

# Klór tartalmú növényvédőszer kimutatása élelmiszerekben Beilstein-próbával

GÁL ILONA

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

Intézetünk gyakorlatában az elmúlt év második felében igen gyakran előfordult, hogy „kellemetlen vegyszerízű, dohosságra emlékeztető ízű” készleteket (főleg karfiolleves, káposztáskocka, kalarábéfőzelék stb.) vagy ezek nyersanyagait küldték be vizsgálatra.

A dohosságra emlékeztető íz általában HCH (hexaklórciklohexán) vagy DDT- (diklórdifeniltriklórétán) tartalmú növényvédő-szerektől származott. Némely esetben, pl. az ételmintához mellékelt nyers karfiolleveleken jól látszott a porozószertől eredő fehér bevonat, ennek lekaparása és éteres extrahálása után a hatóanyag — DDT-re jellemző tűk, vagy HCH-ra jellemző táblák alakjában — szépen kikristályosítható volt.

Tekintettel arra, hogy mindkét hatóanyag vízben gyakorlatilag oldhatatlan, a szokásos konyhai mosási, tisztítási műveletekkel el nem távolítható, bekerülhet főtt ételekbe is.

Ilyen esetben kimutatásuk igen nagy gondot okoz. A két porozószert vizsgálatának szokványos módja ugyanis — alkoholos káliklúgban való roncsolás és a lehasadt klór lecsapásos titrálása ezüstnitráttal — csak akkor ad megfelelő eredményt, ha a hatóanyag nagyobb mennyiségben (legalább 0,1 g) és zavaró szerves kísérőanyagoktól mentesen áll rendelkezésünkre, illetve vonható ki, ami a vizsgálatra küldött mintáknál úgyszólván sohasem fordul elő.

A szakirodalomból mikromódszerek is ismeretesek, így pl. *Schechter és munkatársai* kidolgozta kolorimetriás eljárások (1) vagy papírkromatográfiás módszerek. (2) Ezek azonban szintén csak tiszta hatóanyagokkal sikerülnek, a tisztítási módszerek úgyszólván élelmiszerekenként változnak és nagyon hosszadalmasak. Maguknak a módszereknek kivitelezése is bonyolult és körülményes, ezért laboratóriumi rutinvizsgálatokra nem alkalmasak. Ezekről lemondani pedig már csak azért sem kívánatos, mert a kontakt idegmérgek korántsem olyan ártalmatlanok az emberi szervezetre, mint azt eleinte gondolták. Kiderül ez azokból az újabb vizsgálatokból, melyeket toxicitásuk mértékének megállapítására végeztek (3). (A DDT-nek pl. még kumulálódási képességét is kimutatták.)

Fentiek alapján felmerült a szükségessége olyan elővizsgálat jellegű, egyszerű, de érzékeny eljárásnak, mellyel kis mennyiségű klórtartalmú növényvédőszer jelenléte élelmiszereinkben kimutatható.

Tájékoztató vizsgálatokra alkalmasnak látszott a *Beilstein-próba* néven régóta ismert kémiai reakció.

A *Beilstein-próba* (4) tudvalevőleg szerves vegyületek halogéntartalmának kimutatására szolgál és azon alapszik, hogy halogénelemek kuprioxiddal való izzításakor illékony rézhalogenid képződik, amely jellegzetes zöld lángszínezéséről felismerhető. Ezzel a próbával  $\gamma$ -nyi mennyiségeket is ki lehet még mutatni.

A kimutathatóság alsó határának megállapítására mindenképp először kísérleteket végeztem HCH és DDT éteres oldataival. A CuO-t por alakban lándzsatűre helyeztem és pipettával csepegtettem rá az éteres oldatot, melynek minden cseppjében 5  $\gamma$  hatóanyag volt. A következő cseppet

mindig csak az előző cepp oldószerének elpárolgása után vittem fel a lándzsátűre, majd lángszínezési próbát végeztem. Tapasztalataim szerint:

HCH-ből 20 γ,

DDT-ből 30 γ

idéz elő 5 másodpercen át tartó lángszíneződést; ez a mennyiség tehát már biztosan felismerhető.

A *Beilstein-próba* kivitelezésénél zavarólag hatnak bizonyos halogénmentes, de nitrogéntartalmú anyagok (5), mint pl. oxikinolinok, karbamid és tiokarbamid, valamint az  $\alpha$ -substituált piridinszármazékok. Ezekből ugyanis rézcianid képződik, mely ugyancsak illékony és lángszínező.

Élelmiszerekben levő klórtartalmú növényvédő szerek tehát közvetlenül nem mutathatók ki *Beilstein-próbával*, csak a zavaró kísérőanyagok eltávolítása után.

A tisztítási műveletek szükséges mértékének megállapítására kísérleteket végeztem lisztrel és készétellel (parajfőzelék). Mindkettőnek 100 g-jához 0,01 g-ot adtam külön-külön mindkét hatóanyagból. A lisztbe a hatóanyagot éterben, a főzelékbe növényolajban feloldva vittem be. Homogenizálás után a két vizsgálandó anyagból 5, 10 és 20 g-okat mértem be, vagyis a próbák a hatóanyagból 0,5, 1 és 2 mg-ot tartalmaztak.

A lisztmintákat rázóhengerben 10–40 ml vízmentes éterrel, ami az oxikinolinokat, karbamidot, tiokarbamidot csak igen kevéssé oldja, többször erősen összerázva extraháltam, szűrtem, a szűrletet bepároltam, majd a maradékot CuO porral összekeverve lángszínezési próbával vizsgáltam. A zöld szín a szerves anyag elégeése után tűnt elő. A növényvédő szer jelenléte a 10 g-os minta extraktumában már biztosan megállapítható volt. Még szebben érvényesült a lángfestés, ha az éteres (bepárolt) kivonatot mintegy 20 ml forró etilalkoholban feloldva, késhegynyi csontszénpor jelenlétében 1–2 perces főzés közben még derítettem is (színtelen) és lehűlés után megszűrve bepárologtattam. Így ugyanis a zsiradék és az alkoholban is oldódó nagyobb molekulájú színezőanyagok is eltávolíthatók voltak a hatóanyag mellől.

A *parajfőzelék* mintákat porcelántálba mérve vízfürdön beszárítottam, majd a szárazanyagot porcelánmozsárban eldörzsölve a fent leírt módon kezeltem tovább. A lángszínezési próba csak a második, az alkoholos extrahálás elvégzése után mutatta ki biztosan (5 másodpercig tartó lángszínezés) a növényvédő szereket: éspedig itt is 1 mg HCH-, illetve DDT-tartalomtól kezdődőleg.

Az alkalmazott módszer hibája, hogy túlérzékeny, legtöbbször némi idegen eredetű zöld felvillanás is jelentkezik. Eppen ezért, kétes esetekben a hasonlóan kezelt HCH- és DDT-mentes élelmiszerral vakpróbát is célszerű végezni.

#### IRODALOM:

- (1) Schechter, M. S., Heller, H. L.: J. Amer. Chem. Soc. 66, 2129, 1944.  
Schechter, M. S., Soloway S. B., Heyes R. A.: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 17, 704, 1945.  
Schechter, M. S., Hornstein, I.: Analyt. Chem. 24, 544, 1952.
- (2) Moynihan, P., O'Colla, P.: Chemistry and Industry, London, 407, 1951.  
Gruch, W.: Naturwiss. 41, 39, 1954.
- (3) Kedrova, E. M.: Voprosi Pitaniya 12, No 3., 55, 1953.
- (4) Beilstein, F.: Ber. dtsch. Chem. Ges. 5, 620, 1872.
- (5) Meyer, H.: Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen Berlin, 1931, 132.



## КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОСОДЕРЖАЮЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ПОМОЩИ ПРОБЫ БЕЙЛШТЕЙНА

*И. Гал*

Автор описал простой способ, по которому уже достаточно для анализа 1 мг-а действующего материала хлорсодержащих средств для защиты растений, чтобы доказать присутствие их в пищевых продуктах. Метод применяется для предварительного анализа. Полученные экстракты возможно применить для дальнейшего испытания, цель которого заключается в окончательном решении, по которому выносятся присутствует-ли в пищевом продукте ООТ или НСН.

## NACHWEIS VON CHLORHALTIGEN PFLANZENSCHUTZMITTELN IN LEBENSMITTELN VERMÖGE DER BEILSTEIN-PROBE

*I. Gál*

Verfasserin stellte fest, dass sich die Beilstein — Probe — bei Extraktion von wenigstens 1 mg Wirksubstanz — zum Nachweis von chlorhaltigen Pflanzenschutzmitteln in Lebensmitteln eignet. Das Verfahren besitzt einen vorversuchartigung Charakter. Die gewonnenen Extrakte können zu weiteren Versuchen verwendet werden, die zu entscheiden haben, ob es sich um die Gegenwart von DDT oder HCH handelt.

## DETECTION OF CHLORINE-CONTAINING PLANT PROTECTING AGENTS IN FOODS BY THE BEILSTEIN TEST

*I. Gál*

According to the investigations of the author, the Beilstein test is suited for the detection of the presence of chlorine-containing plant protecting agents in foods when at least 1 mg of active agent is extracted. The method is, however, only of an informative character. The extracts obtained may be used for further investigations to prove whether DDT or HCH is present in the food sample.

## PREUVE DES PRÉSERVATIFS DE PLANT A TENEUR EN CHLORE DANS D'ALIMENTS

*I. Gál*

Suivant ce que l'auteur a constaté, l'épreuve selon Beilstein est capable à prouver des préservatifs de plant à teneur en chlore dans d'aliment, si dans le test ceux-ci se présentent à une quantité au moins d'un mg. Le procédé est d'un caractère préliminaire; on peut faire usage des extraits, obtenus à cette façon, dans la suite des analyses, destinées à décider s'il y a de DDT ou HCH dans les denrées en question.