

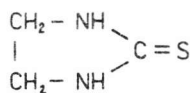
Vplyv technologického spracovania na rezíduá etylén-bis-ditiokarbaminanových fungicídov v potravinách

JANA KOVAČIČOVÁ

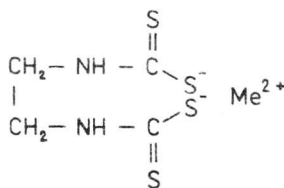
Súhrn. Pri technologickom a kulinárnom spracovaní poľnohospodárskych plodín obsahujúcich rezíduá etylén-bis-ditiokarbaminanových fungicídov (EBDC) sa obsah týchto rezíduí v produkte oproti surovine znižuje, ale hladina toxického metabolitu EBDC, etyléntiomočoviny (ETU), sa zvyšuje. Stupeň konverzie EBDC na ETU a stabilitu ETU možno ovplyvniť technologickými podmienkami. Obsah rezíduí EBDC a ETU vo výrobku sa dá minimalizovať aj fyzikálnym alebo chemickým opracovaním kontaminovanej suroviny pred vlastným spracovaním.

Fungicídy typu solí kyseliny etylén-bis-ditiokarbaminovej (EBDC) patria k najstarším a najrozšírenejším fungicídnym prípravkom vôbec. Už takmer 50 rokov sa používajú na ochranu najmä ovocných drevín, plodovej i listovej zeleniny, zemiakov a viniča pred hubovitými chorobami (u nás napr. prípravky Dithane, Novozir, Perozin). K ich rozšíreniu okrem spoľahlivosti účinku prispela aj pomerne priaznivá toxikologická charakteristika. Ich nízka toxicita pre človeka a teplokrvné živočíchy sa odráža i v relatívne vysokých maximálnych limitoch rezíduí (MLR), stanovených podľa Codex alimentarius, ktoré sa pohybujú od 0,2 mg.kg⁻¹ pre pšenicu, do 5 mg.kg⁻¹ pre bobuľovité ovocie a listovú zeleninu [1]. U nás platné MLR sú podobné, od 0,1 mg.kg⁻¹ pre zemiaky, do 3 mg.kg⁻¹ pre plodovú zeleninu [2]. Z viacerých výskumných štúdií je známe, že EBDC sa v ošetrovaných rastlinách, vo vode i v pôde rozkladajú na rad látok, z ktorých jedna – etyléntiomočovina (ETU) – je zvlášť významná z hygienicko-toxikologického hľadiska pre svoju značnú chronickú toxicitu, najmä kancerogénne, teratogénne a strumigénne účinky [3-5]. MLR pre ETU je 0,01-0,02 mg.kg⁻¹ [20] a jej toxikologické vlastnosti súhrnne opisujú viaceré prehľadné práce [6-8].

Ing. Jana Kovačičová, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.



ETU



EBDC; Me = Mn, Zn

Zmeny rezíduí EBDC pri spracovaní plodín

Rozklad EBDC na ETU bol dokázaný už priamo v postrekových prípravkoch [9, 10], v ošetrovaných rastlinách [11–14], ako aj v zasiahnutých zložkách životného prostredia [15, 16] a za vhodných podmienok prebieha pomerne rýchlo.

Z hľadiska technologického spracovania plodín ošetrovaných fungicídmi na báze EBDC, ako aj ich bežnej kuchynskej úpravy, je zaujímavá možnosť vzniku ETU z rezíduí EBDC priamo pri takomto spracovaní. Na základe výsledkov viacerých modelových štúdií o stabilite EBDC a ETU (napr. [17–19]) môžeme očakávať vznik ETU pri varení alebo inom spracovaní plodín obsahujúcich rezíduá EBDC. Na druhej strane sa pri takýchto procesoch dá predpokladať pokles rezíduí EBDC a konečne aj určitý rozklad ETU, či už vznikajúcej pri spracovaní alebo prítomnej v základnej plodine vplyvom metabolického odbúrania EBDC v rastlinnom organizme. Pritom treba počítať s tým, že ETU je chemicky stálejšia zlúčenina ako EBDC.

Na vznik ETU pri spracovaní plodín obsahujúcich rezíduá EBDC poukázali viacerí autori [16, 21–25]. Newsome [13] sledoval hladiny ETU v rajčiakoch, ošetrovaných počas vegetácie štyrmi rôznymi EBDC prípravkami, a zistil, že hladiny ETU v plodoch sa povarením výrazne zvýšili. Dva týždne po poslednom zo 7 po sebe nasledujúcich ošetrovaní boli rezíduá prípravkov Mancozeb, Manzate D, Polyram 80-W a Zineb 75 W 3,29; 3,20; 0,778 a 1,27 mg.kg⁻¹. Hladiny ETU v tých istých vzorkách nepresiahli 0,011 mg.kg⁻¹, avšak vzrástli o jeden poriadok a viac, keď sa zhomogenizované rajčiaky 10 minút povarili (tab. 1). Stupeň konverzie EBDC na ETU pri varení rajčiakového homogenátu bol 38–48 % (v molárnom vyjadrení). Podľa [24] stupeň konverzie EBDC na ETU pri varení ovplyvňuje prítomnosť plodiny v prostredí a prídavok čpavku. Najvyššia konverzia 72 % sa dosiahla pri varení manebu iba vo vode (bez rastlinného materiálu). Pri varení za prítomnosti plodiny bola konverzia manebu na ETU okolo 50 %, čo sa zhoduje s údajmi v [13].

Konverziou mancozebu na ETU pri spracovaní jabĺk na jablkové pyré,

Tabuľka 1. Rezíduá EBDC a ETU v surových a varených rajčiakoch
Table 1. EBDC and ETU residues in raw and cooked tomatoes

EBDC prípravok ¹	Hladina rezíduí ² [mg.kg ⁻¹]		
	EBDC	ETU za čerstva ³	ETU po 10 min. vare ⁴
Mancozeb	3,29	0,011	0,935
Manzate D	3,20	0,008	0,519
Polyram 80-W	0,778	0,009	0,184
Zineb 75 W	1,27	0,011	0,110

¹EBDC preparation; ²Level of residues; ³Fresh; ⁴After 10-minute cooking.

ktoré je významné ako detská výživa, sa podrobne zaoberal Kocourek [26]. Ukázal, že rozklad EBDC v jablkovom homogenáte prebieha v dvoch fázach: počas prvých 15 minút zahrievania sa mancozeb úplne rozložil na medziprodukty, ktoré v ďalšej fáze degradovali na ETU. Hladiny ETU dosiahli maximum po 30-minútovom zahrievaní, potom prevládla degradácia ETU. Tvorbu a stabilitu ETU v jablkovom pyré značne ovplyvňovala kyslosť prostredia. Pri znížení pH prídavkom kyseliny citrónovej z 4 na 3 sa konverzia mancozebu na ETU výrazne spomalila a aj vznikajúca ETU bola menej stabilná (po 9-mesačnom skladovaní hladiny ETU v sterilizovanom okyslenom pyré klesli z 0,285 na 0,08 mg.kg⁻¹, kým v neokyslenom z 0,82 na 0,61 mg.kg⁻¹). Na základe týchto výsledkov možno usudzovať, že zvýšené hladiny ETU sú pravdepodobnejšie v málo kyslých spracovaných plodinách s vysokým východiskovým obsahom rezíduí EBDC. Tvorba ETU pri zahrievaní jablkového pyré sa znížila aj za prítomnosti redukujúcich látok, napr. kyseliny askorbovej. Toto pozorovanie je v súlade s predpokladaným oxidačným mechanizmom konverzie EBDC na ETU. Za prítomnosti redukujúcich látok sa však zvýši stabilita vznikajúcej ETU, pretože jej degradácia prebieha tiež oxidačným mechanizmom.

Naše modelové pokusy so zemiakmi [27] ukázali, že pri varení a smažení zemiakov s prídavkom 5 mg.kg⁻¹ mancozebu obsah EBDC klesol približne o 2 poriadky. Konečné hladiny boli o niečo vyššie v smažených zemiakových hranolkoch (0,07 mg.kg⁻¹) oproti vareným zemiakom (0,05 mg.kg⁻¹). Najvyššie hladiny EBDC sme našli vo vývare (0,09 mg.kg⁻¹). Pri analýzach cukrovej repy, ošetrenej na skládke cukrovaru proti plesniveniu prípravkom Dithane M-45 (účinná zložka mancozeb), sme v repe nachádzali okolo 0,3 mg.kg⁻¹ EBDC, vo vyrobenom cukre iba 0,1–0,2 mg.kg⁻¹. Zvýšené hladiny mancozebu sme však našli v cukrovarníckych rezkoch (0,4–0,6 mg.kg⁻¹) používaných ako krmivo [28].

Zaujímavé výsledky o vplyve pivovarnického procesu na rezíduá EBDC a ETU publikovali Nitz a kol. [21]. Rezíduí EBDC v chmeli, ktorý sa ako plodina vyznačuje veľkým pomerom povrchu k hmotnosti, bývajú značne vysoké, až 370–490 mg.kg⁻¹. (Podobný jav, hoci nie až v takých extrémnych hodnotách, je známy aj pre iné plodiny s veľkým povrchom a malou hmotnosťou, napr. listovú zeleninu.) Pri varení piva tieto rezíduá prechádzali prevažne na ETU, ktorá sa v podmienkach pivovarnickej technológie ukázala mimoriadne stabilná. Rezíduá ETU, prítomné už v chmeli v množstvách až 4 mg.kg⁻¹, nepodľahli rozkladu ani vplyvom kovovej medi a rôznych stabilizátorov používaných v pivovarnickej technológii. Pri analýzach rôznych druhov piva, vyrobeného v NSR, našli sa hladiny ETU od 0,05 do 0,26 mg.kg⁻¹ [29]. Tieto výsledky prispeli k obmedzeniu používania EBDC fungicídov na ochranu chmeľu v NSR.

Možnosti zníženia rezíduí EBDC a ETU

Vzhľadom na veľmi nízku rozpustnosť EBDC fungicídov vo vode sa tieto látky ukladajú ako rezíduá prevažne na povrchu ošetrovaných plodín a do vnútorného pletiva rastlín prenikajú iba v krajne obmedzenej miere. Naproti tomu ETU, ktorá je vo vode relatívne dobre rozpustná, prechádza do šťavy plodov.

Skutočnosť, že EBDC tvoria prakticky iba povrchové rezíduá, dá sa v praxi využiť na zníženie kontaminácie spracúvaných plodín. Už mechanickým očistením rajčiakov kefkou sa pôvodné rezíduá mancozebu 3,2–4,7 mg.kg⁻¹ znížili na 0,4–0,8 mg.kg⁻¹ [14]. Omývanie rôznych plodín vodou odstránila 33–87 % rezíduí EBDC a veľkú časť rezíduí ETU [30]. K ďalšiemu zníženiu rezíduí EBDC došlo pri spracovaní (mrazenie, konzervovanie), pritom sa však zvýšil obsah ETU, takže jej hladiny v mrazených alebo konzervovaných výrobkoch boli o niečo vyššie ako v umytej surovine. Obzvlášť výrazne s to prejavilo pri špenáte, ktorý ako listová zelenina s veľkým povrchom má tendenciu zachytávať vysoké rezíduá EBDC. Špenát s hladinou pozberových rezíduí 61,9 mg.kg⁻¹ mancozebu a 0,34 mg.kg⁻¹ ETU po umytí vodou obsahoval 9,7 mg.kg⁻¹ mancozebu a 0,02 mg.kg⁻¹ ETU, avšak po príprave mrazeného výrobku obsah ETU sa zvýšil na 0,5 mg.kg⁻¹ a v konzervovanom špenáte na 0,71 mg.kg⁻¹. Rezíduá mancozebu v tých istých výrobkoch boli iba 0,6 a 0,1 mg.kg⁻¹. Zaujímavé však bolo pozorovanie, že podstatne ťažšie sa dali odstrániť rezíduá z plodín ošetrovaných bežnou agrotechnikou pri pestovaní na poli (tzv. field-weathered residues) ako rezíduá nanesené modelovo v experimentálnych podmienkach.

Podstatné zníženie obsahu ETU v prevarených jablkách docielil Newsome [25] dôkladným umývaním, resp. olúpaním jabĺk pred spracovaním. Olúpanie bolo účinnejšie a eliminovalo väčšinu rezíduí, umytím sa docielilo zníženie obsahu ETU v prevarených jablkách o 70 %. V pôvodných, neumytých vzorkách boli hladiny ETU po varení až $0,73 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Postupy na zníženie rezíduí EBDC pred spracovaním, založené na odbúraní chemickou cestou, navrhli Marshall a kol. [31, 32], ktorí túto problematiku systematicky študovali. Umývaním rajčiakov tečúcou vodou sa znížili hladiny EBDC o 50 %. Podobný výsledok, t. j. 52 % zníženie hladiny EBDC, dosiahol sa aj 10-minútovým umývaním vodou a nasledujúcim blanširovaním horúcou vodou, ktoré sa použilo pri spracovaní rajčiakov na rajčiakovú štavu. Podstatne účinnejšie bolo blanširovanie horúcou kyselinou, pri ktorom sa docielil pokles o 79 %. Veľmi účinné sa ukázalo ponorenie do zriedeného roztoku chlórnanu sodného na 4 minúty s nasledujúcim krátkym ponorením do zriedeného roztoku siričitanu sodného. Takéto oxidačné kúpele znížili rezíduá EBDC a ETU v rajčiakoch a zelenej fazuli pod medzu dôkazu analytickej metódy, a to tak čerstvých rezíduí, ako aj rezíduí zostarnutých na poli, ktoré sa 10-minútovým umývaním vodou nedali odstrániť.

Záver

Obsah cudzorodých kontaminujúcich látok, vrátane rezíduí pesticídov, je jedným z dôležitých kritérií kvality potravinárskeho výrobku. Primárnym zdrojom kontaminácie potravinárskych surovín pesticídmi je poľnohospodárska prvovýroba, ktorá má prvoradú možnosť i povinnosť rezíduá pesticídov udržiavať na najnižšej možnej úrovni, napr. dodržiavaním zásad správnej poľnohospodárskej praxe a využívaním princípov integrovanej ochrany rastlín. Aj v spracovateľskej sfére existujú však možnosti minimalizovať obsahy niektorých škodlivín v hotových výrobkoch, prípadne vhodnou úpravou podmienok technologického procesu pozitívne ovplyvniť chemické zmeny prítomných kontaminantov alebo ich interakcie so zložkami potravín.

Literatúra

- [1] Maximum Limits for Pesticide Residues. CAC/PR 2-1984. Rome, WHO/FAO 1984.
- [2] Záväzné opatrenia MZ SSR č. 35/1977, čl. III. Vestník MZ SSR, čiastka 19–20, 1977.
- [3] KHERA, K. S. – IVERSON, F., Teratology, 18, 1978, s. 311.
- [4] GRAHAM, S. L. – HANSEN, W. H. – DAVIS, K. J. – PERRY, C. H., J. Agric. Food Chem., 21, 1973, s. 324.

- [5] O'NEILL, W. M. – MARSHALL, W. D., *Pestic. Biochem. Physiol.* 21, 1984, s. 92.
- [6] ENGST, R. – SCHNAAK, W., *Residue Rev.*, 52, 1974, s. 45.
- [7] IUPAC: Ethylenethiourea. *Pure Appl. Chem.*, 49, 1977, s. 675.
- [8] ROSE, D. – PEARSON, C. M. – ZUCKER, M. – ROBERTS, J. R., *Ethylenethiourea*. NRCC Publ. No. 18469. Ottawa 1980.
- [9] BONTOYAN, W. R. – LOOKER, J. B., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 338.
- [10] BONTOYAN, W. R., LOOKER, J. B. – KAISER, T. E. – GIANG, P. – OLIVE, B. M., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 55, 1972, s. 923.
- [11] KAARS SIJPENSTIJN, A. – VONK, J. W., *Environ. Qual. Safety, Suppl. III*, 1975, s. 57.
- [12] NEWSOME, W. H. – SHIELDS, J. B. – VILLENEUVE, D. C., *J. Agric. Food Chem.*, 23, 1975, s. 756.
- [13] NEWSOME, W. H., *J. Agric. Food Chem.*, 24, 1976, s. 999.
- [14] VON STRYK, F. G. – JARVIS, N. R., *Can. J. Plant Sci.*, 58, 1978, s. 623.
- [15] RHODES, R. C., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 528.
- [16] BLAZQUEZ, C. H., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 330.
- [17] HYLIN, J. W., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 10, 1973, s. 227.
- [18] MARSHALL, J. W., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 357.
- [18] ROSS, R. D. – CROSSBY, D. G., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 335.
- [20] FAO/WHO: *Pesticide Residues in Food: 1980 Evaluations*. FAO Plant Production and Protection Paper 26. Rome 1981.
- [21] NITZ, S. – MOZA, P. N. – KOKABI, J. – FREITAG, D. – BEHECHTI, A. – KORTE, F., *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 600.
- [22] NEWSOME, W. H. – LAVER, G. W., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 10, 1973, s. 151.
- [23] WATTS, R. R. – STORHERR, R. W. – ONLEY, J. H., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 12, 1974, s. 224.
- [24] ONLEY, J. H. – GIUFFRIDA, L. – IVES, N. F. – WATTS, R. R. – STORHERR, R. W., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 60, 1977, s. 1105.
- [25] NEWSOME, W. H., *J. Agric. Food Chem.*, 20, 1972, s. 967.
- [26] KOCOUREK, V., *Kandidátska dizertačná práca*. Praha, VŠCHT 1985.
- [27] KOVAČIČOVÁ, J. a kol., *Analytické metódy na kontrolu a identifikáciu vybraných kontaminantov v potravinách*. Výskumná správa. Bratislava, Výskumný ústav potravinársky 1987.
- [28] HAVIERNIKOVÁ, E. – KOVAČIČOVÁ, J., *Zborník prednášok Laboralim '86*. Banská Bystrica 1986, s. 172.
- [29] NITZ, S. – MOZA, P. N. – KORTE, F., *J. Agric. Food Chem.*, 30, 1982, s. 593.
- [30] PHILLIPS, W. F. – GRADY, M. D. – FREUDENTHAL, R., *U. S. Environ. Protection Agency, Environ. Health Ser.*, EPA No. 660/1-77-021, 1977.
- [31] MARSHALL, W. D. – JARVIS, W. R., *J. Agric. Food Chem.*, 27, 1979, s. 766.
- [32] MARSHALL, W. D., *J. Agric. Food Chem.*, 30, 1982, s. 649.

Влияние технологической обработки на остатки этилен-бис-дитио-карбаматовых фунгицидов в пищевых продуктах

Резюме

При технологической и кулинарной обработках сельско-хозяйственных культур, содержащих остатки этилен-бис-дитио-карбаматовых фунгицидов (EBDC), снижается содержание этих остатков в продукте в сравнении с сырьем, но возрастает

уровень токсического метаболита EBDC, этилентиомочевины (ETU). Степень превращения EBDC на ETU и стабильность ETU возможно изменить избранием технологических условий. Содержание остатков EBDC и ETU в продукте возможно минимизировать также физической и химической обработками контаминированного сырья перед технологической обработкой. Обзор литературы дополнен экспериментальными результатами.

The influence of technological processing on residues of ethylene-bis-dithiocarbamate fungicides in food

Summary

Cooking and technological processing of agricultural crops containing residues of ethylene-bis-dithiocarbamate fungicides (EBDC) results in decreased contents of these residues in the products, compared to the raw material. However, increased levels of a toxic metabolite of EBDC, ethylenethiourea (ETU), appear in the products. The conversion of the EBDC to ETU and the stability of ETU can be influenced by the technological conditions. The contents of EBDC and ETU residues in the product can be minimized by physical or chemical processing of the contaminated crop prior to the technological processing.