

Növényvédőszer-maradékok vizsgálata gyorsfagyasztott élelmiszerekben

SZABOLCS LÁSZLÓ és RÁCZ ENDRE

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Győr

Érkezett: 1973. február 17.

A gyorsfagyasztott élelmiszereket előállító hűtőipar termékeinek kb. 95%-a növényi eredetű. A Magyarországon 1943-ban elkezdődött gyorsfagyasztott áru-gyártás az utóbbi 10 évben a döntően kézi munkára alapozott kisiparból nagy zöldség és gyümölcsmennyiségeket feldolgozó komoly iparrá vált. Kielégíti az egyre növekvő hazai szükségleteket, emellett termelése 60–70%-át exportálja.

A termelés mennyiségének gyors emelése csak a nagyüzemi zöldség- és gyümölcstermesztés és a gépesített feldolgozás összekapcsolásával volt megoldható. A nagyüzemi termesztés feltételezi a növényvédőszeres nagymértékű alkalmazását. Így a növényvédőszer-maradékok ismert problémája a hűtőipar termékeinél is jelentkezik.

Az élelmiszerek növényvédőszer-maradékainak pontos ismerete nagyon fontos a fogyasztó egészségvédelme szempontjából. A hazai gyártású gyorsfagyasztott élelmiszerekből ismereteink szerint vizsgálatokat még nem végeztek. Mivel a győri Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézetnek szakosított feladata a hűtőipar, elhatároztuk néhány lényegesebb termék vizsgálatának elvégzését.

A növénybe beépült növényvédőszeres lebontása főleg a biológiai hatásoktól függ, de a feldolgozási technológia egyes lépései (pl. hőkezelés) is befolyásolják. A felületen maradt anyagok bomlásában viszont a környezeti hatások játszanak döntő szerepet. Mivel kezdeti, adatgyűjtő jellegű mérésekről van szó, feladatunk a vizsgálatát tűztük ki, hogy az előírt élelmezés egészségügyi várakozási idő betartása esetén az alkalmazott betakarítási és feldolgozási technológia után milyen mennyiségű növényvédőszer van a gyorsfagyasztott élelmiszerekben.

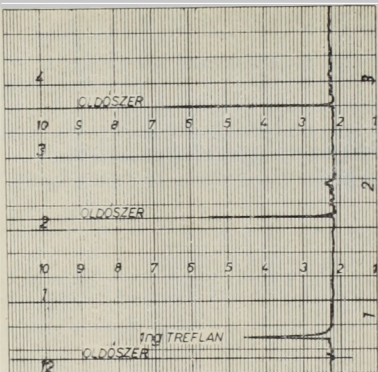
A gyorsfagyasztott paraj, zöldborsó, tök, málna, meggy vizsgálatát végeztük el. Ismertük a termelő gazdaságok által használt növényvédőszereseket, ellenőriztük a várakozási idők betartását. Mintát vettünk a hűtőházba bekerült nyersanyagból és késztermékből. Ahol feltételezhető, hogy a lebomlást egyes technológiai lépések befolyásolják, ezek után is mintáztuk a terméket.

Az alábbiakban ismertetjük az egyes termékek elkészítési módját, az alkalmazott vizsgálati módszereket és a vizsgálatok eredményeit.

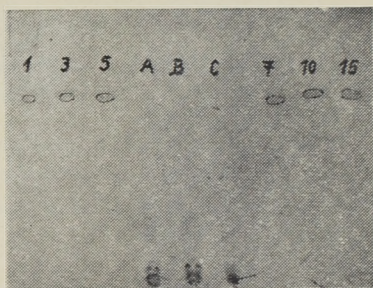
Gyorsfagyasztott paraj

Alkalmazott növényvédőszer: Treflán gyomirtó (2,6-dinitro-N, N-dipropil-4-trifluor-metil-anilin).

Élelmezéségségügyi várakozási idő: 60 nap.



1. ábra



2. ábra

A maradék eltűrhető mennyiségének határértéke: 0,1 mg/kg.

Alkalmazott technológia: a lekaszált parajlevelet mossák, előfőzik, hűtik, aprítják, majd polietilén tasakba töltve gyorsfagyasztják.

A minta elkészítése: a felaprított parajlevelet, illetve kész parajpürét metanollal extraháljuk. Előtisztítás NaCl-oldat és metilénklorid közötti folyadék-folyadék extrakcióval. Tisztítás hexános oldatban florisiles oszlopkromatográfiával. Vizsgálat: Packard Series 7600/7800 gázkromatográfal. Oszloptöltet: 2% OV-22, Chromosrob WAW DMCS/80-100 mesh) hordozón.

Vizsgálati körülmények: Inlet: 200 C°, Kolonna 190 C°, Detektor 195 C°, Outlet 200 C°.

Az eredményt az 1. ábra mutatja. A kromatogramon jelentkező 1-gyel jelölt csúcs a vizsgálati körülmények között 0,01 mg/kg Treflán maradéknak felel meg. 2-vel jelöltük a nyers parajlevél, 3-mal a kész parajpüré kromatogramját. A Treflánnak megfelelő csúcs egyiknél sem jelentkezik.

Tehát a vizsgált minták kimutatható mennyiségű Treflánt nem tartalmaztak, a növényvédőszer-maradék a megengedett érték alatt van.

Gyorsfagyasztott zöldborsó

Alkalmazott növényvédőszer: Sevttox gyomirtó (2,4-dinitro-o-szek.-butilfenol-ammoniumsó).

Élelmezéségségügyi várakozási idő: 60 nap.

A maradék eltűrhető mennyiségének határértéke: 0,1 mg/kg.

Alkalmazott technológia: a kicsépeelt borsószemet mossák, előfőzik, folyóvízzel hűtik, majd gyorsfagyasztják.

A minta előkészítése: a felaprított borsót metanollal extraháljuk. Tisztítás többszöri folyadék-folyadék extrakcióval (petroléter, NH₄OH, NaCl: Na₂CO₃ elegy, metil-etil keton). Vizsgálat: vékonyréteg kromatográfiával, futtatás Kieselgél G rétegen. Futtatóoldat: 5 tf % paraffinolaj

15 tf % benzol
10 tf % jégacet
70 tf % ciklohexán.

Előhívás: NH₃ gázzal.

Az eredményt a 2. ábra mutatja. Az 1, 3, 5, 7, 10 és 15 jelű foltok a vizsgálati körülmények között rendre 0,06, 0,18, 0,30, 0,42, 0,6 és 0,9 mg/kg Sevttoxnak

felelnek meg. Az A jelű folt a nyers zöldborsó, a B jelű előfőzött zöldborsó, a C jelű pedig a fagyasztott zöldborsó mintája. A Sevtoxnak megfelelő foltok egyiknél sem jelentkeztek. Tehát a vizsgált minták kimutatható mennyiségű Sevtoxtot nem tartalmaznak, a növényvédőszer-maradék a megengedett érték alatt van.

Gyorsfagyasztott tök

Alkalmazott növényvédőszer: Orthocid gombaölőszer (N-triklór-metiltio-tetrahidro-ftalimid).

Élelmezésegészségügyi várakozási idő: 10 nap.

A maradék eltűrhető mennyiségének határértéke: 10 mg/kg.

Alkalmazott technológia: a tököt mossák, héját és belét eltávolítják, ismét mossák, szeletelik, majd polietilén tasakba helyezve gyorsfagyasztják.

A minta előkészítése: a felapritott tököt kloroformmal extraháljuk, majd folyadék-folyadék extrakcióval tisztítjuk (acetonitril-n-hexán).

Vizsgálat: vékonyréteg kromatográfiával, Kieselgél G rétegen n-hexán és éter 1:1 keverékével futtatva. Előhívó oldat: 1,7 g AgNO_3 + 10 cm^3 deszt. víz + 5 cm^3 cc. NH_4OH acetonnal 200 cm^3 -re feltöltve.

Az eredményt a 3. ábra mutatja. Az 1, 2, 3, 5, 10, 15 és 20-szal jelölt foltok a vizsgálati körülmények szerint 0,06, 0,12, 0,18, 0,30, 0,60, 0,90 és 1,2 mg Orthocidnak felelnek meg. Az A jelű folt a tisztítatlan nyersanyag, a B jelű késztermék foltja. Az Orthocidnak megfelelő foltok egyiknél sem jelentkeznek.

Tehát a vizsgált minták kimutatható mennyiségű Orthocidot nem tartalmaztak, a növényvédőszer-maradék a megengedett érték alatt van.

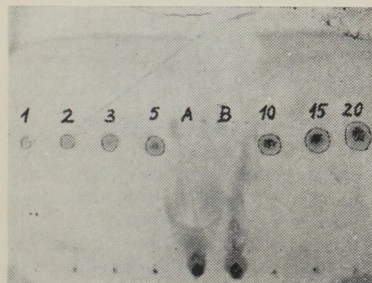
Gyorsfagyasztott málna

Alkalmazott növényvédőszer: Orthocid gombaölő és Metilparation rovarölőszer.

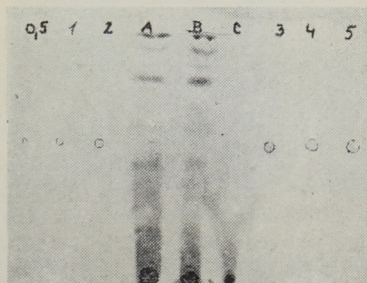
Alkalmazott technológia: a málnát (mosás nélkül) gyorsfagyasztják, majd polietilén tasakba csomagolják.

Az Orthocidos kezelés előírásai, a minták előkészítése és vizsgálata megegyezik a gyorsfagyasztott töknél leírtakkal.

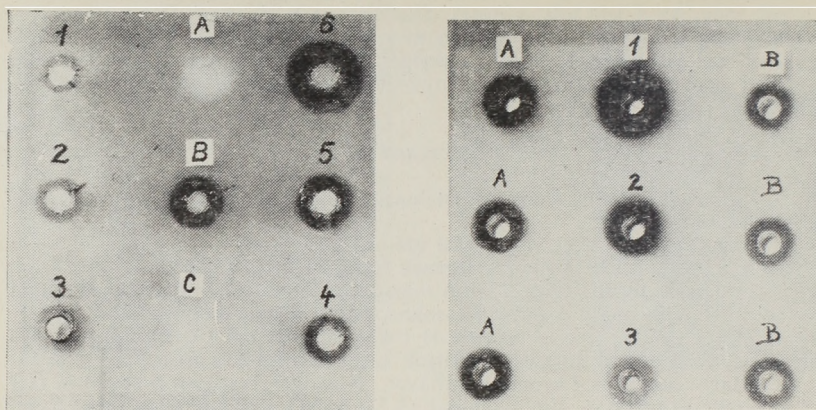
A vizsgálat eredményeit a 4. ábra mutatja. A 0,5, 1, 2, 3, 4 és 5 jelű barnásfekete foltok a vizsgálati körülmények között 0,03, 0,06, 0,12, 0,18, 0,24 és 0,30



3. ábra



4. ábra



5. ábra

mg/kg mennyiségű Orthocidnak felelnek meg. Az A, B, C jelű sárgás színű foltok különböző fajtájú málnák mintái (A: Melling, B: Lloyd George, C: Knewett). A B és C jelű málnamintáknak a standard folttal egymagában nincsenek foltjai. Az A jelűé sárga színű, így nem Orthocidot jelent.

Tehát a vizsgált minták kimutatható mennyiségű Orthocidot nem tartalmaztak.

Metilparation rovarölőszert (0,0-dimetil-0-(p-nitrofenil)-tiofoszfát).

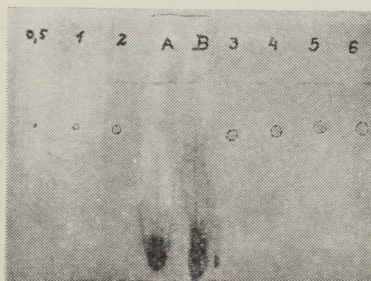
Élelmezésegészségügyi várakozási idő: 14 nap.

A maradék eltűrhető mennyiségének határértéke: 0,5 mg/kg.

A minta előkészítése: a felaprított málnát diklór-metánnal extraháljuk, izopropilalkoholos oldatban Br_2 -os aktiválás után vizsgáljuk.

Vizsgálat: kolinészteráz-gátlás meghatározása agar-diffúziós módszerrel.

A kontrollként felvett Metilparation mennyiségek a vizsgálati körülmények között megfelelnek:



6. ábra

1-es jelű	0,01 mg/kg
2-es jelű	0,03 mg/kg
3-as jelű	0,05 mg/kg
4-es jelű	0,10 mg/kg
5-ös jelű	0,30 mg/kg
6-os jelű	0,60 mg/kg

növényvédőszer-maradéknak.

A vizsgálati minták közül az A és C jelűnél folt nem alakult ki. A B jelűnél (Lloyd George fajta, Vaszari TSz) az 5-ös standardnak megfelelő folt alakult ki. Ez a visszanyerési hányadot is figyelembe véve 0,4 mg/kg Metilparationnak

felel meg. Tehát a vizsgált minták közül 2 nem tartalmazott kimutatható mennyiségű Metilparationt, 1 Metilparation tartalma pedig valamivel a megengedett határérték alatt volt.

Alkalmazott növényvédőszer: Orthocid és Metilparation.

Alkalmazott technológia: a meggyet mossák, szárát eltávolítják, majd gyorsfagyasztják.

Orthocid: előírásai, előkészítése és vizsgálata azonos a gyorsfagyasztott töknél leírtakkal.

Az eredményt az 5. ábra mutatja. A 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 és 6 jelű foltok a vizsgálati körülmények szerint rendre (0,03, 0,06, 0,12, 0,18, 0,24, 0,30, 0,36 mg/kg Orthocidnak felelnek meg.

Az A jelű folt a nyersanyag, a B jelű a késztermék mintája.

A kontroll Orthocidnak megfelelő foltok egyiknél sem jelentkeznek.

Tehát a vizsgált minták kimutatható mennyiségű Orthocidot nem tartalmaznak.

Metilparation: előírásai, előkészítése és vizsgálata azonos a gyorsfagyasztott málnánál leírtakkal.

Az eredményt a 6. ábra mutatja. A kontrollként felvitt Metilparation mennyiségek a kísérleti körülmények között megfelelnek:

1-es jelű	0,8 mg/kg
2-es jelű	0,3 mg/kg
3-as jelű	0,1 mg/kg Metilparationnak.

Az A jelű minta (meggy nyersanyag) foltja a 2-es, a B jelű (gyorsfagyasztott meggy) a 3-as standardéval azonos.

Ez – a visszanyerési hányadot is figyelembe véve – 0,4, illetve 0,2 mg/kg Metilparation maradéknak felel meg. Tehát a vizsgált minták Metilparation tartalma a megengedett határértéken belül van.

A cikkünkben ismertetett vizsgálatok elvégzéséhez nyújtott segítségért köszönetet mondunk a Győr-Sopron megyei Növényvédő Állomásnak és az Állomás munkatársának, *Koloszár József* vegyész-mérnöknek.

I R O D A L O M

- (1) OÉTI Toxikológiai-Kémiai Osztálya: Peszticid maradékok vizsgáló módszerei. Agroinform. Bp., 1969.
- (2) *Hargítai F.*: Engedélyezett növényvédőszer. Mezőgazdasági Kiadó, Bp., 1969.
- (3) *Hargítai F.*: Növényvédőszer-maradékok élelmi anyagokban. Élelmezési Ipar, 24, 245, 1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ В БЫСТРОЗАМОРОЖЕННЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Л. Саболич и Е. Пау

Авторы изучали остаточное количество средств защиты растений в быстрозамороженных овощах (шпинат, зеленый горошек, кабачек) и фруктах (малина, вишня). Быстрозамороженные малины и вишни изготовленные из сырья переработанного после указанного срока простоя содержали меньше Метилпаратиона по отношению предельных величин. В остальных продуктах применяемым методом не обнаружили количество остатков средств защиты растений.

L. Szabolcs und E. Rác

Die Verfasser untersuchten die Pestizidrückstände von tiefgekühlten Gemüsen (Spinat, grüne Erbsen, Kürbis) und Obst (Himbeeren und Weichsel). Die aus – nach Einhaltung der vorgeschriebenen lebensmittelhygienischen Wartezeiten verarbeiteten – Rohstoffen bereiteten tiefgekühlten Himbeeren und Weichsel enthielten eine etwas unter dem Grenzwert liegende Menge von Methylparathion. In den übrigen Produkten konnte eine mit den angewendeten Methoden bestimmbare Menge von Pestizidrückständen nicht nachgewiesen werden.

INVESTIGATION OF RESIDUES OF PLANT PROTECTING AGENTS IN QUICK-FROZEN FOODS

L. Szabolcs and E. Rác

Residues of plant protecting agents present in various quick-frozen vegetables (spinach, green peas, pumpkins) and fruits (raspberry, sour-cherry) were investigated. Quick-frozen raspberry and sour-cherry processed from raw material after the elapse of the waiting time prescribed in respect to food hygienic considerations contained amounts of methyl parathion slightly lower than the limit values tolerated. In the other products examined no detectable amounts of plant protecting agents were observed by the applied methods.

L'ANALYSE DES RÉSIDUS DES PESTICIDES DANS DES DENRÉES SURGELÉES

L. Szabolcs et E. Rác

Les auteurs ont étudié les résidus des pesticides dans des légumes (épinard, petit pois et citrouille) et des fruits (framboises, griottes). Les framboises et griottes surgelées dont le travail s'est effectué en observant la période d'attente prescrite par les autorités d'hygiène alimentaire contenaient des taux de Methylparathion un peu au-dessous de la valeur limite. Dans le reste des produits il n'y avait pas de résidus de pesticides dans des quantités décelables par les méthodes employées.