kísérletek az 1961–62-es években. A XIII. Növényvéd. Tud. Értekezleten elhangzott előadás (Bp. 1963.)
- (11) *Lynn, G. E. – S. A. Shrader – O. H. Hammer*: Agric. Food. Chem. 11, 87, 1963.
- (12) *Cobb, R. D.*: Bull. Calif. Dep. Agric. 47, 1, 1958.
- (13) *Lubatti, O. F. – R. E. Blackith*: J. Sci. Food. Agric. 8, 691, 1957.
- (14) *Lubatti, O. F. – R. E. Blackith*: J. Sci. Food. Agric. 1, 240, 1950.
- (15) *Phillips, W. R. – H. A. U. Monro – C. E. Allen*: Sci. Agric. 19, 7, 1938.
- (16) 7/1959. (XII. 30.) Eü. M. sz. rendelet: A rovar- és rágcsálóirtószer, valamint a rovarriasztó-szerek fogalmáról és felhasználásáról.
- (17) Summary of Tolerances and Exemptions for Residues of Pesticide Chemicals. 2. Ed. US Department of Health, Education, and Welfare, Food and Drug Administration 1957–1962.
- (18) *Shrader, S. A. – A. W. Beshgetoor – K. A. Stenger*: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 14, 1, 1942.
- (19) *Grote, W. – H. Krekeler*: Angew. Chem. 46, 106, 1933.
- (20) *Schöniger, W.*: Microchimica Acta 1, 123, 1955.
- (21) *Kolthoff, J. M. – C. H. Yutzy*: Ind. Eng. Chem. Anal. 9, 75, 1937.
- (22) *Schulek, E. – L. Ladányi*: Analytica Chimica Acta, 27, 40, 1962.
- (23) *Peronnet, M. – S. Rocques*: Ann. Fals. Fraud. 45, 347, 1952.
- (24) *Guinn, V. P. – I. C. Potter*: Agric. Food. Chem. 10, 232, 1962.

ЗДРАВООХРАНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗООБРАБОТАННЫХ ЗЕРНОВЫХ ПРОДУКТОВ МЕТИЛБРОМИДОМ. I.

ОЦЕНКА ОСТАТКОВ МЕТИЛБРОМИДА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ
БРОМИДОВ В ГАЗООБРАБОТАННЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

В. Цуелески и К. Шоу

При начале авторы сообщают важнейшие свойства метилбромиды. На основе литературных данных обсуждают точки зрения здравоохранительной оценки свободных и связанных остатков метилбромиды и допустимые остатки в разных типах пищевых продуктов.

После короткой характеристики возможных методов определения общего содержания бромидов в газобработанных пищевых продуктах подробно

описывают метод разработанный авторами. Сообщают также источники ошибок если метод применяется не в соответствии инструкции.

Применяемость метода — чувствительность и точность — показываются результатами исследований разных зерновых продуктов обработанных метилбромидом.

ERNÄHRUNGSHYGIENISCHE UNTERSUCHUNG VON MIT METHYL-BROMID VERGASTEN LEBENSMITTELPRODUKTEN

I. Ernährungshygienische Beurteilung der Methylbromidrückstände und Bestimmung des gesamten Bromidgehaltes in den vergasteten Lebensmitteln

V. Cielezky and K. Soós

Einganges werden die wichtigsten Eigenschaften von Methylbromid als Begasungsmittel, angeführt. Auf Grund der bearbeiteten Literatur werden die Gesichtspunkte der ernährungshygienischen Beurteilung freier und gebundener Methylbromidrückstände besprochen, unter Angabe der in verschiedenen Arten von Lebensmitteln noch zulässigen Rückstandsmengen.

Nach kurzer Charakterisierung der zur Bestimmung des gesamten Bromidgehaltes in begasteten Lebensmitteln in Frage kommenden Methoden, wird das von Verfassern angewendete Verfahren eingehend besprochen. Die sich ergebenden Fehlerquellen, wenn das Verfahren nicht der Beschreibung gemäss angewendet wird, werden diskutiert. Die Anwendbarkeit sowie Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode werden durch Ergebnisse demonstriert, die bei Untersuchung von mit Methylbromid begasteten Lebensmittelprodukten erzielt worden sind.

FOOD HYGIENIC INVESTIGATION OF FOOD PRODUCTS FUMIGATED WITH METHYL BROMIDE

I. Food hygienic appraisal of methyl bromide residues, and determination of the total bromide content in fumigated foods

V. Cielezky and K. Soós

By way of introduction the properties of methyl bromide as a fumigant are reported. Based on literature, the aspects of the food hygienic appraisal of free and bound methyl bromide residues as well as the tolerances for different kinds of foods are discussed.

After a short characterization of the methods generally used for the determination of the total bromide content in fumigated foods, the method applied by the authors is described in detail. The sources of error arising in case the method is not applied in according to the description are also dealt with. The applicability of the procedure, its sensitivity and accuracy are demonstrated by results of investigations carried out with different food products fumigated with methyl bromide.

EXAMINATIONS EN MATIÈRE D'HYGIÈNE ALIMENTAIRE SE RATTACHANT AU TRAITEMENTS DES PRODUITS AGRICOLES PAR DU BROMURE DE MÉTHYLÈS GAZÉFIÉ I. EVALUATION AU POINT DE VUE ALIMENTAIRE DES RESTES DE BROMURE DE MÉTHYLÈS ET ESTIMATION DE LA TENEUR TOTALE EN BROMURE DES DENRÉES ALIMENTAIRES GAZÉFIÉES

V. Cielezky et K. Soós

— Comme introduction les auteurs donnent un aperçu des propriétés les plus importantes du bromure de méthylé en tant comme moyen de gazéfiér. Se servant des données de la littérature ils discutent les critères de l'estimation au point de vue de l'hygiène alimentaire des restes de bromure de méthylé libre en liaison, en donnent les valeurs limites des restes encore acceptables dans les divers types des denrées alimentaires.

Après une courte revue des procédés propres au dosage de la teneur totale en bromure des denrées alimentaires gazéfiées ils donnent en détail le procédé employé par eux. Ils montrent l'applicabilité du procédé, quant à sa sensibilité et sa précision, par des résultats de l'analyse d'échantillons pris au cours du traitement au gaz de bromure de méthylén de différents produits.