

Állatorvostudományi Egyetem
Élelmiszer-higiéniai Tanszék

A citrusfélék gomba elleni védelmének élelmiszer-egészségügyi vonatkozásai

Készítette: Buzás Anna

Témavezető: Dr. Lányi Katalin

ÁTE, Élelmiszer-higiéniai Tanszék, tudományos főmunkatárs

Budapest

2019.

Tartalomjegyzék

1. Rövidítések jegyzéke	3
2. Bevezetés és irodalmi áttekintés	4
3. Célkitűzések	13
4. Anyag és módszer	14
4.1. Kérdőíves kutatás	14
4.2. Laboratóriumi vizsgálatok	14
4.2.1. Mintagyűjtés, mosási kísérletek	14
4.2.2. Mintaelőkészítés	15
4.2.3. Műszeres mérések	17
4.2.4. Adatfeldolgozás	18
5. Eredmények	19
5.1. A kérdőívek eredményei	19
5.1.1. Fogyasztási szokások	19
5.2. Laboratóriumi vizsgálatok eredményei	23
5.2.1. Fogyasztói minták	24
5.2.2. Mosási kísérletek	25
6. Következtetések, javaslatok	28
7. Összefoglalás	29
8. Abstract	31
9. Irodalomjegyzék	33
10. Köszönetnyilvánítás, egyéb nyilatkozatok	35

1. Rövidítések jegyzéke

LC-MS/MS	Liquid chromatography – tandem mass spectrometry (Folyadékkromatográfia – tandem tömegspektrometria)
WHO	World Health Organization (Egészségügyi Világszervezet)
MRL	Maximum Residue Levels
IMZ	Imazalil
IEC	Imazalil Emulsifiable Concentrate
IS	Imazalil Salt
N.D.	Non detectable/Nem detektálható
N.Q.	Non qualifiable/Nem mérhető
RAC	Raw agricultural commodity
QuEChERS módszer)	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (mintaelőkészítési

2. Bevezetés és irodalmi áttekintés

A növekvő fogyasztói igény folyamatosan ösztönzi a mezőgazdasági termelékenység növekedését, ami a növényvédőszer és a különböző műtrágyák fokozott használatával is jár. Az 1940-es évek óta segítik a szintetikus növényvédőszer az élelmiszer-termelés gyorsabb fejlődését. A világszerte használt növényvédőszer előállítására évente körülbelül 11% -kal növekedik, az 1950-es évek 0,2 millió tonnájáról 2000-ig több mint 5 millió tonnára növekedett. Köszönhető ez a nagymértékű, akár 20-25%-os veszteségektől való félelemnek, hiszen egyes becslések szerint a gazdaság kapuját elhagyó gyümölcsök és zöldségek 5-25% -a sosem jut el a fogyasztóhoz, hanem ki kell dobni. (Ramady, Domokos-Szabolcsy, Abdalla, Taha, & Fári, 2015.)

Az utóbbi évtizedekben a növényvédő szer használata lehetővé tette a termésátlagok növelését és a növénytermesztési rendszerek egyszerűsítését (Carvalho, 2017), azonban a kémiai növényvédelemtől való túlzott függés az ökoszisztémák vegyszeres terhelésével és nemkivánat egészségügyi hatásokkal járhat. Ezért a növényvédőszer használatakor fontos mérlegelni a mérgező peszticid-maradványokat és az általuk okozott lehetséges egészségügyi veszélyeket. Ennek köszönhetően egyre inkább elterjedőben vannak az ökológiai gazdálkodási módszerek, de számos gyümölcs esetében megkerülhetetlen a peszticidek használata. Ilyenek például a legtöbb déligyümölcs, a banán és a citrusfélék, a narancs, citrom, pomelo stb. A citrusfélék betakarítás utáni felületkezelésére szükség van a növényi patogén gombák fitotoxinjai által okozott károsodás megelőzésére. Ugyanakkor az élelmiszer-feldolgozás és konyhai használat, például a mosás, hámozás, konzervkészítés vagy főzés során lehetőségünk van csökkenteni a növényvédőszer-maradványokat. (Kellermann, Liebenberg, Njombolwana, & Erasmus, 2018)

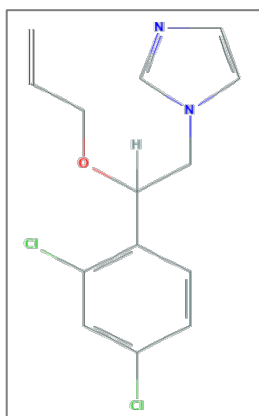
A növényvédő szer használata a mezőgazdasági gyakorlatban széles körben elterjedt a szántóföldön és a betakarítás utáni védelemben is, és számos vegyületet lehet alkalmazni a nemkívánatos penészgombák vagy rovarok elleni védekezésre. A peszticideket a termés különböző szakaszaiban lehet használni. Néhányat a virágzás előtt használnak, másokat az érés folyamán vagy a betakarítás után. Ezért a különböző növényvédőszer a gyümölcs eltérő részein találhatóak meg. (Bajwa & Sandhu, 2014) A rovarirtószer széles skáláját általában a szántóföldön alkalmazzák a gyümölcsök védelmére a termés hozam optimalizálása érdekében. Ezen túlmenően számos betakarítás utáni kezelést használnak, a citrusfélék szokásos kezelése történhet átitatással vagy permetezéssel is, melyek többek között tiabendazolt, o-fenil-fenolt, propikonasolt és imazalilt tartalmaznak. (Vass, Korpics, & Dernovics, 2015.) vagy gombaölő szereket (elsősorban imazalilt, tiabendazolt és proklorazot) tartalmazó vízemulziós viasszal

történő merítést is alkalmazhatnak, amit sok helyen használnak a nedvességveszteség megakadályozására a tárolás, szállítás és forgalmazás során. Tanulmányok leírták, hogy a gombaölő szerek megfelelő rétegvastagságban a héjon kielégítő módon tudják gátolni a citrusféléket elszínező penészgomba sporulációját, amíg az eljut a fogyasztóhoz, mielőtt még a penészesedés kellemetlen szagot, ízt és megjelenést idézne elő (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005) Jóllehet, hogy az elmúlt években (évtizedben) új peszticid hatóanyag és készítmény nem, vagy csak kismértékben került a piacra, a növényvédő szerek jelentős helyet foglalnak el mind az ipari termelésben, mind pedig a felhasználás tekintetében az Európai Unióban. (Lehel, 2019)

A múlt század vége felé a peszticid-hatóanyag paletta jelentősen csökkent, számuk jelenleg közel 500-600, felhasznált mennyiségük pedig meghaladja az évi 2-2,5 millió tonnát az EU-ban. A múlt században a peszticidek felhasználása jelentősen emelkedett. Ugyanakkor, a felhasznált vegyületek köre is változott, több erősen toxikus hatóanyag alkalmazása megszűnt, azonban mind a mai napig a kémiai növényvédelem (és kisebb részben az állategészségügy és a közegészségügy) szerves részét képezik a kevésbé szelektív, a magasabb rendű állati szervezetekre és az emberre is káros vagy akár mérgező hatással rendelkező peszticidek. (EFSA, 2017)

A nemzetközi piacokon csak még jelentősebb a felhasználásuk. Például Argentína a világ citromának körülbelül 28% -át termeli, ahol a 26 és 28, szélességi fokon elhelyezkedő Tucumán adja az összes gyümölcs 90% -át. Mivel ez a termelési terület 10 000–17 000 km-re fekszik a tengerentúli piacoktól, a friss gyümölcsöknek 25–40 nap szükséges a végső fogyasztókhoz történő eljutáshoz; ez az átutazási idő akadályt jelent, amely korlátozza a globális versenyképességet. (Sepulveda, Cuevas, Smilanick, Rapisarda, & Ramallo, 2015.)

IMAZALIL C₁₄H₁₄Cl₂N₂O



1. ábra- Imazalil szerkezete

Az imazalil az imidazol gombaölő szerek csoportjába tartozik, amelyek a gyümölcsöket, zöldségeket és dísznövényeket támadó gombák nagy csoportja (például a *Penicillium digitatum* által okozott zöld penész) ellen használnak. Fungicid hatásmódja a szterin bioszintézis gátlása. (FAO and WHO, 2018; US NLM, 2019)

Az imazalil a leggyakrabban használt betakarítás utáni gombaölő szer, amely főként a citrusfélék felületén és héjában található, de nagyon gyakran banán felületét is kezelik vele. Az imazalilt általában emulgeálható koncentrátum (IEC) és vízoldható szulfát-só (IS) formájában állítják elő, utóbbit a legtöbb termelő országban ritkábban alkalmazzák. Mind a laboratóriumi, mind a kereskedelmi

használatban az IS hatékonyabbnak bizonyult, mint az IEC. A vízben oldott IS készítmény, majd a viaszban oldott IEC készítmény alkalmazása egy továbbfejlesztett lehetőség, amely megfelelő betegség elleni védelmet nyújt anélkül, hogy túllépné a maximális maradékanyag-szinteket. Az IMZ-maradványok elfogadható szinten maradnak 28 nap után is, 7 ° C-on, így biztosítva a citromfélék hosszútávú tárolását és szállítását. (Sepulveda, Cuevas, Smilanick, Rapisarda, & Ramallo, 2015.)

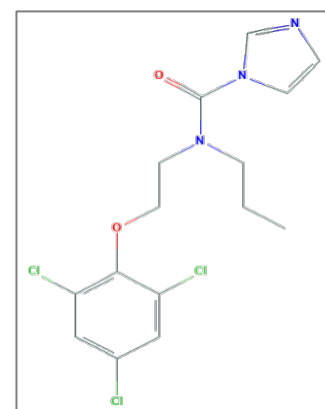
Az IMZ másik neve az enilkonazol, amit az állatgyógyászatban használnak szarvasmarhák, lovak és kutyák dermatofitái ellen helyi antimycotikumként (4 mg/ttkg adagban). Több országban gombaölő szerként is használják mezőgazdasági épületek, például a baromfiházak, fertőtlenítésére.

Egereken, pakányokon és kutyákon végzett rövid- és hosszútávú vizsgálatok alapján az imazalilnak toxikus hatása elsősorban a májra van. Patkányokban csökkent súlynövekedést okoz (FAO and WHO, 2018) Az imazalil nem teratogén és nem neurotoxikus, egerekben és patkányokban karcinogén, genotoxicitásra nincs bizonyíték. (FAO and WHO, 2018)

PROKLORÁZ C₁₅H₁₆Cl₃N₃O

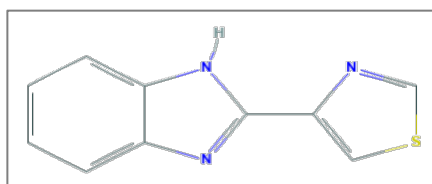
Az azolok csoportjába tartozó fungicid szer, amit hazai viszonylatban gabonafélék, csonthéjasok és dísznövények védelmére használnak különböző készítményekben.

A prokloráz nem teratogén és nem karcinogén. (US NLM, 2019)



2. ábra – Prokloráz szerkezete

TIABENDAZOL C₁₀H₇N₃S



3. ábra – Tiabendazol szerkezete

A tiabendazol zöldségek és gyümölcsök penészesedés és rothadás elleni védelmére használják. A burgonya, édesburgonya, szójabab és a búza ültetés előtti kezelésére por formában, citrusfélékre, almára, körtére, banánra avokádóra vagy mangóra permetezéssel használják. A tiabendazol sóját egyrészt dísznövényeken, másrészt tartósítószerként festékekben, ragasztókban, textiltermékekben használják. (FAO and WHO, 2018)

Nem irritálja sem a szemet, sem a bőrt. Pajzsmirigyre és májra toxikus elsősorban, amiknek a megnagyobbodásukat okozhatja patkányban és kutyában. Nagy dózisban egerekben megnöveli a pajzsmirigy tumor esélyét. A tiabendazol rendkívül mérgező az édesvízi/torkolati halakra és az édesvízi/torkolati gerinctelenekre, de gyakorlatilag nem mérgező a madarakra és az emlősökre (USA Environmental Protection Agency, 2002)

1. táblázat - A vizsgált peszticidek fizikai-kémiai tulajdonságai

Név	prokloráz	tiabendazol	imazalil
Angol név	prokloráz	tiabendazole	enilconazole
Rövidítés	PRC	TBZ	IMZ
CAS	67747-09-5	148-79-8	35554-44-0
Mt (g/mol)	376,662	201,247	297,179
Oldhatóság (mg/l)			
víz	9,1	50	180
metanol		8 280	500 000
etanol	968 000		500 000
aceton		2 430	500 000
toluol	1 199 000		
etil-acetát		1 490	
acetonitril			
Kiválasztott oldószer	MeOH	MeOH	MeOH
log P	4,6 / 3,78	2,5	3,8 / 2,56
p K_a	3,8	4,73	6,53 / 5,85

forrás: (US NLM, 2019)

A peszticidek biológiailag aktív vegyületek. Toxikus hatásuk lehet emberekre nézve, melyek lehetnek rövidtávúak, például fejfájás vagy émelygés, de krónikus is lehet, mint például a rákos megbetegedések, a reprodukív szervek károsodása és az endokrin rendszer zavarai. Az emberek elsősorban az élelmiszerekkel vehetik fel a peszticideket, például zöldségek, gyümölcsök elfogyasztásával. Ezen az úton ötször valószínűbb, mint vízzel vagy levegővel. (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005)

Világszerte az élelmiszer- és egészségügyi hatóságok folyamatosan ellenőrzik a gyümölcsökben és zöldségekben előforduló peszticidmaradványokat. Ezek az ellenőrzések elsősorban az engedélyezett, regisztrált megfelelő peszticid használatra fókuszálnak, valamint a meghatározott MRL értékek betartására. A kiadott MRL értékek javítják az élelmiszerbiztonságot, mivel az árukra engedélyezett peszticidmaradványok koncentrációját korlátozza.

2. táblázat - A vizsgált fungicidek MRL értékei a minta-gyümölcsökön

MRL szintek (mg/kg gyümölcs):			
	banán	citrom	narancs
imazalil	2	5	5
prokloráz	0,05	10	10
tiabendazol	6	7	7

forrás: (EU, 2011.) (EK, 2008.)

A növényvédőszer-használat kockázatot jelenthet a fogyasztó egészségvédelme szempontjából, amely jelentős mértékben csökkenthető, ha az adott peszticid-készítményt csak a megfelelő kultúrán alkalmazzák, az előírt koncentrációban és ideig, a megfelelő technológiával. Továbbá, fontos a szer juttatását követően az előírt élelmezés-egészségügyi várakozási idő (ÉEVI) betartása, hogy a hatóanyag koncentrációja az érvényben lévő hatósági határértékre (Maximum Residue Limit, MRL), illetve az alá csökkenjen. (Lehel, 2019)

Megfelelő előkezelés nélkül a növényvédő szerek maradványai a citrusféléken maradnak, és potenciális veszélyt jelentenek a fogyasztók számára. Az emberi egészség védelme a peszticid-szermaradványoknak való kitettség és az élelmiszerek biztonsága érdekében számos jogszabály, például az EU-irányelvek (76/895 / EGK, 86/362 / EGK, 86/363 / EGK és 90/642 / EGK) vagy a svájci rendelet (az RS 817.021.23 svájci szabályozás) állapította meg az élelmiszerekben megengedett maximális maradékanyag-határértékeit (MRL). Számos analitikai módszert fejlesztettek ki a növényvédőszer-maradékok citrusfélékben történő meghatározására. (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005)

Ortelli és mtsai 2005-ben 240 svájci mintát vizsgáltak, ezek közül 27 nem felelt meg a helyi jogszabályoknak és 6 esetben a maradvány mennyisége meghaladta az MRL értékét is. három esetben pedig a bio minősítés ellenére felefedezhető volt peszticidmaradvány. Ezen kívül 18 olyan mintában, amiket a címkéjük szerint nem kezeltek betakarítás után gombaölő szerrel, nagy mennyiségben találtak rajtuk tiabendazol, imazalil és prokloráz maradványokat. Az alábbi

ábra alapján is látható, hogy a magas értékeket nem magyarázhatja a csomagolás vagy a tárolás során történő szennyeződés. (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005)

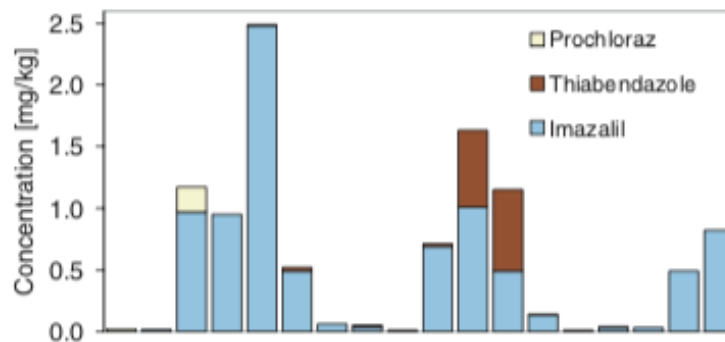


Figure 1. Level of contamination of post-harvest fungicide residues found on non-compliant samples with indication “without post-harvest treatment”.

Összességében 651 növényvédőszeret azonosítottak a 240 mintán, ezek között volt fungicid (413), rovarirtó (163) és akaricid (75) szer is. Ez azt jelenti, hogy a minták többsége többféle maradékot is tartalmazott, volt olyan minta, amelyen 10 különböző növényvédőszeret azonosítottak. (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005) Több mintán megfigyelték, hogy egyszerre tiabendazolt és imazalilt is tartalmaz. Mindkét vegyület MRL-je 5mg/kg és kumulatív MRL értékük nincs. 6 mintában a 2 szer együttes maradványa magasabb volt, mint az egyes fungicidek engedélyezett MRL-e. Citrusfélékben a magas növényvédőszer maradványok potenciális egészségkárosodást jelenthetnek a fogyasztókra nézve, ha a feldolgozás során felhasználják a héjat is, például cukrozott gyümölcshéjként vagy lekvárban. Kutatások szerint a betakarítás után kezelt citromon és narancson 80-95%-a a gyümölcshéjon marad. (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005)

Meg kell jegyezni, hogy a betakarítás utáni gombaölő szerek kumulatív koncentrációja magasabb lehet, mint az egyes termékekre megállapított 5mg/kg MRL-je és így az egyes minták már egészségügyi kockázatot jelenthetnek a fogyasztók számára. (Ortelli, Corvi, & Edder, 2005) Ugyanakkor a feldolgozás maga is okozhatja a magasabb maradvány koncentrációt, például a vízvesztés miatt. Sőt, bizonyos esetekben az eredetnél mérgezőbb melléktermékek, metabolitok képződhetnek a feldolgozás során. (Bonnechère, és mtsai., 2012)

A növényeken közvetlenül alkalmazott rovarirtók és fungicidek többsége korlátozottan vagy egyáltalán nem hatol át a növényi kutikulán. Ebből következtethetünk arra, hogy ha ezen anyagok maradványai csak a külső felületeken találhatók, akkor hámozással eltávolíthatók a

gyümölcsről (Kaushik, Satya, & Naik, 2009) A hámozás az egyik legfontosabb lépés a gyümölcsök és zöldségek feldolgozása során. Ez többféle módon is történhet, kémiai vagy mechanikai hámozással, gőzhámozással vagy akár fagyasztva is lehet hámozni (Kaushik, Satya, & Naik, 2009) Ennek köszönhetően a peszticid-maradványok nagy részét mosással, hámozással vagy kémiai oldatokkal, például ecettel, közönséges sóoldattal vagy alkohollal el lehet távolítani. (Bajwa & Sandhu, 2014)

Általában a gyümölcsök és a zöldségek magasabb peszticidmaradvány-szinteket tartalmaznak, összehasonlítva például a gabonafélékkel. Ennek a feldolgozás hiánya az oka, hiszen a gabonaféléket általában kenyérfélék formájában fogyasztjuk, míg a gyümölcsöket és zöldségeket nyersen vagy félig feldolgozva esszük. (Bonnechère, és mtsai., 2012)

A peszticid hatóanyagok és készítmények egy része csak a növények felületén fejt ki hatását, így azok akár egy alaposabb lemosással, otthoni konyhai előkészítéssel eltávolíthatók a felületről (pl. lambda-cihalotrin, klórtalonil, mankoceb). Ugyanakkor, ennek hatékonysága változó, az alkalmazott technikától függően 10-50-(60)% (vizes lemosás), vagy hőkezeléses eljárás esetén (mikrohullámú kezelés, blansírozás stb.) akár 70-90%-os is lehet (Bonnechère, és mtsai., 2012) (Cengiz, Certel, Karakas, & Göcmen, 2017) (Liang, Wang, Shen, Liu, & Liu, 2012).

A nyers termékek külső részének hántolása, hámozása vagy aprítása révén távolítható el leghatékonyabban a növényeken használt peszticidek maradványai. Számos tanulmány számol be arról, hogy a különböző peszticid maradványok a különféle RAC-okon 70–100%-ban eltávolíthatók. (Amvrazi, 2011)

Vass és mtsi tisztítási módszereket próbáltak ki és az eljárások hatékonyságát úgy számították ki, hogy a kontrol minták IMA-tartalmát 100%-nak vették. Az alkalmazott mosókezelések egyikének sem sikerült az IMA-t legalább egy nagyságrendű hatékonysággal csökkenteni a citromhéjból: a leghatékonyabb eljárással, az almaecettel csak 30% -kal csökkentette a héjaminták IMA-tartalmát, míg a hideg víz csak az IMA 2% -át képes eltávolítani. A legmagasabb tisztítási hatékonyság hasonló Krueve és mtsi szerint a narancsmintákon, de ebben az esetben a leghatékonyabb mosási kezelés mosogatószeres mosás, 28% -os hatékonysággal. Esetünkben a mosogatószeres vízzel való citrommosás 19%-os IMA eliminációt eredményezett. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a citrom és a narancs különböző felületi paraméterei befolyásolhatják a kísérletek eredményeit. Meg kell jegyezni, hogy a különféle tisztítási módszerek csak egymáshoz viszonyítva „hatékony” vagy „nem hatékony” lehet, mert az IMA nagy részét nem lehetett eltávolítani a citromhéjból. A különféle mosási folyamatok vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy az általános mosási technikák

egyike sem képes az IMA-t kiküszöbölni a citromfelületekről. A leghatékonyabb (30%) mosási módszer az volt, hogy a gyümölcsöt 20 másodpercig folyó víz alatt dörzsölték konyhai kefével, miután a gyümölcsöt 10 percig 5%-os almacetben áztatták. (Vass, Korpics, & Dernovics, 2015.) Figyelték a sütési folyamatokat is, amiknek úgy tűnik nincs jelentős hatása az IMA IMA-M való átalakulására. (Vass, Korpics, & Dernovics, 2015.)

A növényvédő szerek szinte valamennyi típusának a maradványait a legnagyobb mértékben hámozással (70–100%-al), centrifugálással (73–91%), az alkohol tartalmú italok előállítása során (a legtöbb növényvédő szert 70–100% -al) lehet csökkenteni. míg a legkevésbé a csapvízzel történő mosással (22-60%-kal). (Amvrazi, 2011)

A csapvízzel történő lemosás hatékonysága függ a vegyület fizikai-kémiai tulajdonságaitól. A fogyasztó egészsége szempontjából veszélyesebbek azok a vegyületek, amelyek a kezelt felületről felszívódnak és a növényben szisztémásan fejtik ki hatásukat, így azok kumulációjával is számolni kell (pl. abamektin, tiametoxam, azoxistrobin, mefenoxam). Ezek csak az élő növényben a metabolizmus során bontód(hat)nak le, és ürül(het)nek ki, amennyiben betartják az adott hatóanyagra/készítményre vonatkozó ÉEVI-t. (Lehel, 2019)

A citromot, a narancsot és a grépfrútot difenil, o-fenil-fenol, 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D), imazalil, tiabendazol, benomil és szek-butyl-amin oldatába merítik, vagy metil-bromiddal fumigálják és tárolják. 14 ° C-on. 91 nap után a növényvédő szerek felezési ideje 36 naptól több mint 6 hónapig terjedt. A difenil és az imazalil rendkívül stabilak voltak, míg a bromid fokozatosan növekedett a citrusfélékben. 8 hetes tárolás után az ilyen citromból származó minta 95, 41, 42 és 22% difenil-, o-fenil-fenolt, imazalilt és bromidot tartalmazott, míg 2,4-D, tiabendazol, benomil vagy szek-butyl-amin nem volt kimutatható (Bajwa & Sandhu, 2014)

A mosással pedig eltávolíthatjuk a lazán kötődő felszíni maradványokat és a poláris vegyületek nagyobb részeit, például a karbarilt. A forróvízes blansírozás fokozza a peszticidek eltávolítását és hidrolizálhatja a nem perzisztens vegyületek jelentős frakcióit. A hámozás és a gyümölcscentrifugálás általában a klórozott szénhidrogének szinte teljes eltávolítását eredményezi. A peszticidek a keletkező szilárd hulladékban maradnak. (Kaushik, Satya, & Naik, 2009)

A mosás a feldolgozás leggyakoribb és legegyszerűbb formája. Ez általában az első lépés mind a háztartásokban, mind az élelmiszeripari feldolgozás során. (Bonnechère, és mtsai., 2012)

A mosószeres oldatokkal történő mosás hatékonyabbnak bizonyult, mint a csapvíz. Húsz percig tartó mosással a szerves foszfor tartalmú peszticidnek így 31,1%-a helyett, 98,8%-át el lehetett távolítani az utborka felületéről. (Liang, Wang, Shen, Liu, & Liu, 2012)

Például a mangó vízben való áztatásával (10 percig) a dimetoát és fention tartalmat 66-68%-ra, míg a cipermetrint 21-27%-re lehet csökkenteni egyszerű vizes mosással. (Kaushik, Satya, & Naik, 2009)

A háztartási és az ipari feldolgozás hatását vizsgálták öt növényvédőszer és két bomlástermék tekintetében. A csapvizes mosás 10-50%-kal csökkentette a maradékanyagokat. A blansírozás 10-70%-kal redukálta a maradékanyagok szintjét, például a spenótról ezzel a technikával lehet a legjobban letisztítani ezeket a növényvédőszereket.

A vízzel történő mosás, só- vagy egyéb anyagok oldataiban való áztatás, pl. klór, klór-dioxid, hidrogén-peroxid, az ózon, az ecetsav, a hidroxipercetsav, az iprodion és a mosó- és tisztítószerek úgy tűnik nagy hatékonysággal csökkentik a peszticidek szintjét. Az előkészítő lépésekkel, például a hámozás, a vágás stb. során távolíthatjuk el a maradványokat a külső részekről. (Bajwa & Sandhu, 2014)

A mikrohullámú sütőben való főzés a maradékanyagokat kissé (max 39%-kal) tudja csökkenteni, míg a csomagolásban való sterilizálás a peszticid maradványok akár 99%-át képes eltüntetni. Az eredményeket a peszticidek kémiai tulajdonságai, például vízzoldhatóság is befolyásolja.

3. Célkitűzések

A betakarítás után jelentkező gombás betegségek elleni védekezés központi szerepet játszik a gyümölcsminőség minél hosszabb idejű fenntartásában. Ugyanakkor a peszticidekkel kezelt élelmiszerek maradékanyagtartalma a fogyasztó számára nehezen ellenőrizhető, így egyre nagyon az igény olyan alternatív megoldásokra melyekkel otthon is megfelelően csökkenthető a gyümölcs vagy zöldség szennyezettsége.

Különböző fórumokon, honlapokon vagy épp szájhagyományán útján rengeteg tippet, trükköt és ijesztgetést lehet olvasni különböző témákról, nincs ez másképp az élelmiszerbiztonság és élelmiszer-higiéncia témakörében sem. Kíváncsi voltam a kutatási témámként szolgáló szerek mennyire ismertek és az átlag fogyasztó mennyire veszi figyelembe vásárlása során, hogy a megvásárolni kívánt gyümölcs felületkezelt-e, ezáltal szerettem volna az átlag fogyasztói terhelést megbecsülni. A kérdéseimet egy Google Űrlapok dokumentumban gyűjtöttem össze. A kérdőívre adott válaszok alapján állítottuk össze később a kutatási tervet.

Kutatásom célja volt ezeket a mosási módszereket ellenőrzött laboratóriumi keretek között reprodukálni, kipróbálni, majd egy rutinszerűen felhasználható, validált, maradványok mérésére használható rendszer leírása.

Vass és mtsai 2015-ben végzett kísérlete (Vass, 2017) szolgáltatta az alapot a kísérleti tervhez, azonban mi egy szűkebb kérdéskör megválaszolására szorítkoztunk. 2-3 fajta gyümölcsön szeretnénk volna összevetni 4-5 mosási metódust.

4. Anyag és módszer

4.1. Kérdőíves kutatás

Kutatásom alapját egy online kérdőív képezte, amelyet a Google Űrlapok honlapon készítettem el. A kérdőív 34 kérdést tartalmaz, főként egyszerű és többszörös feleletválasztás szerepel benne, de mátrixkérdést, valamint lineáris skála kérdéstípusokat is alkalmaztam. A kérdéssor több részből áll, az első rész a demográfiai adatokról szól, majd ezután következnek a gyümölcsvásárlási és felhasználási szokások. Ezután a felületkezelésre használt szerek ismeretét és az ahhoz való hozzáállást térképeztem fel. A kérdőív utolsó része a mosási módszerekről szól, aminek a végén saját ötleteket is kértem a válaszadóktól.

A kérdőívet interneten keresztül osztottam meg, elsősorban közösségi oldalakon keresztül kerestem kitöltőket. A kitöltési időszak 2018. november 24. és 2019. február 17. között zajlott. A kérdőív ezen a linken érhető el: https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSfq5-rUqSS23q32UIqjSWUayh071gXy1NFQE6KLJPd1kJjYpw/viewform?usp=sf_link

4.2. Laboratóriumi vizsgálatok

4.2.1. Mintagyűjtés, mosási kísérletek



4. ábra – mosási kísérlet, előkészület

A peszticiddel kezelt gyümölcsmintáinkat szupermarketek polcairól szereztük be a laboratóriumi vizsgálatok reggelén, ahogy előtte a „bio” címkével ellátott mintáinkat is egy nagyáruházban vásároltuk. A kísérleteket több lépésben végeztük el, mivel még nincs az irodalomban leírt standard módszer, ezért több próbamérésre is szükségünk volt.

A végső mérés napján a kísérletekhez mandarint és citromot vásároltunk, amiket kiosztottunk 6 részre, tehát mandarinból 2-2 db gyümölcsöt raktunk, míg a citromból csak 1-1-t egybe. A kísérleti tervnek megfelelően megjelöltük a tálakat és lemértük laboratóriumi mérleggel az egyes gyümölcsöket. Ezután a mosási kísérletek következtek. Az első mandarinos és citromos tálban a vak mintáink voltak, ezekhez nem nyúltam. A második tálban lévő gyümölcsöket pedig

10 percig hideg vízbe áztattam majd száraz papírtörővel megtöröltem. A harmadik csoportban lévő gyümölcsöket hideg vízbe áztattam 10 percre, majd szivaccsal megdörgöltem 10 másodpercig. A negyedik tálban lévőket mosogatószeres vízbe áztattam 10 percre, majd ezeket leöblítettem hideg vízben. A következő csoportot mosogatószeres vízzel és szivaccsal mostam 10 másodpercig. Végül az utolsó tálakban lévő citromokat és mandarinokat 5%-os almaecetbe áztattam 10 percre, majd leöblítettem őket.

4.2.2. Mintaelőkészítés

A kísérletekhez használt vegyszerek közül a növényvédőszer sztenderdek a Sigma-Aldrichtól, a $MgSO_4$, NaCl, trinátrium-citrát, dinátrium-hidrogén-citrát, ammónium-acetát, ecetsav, hangyasav és az acetonitril a VWR International-tól kerültek beszerzésre. Mintaelőkészítés-képpen egy ún QuEChERS módszert alkalmaztunk, amit a nekünk megfelelő módon átalakítottunk (ld. 2-3. ábrák). Egy acetonitriles extrakciót követően, $MgSO_4$, NaCl és pufferelő hatású citrát-sók segítségével kisózzuk a mintát, egy d-SPE tisztítási lépés során eltávolítjuk a zavaró komponenseket (Vass, 2017).

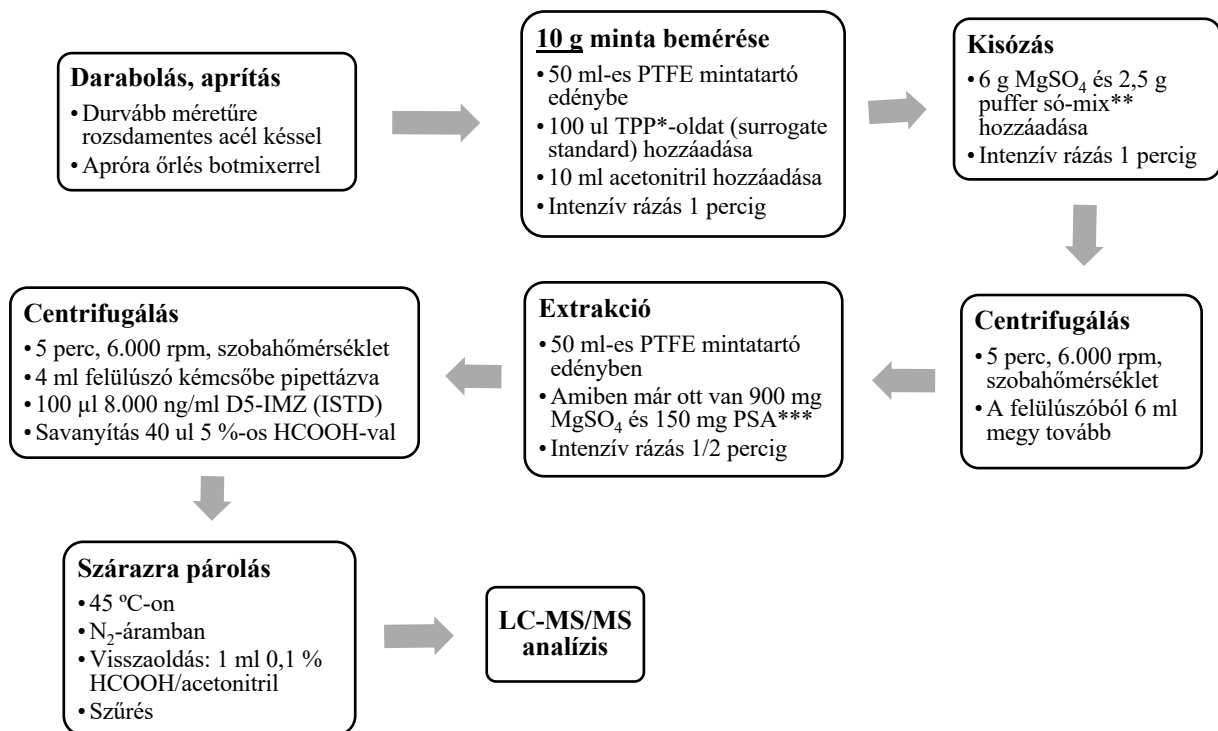


5. ábra - A QuEChERS mintaelőkészítés első és utolsó lépése

A mintákat kesztyűben külön késsel és vágódeszkával, (amit az egyes minták előkészítése előtt megfelelő módon elmosogattunk), kis darabokra vágtam a citrusokat, majd ezt még turmixoltuk a minél kisebb darabos, homogénebb állapot eléréséért. A mixert a minták között desztillált vízzel, illetve metanol/aceton eleggyel tisztítottuk.

Mindegyik mintából 3 x 10 g-ot mértünk be három PTFE centrifuga csőbe, 100 μ l trifenil-foszfát oldatot adtunk hozzá (50 μ g/ml), hogy az extrakció hatékonyságát nyomon követő ún. surrogate sztenderdként használjuk. 10 ml acetonitrilt adtunk a mintákhoz, és egy percig

intenzíven ráztuk a csöveket. A kisózáshoz 6 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g trinátrium-citrát és 0,5 g dinátrium-hidrogén-citrát elegyét adtuk a mintákhoz, amit ismét egy perces rázás követett. Az elegyek lecentrifugálása után 6 ml felülúszót szedtünk le mindegyik mintáról, amihez egy másik centrifuga csőben újabb 900 mg MgSO₄-ot és 150 mg primer-szekunder amint adtunk. Fél perces intenzív rázás után újabb centrifugálás következett. A felülúszóból 4 ml-t pipettáztunk le, ebbe került a belső sztenderdként használt D5-imazalil (100 µl, 8.000 ng/ml koncentrációjú oldat), valamint az átsavanyítást szolgáló 5 %-os hangyasav. Az elegyet nitrogén áramban szárazra pároltuk, és 1 ml 0,1 % hangyasavat tartalmazó acetonitrilben oldottuk vissza.



6. ábra - Az alkalmazott mintaelőkészítési eljárás

*TPP oldat	• 50 µg/ml trifenil-foszfát oldat
**puffer só-mix	• 1 g NaCl • 1 g trinátrium-citrát • 0,5 g dinátrium-hidrogén-citrát
***PSA	• Primary-secondary amine

7. ábra - Jelmagyarázat a 2. ábrához

A mérendő minták mellett a fenti folyamatot végeztük el a mátrix-illesztett kalibrációhoz szükséges kalibrációs mintákkal, amihez a vizsgált fungicidekre ellenőrzött negatív biocitromlevet szennyeztünk el mesterségesen a kívánt szintre, a minőségellenőrző (QC) mintákkal, amikhez szintén biocitromlevet szennyeztünk el, olyan szintekre, amelyek nem szerepeltek a kalibrációs pontok között, illetve a vak mintákkal is (elszennyezetlen biocitromlé).

4.2.3. *Műszeres mérések*

Az extrahált minták fungicid-tartalmának mérését UHPLC-MS/MS módszerrel végeztük, egy Shimadzu LCMS-8030Plus rendszeren. Az elválasztáshoz használt kromatográfiás oszlop egy Phenomenex Kinetex C18, 100 x 4,6 mm ID (2,6 µm részecskeméret) kolonna volt; 4 x 2 mm C18 védőkolonnával. Gradiens elúciót alkalmaztunk, melyben az 'A' eluens: 50 mM ammónium-acetát vízben (pH=5 ecetsavval), a 'B' eluens: 0,1 % (v/v%) hangyasav acetonitrilben. Az áramlási sebesség: 0,3 mL/min; egy kromatográfiás mérés ideje: 8 perc volt. A kolonnatér hőmérséklete: 30 °C, a mintaadagoló hőmérséklete: 5 °C. Injektált térfogat: 10 µl.

Electrospray (ESI) ionforrást használtunk pozitív ionizációs polaritással, multiple reaction monitoring (MRM) módban. Interface: 4,5 kV, interface hőmérséklet 250 °C, desolvation line: 300 °C, heat block: 350 °C, detektor feszültség: 1,78 kV, porlasztó gáz (N₂): 3 l/perc, szárító gáz (N₂): 15 l/perc. Ütközési gáz (Ar): 230 kPa.

A mennyiségi méréshez belső sztenderdes kalibrációt alkalmaztunk, deuterált imazalilt használva belső sztenderdként (ISTD). Ennél a módszernél az állandó koncentrációban adagolt belső sztenderd kromatográfiás csúcsterületéhez viszonyítja az adatgyűjtő szoftver a mérendő vegyület csúcsterületét, és azt a koncentráció arányok függvényében ábrázolva kalkulálja a kalibrációs egyenest, illetve végzi mérendő vegyületek koncentrációjának számítását az ismeretlen mintákban.

A mátrix-illesztett kalibrációhoz az ismert koncentrációkra elszennyezett biocitromlevet az előző alfejezetben ismertetett mintaelőkészítési eljárásnak vetettük alá. Ezzel az eljárással kiküszöbölhetőek voltak a meglehetősen komplex növényi szövetek jelentette mátrix háttérhatásai. Az egyes kalibrációs pontok akkor bizonyultak elfogadhatónak, ha azt a kalibrációs egyenes $\pm 15\%$ -os pontossággal visszamérte a névleges koncentrációhoz képest. Az ettől nagyobb mértékben eltérő pontokat figyelmen kívül hagytuk. A 13 pontos kalibrációból

legalább 9-nek figyelembe vehetőnek kellett lennie, valamint az egyenes r^2 értékének legalább 0,99-nek kellett lennie ahhoz, hogy az adott batch kalibrációját elfogadhatónak nyilvánítsuk. Mind a kalibrációs pontokat, mind az éles minták extraktumait háromszor injektáltuk. Az UHPLC-MS/MS módszer alsó mérési határa (LOQ) 0,1 ng/ml, az alsó kimutatási határa 0,02 ng/ml volt.

4.2.4. Adatfeldolgozás

A kérdőív összegyűjtött eredményeit a Microsoft Excel segítségével rendeztem és vettem össze a különböző adatokat.

Az LC-MS/MS eredményeit pedig a SHIMADZU LabSolutions® program segítségével dolgoztuk fel, majd ismét az Excel segítségével rendeztem az adatokat. A statisztikai számításokat is az Excel programmal végeztem, egy adatelemzési bővítmény segítségével.

5. Eredmények

5.1. A kérdőívek eredményei

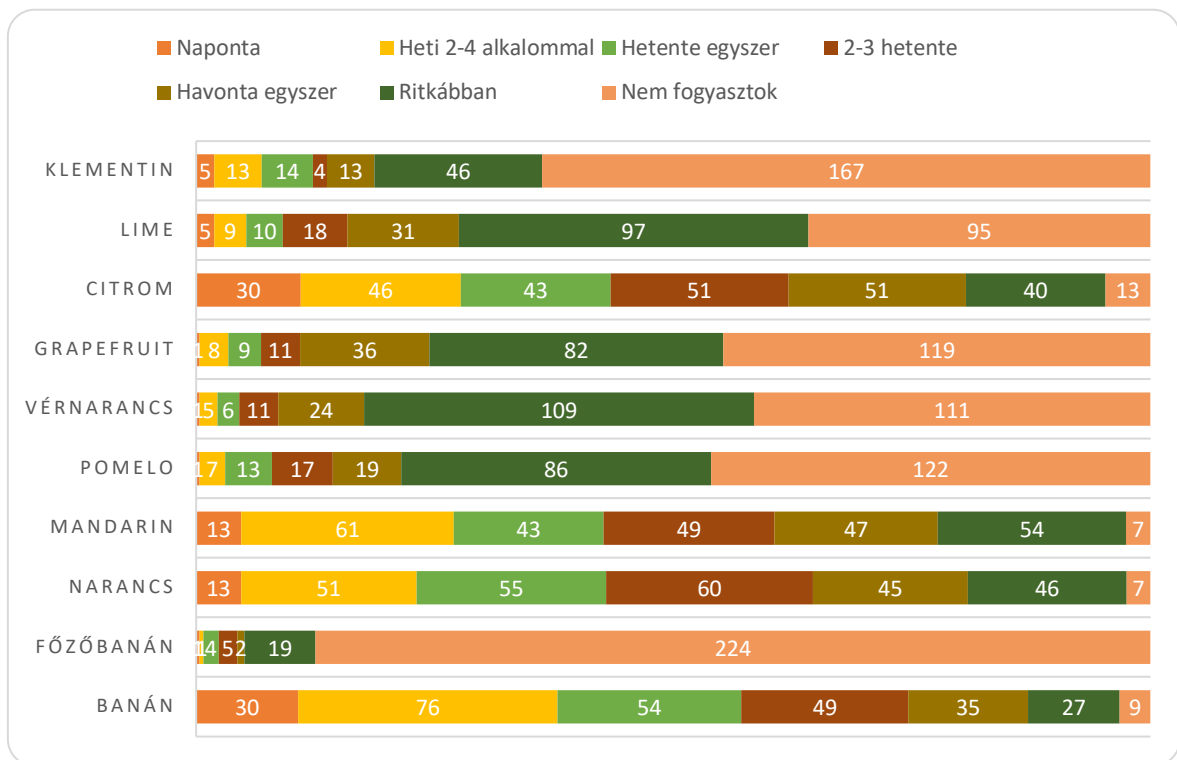
A kérdőívet közel 3 hónap alatt 282 fő töltötte ki, demográfiaiilag egy elég egységes képet mutat, elsősorban fiatal nők voltak a kitöltők. Pontosan 80,4% nő és 19,6% férfi töltötte ki, akik 60,5%-a 18-25 éves, 20,3%-a 26-35 éves volt, legkevesebben az idősebb korosztályból töltötték ki, a válaszadók 0,4%-a volt 75 év feletti, ezt követi a 65-75 éves korosztály 0,7%-kal. A 36-45 és a 46-65 éves korosztály 7,8% és 8,9%-ot adott, a 18 alatti korosztály pedig 1,4%-kal képviseltette magát. A kitöltők nagy része gimnáziumi érettségivel (50,5%), vagy valamilyen egyetemi végzettséggel rendelkezik: Alapfokozat/Főiskolai végzettség/BA/BSc 18%, és Mesterfokozat/Egyetemi végzettség/MA/MSc szintén 18% volt a kitöltők között.

A válaszadók lakóhely szerinti megoszlása a következőképpen alakult: a többség a fővárosban (36,7%) vagy 10 000 lakosnál népesebb városban (27,3%) él, megyeszékhelyen 17,6%, ennél kisebb városban pedig 3,8%. A falun élők a megkérdezettek 13,8%-át teszik ki. A kitöltők közül a legtöbben 2 fős háztartásban élnek (27,7%), emellett jelentős a 3 fős háztartásban élők (26%) és a 4 fős háztartásban (23,2%) élők aránya. 5 fős családban a kitöltők 9%-a él, ennél nagyobb családban pedig 3,1%-uk. Egyedül pedig 11,1% él.

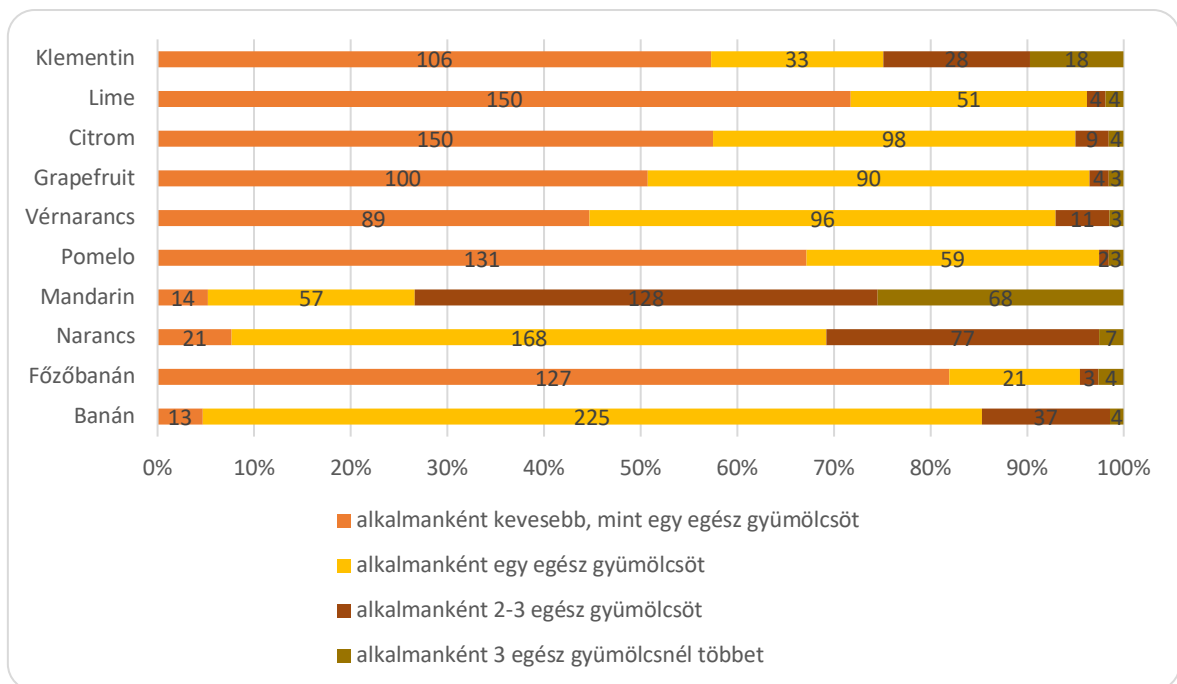
Kíváncsi voltam mennyire függ össze a gyermekek száma a válaszokkal, azonban a kitöltők 68,2%-ának egyáltalán nincs gyermeke, 15,6%-nak 1 gyereke és 11,1%-uknak 2 gyereke van.

5.1.1. Fogyasztási szokások

A kitöltők leggyakrabban banánt, narancsot, citromot és mandarint fogyasztanak és általában a mandarinból, banánból fogyasztanak egy alkalommal több gyümölcsöt is.

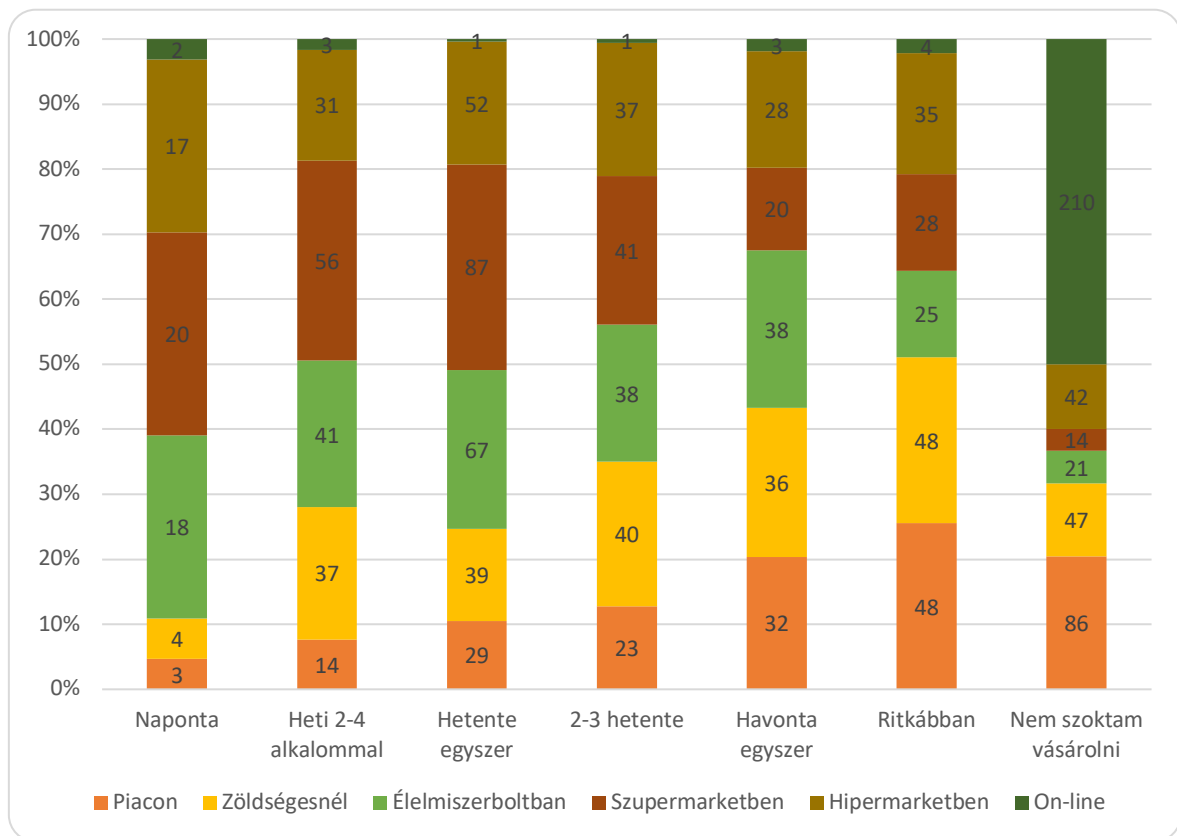


8. ábra - Fogyasztási gyakoriság



9. ábra - Fogyasztás, mennyiség

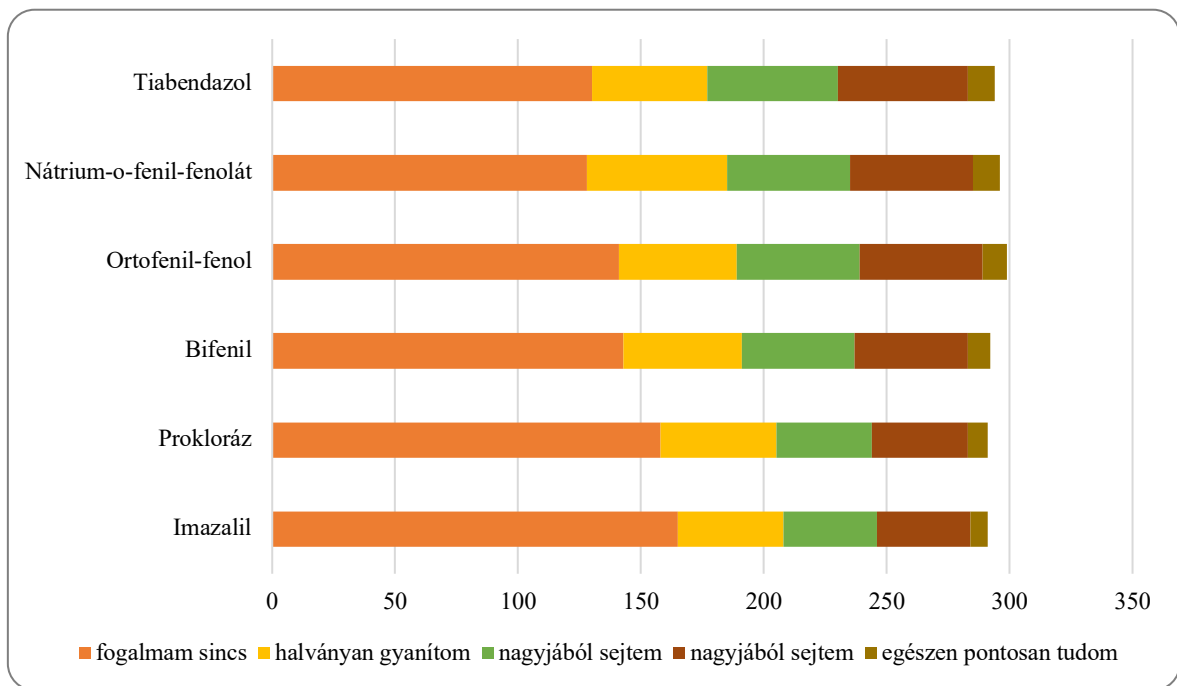
A kitöltők nagyrészt bevásárlóközpontokban, hipermarketben, szupermarketben szerzik be a gyümölcsöket, általában hetente pár alkalommal, de vannak olyanok is, akik hetente többször vásárolnak piacon (14 fő). Az online vásárlás még kevésbé jellemző nálunk úgy tűnik, a válaszadók közül 210-en egyáltalán nem vásárolnak ilyen módon.



10. ábra - Hol szerzi be a gyümölcsöt?

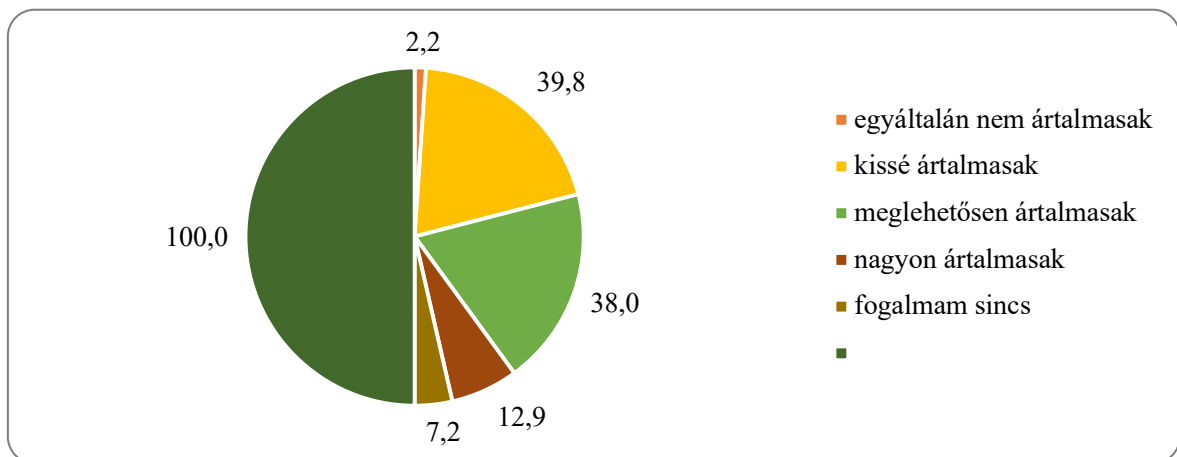
A gyümölcsfogyasztási és bevásárlási szokások után a gyümölcshéj felhasználásáról kérdeztem. A vásárlók nagy része (153 fő) felhasználja a citrushéjat, pontosabban lereszeli, például süteményekbe, ugyanakkor külön csomagolt citrushéjat 199 fő egyáltalán nem vásárol, tehát az előbbi csoport tagjai, ha nem „bio” jelzésűt vásárolnak, rendszeresen kezelt gyümölcs héját használják fel. De nem csak a sütemények lehetnek expozíciós források, gyakori a hideg vagy meleg italokba karikázott gyümölcs és a salátákban is sokan használják így a gyümölcsöket. Az egyéb válaszok között érkezett olyan is, hogy citromszörp készítésére használják, ami tipikusan egy olyan eljárás lehet, ami során feldúsulhat az egyébként minimális mennyiségű maradékanyag is.

A kérdőívet kitöltők 95,5%-a hallott már róla, hogy a nagy távolságokról érkező gyümölcsöket növényvédőkkel kezelik és a felsorol anyagokról (imazalil, prokloráz, bifenil, ortofenil, Na-o-fenil-fenolát, tiabendazol) hallott már, ugyanakkor az információ forrása általában ismerős, rokon, nem szakforrás. A következő kérdés eredményeiből pedig jól látszik, hogy nagyon felületes ez az ismeret, a válaszadók nagy része egyáltalán nem tudja mik ezek a szerek és miért használják őket.

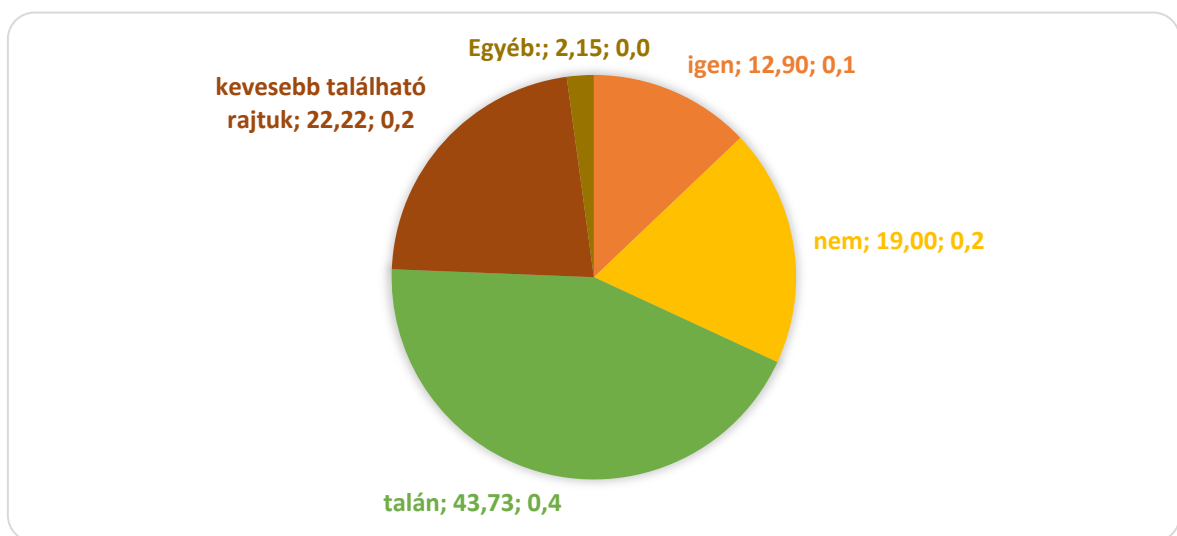


11. ábra - Mennyire van tisztában azzal, hogy ezeket az anyagokat milyen célból használják a gyümölcsökön?

A kérdőív válaszaiból kiderül, hogy sokan, a kitöltők 40,21%-a azért nem figyel gyümölcsvásárlásánál arra, hogy felületkezelt-e a termék, mert nem is tudja hol kellene keresnie ezeket a jelzéseket.



12. ábra - Mennyire tartják ártalmatlannak a felületkezelő szereket?



13. ábra - Ön szerint a bio citrusfélék mentesek a felsorolt az anyagoktól?

A „bio” címkével árusított termékekről megoszlik a vélemény, ahogy arról sincs konszenzus, mennyire lehetnek veszélyesek ezek a szerek.

Végül a gyümölcsmosási szokásaikról kérdeztem a kitöltőket. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, ha nem hámozzák a gyümölcsöt, akkor a legtöbben hideg vízben mossák, esetleg melegvízben. Fizikai tisztítási módszerként a papírtörlővel való áttörés és a szivacsos dörzsölés jellemző. Egyéb válaszként sokan írták a mosogatószeres víz használatát.

5.2. Laboratóriumi vizsgálatok eredményei

A kutatásom célja egyrészt az elterjedt mosási technikák hatékonyságának vizsgálata és egy megfelelő mérési és mintaelőkészítési módszer validálása volt.

Ennek érdekében több próbát is csináltunk, vizsgáltuk a megfelelő visszanyeréseket.

5.2.1. Fogyasztói minták

Előzetesen különböző helyekről TESCO, SPAR, ALDI és AUCHAN áruházakból származó fogyasztói mintákban ellenőriztük a peszticidszermaradványok nyomait. Többféle gyümölcsön kerestük a maradványokat, 3 banánmintában, 6 citromban, 4 mandarinban, 4 narancsban és 1 pomelóban is. Ezekben a mérésekben is az előzetesen ismertetett mintaelőkészítéshez hasonló módszert alkalmaztuk, viszont itt a mintákat meghámoztuk, így egy koncentráltabb eredményt kaptunk.

Imazalil esetében érdekes eredményeket kaptunk, mert 1 banán és 1 mandarinhéj kiugróan magas, az MRL értéket, vagyis a banán esetében a 2mg/kg, mandarin esetében pedig az 5mg/kg határértéket meghaladó eredményt kaptunk. A vizsgált banánban 2,4474mg/kg értéket mértünk, a mandarinhéjban, ami egy békéscsabai zöldségesből származott pedig 8,7363mg/kg értékű imazalil maradványt.

A másik két banánmintában 0,0045mg/kg és 1,2704mg/kg mennyiségeket mértünk. Mandarinban a többi eredmény 1,8740 mg/kg (SPAR), 0,0277 és 0,0109 (ALDI, IMZ kezelt) volt. A narancsok közül 3 az AUCHAN áruházból származott, ezekből 3,0811 mg/kg, 2,8521mg/kg és 27988mg/kg mennyiségeket mértünk. A negyedik narancsminta pedig szintén Békéscsabáról származott és 0,4440mg/kg imazalil maradványt mértünk belőle.

A citromok héján 2,3987mg/kg (citromhéj, TESCO), 1,1015mg/kg (citromhéj), 0,0556mg/kg (egész citrom, penészes), 0,0255mg/kg (penészes citromhéj), 0,0231mg/kg (citromhéj, AUCHAN, nfk) és 0,00081mg/kg (citromhéj, ALDI) értékeket mértünk.

A pomelo imazalil tartalma 0,0149mg/kg volt.

Kerestük a prochloráz maradványokat is, azonban 1-2 eredmény született csak, habár alacsony kimutatási határral dolgozott a gép, ennek ellenére N.D. eredményeket kaptunk minden banánmintára, mandarinmintára, 4 citrommintára és a narancsok közül is kettőre. Az ALDI-ből származó citromhéjon 0,0379mg/kg mennyiséget mértünk, míg a penészes citromhéjon 0,0020mg/kg-t. AUCHAN-ból származó 2 narancshéjon 0,0008mg/kg és 0,0004mg/kg mennyiséget mértünk. A pomelon 0,0031mg/kg prochloráz maradvány volt található.

Thiabendazolban sem bővelkedtek szerencsére a minták, N.D. (vagyis nem detektálható) eredményt kaptunk a narancsokra, mandarinra és 2 citrommintára. Az AUCHAN-ból származó nfk jelzésű citromhéjra N.Q. jelzés jött ki, ami azt jelenti érzékelt a

gép maradékot, azonban ez nem volt mérhető. Vagyis a vegyület retenció idejénél volt csúcs a kromatogramon, de annak területe kisebb volt a legalsó kalibrációs pont területénél.

A minták összerhelésére nem vonatkozik MRL érték, azonban látszik, ha a mostani egyes MRL értékek vonatkoznának rá, egyetlen minta léphetné csak át ezt a határt.

3.. táblázat - A vizsgált fungicidek fogyasztói mintákon való mérésének eredményei

Minta leírása	mg/kg gyümölcs			Össz. terhelés (mg/kg)
	imazalil	prokoloráz	tiabendazol	
banán	2,4474	N.D.	2,1083	4,5558
banán	0,0045	N.D.	0,0025	0,0071
banán	1,2704	N.D.	0,0116	1,2820
citromhéj, TESCO	2,3987	N.D.	0,0005	2,3992
citromhéj	1,1015	N.D.	0,0397	1,1412
citromhéj, ALDI	0,0081	0,0379	0,0003	0,0463
egész citrom, penészes	0,0556	N.D.	N.D.	0,0556
citromhéj, penészes	0,0255	0,0020	N.D.	0,0275
citromhéj, Auchan, nfk*	0,0231	N.Q.	N.Q.	0,0231
mandarinhéj 1	0,0277	N.D.	N.D.	0,0277
mandarinhéj, ALDI, IMZ-s	0,0109	N.D.	N.D.	0,0109
mandarinhéj, SPAR	1,8740	N.D.	N.D.	1,8740
mandarinhéj, zöldséges (Bcs)	8,7363	N.D.	N.D.	8,7363
narancshéj, Auchan	2,8521	N.D.	N.D.	2,8521
narancshéj, Auchan	2,7988	0,0008	N.D.	2,7997
narancshéj, Auchan	3,0811	0,0004	N.D.	3,0815
narancshéj, Békéscsaba	0,4440	N.D.	N.D.	0,4440
pomelo	0,0149	0,0031	0,0007	0,0187

ND: nem detektálható NQ: nem mérhető

5.2.2. Mosási kísérletek

A mosási kísérleteket 5-5, kb 10g-os citrom és mandarin mintákkal végeztük el, a tömegeket laboratóriumi gyorsmérleggel mértük be. A méréseket 1-1 kontrol mintával és az 5 mosott gyümölcscsel végeztük.

Az 5 féle mosás a következő volt:

1. mosás: hideg vizes áztatás 10 percig, majd törlés papírtörővel 10 másodpercig
2. mosás: hideg vizes mosás 10 másodpercig, szivaccsal
3. mosás: mosogatószeres vízben áztatás 10 percig
4. mosás: mosogatószeres vízben mosás 10 másodpercig, szivaccsal
5. mosás: almaecetes áztatás (5%-os, hígítatlanban), 10 percig

Kategória	Minta leírása	Minta kódja	ng/g gyümölcs		
			imazalil	prokloráz	tiabendazol
citrom	kontroll	M/CK	3 192,9	0,2	7,8
	1. mosás	M/C1	2 133,0	N.D.	4,1
	2. mosás	M/C2	2 662,3	N.D.	4,9
	3. mosás	M/C3	1 851,6	0,1	6,5
	4. mosás	M/C4	2 513,9	N.D.	6,5
	5. mosás	M/C5	496,6	0,1	2,7
mandarin	kontroll	M/MK	5 031,8	N.D.	569,2
	1. mosás	M/M1	4 379,2	N.D.	492,5
	2. mosás	M/M2	3 785,8	N.D.	297,3
	3. mosás	M/M3	4 390,9	N.D.	419,8
	4. mosás	M/M4	3 039,9	N.D.	279,7
	5. mosás	M/M5	3 679,7	N.D.	414,4

4.. táblázat - A mosási kísérlet eredményei

ND: nem detektálható

A kontrollhoz képest a citrom mosási kísérletek eredményei közül az imazalil szemponjából egyedül a 4. mosás eredményei szignifikánsak. Ugyanakkor minden mintánál láthatunk valamekkora csökkenést, amik egymáshoz képest lehetnek „hatékonyak” vagy „nem hatékonyak”. A teljes szennyeződést egyik mosás sem képes eltüntetni.

Mandarinban az 5 mosási eredmény közül imazalilra vonatkoztatva 3 is szignifikáns eredményt hozott, az első, a harmadik és az ötödik mosás is, melyek a hideg vizes áztatás, a mosogatószeres vízben való áztatás és az almaecetben való áztatások voltak.

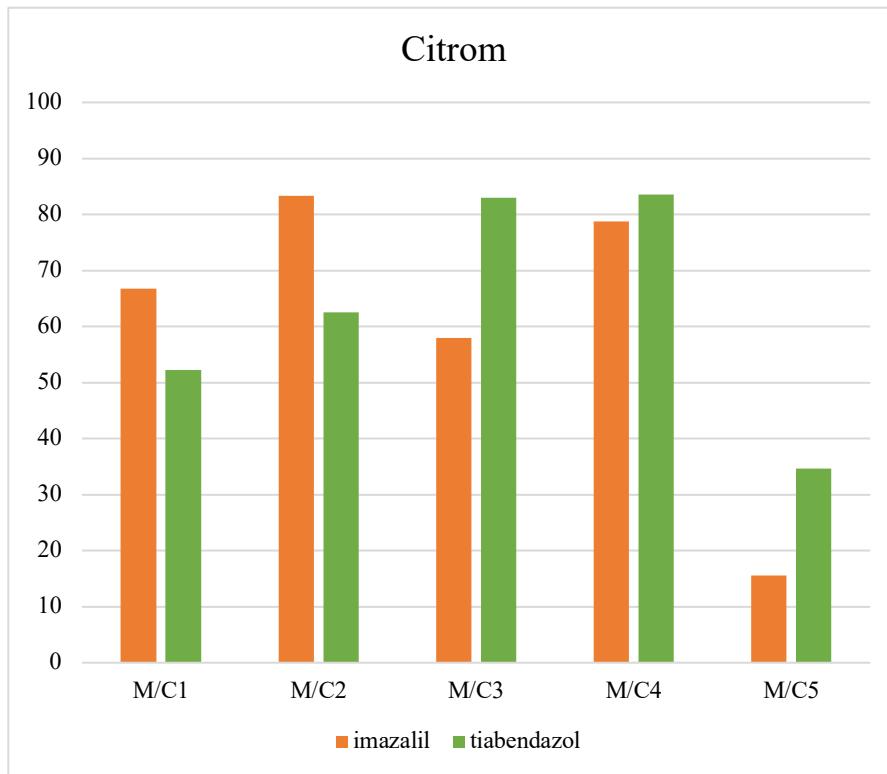
Prokloráz esetében citromon egyik mosás sem okozott szignifikáns tisztulást.

Mandarin esetében sem a kontrol gyümölcsökben, sem a mosott gyümölcsből kinyert mintában nem volt detektálható a prokloráz.

Tiabendazolt a citromról szignifikánsan csökkenteni lehet a 4. mosásfajttával: mosogatószeres vízben mosás 10 másodpercig, szivaccsal dörzsölés.

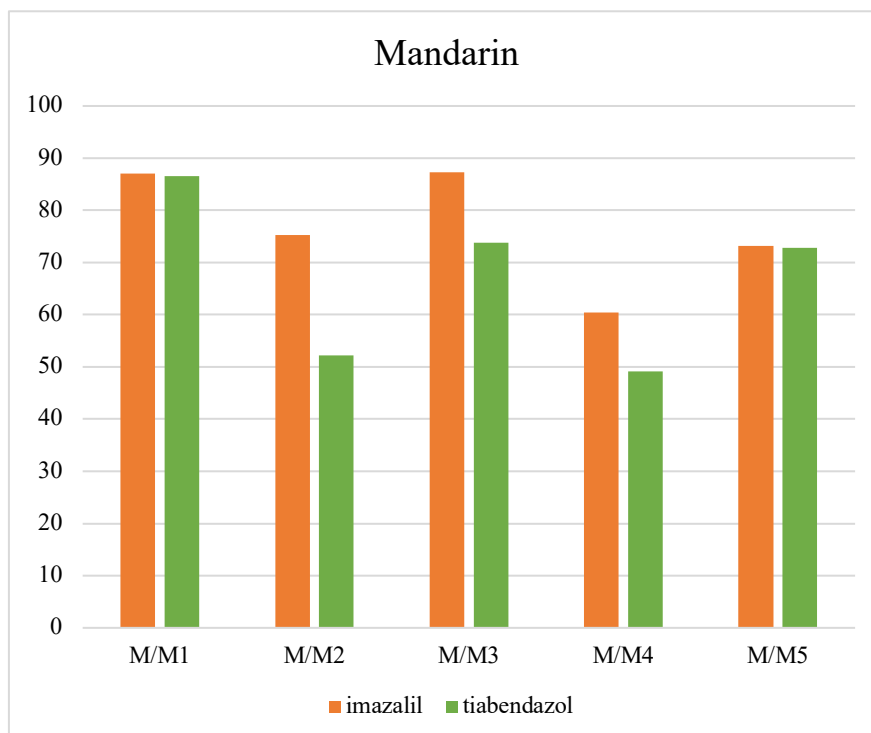
Mandarinról a thiabendazolt a sima hideg vizes lemosás is megfelelően csökkentette.

A citrom esetében a következő ábra szemlélteti a különböző mosások egymáshoz viszonyított hatékonyságát százalékos arányban, 100% a kontrol minták voltak, tehát azt láthatjuk az ábrán, hogy mennyi szennyezőanyag maradt a gyümölcsön a kontrol gyümölcsökhöz képest.



14. ábra- A citrommosási kísérlet hatékonysága

A mandarin esetében a következő ábra szemlélteti a különböző mosások egymáshoz viszonyított hatékonyságát százalékos arányban. Az előző ábrához hasonlóan itt is, a 100% a kontrol, tehát nem mosott csoportnak az értéke.



15. ábra - A mandarinmosási kísérlet hatékonysága

6. Következtetések, javaslatok

A növényvédő szerek használata lehetővé tette a termésátlagok növelését, a növénytermesztési rendszerek egyszerűsítését, lemondva bonyolultabb növényvédelmi stratégiákról. A kémiai növényvédelemtől való túlzott függőség viszont az ökoszisztémák növényvédőszeres terhelésével és nemkívánt egészségügyi hatásokkal jár. A jövő növénytermelését azonban a kártevőkben kialakuló rezisztencia és emiatt a rendelkezésünkre álló hatóanyagok számának csökkenése is veszélyezteti. Olyan növénytermelési rendszerek kialakítására van szükség, amelyek kevésbé függenek a szintetikus növényvédőszerektől.

Ugyanakkor tudnunk kell, hogy sok esetben nem megoldható a peszticidektől mentes gyümölcs vásárlása, hiszen egyelőre olcsóbb, könnyebben kivitelezhető és megszokottabb is ez a módszer. Így egyrészt fontos lenne a tudatos vásárlást erősíteni, ha felhasználjuk a gyümölcshéjat, inkább válasszuk a bio gyümölcsöket, ugyanakkor nem is kell megijedni ezektől a szerektől. A humán egészségügyi kockázatot okozó mennyiségű peszticidet nem könnyű elfogyasztani, minimális tudatossággal megelőzhetjük a hosszútávú káros hatásokat. Ha nem tudjuk biztosan, hogy bio gyümölccsel van-e dolgunk vagy biztosra akarunk menni, hiszen a bio termékek sem teljesen mentesen a peszticidektől, érdemes a citrusfélékre egy kevert tisztítási technikát alkalmazni. Hideg vagy mosogatószeres vízzel és szivaccsal átmosni, döröglni a gyümölcs felületét, majd papírtörlővel megdörzsölni. Egyrészt a mosogatószer segít az apoláros anyagokkal szemben, míg a víz a poláros, vízdékony peszticidek ellen jó. Mivel a gyümölcsök felülete egyenetlen a szivacs segíti mechanikusan a mosást, végül a papír cellulóztartalma is jó szolgálatot tehet.

Ha több időnk van, érdemes beáztatni a gyümölcsöket, az almaecet erre kiváló, bár erős illata van, természetes, olcsó és a leghatékonyabban tisztítja le például az imazalilt a citromról.

7. Összefoglalás

Fungicidek eltávolíthatósága gyümölcsök héjáról

Napjainkban a növekvő számú népesség a korábbinál sokkal nagyobb mennyiségű élelmiszert igényel, mely jó minőségben már nem állítható elő növényvédő szerek alkalmazása nélkül. A déligyümölcsök, citrusfélék szállíthatóságát és tárolhatóságát gombaölő szerekkel javítják, amelyek gátolják a szállítás során a penészesedést. Nem csak fogyasztói elvárás a szép, hosszan eltartható gyümölcs, de a penészgombák termelte mikotoxinok komoly humánegészségügyi kockázatot is jelentenek.

Az erre a célra leggyakrabban használt fungicid szerek az imazalil, a tiabendazol és a prokloráz, melyeket különféle eljárásokkal, merítéssel és spray formában alkalmaznak a gyümölcsök felületén. Minden peszticidnek, így ezeknek is van egészségügyi kockázatuk, ezért a forgalomban levő termékekben a maximálisan megengedhető növényvédőszer-maradék mennyiségét (Maximum Residue Limit, MRL) jogszabályok rögzítik. Az MRL érték viszont csak egy viszonyítási alap; a vegyület valós jelentősége az élelmiszerláncban sok más faktortól is függhet.

Kutatásom célja annak felmérése volt, hogy a fogyasztók mennyire járatosak a citrusfélék felületkezelésének kérdéskörében, illetve annak vizsgálata, hogy a fogyasztók körében népszerű tisztítási módok mennyire hatékonyak a valóságban. A fogyasztók tájékozottságát elektronikus kérdőív segítségével vizsgáltam. Ennek eredményei alapján kijelenthető, hogy a megkérdezettek nagy többsége rendelkezett bizonyos információkkal a citrusfélék héjának kezeléséről. A citrusfélék héjának tisztítására és felhasználására változatos módszerek és ötletek léteznek, amelyek között vannak értelmes és hasznos eljárások, és egészen haszontalanok is.

Az Élelmiszer-higiéniai Tanszéken egy LC-MS/MS módszert fejlesztettünk ki és validáltunk az imazalil, tiabendazol és prokloráz mérésére citrusfélékből. Vizsgáltuk a kereskedelmi forgalomban kapható különböző gyümölcsöket a három vegyületre és a kérdőívek eredményei alapján kipróbáltuk a legnépszerűbbnek tűnő héj-tisztítási módszerek hatékonyságát az említett három vegyület eltávolítására a gyümölcstről.

A laboratóriumi mérések során kirajzolódott az imazalil, tiabendazol és prokloráz használata az egyes citrusféléken. A kép meglehetősen összetett, ami nem meglepő, hiszen az egyes termelők és forgalmazók által használt tartósítási technológiák eltérhetnek. Meglepetésre biogyümölcsként árult termékeken is találtunk imazalilt, banánon komolyabb, citromon és

narancson alacsonyabb mennyiségben (a teljes gyümölcs tömegére vonatkoztatva). Szerencsére ezek az értékek messze a felnőttekre megállapított MRL értékek alatt vannak.

A tisztítási eljárások hatékonyságát vizsgáló kísérletekről elmondható, hogy maradéktalan tisztítást egyik sem biztosít, és egy tisztítási módszer kémiai hatékonysága nincs feltétlen arányban a népszerűségével. Azaz, a fogyasztói tájékoztatás nagyon fontos (lenne) ebben a témában, a tévhitek eloszlatására, a fogyasztói hozzáállás formálásába aktívan be kellene vonni a legújabb kutatási eredményeket is.

8. Abstract

Food safety aspects of the post-harvest fungicides used on citrus fruits

The growing population of the world requires continuously increasing quantities of food, that shall be of good quality and safe. This can not be solved without using pesticides. The transport and storage of fruits and vegetables are made safer by using fungicides to inhibit development of molds during transportation. Nice-looking fruits with longer shelf-life are basic consumer expectations, but it is even more important that molds may produce mycotoxins posing serious risk to human health.

The most commonly used fungicides for this purpose are imazalil, tiabendazole, and prochlorase, which are applied to the fruits by various methods, for example by dipping or spraying. All pesticides, including these, pose a health risk, and therefore the Maximum Residue Limit (MRL) for products on the market is set by law. However, the MRL is only a comparison value; the effects of the given compound in the food chain may depend on many other factors.

The aim of my research was to assess how well consumers are informed about the surface treatment of citrus fruits and to examine how effective the popular cleaning methods are. I examined consumer awareness through an electronic questionnaire. Based on the results, it can be stated that the vast majority of respondents had some information about the treatment of citrus peel. There is a great variety of methods and ideas for cleaning and using the citrus peel, including meaningful and useful procedures, and quite useless ones.

At the Department of Food Hygiene, an LC-MS / MS method was developed and validated for measuring imazalil, tiabendazole, and prochloraz in various fruits. We examined various commercially available fruits for the three compounds and, based on the results of the questionnaire, we tested the effectiveness of the most popular fruit cleaning methods for removing these three compounds from the surface of the fruits.

Laboratory measurements have shown the use of imazalil, tiabendazole, and prochlorase in certain citrus fruits. The picture is quite complex, which is not surprising since the preservation technologies are different in each manufacturer and distributor. Surprisingly, we also found imazalil in products labeled as organic, with a higher content on banana, lower on lemon and orange (based on the weight of the whole fruit). Fortunately, these values are far below the MRLs for adults.

Experiments to investigate the effectiveness of purification procedures showed that neither purification is complete and the chemical efficacy of a purification method is not necessarily in

proportional to its popularity. That is why consumer information is very important in this topic, to dispel misconceptions and to develop consumer attitudes, the latest research findings should be actively involved.

9. Irodalomjegyzék

- Carvalho, F. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 48-60.
- Cengiz, F., Certel, M., Karakas, B., & Göcmen, H. (2017). Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications. *Food Chemistry* 100., 1611-1619.
- Lehel, J. (2019). *Mit teszünk? – Mit eszünk?: peszticid vs élelmiszer-biztonság.* (J. Lehel, Előadó)
- Liang, Y., Wang, W., Shen, Y., Liu, Y., & Liu, X. (2012). Effects of home preparation on organophosphorus pesticide residues in raw cucumber. *Food Chemistry*, 636-640.
- TOXNET. (dátum nélk.). Forrás: <https://toxnet.nlm.nih.gov>
- Anastassiades, M., Tasdelen, B., & Scherbaum, E. (2006). *New Developments in QuEChERS methodology.* Corfu.
- Amvrazi, E. (2011). *Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions.* Greece: IntechOpen.
- Bajwa, U., & Sandhu, K. (2014). Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *J Food Sci Technol*(51), 201-220.
- Bonnechère, A., Hanot, V., Jolie, R., Hendrickx, M., Bragard, C., Bedoret, T., & Van Loco, J. (2012). Effect of household and industrial processing on levels of five pesticide residues and two degradation products in spinach. *Food Control*, 397-406.
- Botitsi, H. V., Garbis, S. D., Economou, A., & Tsipi, D. F. (2011). Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices. *Mass Spectrometry Reviews*, 30, 907– 939. doi:0.1002/mas.20307
- EFSA. (2017). The 2015 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 1-134.
- Erasmus, A., Lennox, C., Jordaan, H., Sminalick, J., Lesar, K., & Fourie, P. (193-203.). Imazalil residue loading and green mould control in citrus packhouses. *Postharvest Biology and Technology*.
- FDA (Food and Drug Administration). (2005.. június). Glossary of Pesticide Chemicals.
- FAO and WHO. (2018). *Pesticides residues in food 2018.* Rome: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.
- Kaushik, G., Satya, S., & Naik, S. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. *Food Research International*, 26-40.

- Kellermann, M., Liebenberg, E., Njombolwana, N., & Erasmus, A. (2018). Postharvest dip, drench and wax coating application of pyrimethanil on citrus fruit: Residue loading and green mould control. *Crop Protection*, 115-129.
- Kellerman, M., Joubert, J., Erasmus, A., & Fourie, P. H. (2016). The effect of temperature, exposure time and pH on imazalil residue loading and green mould control on citrus through dip application. *Postharvest Biology and Technology*, 121, 159–164. doi:10.1016/j.postharvbio.2016.06.014
- Keikotlhaile, B. M., & Spanoghe, P. (2011.). Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. In *Pesticides - Formulations, Effects, Fate* (old.: 243-252). IntechOpen.
- Ortelli, D., Corvi, C., & Edder, P. (2005). Pesticide residues survey in citrus fruits. *Food Additives and Contaminants*, 423-428.
- Ramady, H. R., Domokos-Szabolcsy, É., Abdalla, N. A., Taha, H. S., & Fári, M. (2015.). *Postharvest Management of Fruits and Vegetables Storage*. Springer.
- Vass, A., Korpics, E., & Dernovics, M. (2015.). Follow-up of the fate of imazalil from post-harvest lemon surface treatment to a baking experiment. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 1875-1884.
- (Szijjártó, 2018.)

10. Köszönetnyilvánítás, egyéb nyilatkozatok

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Lányi Katalinnak a vizsgálatok kivitelezésében és a dolgozat megírásához nyújtott segítségéért. Köszönöm az Élelmiszer-higiénia Tanszék minden munkatársának a segítségét, nélkülük ez a kutatás nem jöhetett volna létre.

A TDK dolgozatom az Európai Unió támogatásával, az EFOP-3.6.3.-VEKOP-16-2017-00005 azonosítójú projekt keretében valósult meg.

Konzulensi ellenjegyzés

Alulírott DR LÁNYI KATALIN igazolom, hogy

..... BUZÁS ANNA (a hallgató neve)

..... A citromfélék gomba elleni védekezésének

..... élelviselés-egészségügyi vonatkozásai

című diplomamunkáját ismerem, azt beadásra és védésre alkalmasnak tartom.

Budapest, 2019. 11. 21.



..... DR. LÁNYI KATALIN

a témavezető neve és aláírása


..... ELERMI SZER-HIGIÉNIAI PR.

.....
tanszék

Nyilatkozat a TDK és a diplomamunka azonosságáról

Alulírott BUZAI'S ANNA nyilatkozom, hogy diplomamunkám,
melynek címe A citromfélék gomba elleni védőanyagok
..... élettudomány-egészségügyi vonatkozásai
tartalmi és formai szempontból teljes mértékben megegyezik az azonos című, a 2019
évi TDK konferencián szerepelt dolgozatommal.

Budapest, 2019. 11. 21.

..... BUZAI'S ANNA
..... 

a hallgató neve és aláírása

HuVetA

ELHELYEZÉSI MEGÁLLAPODÁS ÉS SZERZŐI JOGI NYILATKOZAT*

Név: BURZÁS ANNA
Elérhetőség (e-mail cím): anna.burzas@icloud.com
A feltöltendő mű címe: A citromjélek gomba elleni védelmének
teljesítményességéről szóló tanulmány
A mű megjelenési adatai:
Az átadott fájlok száma:

Jelen megállapodás elfogadásával a szerző, illetve a szerzői jogok tulajdonosa nem kizárólagos jogot biztosít a HuVetA számára, hogy archiválja (a tartalom megváltoztatása nélkül, a megőrzés és a hozzáférhetőség biztosításának érdekében) és másolásvédett PDF formára konvertálja és szolgáltatassa a fenti dokumentumot (beleértve annak kivonatát is).

Beleegyezik, hogy a HuVetA egynél több (csak a HuVetA adminisztrátorai számára hozzáférhető) másolatot tároljon az Ön által átadott dokumentumból kizárólag biztonsági, visszaállítási és megőrzési célból.

Kijelenti, hogy az átadott dokumentum az Ön műve, és/vagy jogosult biztosítani a megállapodásban foglalt rendelkezéseket arra vonatkozóan. Kijelenti továbbá, hogy a mű eredeti és legjobb tudomása szerint nem sérti vele senki más szerzői jogát. Amennyiben a mű tartalmaz olyan anyagot, melyre nézve nem Ön birtokolja a szerzői jogokat, fel kell tüntetnie, hogy korlátlan engedélyt kapott a szerzői jog tulajdonosától arra, hogy engedélyezhesse a jelen megállapodásban szereplő jogokat, és a harmadik személy által birtokolt anyagrész mellett egyértelműen fel van tüntetve az eredeti szerző neve a művön belül.

A szerzői jogok tulajdonosa a hozzáférés körét az alábbiakban határozza meg (**egyetlen, a megfelelő négyzetben elhelyezett x jellel**):

- engedélyezi, hogy a HuVetA-ban -ban tárolt művek korlátlanul hozzáférhetővé váljanak a világhálón,
- az Állatorvostudományi Egyetem belső hálózatára (IP címeire) korlátozza a feltöltött dokumentum(ok) elérését,
- a Könyvtárban található, dedikált elérést biztosító számítógépre korlátozza a feltöltött dokumentum(ok) elérését,
- csak a dokumentum bibliográfiai adatainak és tartalmi kivonatának feltöltéséhez járul hozzá (korlátlan hozzáféréssel),


Kérjük, nyilatkozzon a négyzetben elhelyezett jellel a helyben használatról is:

Engedélyezem a dokumentum(ok) nyomtatott változatának helyben olvasását a könyvtárban.

Amennyiben a feltöltés alapját olyan mű képezi, melyet valamely cég vagy szervezet támogatott illetve szponzorált, kijelenti, hogy jogosult egyetérteni jelen megállapodással a műre vonatkozóan.

A HuVetA üzemeltetői a szerző, illetve a jogokat gyakorló személyek és szervezetek irányában nem vállalnak semmilyen felelősséget annak jogi orvoslására, ha valamely felhasználó a HuVetA-ban engedéllyel elhelyezett anyaggal törvénysértő módon visszaélne.

Budapest, 2019. év11.....hó ...21.....nap


aláírás
szerző/a szerzői jog tulajdonosa

A HuVetAMagyar Állatorvos-tudományi Archívum – Hungarian Veterinary Archive az Állatorvostudományi Egyetem Hutýra Ferenc Könyvtár, Levéltár és Múzeum által működtetett egyetemi és szakterületi online adattár, melynek célja, hogy a magyar állatorvos-tudomány és -történet dokumentumait, tudásvagyonát elektronikus formában összegyűjtse, rendszerezze, megőrizze, kereshetővé és hozzáférhetővé tegye, szolgáltassa, a hatályos jogi szabályozások figyelembe vételével.

A HuVetA a korszerű informatikai lehetőségek felhasználásával biztosítja a könnyű, (internetes keresőgépekkel is működő) kereshetőséget és lehetőség szerint a teljes szöveg azonnali elérését. Célja ezek révén

- *a magyar állatorvos-tudomány hazai és nemzetközi ismertségének növelése;*
- *a magyar állatorvosok publikációira történő hivatkozások számának, és ezen keresztül a hazai állatorvosi folyóiratok impakt faktorának növelése;*
- *az Állatorvostudományi Egyetem és az együttműködő partnerek tudásvagyonának koncentrált megjelenítése révén az intézmények és a hazai állatorvos-tudomány tekintélyének és versenyképességének növelése;*
- *a szakmai kapcsolatok és együttműködés elősegítése,*
- *a nyílt hozzáférés támogatása.*