

Pajzstetűvel fertőzött almatermés ciánhidrogénes kezelésével kapcsolatos élelmezésegészségügyi vizsgálatok*

CIELESZKY VILMÓS ÉS SZ. DÉNES ANNA

Országos Élelmezés és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest.

Érkezett: 1959. május 6.

A különféle állati kártevők elleni küzdelemben a gázosítás alkalmazásának számos lehetősége adódik. A gázosítás célja általában a mezőgazdasági termények és élelmiszeripari termékek, továbbá raktárak fertőtlenítése, a fertőzés tovaterjedésének megakadályozása. Ennek folytán a gázosításnak igen nagy gazdasági jelentősége van.

A gázosításnál felhasznált anyagok csaknem kivétel nélkül mérgező hatásúak nemcsak a kártevőkre, hanem az emberre és haszonállataira is és így felhasználásuk közegészségügyi, elsősorban munkaegészségügyi és településegészségügyi problémákat vet fel. A gázosítást csakis szakképzettségű emberek végezhetik az előírt egészségügyi rendszabályok szigorú betartása mellett (1).

A gázosításnál használt vegyi anyagok több-kevesebb ideig érintkezésbe jutnak egyes élelmiszerekkel és azok belsejébe is behatolnak. Ez a körülmény élelmezésegészségügyi problémákat vet fel. A gázosítás során itt két fontos feladat adódik:

1. a gáz hatásának vizsgálata: okozott-e a gáz minőségi, azaz érzékszervileg észlelhető változást a kezelt élelmiszerben, csökkent-e az élelmiszer biológiai értéke és végül nem keletkezett-e a gázosítás következtében az élelmiszerben valamely egészségre káros hatású anyag?

2. annak megállapítása, hogy a gázosító anyagból mennyi maradt vissza az egyes élelmiszerekben.

Az első kérdéscsoport az egyes gázosító anyagoknál még kevéssé feltárt és a kutatás stádiumában mozgó problémakör. Ezzel szemben a második kérdésre rendszerint könnyebb feleletet adni. A gázosító anyagok maradékait a nem tartósan megmaradó vegyi szennyezések körébe soroljuk: megfelelő kezelés esetén néhány nap alatt elbomlanak vagy elillannak az élelmiszerekből.

A gázosító anyagok abszorbeálódnak az egyes élelmiszerekben. Az abszorpció mértéke függ az alkalmazott gáz természetétől, koncentrációjától, a behatás időtartamától, a hőmérséklettől, a levegő nedvességtartalmától és mindezek mellett magának az élelmiszernek hőmérsékletétől és természetesen döntő módon annak struktúrájától, összetételétől. Ki kell itt emelnünk, hogy az összetétel szempontjából a víztartalomnak igen jelentős szerepe van. Nyilvánvaló tehát, hogy a felsoroltak figyelembevételével kell megállapítani mindazokat a feltételeket, amelyek betartása esetén — a kívánt hatás elérése mellett — a gázosítás az élelmiszer károsodása nélkül és egészségünkre ártalmatlan maradék visszahagyásával végezhető el. Az előírások betartása esetén a gázosító anyagok maradékai élelmezésegészségügyi szempontból kisebb problémát jelentenek mint általában az élelmiszerekbe jutó egyéb idegen vegyi anyagok, -szennyezések. Szeretnénk azonban kiemelni ezzel kapcsolatban azt, hogy élelmezésegészségügyi szempontból elengedhetetlen és egyben biztonságot is nyújt a gázosítás

*A Növényvédelmi Tudományos Értekezleten (1958. február 24—26) elhangzott előadás alapján, (Szerk.)

helyszíni ellenőrzése, továbbá a kérdéses élelmiszerek gázmaradékokra történő laboratóriumi vizsgálata.

A következőkben a gázosító eljárások közül a ciánhidrogénes kezeléssel kapcsolatosan szerzett néhány tapasztalatunkról és az azokkal összefüggő problémákról kívánunk beszámolni.

Almaszállítmányok ciánhidrogénes kezelése

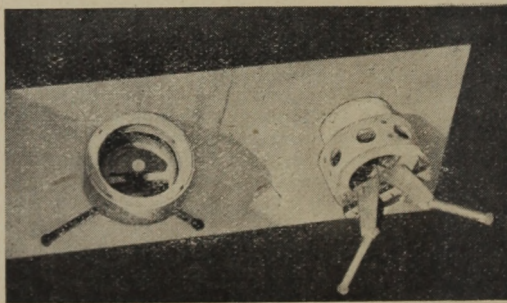
A gázosítás egyik speciális alkalmazása a már leszüretelt almatermés ciángázzal történő kezelése a pajzstetű előlése céljából.

Az 1956. és 1957. évben a pajzstetűvel fertőzött export almaszállítmányok ciánozását a csehszlovák *Asana* Vállalat brigádjai végezték hazánkban. A brigádot vegyészmérnök vezette, beosztottjai a gázosításon kívül különféle egyéb szakmákban is jártas (gépkocsivezető, villanyszerelő stb.) technikusok voltak, ami lehetővé tette a munka gyors megindítását gázosításra külön be nem rendezett helyeken is.

1956-ban a ciánozást elsősorban raktárakban és külön erre a célra épített gázosító-kamrás tehergépkocsikban végezték, míg 1957-ben kizárólag közvetlenül a vasúti kocsikban, zárt tehervagonokban.*)

A gázosításhoz a német Ziklon-B készítményhez hasonló, csehszlovák gyártmányú *Uragan-D* készítményt használtak. Ezek a készítmények a ciángázt préselt cellulóze-darabkáiban abszorbeáltak tartalmazzák és így különféle mennyiségekben konzervdobozokhoz hasonló, légmentesen elzárt bádogdobozokban tárolhatók. A vasúti kocsikban történő ciánozás nagy előnye többek között az is, hogy az egy-egy vagon ciánozásához szükséges ciángáz-mennyiség egy-egy ilyen bádogdobozban helyezhető el. A bádogdobozok felnyitása a gázosító térben külön e célra készített eszközzel történt. A doboznyitó segítségével, mely egy fogazott körkessel van ellátva, az 1. ábrán látható két kar lenyomásával, egyetlen mozdulattal körben felvágható a doboz fedele.

Amennyiben a gázosítás raktárakban vagy vagonokban történik, úgy a doboz tartalmát az almásládák között hagyott járatokban a padlón



1. ábra

Kétkaros körvágókéses fémdoboz nyitó az „Uragon D” részére

*1958-ban a gázosítást már magyar szakemberek végezték.

széthintik. A gázosító-kamrával ellátott gépkocsiknál, a gázosító-kamrától függetlenül részben külön gépi berendezéssel történik a doboz felnyitása (zárt térben) és a gáz csövezetéken keresztül áramlik a gázosító-kamra légterébe és külön berendezés gondoskodik a gáz cirkuláltatásáról.

Amennyiben a gázosítás raktárakban történik, úgy a gáz cirkuláltatásáról villanymotorral meghajtott levegő-turbinával (levegő-ágyúval) gondoskodnak.

A vasúti kocsikban történő gázosítás esetén a gáz cirkuláltatásáról nem szükséges külön gondoskodni.

Az *Asana* Vállalat pontosan kidolgozta az almáciánozásnál betartandó előírásokat (3). A gázosítás feltételei: köd- és páramentes idő, 80%-ot meg nem haladó relatív nedvességtartalom és $+4^{\circ}\text{C}$ -nál nem hidegebb hőmérséklet. A gázosító tér ciánhidrogén-tartalma 0,5—0,6%. A gázosítás ideje a hőmérséklettől függően 45—60 perc, melyet a gázosító tér három órai szellőztetése követ. Itt jegyezzük meg, hogy a szellőztetés befejezése után a széthintett préselt cellulóze-darabkákat összegyűjtik és az üres bádogdobozokban elégetik.

A megengedhető ciánhidrogén-tartalom

A gázosítás ideje alatt az 1 kg almára eső kb. 10 mg ciánhidrogén jelentős része a légtérből a szellőztetés alatt elillan. A ciánozás után néhány órával történt mintavételt követő vizsgálatok alapján az almákban a ciánhidrogén-tartalom általában nem haladja meg az 1 mg/kg-ot (lásd később), amelyet a külföldi államok az átvételnél mint még megengedhető felső határértéket kötnek ki. Ez a határérték jóval alacsonyabb, mint általában a ciángázzal kezelt egyéb élelmiszereknél, mint pl. szárított (aszalt) gyümölcsöknel, borsónál, babnál stb., amelyeknél a nyugati államokban általában 10—25 mg/kg-os, Csehszlovákiában 20 mg/kg-os határértéket engedélyeztek. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezek az élelmiszerek vízzel való főzés után kerülnek fogyasztásra, melynek során ciánhidrogén-tartalmukat gyakorlatilag teljes mértékben elvesztik. Ezzel szemben az alma nyers állapotban, minden további kezelés nélkül is közvetlenül fogyasztásra kerülhet.

A ciánozás során a gyümölcsök által felvehető ciángáz-mennyiségekre vonatkozóan rá kell mutatnunk arra is, hogy a túl nagy ciánhidrogéngáz koncentráció alkalmazása csökkenti a friss gyümölcsök tárolóképességét. A redukáló cukrokban gazdag gyümölcsök nagyobb mennyiségű ciánhidrogént képesek megkötni, mint más élelmiszerek és még inkább a cukrozott gyümölcsök, melyek a megkötött ciánhidrogént hónapokig is képesek megtartani. A ciángáz abszorpcióját ugyanis kémiai reakciók követik, melyek során ciánhidrinek keletkeznek. A ciánhidrinek $\text{pH} > 3$ oldatokban csak nehezen bomlanak és a gyümölcsökben több hónapig zömökben megmaradnak (4). Ez a körülmény teszi szükségessé élelmiszerbiztonsági szempontból a ciánózott almagyümölcs ciánózása után, jobban mondva a forgalomba hozatala előtt a ciánmaradék mennyiségének ellenőrzését.

A ciánhidrogén mikro-meghatározása

A régebben alkalmazott klasszikus vizsgálati módszerek, mint pl. az ezüstnitrátos titrálás káliumjodid-indikátor jelenlétében, a követelményeket kielégítő ellenőrző vizsgálatok céljaira nem alkalmasak, mert ezeknél érzékenyebb eljárásokra van szükség.

Az almák ciánhidrogéntartalmának meghatározására igen alkalmasnak találtuk *Desbaumes* és *Deshusses* eljárását (2), melyet nevezett szerzők gabonamagvak ciánhidrogéntartalmának meghatározására dolgoztak ki.

1.) A meghatározás elve.

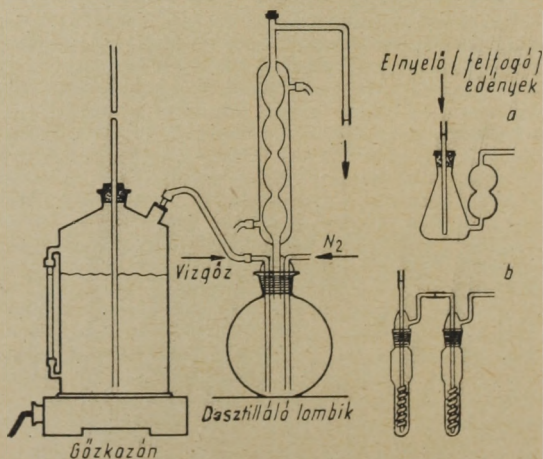
A feldarabolt almamintából a ciánhidrogént savanyú (borkósavas) közegben forró vízgőz és nitrogén áram segítségével e célra szerkesztett készülékben ledestilláljuk. A desztillátumot olyan lúgos kémhatású pufferoldatban ($\text{pH} < 9$ foszfátpuffer) fogjuk fel, amely fenolftalint (0,005%, a fenolftalein redukciós terméke) és kevés rézszulfátot (0,01%) tartalmaz. Réz-ionok jelenlétében a fenolftalin a ciánhidrogén hatására fenolftaleinné alakul át, amelynek színintenzitása az oldat meglúgosítása után ($\text{pH} > 9$) 550 μm -nál mérve arányos a ciánhidrogén mennyiségével.

2.) A készülék leírása.

A desztilláló készüléket a kétféle típusú felfogóedénnyel (a.) és (b.) a 2. ábra mutatja. Ellentétben a régebbi eljárásokkal, amelyeknél a ciánhidrogén az átdestilláló vízgőzzel együtt gyűlt össze a felfogóedényben és így meglehetősen híg oldatban kerülhetett csak titrálásra, ennél a desztillációs berendezésnél a vízgőz a visszafolyó hűtőben kondenzálódik és visszafolyik a desztilláló lombikba. A ciánhidrogénnek a felfogó edénybe történő juttatását a desztilláló lombikon átvezetett nitrogén-gázáram teszi lehetővé.

3.) A meghatározás menete.

A desztilláció megindítása előtt a lombikba helyezük a felaprózott almamintát, majd összeállítva a készüléket, a vízgőz és a nitrogénáram megindítása előtt a hűtő felső részén lévő nyíláson át tölcser segítségével



2. ábra

borkósavat juttatunk a desztilláló lombikba. A tölcser bemosása után a hűtő nyílását gyorsan elzárjuk és megindítjuk a vízgőz, ill. nitrogéngázáramot. A desztillálást egy órán át végezzük, majd a felfogó edényből az oldatot káliumhidroxid-oldattal (0,1%) mérőlombikba mossuk és végül jelig feltöltjük.

A mérést 15 perc várakozási idő elteltével végezzük. A kalibrációs egyenes felvételéhez ezüstnitrátos titrálással meghatározott káliumhidroxidos káliumcianid-törzsoldatot használunk.

A mérés egyszerű fotométerrel is elvégezhető és az eljárás segítségével 10—60 mikrogramm mennyiségű cianhidrogént 5% maximális hibával határozhatunk meg.

Vizsgálatok eredményei

A vizsgálatokat megelőző mintavételt a következőképpen végeztük: a vagon különböző részeiből egy alacsony rekeszre való, mintegy 8—10 kg-nyi mintát gyűjtöttünk. Ebből a mennyiségből kb. 2 kg-nyi almát vettünk ki oly módon, hogy a mintába a rekesz minden részéből kerüljön gyümölcs. Az így kiválasztott almákat késsel feldaraboltuk, a feldarabolt almát jól elkevertük és végül 100 g-nyi mennyiséget vettünk ki belőle, ugyancsak gondosan ügyelve arra, hogy a felvágott minta minden része képviselve legyen.

Az I. táblázatban a nagy számú vizsgálat néhány eredményét közöljük a gázosítás időpontjának, valamint a vizsgálat időpontjának megjelölésével.

1. táblázat

(1) A gázosítás időpontja	(2) A vizsgálat időpontja	(3) HCN-tartalom mg/kg
X. 7. 17	X. 8. 8	0,4
X. 8. 13	X. 8. 15 ²⁰	0,16
X. 9. 11	X. 9. 13	0,2
X. 9. 18	X. 10. 8	0,42
X. 10. 8 ³⁰	X. 10. 12 ¹⁰	0,27
X. 10. 18 ²⁰	X. 11. 8	0,14
X. 11. 13 ³⁰	X. 11. 18 ³⁰	0,8
X. 12. 8 ³⁰	X. 12. 12 ³⁰	4,1
X. 13. 10 ³⁰	X. 14. 8 ³⁰	1,3
X. 14. 15	X. 15. 8	0,45
X. 18. 14 ³⁰	X. 19. 9 ²²	0,4
X. 20. 14	X. 21. 8 ⁴⁰	1,2
X. 23. 12 ³⁰	X. 23. 17	0,35
X. 24. 13	X. 24. 18 ¹⁰	0,05
X. 28. 13 ³⁰	X. 29. 11	0,8
X. 30. 14	X. 31. 11	0,4

A táblázat értékeiből kitűnik, hogy a cianhidrogén-tartalom a gázosítástól számított néhány óra múlva zömében már alatta marad a megengedhető 1 mg/kg-os határértéknek. Az 1 mg-ot meghaladó értékek Jonathán almánál fordultak elő, és valószínűleg azok héjának nagyobb viasz-tartalmára vezethetők vissza, amely — legalábbis átmenetileg — több cianhidrogént képes abszorbeálni. Azt, hogy abszorpcióról és nem kémiai reakcióról van szó, bizonyítja az a körülmény, hogy ezen nagyobb cianhidrogén-tartalmú almákban két-három napi szellőztetés után a cianhidrogén-tartalom 1 mg/kg érték alá csökkent.

Megjegyezni kívánjuk végül, hogy 1 mg/kg cianhidrogén-tartalom felett az almák szagán és ízén a jellegzetes cian — keserű mandulára emlékeztető — zamat is érezhető volt, ami kedvezőtlenül befolyásolja az alma eredeti aromáját. Ezen határérték betartása, illetve ellenőrzése tehát az egészségügyi követelményeken túlmenően minőségi szempontból is indokolt.

*

Az almáciánózással kapcsolatos egészségügyi ellenőrző munkában a Szabolcs-megyei Közegészségügyi és Járványügyi Állomás részéről részt vett dr. Bodnár Sándor orvos higiénikus, valamint Nagy Géza okl. vegyész, akiknek értékes közreműködéséért ez úton is köszönetünket fejezzük ki.

IRODALOM

- (1) A cianhidrogénnel történő gázosításhál követendő rendszabályokat a ma is érvényben lévő 60, 342/1926. K. M. számú rendelet írja elő. Kiadás előtt áll az Egészségügyi Minisztérium korszerű követelményeknek megfelelő rendelete.
- (2) Desbaumes P., Deshusses J.: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hygiene 47, 113 (1956).
- (3) Horák E.: Kaliforniai pajzstetű irtása cianhidrogénnel (1956). (Asana. N. V. Prága 16. Nádrazni 3).
- (4) Page A. B. P. Lubatti O. F.: Chemistry and Industry 723 (1948).

САНИТАРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯБЛОК ОБРАБОТАННЫХ HCN-ОМ ВВИДУ ЗАРАЖЕНИЯ С ЧЕРВЕЦОМ

B. Циелески и А. Денеш

Авторы сообщают результаты исследований обработки с HCN-ом экспортных яблок зараженных с червецом. Исследовали факторы абсорбции и связывания HCN-а а также допустимые пределы содержания HCN-а. Контрольные методы определения пределов содержания сопоставили и установили, что классический метод титрования с AgNO₃-ом не чувствительный, а метод Дебома и Десюса возможно успешно применить для определения содержания HCN-а в 100 г. материала в пределах 10—60 микрограммов. Точность метода $\pm 5\%$.

ERNÄHRUNGSHYGIENISCHE PROBLEME DER BLAUSÄUREBE- HANDLUNG VON AEPFELN GEGEN DIE SCHILDLAUS

V. Cielezky und A. Dénes

Verfasser beschreiben die Ergebnisse von Untersuchungen, die während der Behandlung von Exportäpfeln mit Blausäure zur Verhütung der Schildlausverseuchung in den Jahren 1956—57 durchgeführt wurden und befassen sich mit den Problemen der Absorption, Bindung, sowie der noch erlaubten Höchstmenge der Blausäure. Die Kontrollmethoden für die Überwachung der Einhaltung der Grenzwerte wurden verglichen. Es wurde festgestellt, dass gegenüber dem klassischen und wenig empfindlichen Silbernitrat-Titrierverfahren die Methode von DESBAUMES und DESHUSSES, die die Ermittlung von 10—60 Mikrogramm Blausäure in einer Apfelprobe von 100 g mit einer Genauigkeit von 5% ermöglicht, sehr gut anwendbar ist.

HYGIENIC INVESTIGATION OF APPLES INFECTED BY SCALE INSECT AND TREATED WITH CYANOGEN

V. Cielezky and A. Sz. Dénes

The results of investigations carried out by the authors in the course of treatments with cyanogen of apple supplies destined for exportation and infected by scale insect are presented. Also the conditions of absorption and of binding of cyanogen, and the tolerable limits of application are discussed. On comparing the various methods of controlling the prescribed limits, it was found that, instead of the classical titration with silver nitrate of low sensitivity, the Desbaumes and Deshusses method lends itself readily to this determination. Namely, quantities of 10—60 micrograms of cyanogen in 100 g of apple sample can be determined with a mean error of only 5%.

EXAMEN HYGIÉNIQUE CONCERNANT LES POMMES INFECTÉES AVEC DES COCCIDÉS TRAITÉES À L'ACIDE CYANHYDRIQUE

V. Cielezky et Sz. A. Dénes (Mme)

Les auteurs décrivent les résultats de leurs recherches qu'ils ont fait pour étudier les procédés de traitements à l'acide cyanhydrique ayant en vue d'empêcher l'infection par des coccidés des chargements de pommes destinés à l'exportation. Ils s'occupent de la question de l'absorption et de la fixation de l'acide cyanhydrique et de la valeur limite admissible. Ils ont comparé entre eux les procédés servant à contrôler les valeurs limites et ils ont établi qu'à l'encontre du procédé classique par titrage avec du nitrate d'argent d'une sensibilité relativement petite l'on peut très bien se servir de la méthode de Desbaumes et Deshusses, qui rend possible de doser de 10 à 60 microgrammes d'acide cyanhydrique dans 100 g de pommes avec une erreur de 5% en moyenne.