

# Prešetrenie spôsobilosti potravín ošetrovaných fungicídnou látkou p-brómfenylizotiokyanátom (PBFI) pre účely konzumu

G. PONGRÁCZ, R. ČECH

---

## Ú v o d

Dôležitou úlohou racionálnej výživy je rozšírenie doteraz chudobného sortimentu dlhodobe skladovaných druhov ovocia a zeleniny a predĺženie účhovy ďalších potravín. Z týchto potravín hlavne mäkké ovocie, určité druhy zeleniny a mäkké mäsové výrobky silno podliehajú mikrobiálnym vplyvom. Týmto nepriaznivým vplyvom na surovinu počas skladovania sa môže predchádzať úpravou prostredia i skladovanej suroviny vhodnou fungicídnou ochrannou látkou.

Medzi najlepšie fungicídne látky patria nesporne izotiokyanáty (ITK) (1). Pre ich vysokú účinnosť, lacnú výrobu a veľkú prchavosť je ich využitie skutočne široké. Vychádzajúc z poznatkov pracovníkov SVŠT Bratislava, ktorí sa už dlhší čas zaoberajú štúdiom vplyvov alifatických a aromatických ITK na rozmnožovanie, rast a metabolizmus mikroorganizmov, a na základe vlastných výskumných prác z roku 1967, sme z cca 300 t. č. známych ITK vybrali jeden, a to p-brómfenylizotiokyanát (PBFI).

PBFI o molekulovej váhe 214,1 a bodu topenia 60–62 °C tvorí biele až žltasté ihličky anízovej vône. Táto látka má okrem svojej vysokej účinnosti na plesne ešte ďalšiu výhodu v tom, že je látkou silne prchavou. Aj jej toxicita je dôkladne preskúmaná, dokonca sa používa aj ako liečivo (Trichofytocid Spofa). Pokusy uskutočnené na SVŠT v Bratislave dokazujú, že dávky PBFI až 1 gramové podávané myšiam per os na 1 kg telesnej váhy vyvolávajú 50 % usmrtenie (2). To by sa rovnalo 70–80 g PBFI pre dospelého človeka (pre porovnanie LD-50 kuchynskej soli je len cca 5 krát vyššia).

I keď PBFI má nízku toxicitu, predsa len má niektoré závažné účinky. Drobnica napr. udáva, že ITK význačne inhibujú procesy energetického metabolismu živočíšnych buniek (dýchanie, anaerobné kvasenie, glykolýzu) a že vysvetlenie tohoto účinku treba hľadať v blokovaní niektorých enzýmov (3). Inaktivácia týchto enzýmov súvisí s blokovaním SH skupín (4). Nemec udáva, že ITK vplývajú na činnosť štítnej žľazy a majú strumigenný účinok (5). Podľa Michajlovského je dôležitá najmä reakcia značne reaktívnej  $-N=C=S$  skupiny s amoniakom a organickými amínmi za tvorby príslušných derivátov tiomočoviny (6). Podobná je aj reakcia ITK s aminokyselinami za vzniku tiokarbamylov, ktoré sa ľahko cyklizujú na tiohydantoíny.

Na základe dlhoročných prác odborníkov teda nie je zatiaľ dokázaná zdravotná nezávadnosť PBFI, skôr naopak (liečivo Trichofytocid Spofa je masť s obsahom PBFI a používa sa výhradne zvonka). Dá sa teda predpokladať záporné stanovisko zdravotníckych orgánov v prípade schválenia použitia PBFI v potravinárskom priemysle. Zostáva však možnosť dokázať, že veľmi prchavé činidlo PBFI za pomerne krátky čas vyprchá z exponovaných potravín, prípadne treba hľadať spôsob (teplo, vetranie, podtlak atď.) na 100-0%-né odstránenie jeho reziduí.

Na dokazovanie vyprchávania veľmi malého množstva PBFI z exponovaných potravín bežné chemické alebo mikrobiologické analytické metódy pre ich menšiu citlivosť nevystačia. Preto sme si vybrali veľmi citlivú analytickú metódu, a to analýzu PBFI pomocou rádioizotópu, beta-žiariča  $^{35}\text{S}$ .

### Teoretická časť

PBFI sa vyrába bromáciou acetanilidu a kyslou hydrolýzou získaný p-brom-anilínhydrochlorid sa podrobí reakcii s tiofosgénom. Je dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách a nerozpustný vo vode. S kyselinami a alkáliami sa rozkladá hlavne za tepla a pri dlhšom pôsobení. Najstabilnejší je okolo pH 7. S alkoholmi reaguje zvlášť za tepla za tvorby príslušných tiouretánov.

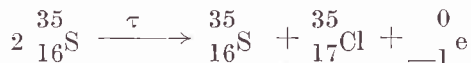
Rádioaktívny PBFI sa pripravuje izotóповou výmennou reakciou medzi PBFI a elementárnou sírou  $^{35}\text{S}$  (špec. aktivita 1–5 mCi/mg) pri teplote 180 °C a prebieha podľa rovnice:



Termický rozklad z preparatívneho hľadiska je zanedbateľný. Týmto spôsobom možno prakticky jednostupňovou reakciou pripraviť vysoko čistý PBFI s požadovanou špecifickou aktivitou (7).

Vlastná analýza PBFI, resp. zistenie stupňa a rýchlosti vyprchávania PBFI z exponovaných potravín sa uskutočňuje sledovaním ubúdania celkovej aktivity týchto potravín.

Pre zistenie rýchlosti vyprchania PBFI z potraviny pomocou sledovania celkovej aktivity je potrebné poznať prirodzený pokles aktivity následkom rozpadu atómov rádioaktívnej síry:



kde doba polovičného rozpadu  $^{35}\text{S}$   $\tau = 87,1$  dní.

Nesmieme samozrejme zabudnúť ani na to, že v materiále stále existuje určitá minimálna aktivita. Zapríčiňuje to hlavne reakcia dusíka s neutrónmi vznikajúcimi následkom kozmického žiarenia:



Na každom  $\text{cm}^2$  povrchu našej zeme vznikajú 2,1–2,4 atómy takeého rádioaktívneho uhlíka za 1 sek., ktoré po reakcii s kyslíkom na  $\text{CO}_2$  pomocou asi-

milačných pochodov sa dostanú do živého materiálu. Táto aktivita a tzv. pozadie, zapríčinené priamo kozmickým žiarením odpočíta sa od celkovej aktivity.

Pokles aktivity následkom rozpadu rádioaktívnej síry môžeme presne vypočítať pomocou rovnice:

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n,$$

kde  $n$  je momentálna aktivita v čase  $t$ ,  $k$  je konštanta a výraz  $-\frac{dn}{dt}$  pokles aktivity za čas.

Horeuvedenú diferenciálnu rovnicu napíšeme v tvare

$$\frac{dn}{n} = -k \cdot dt, \text{ a po integrovaní}$$

$$\ln n + c = -k \cdot t \quad (A)$$

V rovnici (A) sú dve neznáme konštanty  $c$ ,  $k$ . Tieto môžeme odstrániť použitím známych hodnôt  $t = 0$  (vtedy  $n = n_0 = 100\%$ ) a  $t = \tau$  (vtedy  $n = \frac{n_0}{2} = 50\%$ ). Dosadením do rovnice (A)  $\ln n_0 + c = 0$ , teda  $c = -\ln n_0$ , rovnica (A) sa premení na  $\ln n - \ln n_0 = -k \cdot t$  (B),

a dosadením  $t = \tau$ ,  $\ln \frac{n_0}{2} - \ln n_0 = -k \cdot \tau$ , z čoho  $\ln \frac{n_0/2}{n_0} = -k \cdot \tau$  a

$$k = \frac{-\ln 1/2}{\tau}.$$

Dosadením do rovnice (B)  $\ln n - \ln n_0 = t \cdot \frac{\ln 1/2}{\tau}$  a ďalej  $t = \tau \cdot \frac{\ln n/n_0}{\ln 1/2}$  (C)

Pre pohodlnejšie počítanie premeníme log. nat. na dekadický logaritmus:

$$\frac{\ln n/n_0}{\ln 1/2} = \frac{\ln n - \ln n_0}{\ln 1 - \ln 2} = \frac{f(\lg n - \lg n_0)}{f(\lg 1 - \lg 2)} = \frac{\lg n - \lg n_0}{-\lg 2} = \frac{\ln n_0 - \lg n}{\lg 2} = \frac{\lg n_0/n}{\lg 2}, \text{ a dosadením do rovnice (C)}$$

$$t = \tau \cdot \frac{\lg n_0/n}{\lg 2} \quad (D).$$

V našom prípade poznáme hodnoty času  $t_0$  až  $t_{10}$ , polovičnej doby rozpadu  $\tau$ , počiatočnej aktivity  $n_0$  a hľadáme hodnoty aktivít  $n_1$  až  $n_{10}$  v čase  $t_1$  až  $t_{10}$ . Preto rovnicu (D) prepracujeme:

$$t = \tau \cdot \frac{\lg n_0 - \lg n}{\lg 2} \text{ a ďalej } \lg n = \frac{\tau \cdot \lg n_0 - t \cdot \lg 2}{\tau} \text{ a z toho konečný vzťah:}$$

$$n = 10^{\frac{\tau \cdot \lg n_0 - t \cdot \lg 2}{\tau}} \quad (E)$$

Pomocou rovnice (E) môžeme vypočítať hodnoty jednotlivých aktivít  $n$ , t. j. prirodzené ubúdanie aktivity rozpadom  $^{35}\text{S}$ :

$\tau = 87,1$  dní,  $n_0 = 100 \text{ ‰}$ ,  $t_0 = 0$  deň,  $t_x = x$  dní

$$n_0 = 10 \frac{87,1.2 - 0.0,301}{87,1} = 10^2 = 100 \text{ ‰},$$

$$n_1 = 10 \frac{87,1.2 - 1.0,301}{87,1} = 10^{1,9965} = 99,20 \text{ ‰},$$

$$n_2 = 10^{1,9931} = 98,42 \text{ ‰}$$

$$n_3 = 10^{1,9896} = 97,64 \text{ ‰}$$

$$n_4 = 10^{1,9862} = 96,87 \text{ ‰}$$

$$n_5 = 10^{1,9827} = 96,10 \text{ ‰}$$

$$n_6 = 10^{1,9793} = 95,34 \text{ ‰}$$

$$n_7 = 10^{1,9758} = 94,58 \text{ ‰}$$

$$n_8 = 10^{1,9724} = 93,83 \text{ ‰}$$

$$n_9 = 10^{1,9689} = 93,08 \text{ ‰}$$

$$n_{10} = 10^{1,9654} = 92,34 \text{ ‰}$$

V praktických meraniach aktivity  $n$  vyjadrujeme v  $\text{‰}$  početnosti.

### Experimentálna časť a diskusia

Keď chceme zistiť, či PBFI po expozícii samovoľne vyprchá z exponovaných potravín, je potrebné exponovať tieto potraviny s rádioaktívnym PBFI o dostatočne vysokej špecifickej aktivite a o takej koncentrácii, ktorá má v praxi 100  $\text{‰}$ -ný účinok.

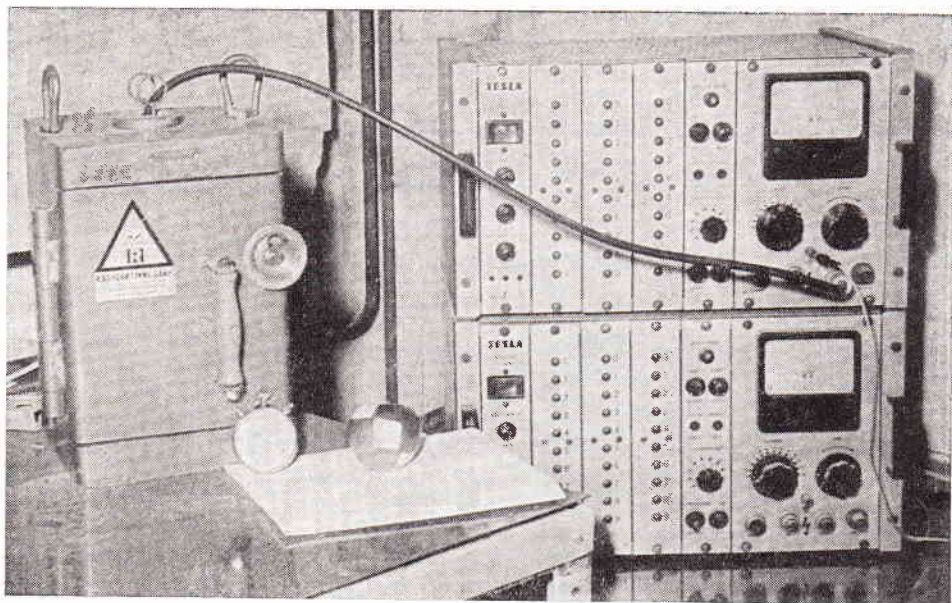
Z predchádzajúcich pokusov vieme, že splynovaním PBFI o koncentrácii 1000  $\text{mg/m}^3$  horiacim metaldehydom za 4 hodiny sa zničia aj najodolnejšie kmene plesní (v našom prípade plesň *Trichoderma konigii*) (8). Aj pripravený rádioaktívny PBFI mal žiadúcu špecifickú aktivitu, — vzhľadom na použité koncentráciu, — a to 60 až 70  $\text{mCi/g}$ .

Ako testovací biologický materiál sme použili jablká odrody Starking.

V našom prvom pokuse po štvorhodinovej expozícii (pri 20 °C) sme premiestnili jablká do čistého priestoru o teplote +1 °C.

Za účelom zistenia jablkami absorbovaného množstva rádioaktívneho PBFI sme okamžite po ukončení expozície odobrali jedno jablko a odmerali jeho aktivitu. Analýzu sme robili zo šupky a z podkožného pletiva, a to z troch miest (vrch, stred, spodok), počítajúc s tým, že vrchná časť jablka vykazuje následkom pozvolnej sedimentácie aerosolu PBFI väčšiu aktivitu. Priemery z týchto hodnôt sme považovali ako počiatkové aktivity (v  $\text{‰}$  početnosti) a označili sme ich ako 100  $\text{‰}$ -né. Aktivitu sme sledovali prístrojom BM-353 s trubicou AB 30/30 (pozri obr. 1), a to po dobu 9 dní (pozri tab. 1 a graf 1).

Na obraze 1 vidieť prístroj BM-353 na meranie rádioaktivity. Taktiež vidieť exponované jablko s vyrezanými plochami, z ktorých sa merá aktivita. Každé meranie sa uskutoční 5 krát (po dobu 1 min.) a do tabuľky sa naznačia priemerné hodnoty týchto meraní.



Tab. 1. Vyprchávanie PBFI z jablák pri teplote 1 °C, merané poklesom aktivity  $^{35}\text{S}$

Dň po expozície	Početnosť/min.						Pozadie (odpočítané)
	Šupka					Podkožné pletivo	
	Vrch	Stred	Spodok	Priemer	%		
0	1059	582	357	666	100,0	10	17
1	371	200	134	235	35,3	0	
2	201	113	79	131	19,7	0	
3	174	111	78	121	18,2	0	
6	113	83	41	79	11,9	0	
9	94	44	27	55	8,3	0	

Z tab. 1 vidieť, že pri krátkodobej expozícii sa PBFI prakticky nedostane do jablčnej drene, je zadržaný šupkou, — tým sa dá vysvetliť, že po pomerne kratších expozíciách sú viditeľné zmeny (nežiadúce účinky) len na šupke jablák. Ďalej sa potvrdila správnosť nášho predpokladu o pozvoľnej sedimentácii aerosolu PBFI; pomer aktivít vrchnej, strednej a spodnej časti jablák je približne 9:5:3. Z výsledkov tohto pokusu sme získali jeden veľmi dôležitý po-

znatok: za týchto podmienok neprebíha samovoľné vyprchávanie PBFI z exponovaných jabĺk na 100 %.

V druhom pokuse sme dobu expozície predĺžili na 24 hodín a vytvorili sme podmienky pre lepšie vyprchávanie PBFI z exponovaných jabĺk.

Jablká po 24 hod. expozície s PBFI o konc. 1000 mg/m<sup>3</sup> sme rozdelili na dve skupiny. Prvú sme uložili do uzavretého priestoru pri teplote +1 °C (ako v 1. pokuse), druhú sme umiestnili v digestóriu s prirodzenou ventiláciou pri teplote 20 °C. Výsledky poklesu aktivity jabĺk sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2. Pokles aktivity jabĺk následkom vyprchávania rádioaktívneho PBFI v závislosti od dĺžky expozičnej doby

Teplota = 1 °C (1000 mg/m <sup>3</sup> . 24 hod.)					
Dni po expozícii	Početnosť				
	Vrch	Stred	Spodok	Priemer	%
0	458	296	152	302	100,0
1	224	152	80	152	50,3
2	196	106	56	119	39,4
6	94	63	35	64	21,2
9	59	43	12	38	12,6
Teplota = 20 °C (1000 mg/m <sup>3</sup> . 24 hod.)					
0	458	296	152	302	100,0
1	162	99	50	104	34,4
2	71	68	40	60	19,9
4	39	35	31	35	11,6
6	37	38	25	33	10,9

Výsledky tohto pokusu potvrdzujú záver z prvého pokusu, totiž pri teplote +1 °C neprebíha samovoľné vyprchávanie PBFI z exponovaných jabĺk na 100 %. Ďalej, ako z tab. 2 a grafu 2 dobre vidieť, pokles aktivity jabĺk pri 20 °C je oveľa prudší, no konečný efekt je podobný, ako pri teplote 1 °C: vyprchávanie PBFI sa časom zastaví. Porovnaním tab. a grafu 2 s tab. a grafom 1 vidieť, že predĺžením expozičnej doby hodnoty zostatkovej aktivity sú väčšie.

Nakoľko z týchto výsledkov sa dá predpokladať, že PBFI počas expozície sa premení na menej prchavé látky, usporiadali sme ďalší pokus, ktorým sme sledovali pokles aktivity jabĺk následkom vyprchávania rádioaktívneho PBFI v závislosti od dĺžky expozičnej doby.

Jablká sme vystavili účinku rádioaktívneho PBFI o konc. 1000 mg/m<sup>3</sup> po

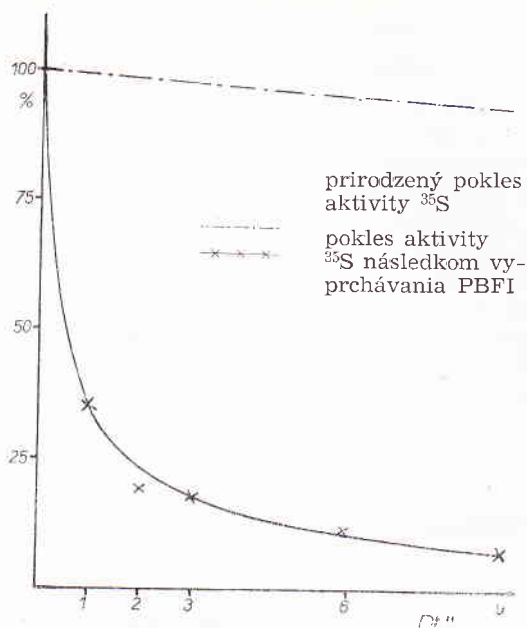


Tab. 3. Pokles aktivity jabĺk následkom vyprchávania rádioaktívneho PBFI v závislosti od dĺžky expozičnej doby:

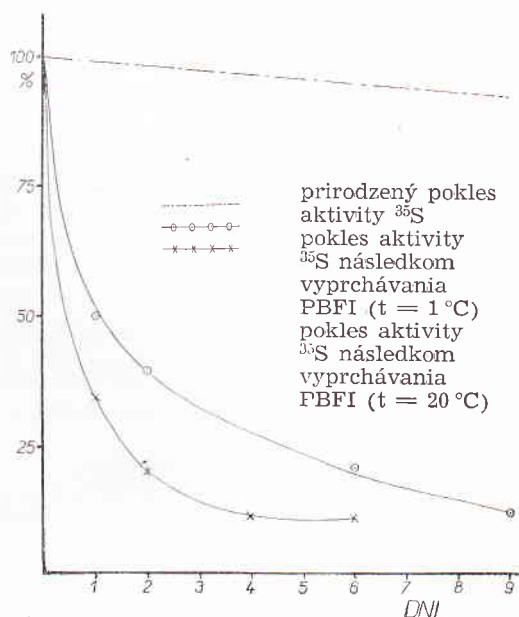
4 hodinová expozícia (1000 mg/m <sup>3</sup> )					
Dní po expozícii	Početnosť				
	Vrch	Stred	Spodok	Priemer	‰
0	470	252	171	298	100,0
1	163	92	57	104	34,9
4	86	45	32	54	18,1
6	53	25	20	33	11,1
8	46	21	12	26	8,7
11	28	19	12	20	6,7
24 hodinová expozícia (1000 mg/m <sup>3</sup> )					
0	432	201	114	249	100,0
1	172	94	73	113	45,4
4	88	46	26	53	21,3
6	65	44	29	46	18,5
8	48	37	16	34	13,7
11	44	33	17	31	12,4
120 hodinová expozícia (1000 mg/m <sup>3</sup> )					
0	407	229	145	260	100,0
1	276	140	65	160	61,5
4	171	76	39	95	36,5
6	154	60	38	84	32,3
8	129	52	25	69	26,5
11	119	49	20	63	24,2

dobu 4, 24 a 120 hodín. Potom sme ich uložili do uzavretého priestoru pri teplote +1 °C. Výsledky poklesu aktivity sú uvedené v tab. 3 a graficky znázornené v grafe 3.

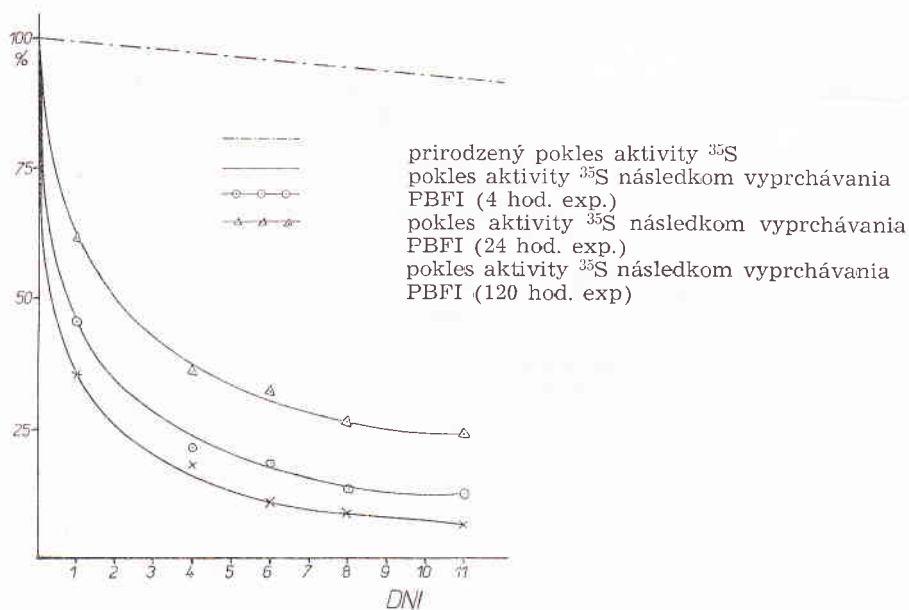
Z tab. 3 a grafu 3 vidieť, že výška zostatkovej aktivity je úmerná expozičnej dobe. Z týchto výsledkov sa dá s najväčšou pravdepodobnosťou usúdiť, že PBFI počas expozície sa premení na menej prchavé komponenty.



Graf 1. Vyprchávanie PBFI z jabĺk pri 1°C merané poklesom aktivity  $^{35}\text{S}$



Graf 2. Pokles aktivity jabĺk následkom vyprchávania PBFI ( $t_1 = 1^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 20^\circ\text{C}$ )



Graf 3. Pokles aktivity jabĺk následkom vyprchávania PBFI v závislosti od dĺžky expozičnej doby



## Z á v e r

Najkratšia možná expozičná doba PBFI, t. j. štvorhodinová expozícia, je podmienená účinnosťou činidla na plesne (8). Za ten čas sa PBFI pravdepodobne už čiastočne premení na iné komponenty. Zloženie a účinnosť týchto sekundárnych produktov nie sú nám známe. Nakoľko PBFI vyvoláva aj nežiadúce vedľajšie zmeny u jabĺk (8), považujeme použitie PBFI na predĺženie úchovy jabĺk (to platí aj na iné druhy ovocia a zeleniny, u ktorých má PBFI nežiadúce vedľajšie účinky) za n e v h o d n é.

Použitím PBFI na predĺženie úchovy mäkkých mäsových výrobkov sme dosiahli veľmi sľubné výsledky (8). Pri týchto pokusoch sme nespozorovali žiadne nežiadúce vedľajšie účinky. Preto v ďalších pokusoch sa zameráme na základe dosiahnutých výsledkov na preskúšanie účinkov, resp. na sledovanie vyprchávania PBFI u mäkkých mäsových výrobkov.

## S ú h r n

Autori sledovali vyprchávanie fungicídnej látky p-brómfenylizotiokyanátu (PBFI) z jabĺk pomocou rádioaktívneho PBFI ( $^{35}\text{S}$ ). Zistili, že vyprchávanie PBFI z exponovaných jabĺk neprebíha 100 % -ne, príčinou čoho je pravdepodobne reakcia PBFI na menej prchavé komponenty. Pre predĺženie úchovy jabĺk nepovažujú použitie PBFI za vhodné. V budúcnosti budú sledovať vyprchávanie PBFI z mäkkých mäsových výrobkov.

## P o ě a k o v a n i e

Autori si dovoľujú poďakovať Doc. Ing. Drobnicovi, CSc. a Ing. Augustínovi, CSc., pracovníkom Katedry mikrobiológie Chem. fakulty SVŠT, za poskytnutie značkovaneho PBFI a mnohé cenné rady.

## L i t e r a t ú r a

1. Drob n i c a L. a kol., Biológia, XII, 672. 1957.
2. Zprávy z národného podniku Slovakofarma, 4, 1964.
3. Drob n i c a L., Sborník VŠCHT, Praha, 1960.
4. Drob n i c a L., Internationales Symposium, Berlin, 1967.
5. N e m e c P. a kol., Endocrinologia Experimentalis, I, 71, 1964.
6. Michajlovskij N., Sborník referátov z konferencie, Bratislava, 1966.
7. Augustin J., Drob n i c a L., Kouřil F., Chem. zvesti, 20, 687, 1966.
8. Tvarožek V., Pongrácz G., Závěrečná zpráva ÚVÚPP, Bratislava, 1967.

# Испытание пригодности пищевых продуктов обработанных фунгицидом РВЕІ для пищи.

## Выводы

Авторы исследовали улетучивание фунгицида *p*-bromfenylizotiokyanátu (РВЕІ) из яблок помощью радиоактивного РВЕІ (<sup>35</sup>S). Они обнаружили, что улетучивание РВЕІ из выставленных яблок не происходит 100 % — по, причиной чего по всей вероятности может быть реакция РВЕІ на менее улетучивающие компоненты. На продолжение сохранения яблок авторы не считают РВЕІ пригодным.

В будущем они будут исследовать улетучивание РВЕІ из мягких мясных продуктов.

## Study of Capability of Foods Treated by Fungicide Substances *p*-Bromophenylisothiocyanate (PBF) for Consumption

### Summary

Volatilization of fungicide substances of *p*-bromophenylisothiocyanate (PBF) from apples with the help of radioactive PBF (<sup>35</sup>S) was studied by the authors. It was found that volatilization of PBF from exposed apples does not take place 100 %, the cause of which is probably the reaction of PBF on volatile components. PBF is not considered to be suitable for prolonging the storage of apples. Volatilization of PBF from soft meat products will be studied in the future.

---

Anquez, M.

**Organisation du marché des produits alimentaires lyophilisés.** (Organizácia obchodu s lyofilizovanými potravinárskymi výrobkami)

Bull. Inst. int. Froid, 47, 1967, č. 2, s. 373—389

V r. 1965 svetová celková produkcia lyofilizovaných výrobkov bola okolo 40—50.000 t a to hlavne v USA, VB a NSR. Americký odborník K. Bird, predpovedá pre samotné USA vzrast lyofilizovaných potravinárskych výrobkov v r. 1970 na 100.000 t, čo znamená asi 1 % z celkovej kapacity konzervácie potravinárskych výrobkov teplou cestou a 4 % z kapacity rýchlomrazených produktov. Lyofilizácia i keď je zatiaľ dosť nákladná, má výhľady na rozvoj, nakoľko táto technológia má značné výhody, potraviny si uchovávajú chemickú skladbu, štruktúrne a aromatické vlastnosti, nutričné hodnoty a biologickú rovnováhu.

Leach, A. R.

**Comparation de quelques variétés de légumes conservées par congélation** (Porovnanie rôznych druhov rýchlomrazenej zeleniny)

Bull. Inst. int. Froid, 47, 1967, č. 1, s. 233

Zelená fazuľka, zelený hrášok a brusselská kapusta, boli blanšírované, schladené v ľadovej vode, odkvapkané, hermeticky zabalené do parafinovaných krábic, zmrazené pri -18 °C a uskladnené 4—6 mes. Po skončení skladovacej doby, boli uvarené ešte v zmrazenom stave a vyhodnotené kompetentnými odborníkmi čo do farby, konzistencie a chuti. Najlepšie sa osvedčila odroda fazuľky Divil Fin Precose, Cookham Dene Improved Scarlet Emperor a Tender and True. Z 8 hráškových odrôd za najlepšie boli ohodnotené Kelvedon Triumph, Early Onward a Perfected Freeze. U bruselskej kapusty najlepšia bola odroda Cambridge č. 3, Cambridge Special, Irish Elegance a Jade Cross.