

Állatorvostudományi Egyetem
Élelmiszer-higiéniai Tanszék

Gombaölő-és rovarirtó-szerek megjelenése és sorsa paradicsomon és paradicsom tartalmú
élelmiszereken a termesztés és a gyártás során

Készítette: Balogh Eszter

Témavezető: Dr. Lányi Katalin
ÁTE, Élelmiszer-higiéniai Tanszék, tudományos főmunkatárs

Tartalomjegyzék

1	Rövidítések jegyzéke.....	3
2	Bevezetés:.....	4
3	Irodalmi áttekintés.....	6
3.1	Felhasznált peszticidek	6
3.1.1	Spirotetramat:	6
3.1.2	Metalaxyl-M.....	7
3.1.3	Mankozeb	9
3.2	Kezelés és feldolgozás hatása a peszticid reziduumokra:	11
3.2.1	Zöldségek, gyümölcsök mosása:	13
3.2.2	Mechanikai feldolgozások:.....	16
3.2.3	A hőkezelés, szárítás hatása a növényvédőszer maradékanyagokra:	17
4	Célkitűzések:.....	21
5	Anyag és módszer	22
5.1	Paradicsomok termesztése	22
5.2	Felhasznált növényvédőszer	23
5.3	Kezelések	23
5.4	Aszalt paradicsomgyártás	24
5.5	Paradicsomos gomolyasajt gyártás:.....	25
5.6	Mintavétel	25
5.6.1	Paradicsom	25
5.6.2	Szárított paradicsom.....	26
5.6.3	Paradicsomos gomolyasajt	26
5.7	Laboratóriumi vizsgálatok	26
5.7.1	Mintaelőkészítés	26
5.7.2	Műszeres mérések.....	27
5.8	Statisztikai elemzések.....	27
6	Eredmények	28
7	Következtetések, javaslatok.....	32

8	Összefoglalás	35
9	Summary	37
10	Irodalom jegyzék	38
11	Köszönetnyilvánítás	Hiba! A könyvjelző nem létezik.

1. Rövidítések jegyzéke

ÉEVI	Élelmezés-egészségügyi várakozási idő
MRL	Maximum Residue Limit
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
WHO	World Health Organization (Egészségügyi Világszervezet)
EPA	Environmental Protection Agency (Környezetvédelmi Hivatal)
NÉBIH	Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal
CAS	Chemical Abstracts Service-regisztrációs szám
EBI	Etilén-biszizotiocianát
EBIS	Etilén-biszizotiocianát-szulfiddá
QuEChERS	Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe
PTFE	politetrafluoretilén
LC-MS	Liquid chromatography–mass spectrometry
ESI	Elektrospray
N.Q.	Non qualifiable/Nem mérhető
LOQ	Limit of quantitation

2. Bevezetés

A növényvédőszer használata a modern kori mezőgazdasági termelés szerves részét képezi. Az elmúlt közel egy évszázad alatt a peszticidek a ritkán használt különlegességből a mindennapi termelési eljárások alapvető részévé léptek elő, és kijelenthető, hogy sok millió ember biztonságos élelmiszer ellátásához járultak hozzá. Ugyanakkor a nem kellően átgondolt mezőgazdasági kemizálás okozta környezeti, humán- és állat-egészségügyi problémák is már több évtizede ismertek, kezelésükre számos erőfeszítés történt mind technológiai, mind tudományos, mind jogszabályi oldalról. A nagyipari termelésben évről-évre növekvő mennyiségben használnak növényvédőszereket. Egy-egy betegség vagy kártevő óriási kieséseket okozhat, aminek megakadályozására jelenleg a leghatékonyabb módszer a növényvédőszer helyes alkalmazása. A veszteségek a fejlődő és fejlett országokat egyaránt érintik, előbbinél 40-75%, utóbbinál ez 10-30%-ra tehető (Bajwa és Sandhu, 2014). Ezek a kémiai anyagok az élelmiszerláncba kerülve veszélyeztethetnek egyes élőlényeket, károsak, vagy akár toxikusak is lehetnek rájuk, nem beszélve az ökoszisztéma folyamatos terheléséről. A különféle vegyületek, bekerülve a környezetbe, eltérő módon viselkedhetnek, egyes peszticidek kumulálódása hosszú távon például akár komoly problémákat is okozhat.

A növényvédőszer forgalomba helyezése előtt szigorú engedélyezési folyamaton mennek keresztül, ami az adott készítménytől függően akár évekig is elhúzódhat, és mind a humán egészségügyi, mind a környezetvédelmi előírásoknak meg kell felelnie. Azonban engedélyezés során csak a készítményben található kémiai anyagokat, hatóanyagokat vizsgálják, az egyéb lehetséges xenobiotikumokkal való kölcsönhatást nem. Viszont a betegségek megelőzése, vagy kezelése érdekében egy kultúrán általában egyszerre több készítményt is alkalmaznak a legjobb hatás elérése érdekében. Például a paradicsom páfránylevelűségét okozó betegség ellen a magok 1%-os nátrium hidroxidos csávázása mellett érdemes a levél tetvek ellen is védekezni. Szintén paradicsomnál, szolbúr kezelésére pedig egyszerre ajánlott a kabócák és gyomnövények elleni védekezés (András et al., 1997). Adott időben tehát több vegyület is jelen lehet a szervezetben, melyek egymással interakcióba léphetnek, és hatással lehetnek egymás felszívódására, megoszlására, metabolizmusára, kiválasztására (toxikokinetikájára), módosítva ezzel az élelmiszer-egészségügyi várakozási idejüket (ÉEVI). A kész termékekben így akár maximális növényvédőszer maradvány koncentráció (MRL) feletti értékeket is okozhatnak,

veszélyeztetve ezzel a fogyasztókat. A vegyületek egyedi hatása is megváltozhat, illetve több vegyület együttesen toxikus hatást is okozhat (Lehel, 2019).

Élelmiszer biztonsági szempontból rendkívül fontos, hogy az adott növénynek adott betegségére a peszticideket megfelelő módon és időben, az élelmezés-egészségügyi várakozási idejüket (ÉEVI) pontosan betartva alkalmazzák., így a reziduumok mennyisége nem emelkedik a maximális növényvédőszer maradvány koncentráció (MRL) fölé. Az MRL feletti értékeknek a humán egészségre káros hatásai lehetnek, többek között okozhatnak vakságot, rosszindulatú szövetszaporulatot, máj és idegkárosodást, hosszú távon pedig fertilitás problémákat, magas embriómortalitást, illetve különböző metabolikus és genetikai betegségeket (Gupta 2006; Bajwa és Sandhu, 2014).

Az alaptermékek különböző ipari, vagy akár otthoni feldolgozási módjai is okozhatnak változást a később mért MRL értékekben, feldolgozási módtól és a kémiai vegyülettől függően.

A rendszeres gyümölcs és zöldségfogyasztás elengedhetetlen az egészséges életmód fenntartásához, mely manapság egyre nagyobb népszerűségnek örvend. A paradicsom, köszönhetően pozitív tulajdonságainak, a fogyasztók által kedvelt és gyakran vásárolt termék hazánkban is. Egy 2010-2019 közötti felmérés szerint az egy főre jutó éves paradicsomfogyasztás 4.5 kg-ra tehető, viszonyítási alapként például uborkánál ez 3 kg volt (KSH, 2020).

Kutatásaink során két vegyület (spirotramat-inszekticid, metalaxyl-M-fungicid) viselkedését vizsgáltuk külön-külön és együttes alkalmazás esetén, nyers paradicsomban, szárított paradicsomban és a belőle készített paradicsomos sajtban, vizsgálva így az egyes gyártási folyamatok hatását is. Eredményeink tehát a fent említett problémák csökkentéséhez, megoldásához jelentősen hozzájárulhatnak.

3. Irodalmi áttekintés

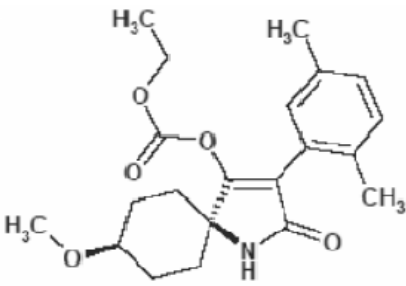
3.1 Felhasznált peszticidek

3.1.1 Spirotetramat

A spirotetramat a ketoenolok csoportjába tartozó, szisztémásan ható inszekticid a szívó kártevők ellen. A spirotetramat a kutatás során általunk is használt növényvédőszer, a Movento aktív hatóanyaga (FAO-Spirotetramat-234, 2008).

1. Táblázat - A spirotetramat általános jellemzése

Forrás: (FAO-Spirotetramat-234, 2008)

Szerkezeti képlet:	 <p>1. ábra Spirotetramat szerkezete (FAO-Spirotetramat-234)</p>
Összegképlet:	C ₂₁ H ₂₇ NO ₅
Molekulatömeg:	373.45 g/mol
Általános név:	Spirotetramat
Kémiai név:	cis-3-(2,5-dimetilfenil) -8-metoxi-2- oxo-1- azaspiro[4.5]dec-3-en-4-il etil karbonát
CAS szám:	203313-25-1
MRL érték paradicsomra	2 mg/kg (EU pesticide database, 2019)

Kémiai és fizikai tulajdonságok

Szín, halmazállapot:	Fehér por
Olvadáspont:	142°C
Bomláspont	235 °C
Vízben való oldódása (20°C)	pH 4: 33.5 mg/L pH 7: 29.9 mg/L pH 9: 19.1 mg/L
Szerves oldószerekben való oldódása (20°C)	etanol: 44 g/L n-hexán: 0.055 g/L toluol: 60 g/L diklórmetán: >600 g/L aceton: 100-200 g/L etil-acetát: 67 g/L dimetil-szulfoxid: 200-300 g/L

3.1.1.1 Hatásmechanizmus

A spirotetramat a kártevők zsír bioszintézisét gátolja. Különlegessége, hogy kétirányú szisztémás hatása van. Ez azt jelenti, hogy képes bejutni és szállítódni a floemben és xilemben is. A legtöbb inszekticid szállítását a növényén belül a xilem végzi, ahol természetes körülmények között a növény víz és szerves anyagai szállítódnak passzív módon felfelé, a levelek párologtatása által kiváltott ozmotikus szívóerőnek köszönhetően. A spirotetramat azonban képes a floemba is bejutni és aktívan szállítódni a cukrokkal és egyéb szerves anyagokkal együtt felfelé és lefelé is. Ennek a tulajdonságának köszönhetően a spirotetramat képes olyan területekre eljutni, és kifejteni hatását, ahol más inszekticid nem, például egyes növények gyökérzetén élősködő tetveket, vagy más rejtettebb helyeken élő rovarokat is elpusztít (Bayer, 2013).

3.1.1.2 Hatékonyság

A spirotetramat alkalmas levéltetvek, liszteskék, pajzstetvek, levélbolhák, szőlőgyökértetvek, tripszek, illetve atkák ellen (EPA, 2008).

3.1.1.3 Toxicitás

Szájon át belélegezve, vagy bőrön keresztül a spirotetramat alacsony vagy mérsékelt akut toxicitást mutatott. A szemet irritálja, illetve bőrzékenyítő hatása van emberekben és állatokban egyaránt. Patkányok hosszú távú vizsgálata során a spirotetramat nem mutatott hajlamot daganatképződésre, számos in vivo és in vitro vizsgálat alkalmával sem mutatott mutagenitásra, vagy klasztogenitásra hajlamot.

Méhekre szignifikánsan káros hatást mutatott. Báboknál és felnőtteknél is megnövekedett mortalitást, és a lárvák csökkenését lehetett észlelni.

Akut toxicitás vizsgálata édesvízi és tengeri halakra közepes, édesvízi gerinctelenekre enyhe/magas, tengervízi halakra közepes/magas toxicitást eredményezett (EPA, 2008).

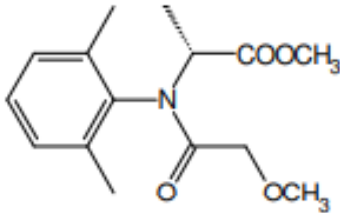
3.1.2 Metalaxyl-M

A Metalaxyl-M-a zöldségek, gyümölcsök és diófélék különböző gombás betegségei ellen, például a Phytophthora és Pythium spp., ellen hatékony fungicid. A metalaxyl-m a metalaxyl vegyület biológiailag aktív R enantiomerje. Alkalmazzák lombozatra, talajra, vagy akár betakarítás utáni kezelésre (FAO-Metalaxyl-M-212, 2004).

A metalaxyl-m az általunk is alkalmazott Ridomil Gold MZ 68 WG (továbbiakban: Ridomil) növényvédőszer egyik aktív hatóanyaga, a másik aktív hatóanyag a mankozeb, ami szintén egy fungicid. A metalaxyl-M kombinált alkalmazása növeli a hatékonyságot, csökkenti az esetleges rezisztencia kialakulását, illetve a szükséges növényvédőszer összmenyiségét (Active Ingredient Data Package-Metalaxyl&Mefenoxam, 2015).

2. Táblázat - Metalaxyl-M általános jellemzése

Forrás: (FAO-Metalaxyl-M-212, 2004)

Szerkezeti képlet:	 <p>2. ábra Metalaxyl-M szerkezete (FAO-Metalaxyl-M-212)</p>
Összegképlet:	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
Molekulatömeg:	279.3 g/mol
Általános név:	metalaxyl-M
Kémiai név:	methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)-D-alaninate
CAS szám:	70630-17-0
MRL-érték paradicsomra	0.2mg/kg

Kémiai és fizikai tulajdonságok

Szín, halmazállapot:	Halványsárga, tiszta viszkózus folyadék
Bomláspon:	~270°C
Vízben való oldódása (25°C)	26 g/L (26000 mg/l)
Szerves oldószerekben való oldódása (25°C)	etanollal, toluollal, diklórmétánnal, acetonnal, etil-acetáttal, n-oktanollal tökéletesen elegyedik, hexánnal: 59 g/L

3.1.2.1 Hatásmechanizmus

A metalaxyl egy szisztémás gombaölő szer, hatását a fehérjeszintézis gátlásával váltja ki, mivel gátolja a ribonukleotid trifoszfátok beépülését a riboszómális RNS-be (Roberts et al., 2007).

Az R (+) -, és S (-) -enantiomer hatásmechanizmusa azonos, azonban a kettő közül az R-enantiomer bizonyult hatékonyabbnak, mivel könnyebben jutott el és jobban tudott kötődni a receptorhoz (Fischer és Hayes, 1985).

3.1.2.2 Hatékonyság

A metalaxyl hatékony a *Peronospora* spp. által okozott kék penész, az *Albugo* spp. által okozott fehér rozsdá, a *Pseudoperonospora* által okozott peronoszpóra, és a *Phytophthora* spp. és *Pythium* spp. által okozott számos betegség ellen (EPA-Metalaxyl, 1994).

3.1.2.3 Toxicitás

A metalaxyl alacsony akut toxicitású, de mérsékelten szem irritáló vegyület. A legmagasabb tesztelt dózis mellett patkányok szubkrónikus vizsgálata során mérsékelt étvágyat, és májsejt hatásokat észleltek. Beagle kutyákkal végzett kutatásban a krónikus toxicitást vizsgálták, a legmagasabb metalaxyl dózis májmegnagyobbodást okozott. 1985 decemberében az EPA a metalaxylt E csoportba tartozó rákkeltő anyagnak minősítette, tehát olyan vegyi anyag, amely nem mutat bizonyítottan rákkeltő hatást a humán szervezetre. A krónikus toxicitás a humán szervezetre minimális, annak ellenére, hogy a metalaxyl számos élelmiszerben előfordulhat (EPA-Metalaxyl, 1994).

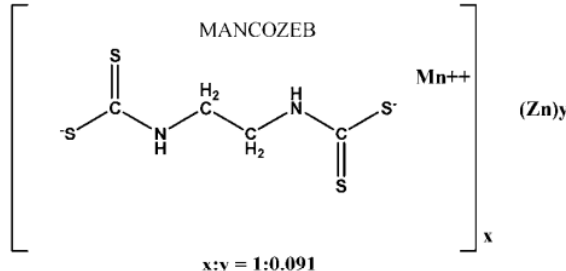
3.1.3 Mankozeb

A mankozeb egy széles spektrumú fungicid, a ditiokarbamát csoport hosszú éves kutatása és fejlesztése során jött létre. A mankozeb a maneb (mangán-etilén-biszditiokarbamát) és a cink ion komplexéből jött létre (Gullino et al., 2010).

A mankozeb az általunk alkalmazott Ridomil növényvédőszer egyik hatóanyaga, a metalaxyl-M mellett (NÉBIH, 2012).

3.Táblázat – Mankozeb általános jellemzése

Forrás:(FAO-Mancozeb-50, 1993)

Szerkezeti képlete:	 <p style="text-align: center;">3. ábra Mancozeb szerkezeti képlete (Gullino et al.,2010)</p>
Összegképlet	$C_4H_6N_2S_4Mn \times C_4H_6N_2S_4Zn$
Molekulatömeg monomerenként:	271.2 g/mol
Általános név	mancozeb
Kémiai név	mangán etilénbisz(ditiokarbamát) (polimer) komplex cinksóval
CAS szám	8018-01-7
MRL érték paradicsomra	3 mg/kg (EU Pesticides Database,2017)

Kémiai és fizikai tulajdonságai

Szín, halmazállapot	halványsárga nem kristályos szilárd anyag
Bomláspon:	150°C
Vízben való oldódása (25°C)	6 mg/L
Szerves oldószerekben való oldódása:	A legtöbb szerves oldószerben nem oldódik

3.1.3.1 Hatásmechanizmus

A mancozeb önmagában nem fungicid hatású, akár profungicidnek is nevezhető kémiai anyag. Víz hatására etilén-biszizotiocianát-szulfiddá (EBIS) bomlik, UV fény által pedig tovább alakul etilén-biszizotiocianáttá (EBI). Az EBIS és EBI is toxikus anyag, a szulfhidril csoporttal rendelkező enzimek működését zavarják meg. Az ilyen jellegű végleges enzim károsodás legalább hat biokémiai folyamatot gátol a gombasejt citoplazmájában, illetve mitokondriumában. Ez a hatás a gombaspóra csírázást akadályozza meg. A mancozebnak nincs szisztémás hatása, a kutikulán nem tud átjutni, ez azért fontos mert a növényi sejtbe jutva fitotoxicitást eredményezne. Egy, már kifejlődött gombás fertőzésnél a használata már

nem effektív, valószínűleg ez annak köszönhető, hogy a gombás fertőzés már a növényi szövet belsejét is érinti, ahova a mankozeb nem képes bejutni (Gullino et al., 2010).

3.1.3.2 Hatékonyság

A mankozebet zöldségek és gyümölcsök számos gombafertőzése ellen alkalmazzák hatékonyan. Paradicsom esetében az alábbi kórokozó ágensek ellen effektív: *Alternaria solani*, *Phytophthora infestans*, *Septoria lycopersici*, *Cladosporium fulvum*, *Colletotrichum coccodes*, *Pseudomonas syringae*, *Xanthomonas campestris* (Gullino et al., 2010).

3.1.3.3 Toxicitás

A mankozeb akut toxicitása viszonylag alacsony mind emberben, mind állatokban. Enyhén irritáló, gyulladáskeltő kontakt hatása van a bőrre, illetve a szemre. Krónikus toxicitás vizsgálata során terratogénnek bizonyult, valamint károsította a reprodukív szerveket. Állatok szájon át történő mankozeb adagolása pajzsmirigy megnagyobbodást okozott, melynek valószínűleg az az oka, hogy gátolta a tiroxin szintézisét. Mivel kelátképző tulajdonsággal is rendelkezik, így gátolhatja egyes fémtartalmú (pl. cink, réz, vas) enzimek működését is (Thiruchelvam, 2005).

3.2 Kezelés és feldolgozás hatása a peszticid reziduumokra

Gyümölcsöket és zöldségeket a vásárlók gyakran fogyasztják nyersen, de sokszor feldolgozott formában is, ilyenek például a fagyasztott, sűrített, szárított, préselt, vagy konzervált termékek. Az élelmiszerek feldolgozása megváltoztathatja a reziduumok koncentrációját a kezelt növényeken, növelve vagy csökkentve azokat a végtermékekben (Keikotlhaile et al., 2010; Jankowska et al., 2019).

A gyümölcsökben, zöldségekben a legtöbb peszticid reziduum a héjon marad (Bajwa és Sandhu, 2014). Ennek köszönhetően, a reziduumok nagy része mosással, hámozással, vagy különféle oldatokkal (ecet, kurkuma, szódabikarbóna, konyhasó, alkohol) eltávolítható (Gupta, 2006; Bajwa és Sandhu, 2014).

A peszticidek abszorpciója, penetrációja, lebomlása függ az élelmiszerek típusától, illetve számos egyéb tényezőtől. Megoszlásukat, és viselkedésüket a különböző élelmiszereken elsősorban fizikai-kémiai tulajdonságuk, és a környezeti tényezők befolyásolják (Bajwa és Sandhu, 2014).

Lebomlásuk mértékét felezési idejük mutatja, mely peszticidenként változó, órákig, napokig, egyes tartósabbaknál pedig évekig is tarthat (Helfrich, 2009; Bajwa és Sandhu, 2014). A felezési idő egy becsült érték, mely a környezeti tényezőktől függően változhat. A peszticidek fotolízissel, hidrolízissel, oxidációval, vagy redukcióval, állatok növények vagy mikrobák metabolizmusa által, vagy adott hőmérsékleten, és pH-n lebomlanak (Helfrich, 2009; Bajwa és Sandhu, 2014).

Gyártás/feldolgozás során a zöldségek, gyümölcsök eltérő folyamatokon, kezeléseken mennek keresztül. Élelmiszeriparban megkülönböztetünk előkezelést, hőkezelést, és utókezelést. Előkezelésként a zöldséget, gyümölcsöt moshatjuk, öblíthetjük, hámozhatjuk, őrölhetjük. Hőkezelések közé tartozik a főzés, sütés, pasztörizálás, fagyasztva szárítás, sterilizálás. Utókezelés például a palackozás, csomagolás, címkézés. Feldolgozás során további savas, lúgos kémhatású, vagy olajos, vizes bázisú folyadékokat adhatunk az alaptermékekhez, akár sűrített paradicsom készítés közben. Az előbb említett folyamatok mind hatással lehetnek a termék peszticid reziduum tartalmára, a feldolgozás módjától függően növelve, vagy csökkentve azt. Az adott feldolgozási mód reziduum változtató hatását feldolgozási faktorról jelöljük, amely a terméktől, peszticidtől és a feldolgozás módjától változhat. Értéke 1 felett vagy 1 alatt lehet, 1 alatt akkor, ha a végtermék peszticid koncentrációja kisebb, mint a feldolgozatlan terméké, 1 felett, ha a feldolgozás után nőtt a mérhető peszticid reziduum tartalom. Élelmiszer biztonsági szempontból rendkívül fontos és hasznos ez a faktor, mivel ezzel nyomonkövethetjük, hogy a nyers terméken mért MRL alatti értékek hogyan változnak a feldolgozás során a végtermékekben. A szakirodalomban azonban nem áll még rendelkezésre adott peszticid, feldolgozási mód és árucikk esetében (Jankowska et al., 2019).

Általánosságban elmondható, hogy azokat a peszticideket, melyek erősen polárosak (pl. acetamiprid), vízben jól oldódnak (pl. metalaxyl), illetve hajlamosak a növények külső rétegén felhalmozódni (pl. tirám), könnyebb volt eliminálni különböző feldolgozási módszerrel, ellentétben a szisztémásan ható peszticidekkel, melyek mélyebben penetrálnak a növényi szövetekbe (Jankowska et al., 2019). Habár egy korábbi kutatás során Lewis és munkatársai 1998-ban arra az eredményre jutottak, hogy a szisztémás peszticideknek is csak kis száma volt képes a termés húsába abszorbeálni.

Az élelmiszerek feldolgozása nem minden esetben vezet a reziduumok csökkenéséhez. Bajwa és Sandhu (2014) kutatása szerint a tartósítási technikák közül a szárítás, illetve egyéb dehidratáló folyamatok, koncentráció növekedés és az evaporáció miatt növelték a reziduumokat a végtermékben.

3.2.1 Zöldségek, gyümölcsök mosása

3.2.1.1 Mosás vízzel

A zöldségek és gyümölcsök feldolgozása folyamán az első lépés mindig a felületük lemosásával kezdődik, mely nem véletlen, mivel kutatások igazolják, hogy mosással csökkenthető a peszticid reziduum tartalom. A mosás hatékonysága azonban számos tényezőtől függ, befolyásolja a peszticid vízben való oldódása, a felületen való kötődése, polaritása, illetve a gyümölcsbe vagy zöldségbe történő penetrálódásának képessége (Jankowska et al., 2019).

Mivel a paradicsomot nagyon gyakran nyersen fogyasztjuk, egyéb feldolgozási műveletek nélkül, fontos ismernünk, hogy egyszerű mosással milyen arányban csökkenthetőek a peszticidek a felületéről. Egy kutatásban Randhawa és munkatársai (2007) paradicsomon, padlizsánon, okrán, karfiolon, spenóton és krumplin mérte mosás után a klórpirifosz és bomlástermékeinek mennyiségét, és szignifikáns csökkenést állapítottak meg.

Rani és munkatársai (2013) paradicsomon vizsgálta az egyes feldolgozási módok hatását klórpirifosz mennyiségére. A vizsgálat során egy percig csapvízzel mosták és kézzel finoman dörzsölték a paradicsomokat. Eredményeik 41.29-43.75%-os csökkenést mutattak a mérhető klórpirifosz mennyiségében.

Burchat és munkatársai (1998) otthoni feldolgozás hatékonyságát vizsgálta a peszticidek eltávolítására paradicsomon és répán. Folyó vízben mosták a zöldségeket, és eredményeik azt mutatják, hogy a répáról könnyebben lehet lemosni a vizsgált diazinont, parathiont, endoszulfánt, cipermetrint, és metalaxyl-t, mint paradicsomról. Ennek az is lehet az oka, hogy a paradicsom héja viaszosabb, mint a répáé, és néhány residuum bejuthatott a héjba, valamint fontos megjegyezni, hogy a növényvédő szereket a répánál nem közvetlen a termésen alkalmazták, ellentétben a paradicsommal.

Egy 2013-as kutatásban Han és munkatársai almaecet készítési folyamatok hatását vizsgálta spirotetramaton és metabolitján, a spirotetramat-enolon. A feldolgozás első lépéseként 10 percig folyó vízben mosták a gyümölcsöket, és mindkét vegyület esetén csökkenést mértek: a spirotetramat esetén 40.6%-ot, a metabolitjánál pedig 32.2%-ot.

Liu és munkatársai (2016) szintén a spirotetramatot, illetve további négy metabolitjának sorsát vizsgálta otthoni citruslekvár készítés közben. Mosás után a spirotetramat 83%-kal, B-enol származéka 56%-kal, B-glu származéka 41%-kal, és B-keto származéka 16%-kal csökkent. Általánosságban elmondható, hogy a spirotetramat szignifikáns csökkenését a

viszonylag jó vízben való oldhatóságának és alacsony oktanol-víz megoszlási hányadosának köszönheti.

Jankowska és munkatársai (2020) clethodim és spirotetramat megoszlását vizsgálta gyógynövényeken feldolgozás hatására. Sima csapvizes mosás során arra jutottak, hogy habár mindkét esetben mértek csökkenést, a clethodimot nagyobb mértékben lehetett eltávolítani, mint a spirotetramatot, mivel a clethodim vízben való oldódása (5450 mg/l) sokkal jobb, mint a spirotetramaté (20 °C-on 55 mg/l).

3.2.1.2 Mosás vizes oldatokkal

Bár a csapvízzel végzett mosás jelentősen hatékonynak, egyszerűnek, és kényelmesnek tűnt, a peszticid szennyeződések eltávolítására az élelmiszerek felületéről, gyakran a híg só vagy kémiai oldatok hatékonyabbnak bizonyultak (Đorđević és Pejčev, 2016).

A burgonya 10 percg csapvízben való áztatása a pirimifosz-metil, a malathion és a profenofosz csak 11,6–13,5% -át távolította el, míg az 5% -os ecetsavoldat az összes peszticidet eltávolította (Zohair, 2001; Wang et al., 2013).

Chili mosása sós vízben nem volt hatékonyabb a sima csapvizes mosáshoz képest, azonban 10 perces 2%-os NaCl oldatba történő áztatással eredményesebben lehetett csökkenteni a triazofos és acefát reziduumokat (Dordević és Pejvec, 2016).

Csapvíz és ózonizált víz összehasonlítása során paradicsomon ciprodinil, piraklostrobin, brokkolin α -cipermetrin, azoxystrobin, boscalid, klórpirifosz, λ -cihalotrin, és piraklostrobin növényvédő szerek esetén az ózonizált víz hatékonyabbnak bizonyult (Lozowicka és Jankowska, 2016; Dordević és Pejvec, 2016).

Hassan és munkatársai (2019) a vízzel és különböző oldatokkal történő paradicsommosást hasonlították össze metalaxyl és klórpirifosz reziduumok esetében. A metalaxyl maradék anyagai folyó vízzel történő mosás után 19% -kal csökkentek. 1%-os H₂O₂ oldattal történő mosás azonban csak 2% -kal csökkentette a metalaxyl reziduumokat, a 10%-os szódabikarbónával és 4%-os ecetsavval végzett mosás után pedig nem volt mérhető csökkenés. A klórpirifosz szintje 45%-kal csökkent 1% H₂O₂ mellett, 41%-ot 10% szódabikarbónával; 39%-ot 4% ecetsavval és 34%-ot csapvízzel. A metalaxyl maradékanyagok kevésbé hatékony eltávolítását a metalaxyl szisztémás tulajdonságának vélték, mely miatt képes penetrálni a héjon keresztül.

Egy másik kutatásban Abou Arab (1999) vizsgálta Egyiptomban termesztett paradicsomok peszticid tartalmát különböző feldolgozási módok után. A paradicsomokat mosták csapvízzel, és különböző töménységű ecetsavas és NaCl-os vízzel. Az eredmények azt

mutatják, hogy a mosás hatékonysága az oldószer töménységével egyenesen arányosan változik, és hogy a csapvízzel történő mosás a legkevésbé hatékony módszer.

Brazíliában Andrade és munkatársai (2015) paradicsomokat különböző oldatokba (10%-os ecet, 10%-os szódabikarbóna, és csapvíz) áztatták és vizsgálták azok acetamiprid, azoxystrobin, diflubenzuron, dimetoát, fipronil, imidacloprid, procymidone és thiametoxam tartalmát. Acetamiprid és procimidon eltávolítására a 10%-os ecetes oldatos áztatás volt a leghatékonyabb, melynél 93% és 43%-os csökkenés volt detektálható. Imidacloprid és thiametoxam esetén az ecetes és a szódabikarbónás áztatás azonos mértékben hatékonyabbnak bizonyult, mint a csapvizes. Dimetoát vizsgálatánál a 10%-os szódabikarbónás víz volt a legeredményesebb, mely 62% csökkenést okozott. Diflubenzuron vizsgálata esetén volt mérhető a legnagyobb reziduum csökkenés a sima csapvizes mosásnál (74%). Azoxystrobin mérésénél az ecet és a csapvizes mosás ugyanolyan hatékonynak bizonyult (69%, 73%). A vizsgálatban a fipronil maradvány anyagokat egyik mosással sem sikerült csökkenteni.

Wang és munkatársai (2013) koktélpáradicsomokon vizsgálták a klórpírifosz (CHP) és klórtalonil eltávolíthatóságát különböző oldatokkal. Elsősorban a kínai piacról vásárolt két mosószer hatékonyságát vizsgálták a sima csapvízhez képest, illetve a mosószer pH-jának, hőmérsékletének, és a mosás idejének változtatását is tanulmányozták. A mosást úgy hajtották végre, hogy a koktélpáradicsomokat különféle oldatba áztatták (50 ml) adott időtartamra. Az áztatás idejének növelésével körülbelül 40 percig sikerült a mosás hatékonyságát növelni, azonban konyhai alkalmazás esetén már a 10–20 perces mosási idő is alkalmasnak tűnik a növényvédő szerek páradicsomról történő eltávolítására. A klórpírifosz egy szisztémás inszekticid, sokkal lipofilebb anyag, mint a klórtalonil (nem szisztémás fungicid), tehát könnyebben hatol a páradicsom kutikulájába, így lemosása nehezebb, ellentétben ezzel az oldhatósága jobb, mint a klórtalonilé, mely a lemoshatóságot növeli. Az eredményekből azonban kiderült, hogy a klórtalonilt tudták hatékonyabban eltávolítani, mely arra enged következtetni, hogy a peszticidek lipofilitása meghatározóbb tényező volt a lemoshatóság szempontjából. Az oldószereken felül vizsgálták, hogy a mosofolyadék hőmérsékletének növelésével (40°C-ra), 10%-os ecetsav, és 10%-os NaCl hozzáadásával hogyan változik a reziduumok eliminációja. Mind a hőmérséklet növelése, mind a pH csökkentése növelte az eltávolítható reziduumokat, éles ellentétben a NaCl hozzáadásával, mely csökkentette a mosási hatékonyságot, és a lemoshatóság a csapvizes mosáshoz hasonló szintet eredményezett.

3.2.2 Mechanikai feldolgozások

3.2.2.1 Hámozás

A hámozás egy gyakran használt, fontos lépés a legtöbb gyümölcs és zöldség feldolgozása során. Függetlenül attól, hogy a hámozás milyen módon történik (kémiai, mechanikus, fagyasztásos, gőzöléses) a reziduumok jelentős, vagy akár teljes eltávolítása érhető el, melyet az alaptermék összetétele, a környezeti tényezők, illetve a peszticid kémiai tulajdonságai befolyásolhatnak (Dordevic és Pejvec, 2016). Konyhai körülmények között leggyakrabban a mechanikus hámozást alkalmazzuk, míg ipari körülmények között inkább a kémiai módszerek terjedtek el, melyek hozzájárulhatnak a reziduumok további csökkentéséhez (Andrade et al., 2015).

Hámozás hatására akár a szisztémás peszticidek mennyisége is csökkenthető, melyek esetén az egyszerű mosás sokszor nem elég hatékony (Andrade et al., 2015).

Almák vizsgálata során a spirotetramat és metabolitja a spirotetramat-enol eredményesen eltávolítható volt hámozással. Hámozás és magozás után a mért koncentráció spirotetramat esetén 76.4%, spirotetramat-enol esetén pedig 62.9% csökkenést mutatott (Han et al., 2013). Abou Arab (1999) számos peszticidet vizsgált paradicsomon, és a hámozás hatására a reziduumok 80.6-89.2%-os eliminációját sikerült elérni, még azoknál a peszticideknél is csökkenés volt mérhető, amelyek képesek voltak a paradicsom kutikulájába penetrálni.

Egy másik kutatás során uborkák mosását és hámozását vizsgálták vinclozolin és procymidone eltávolítására. Eredmények azt mutatják, hogy míg mosással csupán 22-24%-ot, hámozással 79-85%-ot tudtak eltávolítani, annak ellenére, hogy a procymidone egy szisztémásan ható peszticid (Paradjikovic et al, 2004).

3.2.2.2 Préselés, juice készítés

Ennek a folyamatnak a hatékonysága erősen összefügg a vegyületek lipofilitásával, mivel ez a legfontosabb befolyásoló tényező a peszticid héj/gyümölcshús/gyümölcslé közötti megoszlásában. A zöldségek, gyümölcsök külső rétegét egy lipofil membrán fedi, melyhez inkább az apoláris vegyületek kötődnek, a zöldség vagy gyümölcsléhez pedig inkább a polárisak (Jankowska et al., 2019). További csökkenést lehet elérni a készítés során szűréssel vagy centrifugálással. A gyümölcs és zöldséglevék gyártása tartalmaz egy koncentráció növelő lépést, ezért okkal gondolhatnánk, hogy ez a maradék anyagok koncentrációjában is megmutatkozik. Ennek ellenére a kutatásban a gyümölcs-és zöldséglé készítés általában csökkenést eredményezett (Dordevic és Pejvec, 2016).

Abou Arab (1999) kutatásában paradicsomlé készítés során 72.7-77.6%-os peszticid csökkenést mértek. Jankowska és munkatársai szintén vizsgálták a paradicsomlé készítést, a készült paradicsomlében a friss terméken mért fungicidek közül egyet sem tudtak detektálni. Burchat és munkatársai (1998) 9 peszticid (többek között a metalaxyl) megoszlását vizsgálták paradicsom és répalé készítés közben. Eredményeik azt mutatják, hogy a préselés során a keletkezett lébe kevesebb peszticid jutott át, ellentétben a visszamaradt zöldségpépben.

3.2.3 A hőkezelés, szárítás hatása a növényvédőszer maradékanyagokra

Az irodalomban leírt hőkezeléses feldolgozási módszereket eltérő hatékonyság jellemzi. A hatékonyságot befolyásolja a peszticid fizikai, kémiai tulajdonsága, többek között oldhatósága, illékonyága, forráspontja, illetve maga a kivitelezés körülményei, például a hőmérséklet, időtartam, folyadék jelenléte vagy hiánya, az alkalmazott rendszer (nyitott vagy zárt) (Jankowska et.al., 2015). Hőkezelés következményeként a reziduum koncentráció csökkenésének oka lehet párolgás, hidrolízis, hőbomlás (Holland et al., 1994). Más kutatásokban egyes hőkezelések, például szárítás hatására jelentős koncentráció növekedést mértek, valószínűleg a súly és térfogat csökkenés miatt (Shabeer T.P. et al., 2015).

3.2.3.1 Blansírozás, főzés, sterilizálás

Egy kutatásban az öt leggyakrabban használt fungicidet vizsgálták (többek között a metalaxyl-t) brokkoli feldolgozása során. A mosás hatékonyságát tanulmányozták egyes hőkezelésekkel szemben (blansírozás, és főzés). Blansírozást főleg zöldségeknél, fagyasztás előtt alkalmaznak a hosszabb eltarthatóság érdekében. A művelet első lépéseként a zöldséget közel 100°C-os vízbe mártják 1 percig, majd ezután hideg vízbe (~10°C) helyezik. A blansírozás mindkét vizsgált mosási eljáráshoz képest hatékonyabb volt, a vizsgált peszticidek átlagosan 51%-kal csökkentek. Főzés során pedig a brokkolit 20 percig 100°C-os vízbe helyezték. A leghatékonyabb módszernek a főzés bizonyult, mivel a reziduumok eltávolításának hatékonysága 66,7%-87,0%-ig emelkedett, vegyülettől függően (Lozowicka et al., 2014).

Liu és munkatársai (2016) citruslekvár készítése során vizsgálta a spirotetramat és metabolitjainak sorsát. Készítés során utolsó lépésként a már homogenizált cukros masszát 30 percig forralták. Az előzetes feldolgozási műveletek hatására a vizsgált vegyületek a meghatározási határ (LOQ) alatt voltak. Forralás hatására a spirotetramat B-keto metabolitjában mértek növekedést, a többi vegyület (spirotetramat, B-enol és B-glu

metabolit) a meghatározási határ alatt maradt. A forralás hatására történt koncentráció növekedés okozhatta elsődlegesen a B-keto metabolit növekedését, illetve mivel a B-keto a B-enol metabolit lebomlásából keletkezik, a mért B-keto mennyiség emiatt is növekedhetett. Egy másik tanulmányban a spirotetramatot és spirotetramat-enolt vizsgáltak almaecet készítés közben. A végterméket sterilizáció céljából ultra magas hőfokon (UHT), 140 °C-on 10 másodperces kezelésnek vetették alá. Eredményeik spirotetramat esetén 37.7%-os csökkenést, míg spirotetramat-enol esetén 33.4%-os növekedést mértek (Han et al., 2013). Jankowska és munkatársai (2019) többféle hőkezelési módszert hasonlítottak össze különböző zöldség és gyümölcsnél. Az alkalmazott idő vagy hőmérséklet növelésével a reziduumok elbontásának hatékonysága is növekedett. 100 °C-on végzett forralás paradicsom, fekete ribizli, brokkoli és eper esetében is csökkenést eredményezett, amely a csapvízes mosáshoz képest sokkal hatékonyabb volt. A legnagyobb eliminációt (97%) paradicsomon, a boscalid esetében lehetett mérni. Pasztörizálás paradicsomoknál általánosságban 95%-os csökkenést eredményezett a kezdeti koncentrációkhoz képest, a konzerválás pedig további csökkenést idézett elő.

Abou Arab (1999) otthoni befőzést vizsgálta paradicsomoknál 100 °C-on 30 percig, az eredmények itt is a peszticidek csökkenését mutatják, habár a hatékonyság vegyülettől függően változott. A szerves klórt tartalmazó peszticidek hővel szemben stabilabbnak mutatkoztak. Itt csak 30.7-45.4%-ra tehető a csökkenés, ellentétben a többi 71-81.6%-os eliminációjához képest.

3.2.3.2 Szárítás, aszalás

Szőlők aszalásánál, mazsola készítés során több peszticidet is vizsgáltak, többek között a metaxyl sorsát is sütőben vagy napon aszalt szőlőn. A napon készített termékénél nem történt előkezelés, a szőlőt átlagosan 19.1-28.5 °C-on szárították a megfelelő állag eléréséig. A sütőben végrehajtott szárítás három lépésből állt, először a szőlőt 99 °C-os vízbe merítették, majd egyből hideg vízbe, végül légkeveréses sütőben 70 °C-on 24 óráig szárították. Mindkét esetben a szárítás előtt és után lemérték a gyümölcsöket, hogy a koncentráció mértékét tudják. Metaxyl esetében sem a napon, sem a sütőben szárított mazsolában nem volt mérhető változás a feldolgozatlan szőlőhöz képest, de mivel a keletkezett termék koncentrációja növekedett, ezért valószínűleg a koncentráció növekedésnek megfelelő reziduum csökkenés okozhatta a hasonló értékeket. Érdekes, hogy a phosalone-nál a napon történt szárításnál magasabb reziduum csökkenés volt mérhető, amelynek hátterében

valószínűleg a vegyület napsugárzásra való érzékenysége állhat. Dimetoát pedig mindkét esetben csökkenést mutatott, amely valószínű a hőhatás eredménye (Cabras et al., 1998).

Egy vizsgálat során Jankowska és munkatársai (2020) gyógynövény szárítás hatékonyságát mérték clethodim és spirotetramat esetében. Három folyamatot vizsgáltak: a mosást, a szárítást, és együtt a mosást és szárítást. A szárítás önmagában eltérő hatékonyságot mutatott a különböző metabolitoknál. Kletodim és kletodim-szulfoxid esetén csökkenés, kletodim szulfon esetén növekedés volt mérhető, de az összes kletodim vegyület együtt csökkenést mutatott. Spirotetramat és spirotetramat B-keto metabolitja esetében koncentráció növekedést mértek. Az eredményeket elsődlegesen a szárítás hőmérséklete befolyásolta, mivel a kletodim hőbomlási pontja 100,5 °C, a spirotetramaté pedig sokkal magasabb, 235°C. A leghatékonyabbnak a mosás és szárítás kombinációja bizonyult, közel 99%-os eliminációval.

Panhwar és munkatársai (2014) számos peszticidet vizsgált paradicsomfeldolgozás közben. A kutatás része volt napon és hőkamrában szárítás, blansírozás illetve sütés. A vizsgált módszerek különböző mértékben, de mind hatékonyak bizonyultak. A blansírozás bizonyult a legkevésbé hatékonyak a zsíroldékony profenofos 46%-os, a vízóldékony emamectin benzoát pedig 78%-os csökkenést mutatott. Második leghatékonyabb módszer a sütés volt, ebben az esetben a profenofos 99%-ban, míg az emamectin benzoát 96%-ban volt eltávolítható. Az összes vizsgált peszticidre nézve a legeredményesebb módszernek a napon szárítás, illetve a termikus dehidratáció bizonyult. A hőkamrában kivitelezett módszer 90%-al, míg a napon szárítás 97%-kal csökkentette a maradékanyagokat. A zsíroldékony peszticidek közül, napon szárítás folyamán legkönnyebben a profenofos volt redukálható, 97%-kal, termikus dehidrációnál pedig a bifentrin volt csökkenthető, 90,7%-kal. A vízóldékony peszticidek közül az emamectin benzoát mennyisége csökkent legjobban, napon szárításnál 97%-kal, hőkamrás technológiánál 93%-kal.

Shiitake gombák kétféle szárítási módja után a peszticidek koncentrációjának növekedése volt tapasztalható. A szárítást napon és sütőben végezték, ahol 30 °C-kal kezdve fokozatosan 60°C-ra növelték a hőmérsékletet. A napon szárítás folyamán is enyhe hőmérséklet növekedés volt. A vizsgált hat peszticid esetében a tiabendazol napon szárításától eltekintve, az összes többi esetében a feldolgozási faktor 1-nél magasabb volt, tehát koncentrációdtak a peszticidek. Habár mindkét gyártási folyamat során történt peszticid bomlás, köszönhetően a hőhatásnak, a napsugárzásnak, és egyéb tényezőknek, a szárítás miatt bekövetkező vízvesztés, és súlycsökkenés erősebb befolyásoló tényezőnek bizonyult (Liu et al., 2016).

Sárgabarack aszalásának vizsgálata során a vizsgált peszticidektől függően eltérő hatékonyságot állapítottak meg. A sárgabarackokat először csapvízzel megmosták, felszeletelték, és sütőben 30 percen keresztül 100°C-on majd további 12 órán át 70°C-on aszalták. A szárítási folyamat eltérő hatást gyakorolt a maradék anyagok koncentrációjára. A gyümölcs tömegének 5,3-szoros elméleti csökkenéséhez képest az ometoát- és ziram maradványok csaknem megduplázódtak, míg a fenitroion mérési szint alá csökkent, a dimetoát pedig a feldolgozás előtti szinten maradt (Cabras et.al, 1997).

4. Célkitűzések

A kutatásom célja két, gyakran használt növényvédőszerben található hatóanyagok ürülésének és megoszlásának vizsgálata volt paradicsomon, a belőle készített szárított paradicsomon (magozott, illetve magozatlan formában), és a további feldolgozás során készült paradicsomos sajton. A két használt növényvédőszerünk a Movento (Bayer CropScience S.A.S.) és a Ridomil Gold Mz 68 WG (Syngenta AG) volt. Moventonál a spirotetramat inszekticidet, a Ridomil két fungicid hatóanyaga, a metalaxyl M és a mankozeb közül pedig az előbbit vizsgáltuk az 5. fejezetben (=Anyag és módszer) kifejtett okok miatt. Mivel a mai növényvédelemben a növényvédőszeres engedélyeztetése során csak az adott késztermék összetevőit vizsgálják kiürülés, környezettoxikológiai, humántoxikológiai és egyéb szempontok alapján, a kezelések és védekezések folyamán viszont ritka, hogy egy növényvédőszer csak önmagában használják. Kutatásom alapját ez a gondolat kör indította, hogy felmérjük, hogy a két különböző növényvédőszerben található eltérő hatóanyagok együttes alkalmazása befolyásolja-e egymás ürülését.

A paradicsomot a különböző feldolgozásoknak köszönhetően ma már egész évben számos formában (sűrített paradicsom, paradicsomlé, szárított paradicsom, illetve akár további termékekben, mint sajt) lehet elérni. Szárított paradicsom a magyar konyhában egy gyakran használt termék, mely tartósságának köszönhetően bármikor elérhető. A belőle készített paradicsomos sajthoz is viszonylag egyszerű hozzájutni. Mivel egyes gyártási folyamatok is megváltoztathatják a termék reziduum tartalmát, a feldolgozási módok vizsgálatával további célul tűztük ki a készült kétféle szárított paradicsom és paradicsomos sajt étrendi kockázatának felmérését és csökkentését a fogyasztók számára.

5. Anyag és módszer

5.1 Paradicsomok termesztése

A kutatásunk során felhasznált paradicsom fajtája, Soliance F1 folytonnövő paradicsom volt. Ez a paradicsomfajta rövidebb 8-10 fürtös, illetve hosszabb kultúras termesztésre is ajánlott. Termése 120-140 grammos, mely bogyósan és fürtökben is szedhető. A magasabb hőmérséklet is kedveli, fedőszíne fényes, piros. Termesztésük Kecskeméten a Neumann János Egyetem Kertészeti és Vidékfejlesztési Karának növényházában található kísérleti fülkékben zajlott. A növényházban található tápcsatornák lehetővé tették a paradicsomok hidrokultúras termesztését. Palántáink Gordan Delta típusú kőzetgyapot kockákba ültetve, egy kőzetgyapot paplanra helyezve neveltük, ez képezte a termesztőközegünket (**1. ábra**). Összesen 72 db palántát ültettünk két csoportban, csoportonként 3 sorban, minden sorban 12 db-ot (**2. ábra**). A palántákat rekeszekbe helyeztük melyek leválaszthatóak, illetve elkülöníthetőek voltak. A palánták nevelését automatizált hőmérsékletszabályozó árnyékoló, szellőztető, illetve tápoldatozó rendszer mellett mesterséges világítás használatával végeztük.



1. ábra: kőzetgyapot paplan termesztőközegünk a palánták elhelyezése előtt



2. ábra: palánták elrendezésének bemutatása

5.2 Felhasznált növényvédőszer

4. Táblázat – Használt növényvédőszer általános tulajdonságai

Forrás: (NÉBIH,2016); (NÉBIH,2012)

	Movento	Ridomil Gold MZ 68 WG
Gyártó:	Bayer CropScience S.A.S.	Syngenta Crop Protection AG
Rendeltetése:	rovarölő	gombaölő
Formulációja:	vizes szuszpenzió koncentrátum	vízben diszpergálható granulátum (WG)
Hatóanyag, tiszta hatóanyag részaránya:	spirotetramat 100 g/l	mankozeb 640 g/kg metalaxyl-M 38,8 g/kg
Javasolt dózis paradicsomon:	0,75l/h	2,5 kg/ha
Permetlé mennyisége paradicsomon (L/ha):	800-1500	400-800
Kezelések maximális száma:	2	3
Két kezelés közt eltelt minimális időtartam:	7 nap	7 nap
Károsítók, amelyek ellen alkalmas:	levéltetű, liszteske, tripsz, takácsatka	paradicsomvész alternária szeptória
Élelmezés-egészségügyi várakozási idő paradicsomon:	3 nap	7 nap

A 3 hatóanyag közül méréseinket csak kettőből (**spirotetramat, metalaxyl-M**) tudtuk végezni. A Ridomil egyik hatóanyagát, a mankozebet nem tudtuk vizsgálni, mivel azt szuszpenzióban kell adagolni és a többi hatóanyaghoz használható oldószer egyikében sem oldódott, így az összes hatóanyaghoz kifejlesztett mérési módszerünk mankozeb esetén nem volt alkalmazható.

5.3 Kezelések

Az I. csoport első fűrtzónájában található növényeket Movento rovarölő szerrel kezeltük (**3.ábra**). A készítményből 0.9ml/L koncentrációt alkalmazva soronként 4 litert permetezettünk ki.

A II. csoport első fűrtzónájában Ridomil gombaölő szert permetezettünk ki minden sorban, 3 g/l koncentrációban, ebben az esetben is soronként 4 litert (**4.ábra**).

A kombinációs kezeléseket is az egyes csoportban végeztük, annak második fűrtzónájában. Mivel a 2 fűrtzóna egy térben helyezkedett el, ezért csak a várakozási idők (7 nap) lejártá után kezdtük el az interakciós vizsgálatokhoz a kezeléseket. A közös alkalmazásnál a



3. ábra Ridomillal kezelt paradicsomok



4. ábra Moventoval kezelt paradicsomok

Ridomilt és a Moventot az önálló kezelésekkal megegyező dózisban és mennyiségben alkalmaztuk.

A kísérlet elrendezését az **5. táblázat** mutatja.

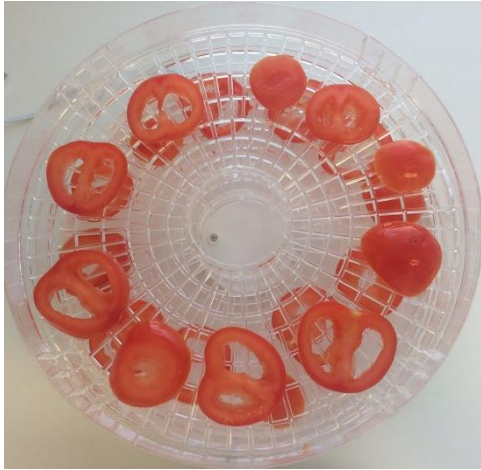
A kezelési napokon mindhárom vizsgálat esetén a permetezés reggel zajlott.

5. Táblázat – Kísérleti elrendezés

Peszticid	Dózis	Koncentráció	I.csoport		II.csoport	
			1.fűrtzóna	2.fűrtzóna	1.fűrtzóna	2.fűrtzóna
Movento	0.75(L/ha)	0.9(ml/L)	+	+	-	-
Ridomil Gold MZ 68 WG	2.5(kg/ha)	3(g/L)	-	+	+	-

5.4 Aszalt paradicsomgyártás

Aszalt paradicsom gyártásához csak ép paradicsomokat választottunk, amelyen nem volt nyoma külső sérüléseknek (ütődésnek), vagy növénybetegségnek, vagy egyéb kártételnek. A paradicsomokat nem mostuk, csak a zöldjét szedtük le, hogy a héjon maradt reziduumokat is mérni tudjuk. Ezt követően a paradicsomokat 1 cm vastagságú szeletekre vágunk, héjastól.



5. ábra: magozott paradicsom az aszalás kezdésekor



6. ábra: magozott paradicsom az aszalás végén

A felkarikázott paradicsomok felét kesztyűben kimagoztuk (**5.ábra**). Ezután besóztuk őket, majd háztartási zöldségaszalóval 65°C-on szárítottuk. Három óra elteltével megfordítottuk, újra sóztuk őket, és további 3 órát aszaltuk. A magozatlan kész termék a **6. ábrán** látható.

5.5 Paradicsomos gomolyasajt gyártás:

A sajt gyártáshoz az elkészült magozott szárított paradicsomokat, a minimum 3.5%-os pasztörizált tejet, illetve Feta-Raclette kultúrát használtunk. A tejet, a szárított paradicsomot (az egész elegyhez 4%-os mennyiségben) és a kultúrát összekevertük majd 30 °C-on 3 és fél órán át érleltük Végezetül 3 db, egyenként körülbelül 300 gramm sajt keletkezett.

5.6 Mintavétel

5.6.1 Paradicsom

A mintavételt mindhárom kezelés vizsgálata során az előbb leírtaknak megfelelő csoportokból, és minden csoport adott fűrtzónájából vettük, a kezelés előtt (kontroll minta), a kezelés napján, a kezelés utáni második, illetve negyedik napon. Ridomil használatánál az Élelmezés-egészségügyi várakozási idő (ÉEVI) 7 nap, ezért a Ridomillal önállóan kezelt (II. csoport 1. fűrtzóna), illetve a kombináltan kezelt (I. csoport 2.fűrtzóna) paradicsomokról mintát vettünk a kezelés utáni 8. napon is. Moventonál erre azért nem volt szükség, mert ÉEVI-je paradicsomra csak 3 nap. A kezelés napján vett mintát csak a permetszer megszáradása után vettük le. Minden esetben a minta mennyisége 500 gramm volt.

5.6.2 Szárított paradicsom

Szárított paradicsom készült mindhárom vizsgált fürtzónából vett nyers paradicsomból, kontroll vizsgálatra a kezeléseket megelőző napon, Movento önálló kezelése esetén a kezelés utáni 4. napon, Ridomil és a kombinált kezelésnél pedig a kezelés utáni 8. napon. Minden esetben 15 gramm mintát vettünk az elkészült termékekből.

5.6.3 Paradicsomos gomolyasajt

Paradicsomos sajtot a magozott szárított paradicsomjaink felhasználásával készítettük. A három készült sajtból mindegyikből 4-4 mintát vettünk. Mintánk mennyisége minden esetben 10 gramm volt.

5.7 Laboratóriumi vizsgálatok

5.7.1 Mintaelőkészítés

A mintaelőkészítésünkhöz felhasznált peszticid sztenderdeket mindkét vizsgált növényvédőszer esetén a Sigma-Aldrich-tól, magnézium-szulfátot, az ammónium-acetátot, az ecetsavat, a hangyasavat és az acetonitrilt a VWR International-tól, a két részből álló Phenomenex roQ® QuEChERS extrakciós készleteket a Gen-Lab Kft-től szereztük be. Mintaelőkészítésünkhöz QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) technikát alkalmaztunk.

A paradicsom mintákat először rozsdamentes acélkessel apró darabokra vágtuk, majd szintén rozsdamentes acél botmixerrel homogenizáltuk. A keresztszennyeződés elkerülése végett a mixert a különböző minták között desztillált vízzel, illetve metanol/aceton eleggyel előblítettük. Az így elkészült homogenizátumból 3x10 grammot vizsgáltunk a mintaelőkészítés folyamán. A 10 grammos mintákat politetrafluoretilén (PTFE) mintatartó edénybe helyeztük, majd úgynevezett surrogate sztenderdként (mennyiségi változásokat segíti nyomonkövetni) 100 µl trifenil-foszfát oldatot (50 µg/ml), belső sztenderdként 100 µl 120.000 ng/ml koncentrációjú koffeint, valamint szerves oldószerként 10 ml acetonitrilt mértünk hozzá, majd a csöveket 1 percig intenzíven ráztuk. Ezt követően az elegyünkhöz 6 g MgSO₄-tal és 2.5 g puffer só mixxel (1 g NaCl, 1 g trinátrium-citrát, 0.5 g dinátrium-hidrogén-citrát) kisóztuk, és újból 1 percig ráztuk. Ezt megint centrifugálás követte, 5 percig 6000 rpm-en, majd az így keletkezett elegyünk tetejéről 6 ml felülúszót pipettáztunk le 50

ml PTFE edényekbe. Az átpipettázott felülúszókhoz hozzáadtuk az roQ® QuEChERS dSPE Kit második részét (750 mg MgSO₄, 125 mg primer-szekunder amin) majd fél percig intenzíven ráztuk, és újból lecentrifugáltuk. Az elkészült minták felülúszójából 4 ml-t kémcsövekbe pipettáztunk, majd 40 µl 5 %-os HCOOH-val savanyítottuk. Utolsó lépésként az elegyeinket szárazra pároltuk és 1 ml 0,1 % HCOOH/acetonitrilbe oldottuk vissza, így négyszeres töménységet értünk el.

Mátrix illesztett kalibrációkhoz, a kalibrációhoz szükséges mintáinknál, illetve vakmintáinknál is ezt az eljárást alkalmaztuk, ebben az esetben ellenőrzöttén negatív bio paradicsomlevet szennyeztünk el a kívánt szintre.

5.7.2 Műszeres mérések

Méréseinket UHPLC-MS/MS módszerrel végeztük melyhez egy Shimadzu LCMS-8030Plus rendszert használtunk. Kromatográfias oszlopunk egy Phenomenex Kinetex C18, 100 x 4,6 mm ID (2,6 µm részecskeméret) kolonna volt.

Gradiens elúciónk során az alkalmazott eluensek, 'A' (50 mM ammónium-acetát vízben, plusz ecetsav, amivel a pH-t 5 re csökkentettük) és 'B' (0,1 % (v/v%) hangyasav acetonitrilben) arányát fokozatosan változtattuk. Alkalmazott áramlási sebességünk 0,3 ml/min volt, így egy kromatográfias mérés ideje 8 perc hosszúságú lett. A kolonnatér hőmérsékletét 30 °C-ra állítottuk be, mintáinkat a mintaadagolóban 5 °C-on tartottuk. Injektált térfogatunk 10 µl volt. A tömegspektrométert az elektropray (ESI) ionforrással pozitív ionizációs polaritással, MRM (multiple reaction monitoring) módban működtettük. A detektálást a következő paraméterek jellemezték: 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

5.8 Statisztikai elemzések

Mérési eredményeinket Microsoft Excel program segítségével rendszereztük, és átlagot számoltunk.

Az egyes kezelések közötti különbségek szignifikanciavizsgálatához pedig one-way ANOVA-t alkalmaztunk.

6. Eredmények

A magozott, illetve mag nélkül aszalt szárított paradicsomok mért átlag értékeit a **6. táblázatban** szemléltetem.

Az eredményekből látható, illetve a **8. ábrán** is szemléltetem, hogy metalaxyl-M-nél két esetben is MRL (0.2 mg/kg) feletti értéket mértünk. Mindkét eredmény a mag nélkül aszalt paradicsomnál az önálló (279,14 ng/g), illetve kombinált (256,22 ng/g) kezeléseknél fordult elő. Előbbinél 39.6%-kal, míg utóbbinál 28%-kal volt több mint a megengedett MRL érték. Ahogy a **6. táblázatban** is láthatjuk maggal együtt történt aszalásnál a közös kezelésre vett kontroll mintánk értéke is MRL felett van, illetve ugyanezen kezelésnél a mag nélküli aszalásnál is elég magas (130,6 ng/g) értéket kaptunk a kontrollunk esetében. Ennek az lehet az oka, hogy habár két külön csoport volt kezelve és mintázva a külön és együtt kezelés során, térben nem voltak teljesen elválasztva a paradicsomok, így az önálló kezelése után a közös kezeléshez vett kontroll minta beszennyeződhetett. A kísérletünket azonban azért végeztük így, mert a mindennapi fóliás paradicsomokon a gyakorlatban így szokták.

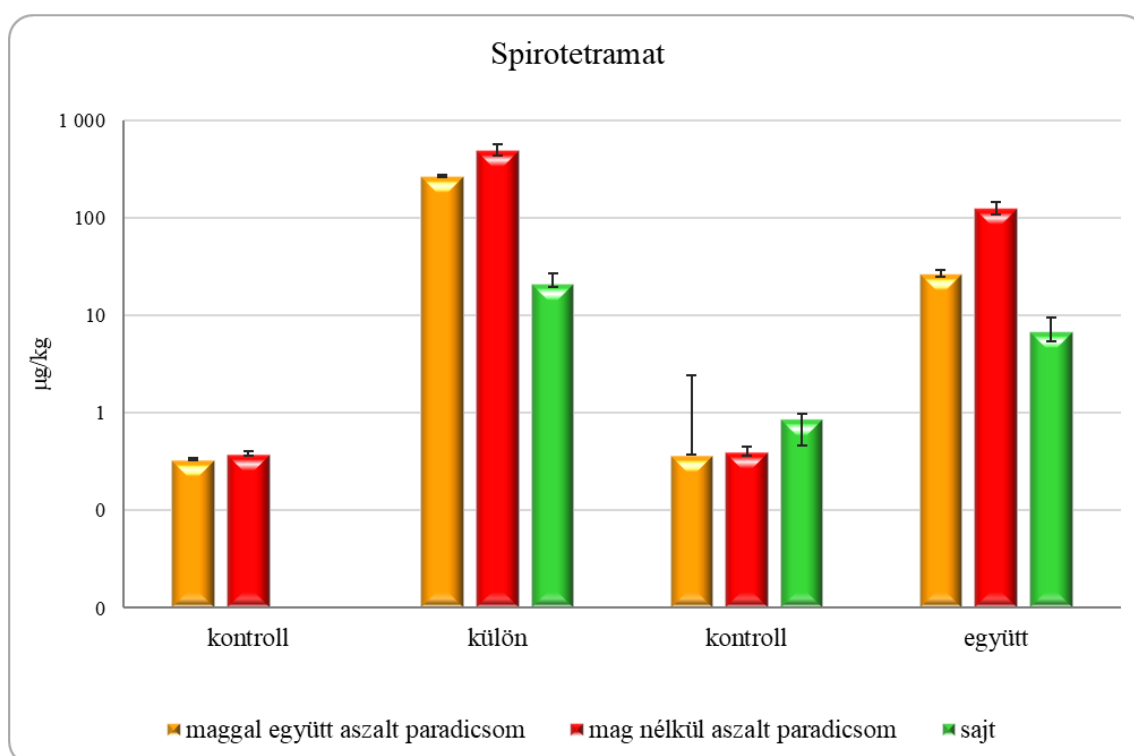
6. Táblázat: Szárított paradicsomban mért peszticid értékeink

				ng/g (=µg/kg)	
				Movento	Ridomil Gold
				spirotramat	metalaxyl-M
	Kezelés	Minta	Kód		
maggal együtt aszalt paradicsom	kontroll		AS1/AMR/K	0,34	0,83
	Movento	4 nap	AS1/M/4	269,95	1,61
	Ridomil	8 nap	AS1/R/8	0,37	113,91
	kontroll		AS1/RM/K	0,38	393,03
	Movento + Ridomil	8 nap	AS1/RM/8	26,92	104,46
mag nélkül aszalt paradicsom	kontroll		AS2/AMR/K	0,39	0,41
	Movento	4 nap	AS2/M/4	507,74	2,62
	Ridomil	8 nap	AS2/R/8	0,40	279,14
	kontroll		AS2/RM/K	0,41	130,36
	Movento + Ridomil	8 nap	AS2/RM/8	128,48	256,22

Movento esetében MRL (2 mg/kg) feletti értékeket szárított paradicsomon egyik aszalási módnál sem mértünk.

A másik fontos megállapítás, ami mért értékeinknél látható mind metalaxyl-M, mind spirotramat önálló és kombinált kezelése esetén is, hogy a maggal, illetve mag nélkül történt aszalás jelentős eltérést eredményezett.

A Moventoval önállóan végzett kezelésnél a mag nélkül aszalt paradicsomban (507,74 ng/g) a mért spirotetramat majdnem kétszerese a maggal aszalthoz (269,95 ng/g) képest. A különbség szignifikáns, mért p-értékünk 1.38×10^{-4} . Kombinált kezelésnél a mért spirotetramat koncentráció, az előbbihez hasonló módon, szignifikánsan több volt (p-érték 0.1×10^{-4}) a magozott paradicsomban, a maggal aszalthoz képest. A 7. ábra mivel logaritmikus skálájú a kontroll értékeknél lévő oszlop nagyságát is e szerint kell értelmeznünk, mivel az a skála alsó része. Ahogy az y tengelyen feltüntetett értékekkel összevetjük látható, hogy a kontroll értékek $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ alatt voltak.



7. ábra Spirotetramat mért koncentrációi a különböző termékekben

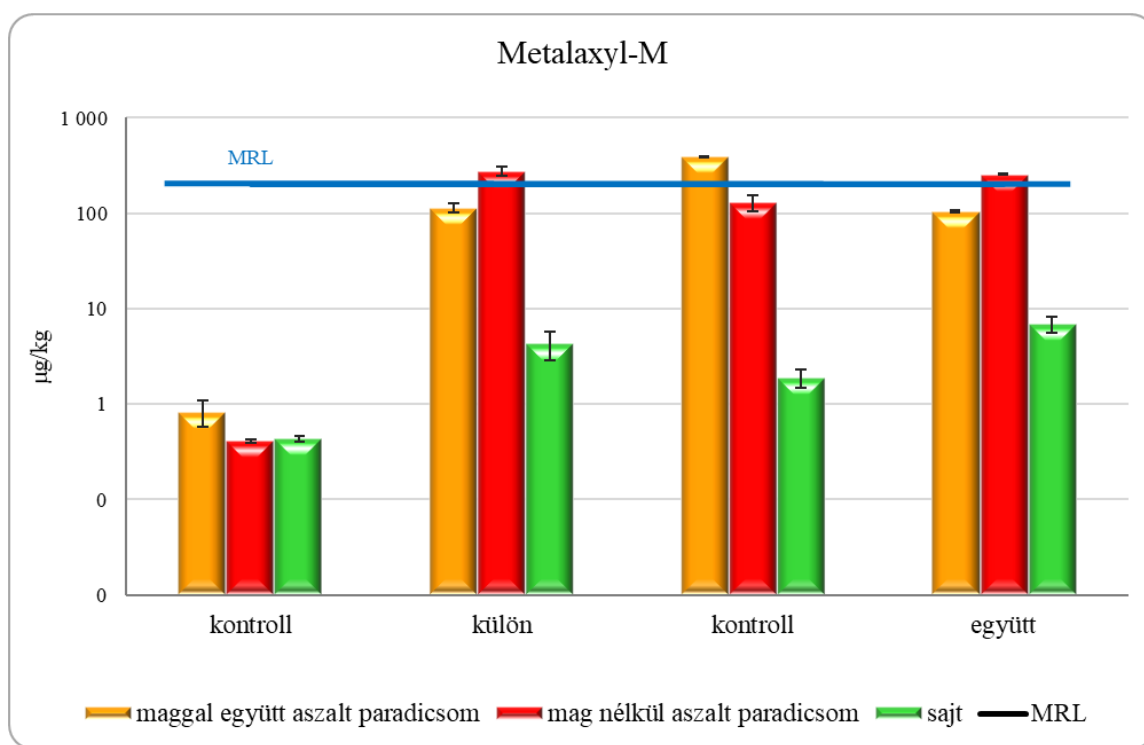
A spirotetramat átlag koncentrációit a különböző termékekben a 7. ábrán szemléltetem, logaritmus skálájú grafikonon.

Ridomillal önállóan kezelt magozatlan aszalt paradicsomnál mért metalaxyl-M értékeink átlaga $113,91 \text{ ng/g}$ volt. Ugyanebből a kezelésből eredő, de magozott aszalt paradicsomban ez az érték $279,14 \text{ ng/g}$ volt, ami szignifikánsan nagyobb (p-érték $0,1 \times 10^{-4}$) körülbelül 2.5-szöröse a magozatlan terméknek.

Kombinált kezelésnél a maggal együtt aszalt paradicsom metalaxyl-M átlag koncentrációja $104,46 \text{ ng/g}$, ami szignifikánsan kevesebb (p érték 0.1×10^{-4}), mint ugyanezen kezelésnél a

mag nélkül aszalt paradicsomokon, mivel ebben az esetben a mérhető metalaxyl-M átlag értéke 256,22 ng/g volt, (p érték 0.1×10^{-4}).

Metalaxyl-M átlag értékeit önálló, illetve kombinált kezelésnél, a különböző termékek esetén a **8. ábrán** mutatom be, amely szintén egy logaritmus skálájú diagramm.



8. ábra Metalaxyl-M átlag értékei külön-külön és együttes kezelésnél

A készült sajt termékeink eredményeit a **7.táblázatban** tüntettem fel.

A sajtoknál mért értékek átlaga láthatóan jóval kisebb, mint a két típusú szárított paradicsomnál, MRL szintet egyik hatóanyagunk sem érte el.

A táblázatban továbbá megfigyelhető, hogy a csak moventoval kezelt, ÉEVI letelte után (kezelést követő 4.napon) vett friss paradicsomból készült aszalt paradicsomos sajtban mérhető spirotetramat jóval kevesebb volt, mint a szárított formában. Ridomilnál a kezelést követő 8. napon szedett mintából készült sajtban szintén szignifikáns csökkenés volt látható az aszalt paradicsomhoz képest. A kettő között mért különbségek mindkét esetben szignifikánsnak bizonyultak (a p-érték mindkét esetben 0.1×10^{-4}).

7.Táblázat: Készült sajtban mért peszticid értékek

Kezelés	Minta	Kód	ng/g (=µg/kg)	
			Movento	Ridomil Gold
			spirotetramat	metalaxyl-M
kontroll		S/AMR/K	N.Q.	0,43
Movento	4 nap	S/M/4	21,29	0,58
Ridomil	8 nap	S/R/8	N.Q.	4,33
kontroll		S/RM/K	0,88	1,90
Ridomil + Movento	8 nap	S/RM/8	6,86	6,95

N.Q: Nem mérhető

A külön-külön, illetve együttes alkalmazás összehasonlítását a kezelés utáni 8. napon vett mintákból készült termékeknél tudtuk megtenni, mivel Ridomillal önmagában, illetve kombinációban kezelt paradicsomokból is a 8. napon vettünk mintát (ÉEEVI letelte után). A sajtban mért metalaxyl-M együttes kezelés során szignifikánsan nagyobb értéket mutatott, mint egyedi kezeléskor (p érték 2.31×10^{-4}). Ugyanakkor ezzel ellentétben aszalt paradicsomok esetén mind a maggal együtt, mind a mag nélkül aszalt termékekben az egyedi kezelés metalaxyl-M esetében kisebb értéket mutatott, mint együttes kezeléskor.

7. Következtetések, javaslatok

Eredményeinkből kiderül, hogy a mag jelenléte, illetve hiánya aszalás során jelentősen befolyásolta a feldúsulást. Ennek az lehet az oka, hogy a spirotetramat, illetve metalaxyl-M nem tud bejutni a paradicsom magházába. Hassan és munkatársai (2019) a vízzel és különböző oldatokkal történő paradicsommosás vizsgálata során azonban arra a következtetésre jutott, hogy a metalaxyl maradékanyagokat annak szisztémás tulajdonsága miatt lehetett nehezebben lemosni a paradicsomról, így vélhetőleg a paradicsom héján még képes átpenetrálni. Han és munkatársai (2013) spirotetramat illetve annak metabolitját, spirotetramal-enol koncentrációját mérték alma hámozása során. Hámozás és magozás után a mért koncentráció spirotetramat esetén 76.4%, spirotetramat-enol esetén pedig 62.9% csökkenést mutatott.

Habár mind a metalaxyl-m, mind a spirotetramat egy szisztémás peszticid, illetve a fent említett kutatások is megerősítik, hogy képesek penetrálni a termés bőrére át, a húsába, eredményeink rámutatnak, hogy a paradicsomon belül valószínűleg a magba nem képesek bejutni.

Kutatásom egy nagyobb témát ölelt fel, előzményeit Cecilie Marie Andvord 2019-es munkájában találhatjuk meg. Az aszalás hatását a mért peszticidjeink feldúsulására az ő munkájában megtalálható nyers paradicsom, illetve a nálam mért szárított paradicsom értékeinek összehasonlításából láthatjuk. Movento kezelése után 4 nappal mért nyers paradicsom értéke 180,82 ng/g, míg a maggal együtt aszalt paradicsomnál 269,95, tehát az aszalás már ebben az esetben is több mint másfél szeres, mag nélkül aszalt paradicsomnál pedig majdnem háromszoros feldúsulást okozott. Ridomil kezelése során, a kezelés utáni 8. napon vett nyers paradicsom értéke csak 14,5 ng/g volt, míg a maggal együtt aszalt termékben 113,91 ng/g, illetve a mag nélkül aszalt termékben 279,14 ng/g volt mérhető. Előbbi esetben ez majdnem nyolcszoros, utóbbinál közel hússzoros feldúsulást okozott. Mivel az aszalást 65 °C-on végeztük, 3.5 órán keresztül, és a spirotetramat hőbomlása 235°C a metalaxyl-M-é pedig 270°C, a használt hőmérséklet nem volt elég magas e két hatóanyag elbomlásához, azonban az aszalás következtében bekövetkező víz és súlyvesztés a koncentráció növekedését eredményezte. Cabras és munkatársai (1998) kétféle aszalási módot vizsgáltak szőlő esetében, napon, illetve sütőben. A napon készített terméknel nem történt előkezelés, a szőlőt átlagosan 19.1-28.5 °C-on szárították a megfelelő állag eléréséig. A sütőben végrehajtott szárítás három lépésből állt, először a szőlőt 99 °C-os vízbe

merítették, majd egyből hideg vízbe, végül légkeveréses sütőben 70 °C-on 24 óráig szárították. Mindkét esetben a szárítás előtt és után lemérték a gyümölcsöket, hogy a koncentráció változást mérni tudják. Metalaxyl esetében sem a napon, sem a sütőben szárított mazsolában nem volt mérhető változás, a feldolgozatlan szőlőhöz képest, de mivel a keletkezett termék koncentráció csökkent, ezért valójában a koncentráció növekedésnek megfelelő reziduum csökkenés okozhatta a hasonló értékeket. Ebben a kutatásban a napon szárításnál bekövetkező UV hatás okozhatta a reziduumok bomlását, a sütőben végzett aszalást pedig megelőzte egy magas hőmérsékleten végzett gyors mosási folyamat is. Jankowska és munkatársai (2020) gyógynövény szárítás hatékonyságát mérték clethodim és spirotetramat esetében. A mi kutatásunkhoz hasonlóan itt is koncentráció növekedés volt mérhető spirotetramat és spirotetramat esetében koncentráció növekedést mértek, szintén arra a következtetésre jutottak, hogy a szárítás hőmérséklete nem volt elég magas a spirotetramat elbontásához.

A paradicsomos sajt gyártása során történt jelentős koncentráció csökkenés elsődleges oka valószínű az lehet, hogy a teljes sajt elkészítéséhez a szükséges tej mennyiségéhez viszonyítva csak 4% aszalt paradicsomot használtunk, így a szárított paradicsomban mérhető peszticid koncentrációk felhígultak. Ezek mellett azonban természetesen a sajtgyártás folyamata során történő változások (például a pH csökkenése) is csökkenthették a reziduumokat.

A kombinált és külön kezelés hatása a kiürülési görbére, Cecilie (2019) munkájában található, esetében a kezelés utáni 4. és 8. napon a metalaxyl-M értéke jelentősen nagyobb volt közös kezelés kezelésénél, mint egyedinel, mely nálunk a sajtban mért értékek esetén volt látható. Spirotetramat esetén a mi kutatásaink során a külön, illetve együttes kezelést nem tudtuk összehasonlítani, mivel termékeink csak az ÉEVI letelte után vett mintákból készültek, hogy a valóságban végzett gyártási folyamatoknak megfelelően, ami spirotetramat önálló kezelése esetén 3 nap, kombinált kezelésnél pedig 7 nap. Cecilie munkájában azonban látható, hogy a közös kezelés jelentősen befolyásolta a spirotetramat ürülését is, még hozzá növeli az ürülés sebességét összehasonlítva az egyedi kezelésekhöz képest.

A fent említett eredményeim azért jelentősek, mert a hatóságilag előírt MRL érték rendszeres vizsgálatát nyers termékben végzik el, a belőle továbbgyártott kész termékeket csak szűrőpróba szerűen ellenőrzik. Így akár ipari gyártás során is előfordulhat, hogy a készült

termékben a peszticid reziduumok MRL feletti értéket érnek el, annak ellenére, hogy a nyers termék hatósági vizsgálata során ez a megengedett szinten belül volt.

Eredményeim jelentős paraméterekre világítottak rá a paradicsom gyártása során, javasolt volna megvizsgálni a paradicsomok magját is a spirotramat megoszlásának szempontjából, illetve további kutatásokat végezni a témával kapcsolatban.

8. Összefoglalás

Az emberiség régóta küzd a haszonnövényeket érintő betegségekkel és kártevőkkel, amik óriási károkat tudnak okozni a termelés és a tárolás során. Habár manapság egyre nagyobb teret hódít az ökológiai gazdálkodás, sok helyen a növényvédő szerek alkalmazása még mindig nélkülözhetetlen. A mikroorganizmusok, gyomnövények és egyéb kártevők elleni védekezésre rendkívül sok lehetőség áll rendelkezésünkre, és a módszerek fejlesztése folyamatosan zajlik, azonban a leghatékonyabbnak jelenleg is a kémiai eljárások bizonyultak.

A kutatásom során két növényvédő szert, a Movento (Bayer; inszekticid; hatóanyaga spirotetramat) és a Ridomil (Syngenta; fungicid; hatóanyaga metalaxyl-M és mankoceb) kiürülését vizsgáltuk üvegházi paradicsomról, külön-külön és együttes alkalmazás esetén. A kezelt paradicsomokból szárított paradicsomot, majd abból paradicsomos sajtot készítettünk, és vizsgáltuk a növényvédő szerek mennyiségét a termékekben is.

A paradicsomok termesztése és kezelése a Neumann János Egyetem Kertészeti és Vidékfejlesztési Karán történt. A paradicsom aszalását és a sajtgyártást az Állatorvostudományi Egyetem Élelmiszer-higiéniai Tanszékének élelmiszer-technológiai laboratóriumában végeztük. A paradicsomokból mintát vettünk a kezelés előtt, a kezelés napján, majd 2, 4, és 8 nappal a kezelés után is, minden esetben 500 grammot, ez lehetővé tette a peszticidek ürülésének pontos feltérképezését. Szárított paradicsomot magozott és magozatlan paradicsomokból is készítettünk, a kezelés előtti és kezelés utáni 4. és 8. napon vett mintákból.

A minta előkészítést QuEChERS módszerrel végeztük, majd a minták peszticid koncentrációját Shimadzu LCMS-8030Plus rendszerrel mértük meg.

A spirotetramat, és metalaxyl-M önálló mérése során, a nyers paradicsomban, csupán a kezelés napján vett minták esetén volt MRL feletti érték. A kombinált kezelés esetén láthattuk, hogy jelentősen befolyásolta mind a spirotetramat, mind a metalaxyl-M ürülését. Továbbá eredményeink rámutatnak az egyes feldolgozási folyamatok jelentőségére, mivel a nyers paradicsomon mért értékeink jóval kevesebbek voltak, mint az aszalás után mért koncentrációk, tehát az aszalás mechanizmusa erősen befolyásolta a feldúsulást.

Mért adataink azt is mutatják, hogy a szárított paradicsom készítése során a mag jelenléte nagymértékben hatással volt a peszticidek feldúsulására. Mag nélkül aszalt paradicsom

gyártása jóval magasabb koncentrációkat okozott. Eredményeink egyes peszticidek esetén fontos összefüggésekre világítottak rá a növénytermesztés és gyártás során.

9. Summary

Men have been struggling for a long time with diseases and pests affecting industrial crops that can cause huge damages during production and storage. Although nowadays ecological agricultures are more popular, there are still a lot of places where the use of the pesticides are essential. There are many options available for controlling microorganisms, weeds and other pests, but the most effective methods are still the chemical processes.

In my research we examined the depletion of two pesticides, Movento (Bayer; insecticide; active ingredient spirotetramat) and Ridomil (Syngenta; fungicide; active ingredient metalaxyl-M and mancozeb) from greenhouse tomatoes, when used separately and together. Dried tomatoes and then tomato cheese were prepared from the treated tomatoes, and we also examined the amount of pesticides in the products.

The tomatoes were cultivated and treated at the Faculty of Horticulture and Rural Development of John von Neumann University. Tomato drying and cheese production were performed at the Department of Food Hygiene of the University of Veterinary Medicine in the food technology laboratory. Tomatoes were sampled before the treatment, on the day of the treatment, and then 2, 4, and 8 days after the treatment, 500 g in each time, this allowed for an accurate mapping of pesticide dissipation from the plant. Dried tomatoes were prepared from pitted and unpitted tomatoes from samples taken before the treatment and 4 and 8 days after the treatment.

Sample preparation was performed by the QuEChERS method, and the pesticide concentration of the samples was measured with a Shimadzu LCMS-8030Plus system.

When spirotetramat and metalaxyl-M were applied separately, only samples taken on the day of the treatment had values above the MRL. The combination treatment was shown to unequivocally affect the clearance of both spirotetramat and metalaxyl-M.

Furthermore, our results highlight the importance of each processing methods, as our values measured on raw tomatoes were much lower than the concentrations measured after drying, so the mechanism of drying strongly influenced the enrichment.

Our measured data also show that the presence of seeds during the preparation of dried tomatoes greatly influenced the enrichment of pesticides. The production of sun-dried tomatoes has resulted in much higher concentrations. In some case our results shed light on important aspects of pesticides during plant growing and food processing.

10. Irodalomjegyzék

A, G., 2012. Pesticide Residues in Food Commodities: Advances in Analysis Evaluation, and Management, With Particular Reference to India. Agrobios, Jodhpur.

Abou-Arab, A.A.K., 1999. Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chemistry* 65, 509–514. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00231-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00231-3)

Andrade, G.C.R.M., Monteiro, S.H., Francisco, J.G., Figueiredo, L.A., Rocha, A.A., Tornisielo, V.L., Andrade, G.C.R.M., Monteiro, S.H., Francisco, J.G., Figueiredo, L.A., Rocha, A.A., Tornisielo, V.L., 2015. Effects of Types of Washing and Peeling in Relation to Pesticide Residues in Tomatoes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26, 1994–2002. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150179>

Bajwa, U., Sandhu, K.S., 2014. Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *J Food Sci Technol* 51, 201–220. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0499-5>

Bayer CropScience: Movento – Vége a bújócskának! Terméktájékoztató. 2013. Budapest

Burchat, C.S., Ripley, B.D., Leishman, P.D., Ritcey, G.M., Kakuda, Y., Stephenson, G.R., 1998. The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing. *Food Additives & Contaminants* 15, 61–71. <https://doi.org/10.1080/02652039809374599>

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Melis, M., Pirisi, F.M., Cabitza, F., Pala, M., 1998. Pesticide Residues in Raisin Processing. *J. Agric. Food Chem.* 46, 2309–2311. <https://doi.org/10.1021/jf980058l>

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Minelli, E.V., Cabitza, F., Cubeddu, M., 1997. Residues of Some Pesticides in Fresh and Dried Apricots. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3221–3222. <https://doi.org/10.1021/jf970101p>

Cecilie Marie Andvord: Cocktails or not: Dissipation of some pesticides from greenhouse tomatoes applied alone or in combination treatment. University thesis. University of Veterinary Medicine, Budapest, 2019

Dorđević, T., Đurović-Pejčev, R., 2016. Food processing as a means for pesticide residue dissipation. *Pesticidi i fitomedicina* 31, 89–105.

EU Pesticides Database (v.2.1) Details [WWW Document], n.d. URL https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/mrls/index.cfm?event=details&pest_res_ids=806&product_ids=116&v=1&e=search.pr&p=116&v=1 (accessed 11.30.20a).

EU Pesticides Database (v.2.1) Details [WWW Document], n.d. URL https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/mrls/?event=details&pest_res_ids=83&product_ids=116&v=1 (accessed 12.1.20b).

- FAO: Maneb. In: Pesticide residues in food – 1993. Evaluations. Part I. Residues. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations, (1993) p 705 (FAO Plant Production and Protection Paper, No. 124)
- Fisher, D.J., Hayes, A.L., 1985. A comparison of the biochemical and physiological effects of the systemic fungicide cyproflumazole with those of the related compounds metalaxyl and metolachlor. *Crop Protection* 4, 501–510. [https://doi.org/10.1016/0261-2194\(85\)90056-0](https://doi.org/10.1016/0261-2194(85)90056-0)
- Glits Márton, Horváth József, Kuroli Géza, Petróczy István (szerk): Növényvédelem. Mezőgazda Lap- és Könyvkiadó Kft. Budapest, 2008
- Gullino, M.L., Tinivella, F., Garibaldi, A., Kemmitt, G.M., Bacci, L., Sheppard, B., 2010. Mancozeb: Past, Present, and Future. *Plant Disease* 94, 1076–1087. <https://doi.org/10.1094/PDIS-94-9-1076>
- Han, Y., Xu, J., Dong, F., Li, W., Liu, X., Li, Y., Kong, Z., Zhu, Y., Liu, N., Zheng, Y., 2013. The fate of spirotetramat and its metabolite spirotetramat-enol in apple samples during apple cider processing. *Food Control* 34, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.05.009>
- Hassan, H., Elsayed, E., El-Raouf, A.E.-R.A., Salman, S.N., 2019. Method validation and evaluation of household processing on reduction of pesticide residues in tomato. *J Consum Prot Food Saf* 14, 31–39. <https://doi.org/10.1007/s00003-018-1197-2>
- Helfrich, L.A. (Louis A., Weigmann, D.L., Hipkins, P.A., Stinson, E.R., 2009. Pesticides and Aquatic Animals: A Guide to Reducing Impacts on Aquatic Systems.
- Holland, P.T., Hamilton, D., Ohlin, B., Skidmore, M.W., 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. *Pure & Appl. Chem* 335356.
- Jankowska, M., Kaczyński, P., Łozowicka, B., 2020. Metabolic profile and behavior of clethodim and spirotetramat in herbs during plant growth and processing under controlled conditions. *Scientific Reports* 10, 1323. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58130-3>
- Jankowska, M., Łozowicka, B., Kaczyński, P., 2019. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 652, 1156–1167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.324>
- Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) by UN FAO & WHO: No. (212) JMPR Evaluation (2004)
- Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) by UN FAO & WHO: No. (234) JMPR Evaluation (2008)
- Keikotlhaile, B.M., Spanoghe, P., Steurbaut, W., 2010. Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food and*

Chemical Toxicology 48, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.10.031>

Lehel, J., 2019. Mit teszünk? -Mit eszünk?: peszticid vs élelmiszer-biztonság 23, 1–10.

Lewis, D.J., Thorpe, S.A., Wilkinson, K., Reynolds, S.L., 1998. The carry-through of residues of maleic hydrazide from treated potatoes, following manufacture into potato crisps and ‘jacket’ potato crisps. Food Additives & Contaminants 15, 506–509. <https://doi.org/10.1080/02652039809374674>

Liu, T., Zhang, C., Peng, J., Zhang, Z., Sun, X., Xiao, H., Sun, K., Pan, L., Liu, X., Tu, K., 2016. Residual Behaviors of Six Pesticides in Shiitake from Cultivation to Postharvest Drying Process and Risk Assessment. J. Agric. Food Chem. 64, 8977–8985. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04027>

Liu, Y., Su, X., Jian, Q., Chen, W., Sun, D., Gong, L., Jiang, L., Jiao, B., 2016. Behaviour of spirotrienolol residues and its four metabolites in citrus marmalade during home processing. Food Additives & Contaminants: Part A 33, 452–459. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1137638>

Lozowicka, B., Jankowska, M., 2016. Comparison of the effects of water and thermal processing on pesticide removal in selected fruit and vegetables. Journal of Elementology 21. <https://doi.org/10.5601/jelem.2015.20.2.917>

Lozowicka, B., Jankowska, M., Rutkowska, E., 2016. Investigations on fungicide removal from broccoli by various processing methods. Desalination and Water Treatment 57, 1564–1572. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988408>

New York State, Department of Environmental Conservation: Active Ingredient Data Package Metalaxyl & Mefenoxam. Version #4 (May 19, 2015)

NÉBIH 04.2/2774-1/2012. sz. határozat URL https://portal.nebih.gov.hu/documents/10182/716064/RidomilGoldMZ68WG_felulvizsgalat_KK_20121109.pdf/01ea3e2b-2306-46ee-bc3d-e2d6ddf0827c

NÉBIH 04.2/7527-1/2016. sz. határozat URL http://vmnk.web9.deeb.it/wp-content/uploads/2017/04/movento_felulvizsgalat_20161222.pdf

Panhwar, A.A., Sheikh, S.A., Soomro, A.H., Abro, G.H., 2014. Removal of Pesticide Residues from Tomato and its Products. Journal of Basic and Applied Sciences 10, 559–565–565.

Paradjikovic, N., Hrlec, G., Horvat, D., 2004. Residues of vinclozolin and procymidone after treatment of greenhouse grown lettuce, tomato and cucumber. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science 54, 241–248. <https://doi.org/10.1080/09064710410024435>

PubChem, n.d. Mancozeb [WWW Document]. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3034368> (accessed 12.1.20).

Randhawa, M.A., Anjum, F.M., Ahmed, A., Randhawa, M.S., 2007. Field incurred

- chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables. *Food Chemistry* 103, 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.001>
- Rani, M., Saini, S., Kumari, B., 2013. Persistence and effect of processing on chlorpyrifos residues in tomato (*Lycopersicon esculantum* Mill.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.04.028>
- Roberts, T.R., Hutson, D.H., Lee, P.W., Nicholls, P.H., Plimmer, J.R., Roberts, M.C., 2007. *Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 2: Insecticides and Fungicides*. Royal Society of Chemistry.
- Shabeer T.P., A., Banerjee, K., Jadhav, M., Girame, R., Utture, S., Hingmire, S., Oulkar, D., 2015. Residue dissipation and processing factor for dimethomorph, famoxadone and cymoxanil during raisin preparation. *Food Chemistry* 170, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.008>
- STADAT – 2.2.3.6. Az egy főre jutó éves élelmiszer-fogyasztás mennyisége jövedelmi tizedek (decilisek), régiók és a települések típusa szerint (2010–) [WWW Document], n.d. URL https://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_zhc023d.html?fbclid=IwAR3bljXCXj34C5BAq3wezOD1ykzx9yA_3K04Na4By2BeHux-V6sL_RuCHhM (accessed 12.1.20).
- Thiruchelvam, M., 2005. Mancozeb, in: Wexler, P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Second Edition). Elsevier, New York, pp. 5–8. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00575-5>
- United States Environmental Protection Agency (US EPA): Pesticide Fact Sheet – Spirotetramat. June, 2008
- United States Environmental Protection Agency (US EPA): Reregistration Eligibility Decision (RED) - Metalaxyl. September, 1994
- Wang, Z., Huang, J., Chen, J., Li, F., 2013. Effectiveness of dishwashing liquids in removing chlorothalonil and chlorpyrifos residues from cherry tomatoes. *Chemosphere* 92, 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.039>
- Zohair, A., 2001. Behaviour of some organophosphorus and organochlorine pesticides in potatoes during soaking in different solutions. *Food and Chemical Toxicology* 39, 751–755. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(01\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(01)00016-3)

11. Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Lányi Katalinnak, lelkiismeretes munkájáért és segítségéért a dolgozat megírása során. Szeretném megköszönni továbbá dr. Pleva Dánielnek munkáját, segítségét és útmutatását, amit a dolgozatom írása során nyújtott.

Szeretném megköszönni Dr. Laczay Péter tanszékvezető úrnak a lehetőséget, hogy bekapcsolódhattam a tanszéki kutatómunkába. Továbbá szeretném megköszönni az Élelmiszerhigiénia Tanszék minden munkatársának a kísérletek és mérések során nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom a paradicsom termesztésében, illetve a mintavételben nyújtott munkájukért a Neumann János Egyetem Kertészeti és Vidékfejlesztési Kar munkatársainak.

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap (ESZA) társfinanszírozásával valósult meg (a támogatási szerződés száma: AZ EFOP-3.6.3-VEKOP16-2017-00005, a projekt címe: Tudományos utánpótlás erősítése a hallgatók tudományos műhelyeinek és programjainak támogatásával, a mentorálás folyamatának kidolgozásával)

Konzulensi ellenjegyzés

Alulírott dr. Lányi Katalin tudományos főmunkatárs, mint témavezető..... Igazolom, hogy

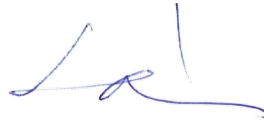
..... Balogh Eszter állatorvostan-hallgató..... (a hallgató neve)

„Gombaölő-és rovarirtó szerek megjelenése és sorsa paradicsomon és paradicsom tartalmú
élelmiszereken a termesztés és a gyártás során”

..... című

diplomamunkáját ismerem, azt beadásra és védésre alkalmasnak tartom.

Budapest, 2020 december 4.



.....
Aláírás

.....
Élelmiszer-higiéniai Tanszék

.....
Tanszék

HuVetA
ELHELYEZÉSI MEGÁLLAPODÁS ÉS SZERZŐI JOGI NYILATKOZAT*

Név: BALOGH ESZTER
Elérhetőség (e-mail cím): balogheszter96@gmail.com
A feltöltendő mű címe: Gombócok és novellák szereke megjelenése és sora paradicsomán és paradicsom tartalma élelmiszerek a természet és a gyártás során
A mű megjelenési adatai: 2020
Az átadott fájlok száma: 1

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 jogokat, fel kell tüntetnie, tartalmaz olyan anyagot, melyre nézve nem Ön birtokolja a szerzői jogokat, 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 címekre) 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 törvénytörő módon visszaélné.

Budapest, 2010 év ...12.....hó ...04...nap

Balogh Eszter
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.