

Szerves mikroszennyezők nyomonkövetése különböző élelmiszerek előállításánál

Hovánszki Dóra¹ – Prokisch József¹ – Kiss Attila²
– Győri Zoltán¹

¹Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum,
Mezőgazdaságtudományi Kar,
Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai
Intézet, Debrecen

²Eszterházy Károly Főiskola, Természettudományi Főiskolai Kar,
Biológiai Intézet, Biokémia és Molekuláris Biológia Tanszék, Eger
hovanszki@agr.unideb.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során megvizsgáltuk különböző élelmiszerek alapanyagait, a gyártás során felhasznált valamennyi adalék- és segédanyagot, illetve a késztermékeket bizonyos szerves mikroszennyezőket illetően. Klórozott szénhidrogén típusú növényvédő szerek, poliklórozott bifénilek és egyéb, jelenleg alkalmazott peszticidek maradványait kerestük az említett élelmiszerekben.

Mintáink három fő típusba sorolhatók: sütőipari termékek, konzerv gomba, húsipari termékek. A sütőipari termékek és a konzerv gomba vizsgálatai nem adtak pozitív eredményt, ami azt jelenti, hogy a természetstechnológia során használt hatóanyagok és a környezeti szennyezők nem jelentek meg kimutatható koncentrációban.

A húsok, halak vizsgálati eredményei azonban jól mutatják a poliklórozott vegyületek perzisztenciáját és lipofil jellegét, ugyanis ezekben az élelmiszerekben kimutathatók egyes komponensek, a PCB-kongenek koncentrációja az általunk mért mintákban 9,8-24 µg/kg között változik.

Kulcsszavak: peszticid, élelmiszer, poliklórozott vegyületek, GC

SUMMARY

We analysed the raw materials in various food products, including additives, carrier solvents and end product for several selected organic pollutants. We analysed these food products for the type of chlorinated hydrocarbon pesticides, polychlorinated biphenyls and other currently used pesticides.

We analysed three product categories: bakery products, canned mushroom and meat products. The analysis of the bakery products and of the canned mushroom did not conclude in positive findings, which means that these products contained the agents given during the production of the product and the environmental pollutants in undetectable low concentration.

However, the results for meat and fish products indicate that polychlorinated compounds are persistent and are of a lipophil character, as some of these components have been detected in these food products, the concentration of the PCBs were detected in the range of 9.8-24 µg/kg.

Keywords: pesticide, food, polichlorinated compounds, GC

BEVEZETÉS

Az élelmiszerbiztonság szempontjából a lehetséges szennyezők felkutatása és kimutatása nagyon fontos feladat. Célszerű először megvizsgálni, miként kerülhetnek a nem kívánatos anyagok az élelmiszerekbe. A minőségi paraméterek a termeléstől a fogyasztóig vezető úton bármikor megváltozhatnak. A szennyezésre vonatkozó vizsgálatok tervezésekor figyelembe kell venni a növénytermesztés, növényvédelem, állattenyésztés, feldolgozás, szállítás, stb. során felhasznált vegyszerek összességét, ezek mindegyikének maradványa veszélyforrás lehet a leendő élelmiszer számára.

A termesztés és a technológia során az élelmiszerekbe esetlegesen bekerülhető anyagok mellett kiemelt figyelmet fordítottunk a szennyezőknek egy olyan csoportjára, melyek már nincsenek használatban, perzisztens jellegük miatt mégis jelen vannak környezetünkben és veszélyforrást jelenthetnek. Ezek az úgynevezett klórozott szénhidrogén típusú peszticidek illetve a poliklórozott bifénilek.

A klórozott származékok élelmiszerekből történő vizsgálatával többen foglalkoztak már. Ruus és munkatársai (1999) tengerből származó élelmiszerekben határozták meg a PCB kongenek, DDT, HCH koncentrációját, megállapították az úgynevezett biomagnifikációs faktort. A tengerek ilyen jellegű szennyezettsége régóta ismert tény és a kagylókban, halakban való felhalmozódásra számos példa van az irodalomban (Voets és mtsai, 2006).

Munkánk során célként tűztük ki különböző élelmiszerek útjának nyomon követését az alapanyagoktól a késztermékekig, valamint a lehetséges szerves szennyezőkre vonatkozó vizsgálatok megtervezését és elvégzését.

A vizsgált termékeket tekintve a legkülönbözőbb élelmiszerek szerepeltek mintáink között: sütőipari termékek (keksz, fagyasztott réteslap), konzerv gomba, hal- és húsárak.

Megvizsgáltuk valamennyi alapanyagot és a gyártási technológiák során felhasznált kísérő- és segédanyagokat, illetve a késztermékeket. Minden minta esetében meghatároztuk a különböző klórozott származékok (klórozott szénhidrogén típusú növényvédő szerek, poliklórozott bifenilek) koncentrációját, valamint lehetséges szennyezőként kerestük a növénytermesztésben ma is használatban levő hatóanyagokat.

A klórozott származékok vizsgálatát azért tartottuk fontosnak, mert sokáig széles körben használatban voltak növényvédőszerként, a poliklórozott bifenilek pedig peszticid hatásfokozó adalékként, dielektromos folyadékként, lágyítószerként. Valamennyiükre jellemző a stabil, gyűrűs szerkezet, a széles toxicitási spektrum és a perzisztencia. A környezetben hosszú ideig megmaradnak, erős lipofil jellegük miatt pedig könnyen felhalmozódhatnak az élő szervezetekben, elsősorban a zsírszövetben.

ANYAG ÉS MÓDSZER

Vizsgálataink során a minták előkészítését és mérését az MSZ EN 1528-1-4 és MSZ EN 14475/1-87, valamint a Takarmánykódex (2004) alapján végeztük.

A különböző típusú élelmiszerek különböző hatóanyagokra más-más előkészítést igényelnek, a vizsgált anyagok listája és az alkalmazott minta feldolgozási módszerek az 1. táblázatban vannak összefoglalva.

A szerves szennyezők kinyerése az egyes élelmiszerekből a megfelelő szárítás, aprítás, turmixolás, stb. után különböző szerves oldószer elegyekkel történt, laboratóriumi rázógépen.

Ezt követte a szűrés, majd bepárlás rotációs vákuumbepárló készülékkel (Büchi).

A betöményített mintákat ezek után zsirtalanítani és tisztítani kell. A zsirtalanítás KL SX-3 típusú félautomata gélkromatográfjal történt, BIO-BEADS SX-3 gél felhasználásával, az eluens ciklohexán: etil-acetát 1:1 arányú elegye volt.

A zsirtalanított mintákat ezután kromatografáltuk részlegesen dezaktivált szilikagél minioszlopon, különböző eluensekkel, növekvő polaritási sorrendben.

A minták előkészítéséhez Scharlau gyártmányú GC-maradékanalízishez megfelelő tisztaságú oldószereket használtunk (n-hexán, diklór-metán, acetón, ciklohexán, etil-acetát).

A kalibráló oldatok és a belső standardek Merck gyártmányú peszticid-mixekből készültek.

Méréseinket VARIAN CP-3800 típusú gázkromatográfjal végeztük ECD detektorral, valamint VARIAN 4000 típusú GC-MS-sel.

A klórozott származékok mérése elektronbefogós detektorral történt (GC-ECD), a paraméterek a következők voltak:

Készülék típusa: VARIAN CP-3800 GC
 Kolonna típusa: CP 8907 FACTOR FOUR
 CAPILLARY COLUMN 15 m * 0,25 mm

Kolonna hőmérsékletprogramja: 50°C 1 perc;
 50-180°C 25°C/perc; 180-250°C 4°C/perc; 250°C
 1 perc

Vivőgáz: Hélium 1.0 mL/perc (6.0 Linde)

Injektálási térfogat: 1 µl

Detektor hőmérséklete: 250°C

1. táblázat

A vizsgált minták listája és az alkalmazott előkészítési módszer

Minta(1)	Előkészítés(2)
SÜTŐIPARI TERMÉKEK(3)	
Háztartási keksz(4)	MSZ EN 14475/1-87
Borkósav(5)	MSZ EN 14475/1-87
Ammónium-hidrogén-karbonát(6)	MSZ EN 14475/1-87
Só(7)	MSZ EN 14475/1-87
Cukor(8)	MSZ EN 14475/1-87
Kekszliszt(9)	MSZ EN 14475/1-87
Fagyasztott réteslap(10)	MSZ EN 14475/1-87
Glutén(11)	MSZ EN 14475/1-87
Burgonyakeményítő(12)	MSZ EN 14475/1-87
Kukoricakeményítő(13)	MSZ EN 14475/1-87
KONZERV GOMBA(14)	
Konzerv gomba egész(15)	MSZ EN 14475/1-87
Konzerv gomba szeletelt(16)	MSZ EN 14475/1-87
Citromsav(17)	MSZ EN 14475/1-87
Só(18)	MSZ EN 14475/1-87
HÚSIPARI TERMÉKEK, HAL(19)	
Kolbász(20)	MSZ EN 1528-1-4
Sertéshús(21)	MSZ EN 1528-1-4
Marhahús(22)	MSZ EN 1528-1-4
Ipari szalonna(23)	MSZ EN 1528-1-4
Bors(24)	MSZ EN 14475/1-87
Pácsó(25)	MSZ EN 14475/1-87
Kömény(26)	MSZ EN 14475/1-87
Csípős paprika(27)	MSZ EN 14475/1-87
Csemege paprika(28)	MSZ EN 14475/1-87

Table 1: The list of the examined food samples and applied preparation method

Sample(1), Preparation(2), Products of baking industry(3), Biscuit(4), Tartaric acid(5), Ammonium-hydrogen carbonate(6), Salt(7), Sugar(8), Biscuit flour(9), Frozen pastry(10), Gluten(11), Potato-starch(12), Maize-starch(13), Conserve mushroom(14), Conserve mushroom unbroken(15), Conserve mushroom, sliced(16), Citric acid(17), Salt(18), Products of meat industry, fish(19), Sausage(20), Pork(21), Beef(22), Fat bacon(23), Pepper(24), Pickle salt(25), Cumin(26), Hot pepper(27), Sweet pepper(28)

A foszforsavészter származékok, triazol származékok, illetve fenoxiecetsav származékok meghatározását GC-MS-sel végeztük, az alábbi paraméterek mellett:

Készülék típusa: VARIAN 4000 GC-MS

Kolonna típusa: CP 8944 FACTOR FOUR
 CAPILLARY COLUMN 30 m * 0,25 mm
 Kolonna hőmérsékletprogramja: 70°C 1 perc;
 70-160°C 20°C/perc; 160-250°C 5°C/perc; 250°C
 5 perc
 Vivőgáz: Hélium 1.0 mL/perc (6.0 Linde)

Injektálási térfogat: 1 µl
 Detektor hőmérséklete: 250°C

A 2. táblázatban összefoglaltuk a detektált hatóanyagokat és kimutatási határait, valamint a detektor típusát.

2. táblázat

A detektált hatóanyagok, detektor típusok és a kimutatási határok bemutatása

Hatóanyag(1)	Detektor(2)	Kimutatási határ (mg/kg)(3)
α-HCH(4)	EC	0,001
β-HCH(5)	EC	0,001
γ-HCH(6)	EC	0,001
δ-HCH(7)	EC	0,001
Heptaklór(8)	EC	0,001
Heptaklór-exo-epoxid(9)	EC	0,001
Aldrin(10)	EC	0,001
Dieldrin(11)	EC	0,001
Endrin(12)	EC	0,001
Endrin-aldehyd(13)	EC	0,001
Endosulfán I(14)	EC	0,001
Endosulfán II(15)	EC	0,001
4,4' DDD(16)	EC	0,001
4,4' DDE(17)	EC	0,001
4,4' DDT(18)	EC	0,001
Epoxikonazol(19)	MS	0,05
Ciprokonazol(20)	MS	0,05
Pirimifosz-metil(21)	MS	0,005
Pirimikarb(22)	MS	0,05
2,4-D(23)	EC	0,01
PCB 28(24)	EC	0,005
PCB 52(25)	EC	0,005
PCB 101(26)	EC	0,005
PCB 138(27)	EC	0,005
PCB 153(28)	EC	0,005
PCB 180(29)	EC	0,005

Table 2: Table of the detected components, method of detection and

Agent(1), Detector(2), Detection limit(3), α-HCH(4), β-HCH(5), γ-HCH(6), δ-HCH(7), Heptachlor(8), Heptachlor-exo-epoxide(9), Aldrin(10), Dieldrin(11), Endrin(12), Endrin-aldehyde(13), Endosulfán I.(14), Endosulfán II.(15), 4,4' DDD(16), 4,4' DDE(17), 4,4' DDT(18), Epoxiconazol(19), Ciproconazol(20), Pirimiphos-methyl(21), Pirimicarb(22), 2,4-D(23), PCB 28(24), PCB 52(25), PCB 101(26), PCB 138(27), PCB 153(28), PCB 180(29)

EREDMÉNYEK

1. Sütőipari termékek és alapanyagaik elemzése

Az általunk vizsgált háztartási keksz és fagyasztott réteslap kiindulási alapanyaga egyaránt az őszi búza termesztése illetve növényvédelme során számos növényvédő szert alkalmaznak, különböző hatóanyag összetételű fungicidok, herbicidok és inszekticidok vannak engedélyezve.

Az általunk kiválasztott és vizsgált hatóanyagok: epoxikonazol, ciprokonazol: triazol típusú fungicidok 2,4 D: fenoxi-ecetsav típusú herbicid

pirimifosz-metil, pirimikarb: foszforsav származék típusú inszekticidok

Ezeket túl megvizsgáltuk valamennyi minta klórozott szénhidrogén típusú növényvédő szer tartalmát, valamint a poliklórozott bifenilek koncentrációját.

Mérési eredményeink alapján az alkalmazott szerek hatóanyagai illetve a környezetben esetlegesen jelenlévő szennyezők a búzalisztben, az adalék- illetve a segédanyagokban és a késztermékben sem jelentek meg. Ezt jól szemlélteti példaként az 1. ábra, melynek alsó részén egy standard, felső részén egy liszt minta kromatogramja látható.

1. ábra: Lisztminta és klórozott szénhidrogén standard (10 mg/kg) kromatogramja

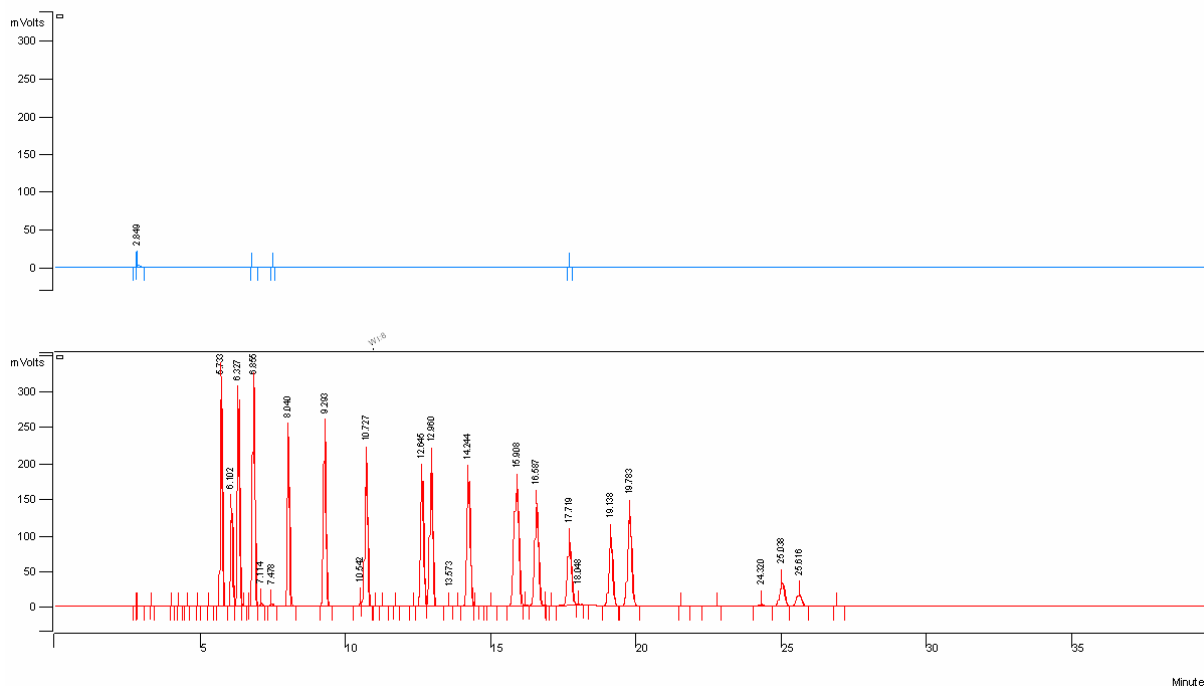


Figure 1: GC-ECD chromatogram of a flour sample and a chlorinated pesticide mix standard (10 mg/kg)

2. Konzerv gomba és alapanyagainak elemzése

Az előzőekhez hasonlóan ebben az esetben is csak negatív eredményeket kaptunk a vizsgált komponensekre vonatkozóan.

3. Húsipari termékek elemzése

A húsipari termékek és hal esetén egyes mintákban megtalálhatók különböző PCB kongénerek és klórozott szénhidrogének nyomai (3. táblázat).

Az élelmiszerek ilyen jellegű szennyezettségére

az irodalomban is számos adatot találhatunk. Léteznek bizonyos arányszámok, mint például az úgynevezett bioakkumulációs tényező (BAF), mely az adott vegyület táplálékláncban és környezeti elemekben kialakult koncentrációjának hányadosa (Páldy és Vaskövi, 2003).

Több irodalmi adat utal arra, hogy a humán táplálékok között a legnagyobb POP (Persistent Organic Pollutants) terhelést a hal jelenti (Mössner és Ballsmiter, 1997; Sapozhnikova et al., 2005).

A 2. ábra egy hal minta kromatogramját mutatja, jól láthatók az egyes PCB kongénereket jelentő csúcsok.

3. táblázat

Az egyes élelmiszerekben mért szerves szennyezők koncentrációja

Minta(1)	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	4,4' DDT
sertéshús (kolbász)(2)	0,0166	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
marhahús (kolbász)(3)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
hal(4)	0,011	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,024	< 0,005
ipari szalonna (kolbász)(5)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0098	0,0441

Table 3: Concentrations of organic pollutants in meals and fish
Sample(1), Pork sausage(2), Beef sausage(3), Fish(4), Fat bacon sausage(5)

2. ábra: Hal minta PCB kromatogramja

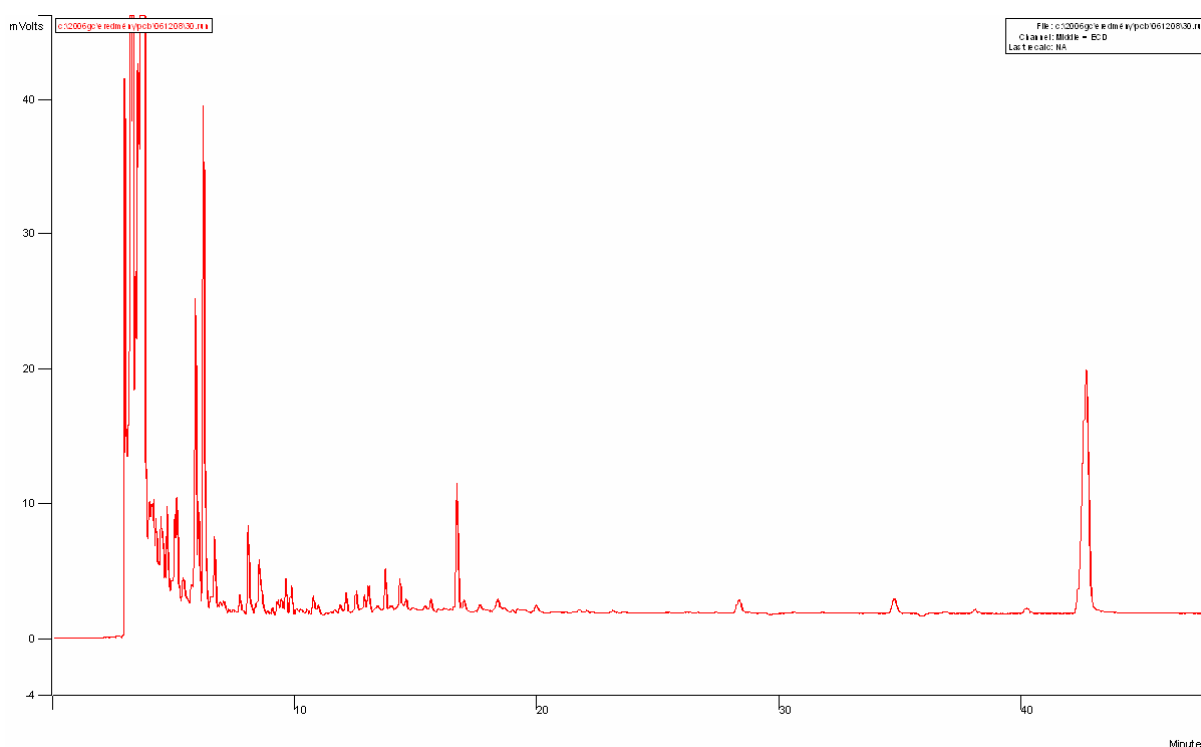


Figure 2: PCB chromatogram of a fish sample

A bevezetésben már említett Ruus és munkatársai (1999) munkája alapján a Σ PCB illetve Σ DDT koncentrációk 209-559 $\mu\text{g}/\text{kg}$ között változnak az adott élelmiszerekben.

Magyarországon is végeztek több felmérést, melyek szerint a poliklórozott vegyületek az ország minden részéről vett anyatej mintában benne voltak, 10-100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ koncentráció között területtől függően változva (Matyasovszky és Sohár, 2003).

Munkánk eredményei azt mutatják, hogy a környezetben hosszú ideje jelen lévő, nehezen lebomló szennyezők akár nagyobb veszélyforrást jelentenek élelmiszereink számára, mint a napjainkban alkalmazott hatóanyagok, ugyanis ezekre vonatkozóan nem találtunk pozitív mintát.

Az ipari szalonnában kimutatott DDT, valamint a halak PCB szennyezettsége azonban arra utal, hogy az élelmiszerbiztonság szempontjából valóban szükség van a folyamatos, ellenőrző vizsgálatokra.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönjük a Bolyai János ösztöndíjalap támogatását, a DE ATC Műszerközpont ösztöndíj támogatását, a GVOP-3.2.1.-2004-04-0161/3.0 pályázat támogatását a gázkromatográfok beszerzésére, valamint köszönjük az Egri Regionális Tudásközpontnak, hogy a mintákat rendelkezésünkre bocsátotta.

IRODALOM

- Matyasovszky K.-Sohár P-né (2003): Poliklórozott vegyületek a női tejben Magyarországon. Fodor József Országos Közegészségügyi Központ 2002 évi munkabeszámolója, 2003. márc. 18-20.
- Mössner, S.-Ballschmiter, K. (1997): Marine mammals as global pollution indicators for organochlorines. *Chemosphere*, 34, 1285-1296.
- Páldy A.-Vaskövi B. (2003): A perzisztens szerves vegyületek előfordulása és környezet egészségügyi jelentősége. Fodor József Országos Közegészségügyi Központ, Tanulmány
- Ruus, A.-Ugland, K.I.-Espeland, O.-Skaare J.U. (1999): Organochlorine contaminants in a local marine food chain from Jarfjord, Northern Norway. *Marine Environmental Research* 48, 131-146.
- Sapozhnikova, Y.-Zubcov, N.-Hungerford, S.-Roy, L.A.-Boicenco, N.-Zubcov, E.-Schlenk, D. (2005): Evaluation of pesticides and metals in fish of the Dniester River, Moldova. *Chemosphere* 60 196-205.
- Voets, J.-Talloen, W.-De Tender, T.-Van Dongen, S.-Covaci, A.-Blust, R.-Bervoets, R. (2006): Microcontaminant accumulation, physiological condition and bilateral asymmetry in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from clean and contaminated surface waters. *Aquatic Toxicology* 79, 213-225.
- MSZ EN 1528-1-4 Zsírtartalmú élelmiszerek. Növényvédő szerek és poliklórozott bifenilek meghatározása.
- MSZ EN 14475/1-87 Peszticidmaradékok vizsgálata élelmiszerekben.
- Takarmánykódex Országos Mezőgazdasági Minősítő Intézet 2004.