

# POSZTHARVESZT FUNGICIDEK KIOLDÓDÁSÁNAK VIZSGÁLATA ITALOKBAN ÉS LEVEKBEN

*Ivacs Vince - Sörös Csilla\**

*MATE Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet*

\*marczika.andrasne.soros.csilla@uni-mate.hu

## Összefoglalás

A gyümölcsök eltarthatóságának növelése kihívásokat állít az élelmiszeripari szakemberek számára. Betakarítást követően a gombás fertőzések ellen posztharveszt fungicidekkel védik meg a gyümölcsök egészségét. Citrom esetében a két leggyakrabban használt hatóanyag az imazalil és a tiabendazol, amelyek a gyümölcs héjának viaszos rétegéhez jól kötődő készítmények hatóanyagai, emiatt nehezen eltávolíthatók. Sajnos a fogyasztók gyakran figyelmen kívül hagyják ezt az információt és megfélekednek arról, hogy ezek a káros vegyületek bekerülhetnek élelmiszereinkbe. Ebben a tanulmányban a citromok héjáról áztatás során italokba kioldódó hatóanyagok mennyiségét vizsgáltuk. A mérésekhez négy italt/levet használtunk és a kioldódás különbségéért felelős tényezőket is vizsgáltuk. Ennek érdekében a két hatóanyag fiziko-kémiai tulajdonságait és az italok összetételét vizsgáltuk meg. A hatóanyagok pontos koncentrációinak mérésére saját fejlesztésű szermaradék-elemző módszert alkalmaztunk.

Az eredmények azt mutatják, hogy az italok ízesítése során a citromok héjáról könnyen mérhető mennyiségű káros hatóanyag képes kioldódni, ezért élelmiszerbiztonsági szempontból kockázatos a citromok ilyen felhasználása.

Kulcsszavak: posztharvest fungicidek, citrom, élelmiszerbiztonság

### Abstract

Increasing the shelf life of fruit is a challenge for food professionals. Postharvest fungicides are used to protect fruit health against fungal infections. In the case of lemons, the two most frequently used active ingredients are imazalil and thiabendazole, which are the active ingredients of formulations that bind well to the waxy layer of the fruit's skin are, therefore, difficult to remove. Unfortunately, consumers often ignore this information and forget that these harmful compounds can be transferred into our food. In this paper, amount of the active substances leached from the peel of lemons during beverage extraction was investigated. Four drinks/juices were used for the measurements, and factors responsible for the difference in leaching were also studied. For this purpose, the physico-chemical properties of the two active ingredients and the composition of the drinks were investigated. A self-developed residue analysis method was used to measure the exact concentrations of the active substances.

The results show that during the flavouring of drinks, a measurable amount of harmful active substances can be released from the peel of lemons, so the use of lemons in this way is risky from a food safety point of view.

Keywords: postharvest fungicides, lemon, food safety

### Bevezetés

A citromok betakarítását követően számos megbetegedés alakulhat ki a gyümölcsök felületén, amelyekért alapvetően három gombafaj felelős, a *Penicillium digitatum*, a *Penicillium italicum* és a *Geotrichum citri-aurantii* (Ismail és Zhang, 2004; Cheng és mtsai., 2020). Ma már bevett szokás, hogy a gombák ellen posztharvest fungicidekkel védekeznek, amelyeket relatíve nagy koncentrációban juttatnak a citromok héjára. Termelési helytől függetlenül a két leggyakoribb

hatóanyag az imazalil és a tiabendazol. Az Európai Unióban MRL értékkel szabályozzák a hatóanyagok maximum megengedett mennyiségét, amely előbbi esetében 5 ppm utóbbinál 7 ppm (EU Pesticide Database). Ugyan kötelező feltüntetni a csomagolásokon a kezeléshez használt hatóanyagokat, sajnos a fogyasztók sokszor figyelmen kívül hagyják ezt az információt (1169/2011/EU). Gyakran ízesítik az italokat citrom darabkákkal, mely ízesítés során a héj felületéről kioldódnak a vegyületek (Pelegrín és mtsai., 2020). A kioldódás mértéke függhet a két vegyület oldhatóságától, polaritásától, a közeg pH-jától (az adott hatóanyag milyen mikrospeciesz formában van jelen), a keverés mértékétől (intenzívebb keverés hatékonyabb kioldódást eredményez), hőmérséklettől (magasabb hőmérséklet segíti az oldódást) és a közeg összetételétől. Mindkét vegyület gyenge bázikus tulajdonságú, ami azt jelenti, hogy egy magas hidrogénion koncentrációjú közegben protonált formát vesznek fel, ami szintén növeli az oldhatóságot. Célkitűzéseink között szerepelt egy olyan analitikai módszer kidolgozása, mely alkalmas a két hatóanyag mérésére italokból, törekedve arra, hogy olcsó, egyszerű és gyors legyen. Saját fejlesztésű szermaradék-elemző módszerrel vizsgáltuk meg a citrommal ízesített italok szermaradék-koncentrációját 2 órás áztatás után.

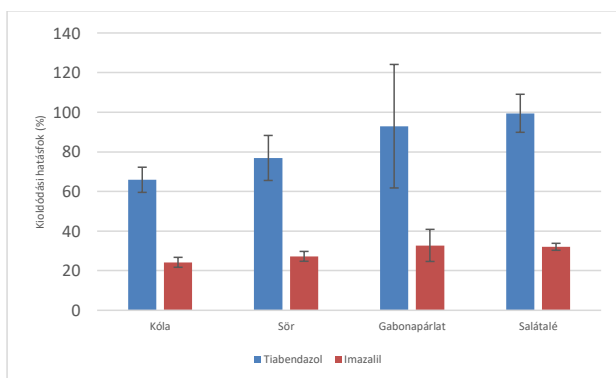
### **Anyag és módszer**

A kutatáshoz a kereskedelemben kapható, az ismert hatóanyagokkal kezelt citromot használtunk fel. 5 kg citromot kb. 1 cm-es kockákra vágunk, majd ezeket egy éjszakára mélyhűtőbe tettük. A keményre fagyott citromdarabokat ezt követően alaposan homogenizáltuk, majd szabványos módszerrel szermaradék-analízisnek vetettük alá a mintapopulációt, 10 ismétlésben. Ezt követően használtuk a citromkockák definiált tömegét az italok ízesítéséhez 6 ismétlésben. Az analitikai módszer kidolgozásához két mintaelőkészítési technikát hasonlítottunk össze a szabványos QuEChERS (MSZ EN 15662) és a „dilute and shoot” módszereket (Rejzak és Tumiski, 2015; Dias és mtsai., 2019). A mintaelőkészítési

technika kiválasztását releváns analitikai teljesítményjellemzők alapján döntöttük el (mátrixhatás, kinyerés), valamint figyelembe vettük az idő- és anyagköltségeket is. A hatóanyagok mérését peszticid analitikában leggyakrabban alkalmazott, UHPLC-MS/MS készülékkel végeztük, amelyhez a kromatográfiás időt igyekeztük csökkenteni, ehhez rövidebb oszlopot és meredekebb grádiens profilt írtunk, az ionforrás miatt fellépő mátrixhatás ellen pedig mátrix-illesztett kalibrációval igyekeztünk védekezni (Kruve és Leito, 2013). A citromos ízesítést a valósághoz igazítottuk, 100 ml italba nagyjából 60 g citromot mértünk be. A választott négy ital/lé kereskedelemben vásárolt kóla, búzasör, gabonapárlat és általunk elkészített ecetes salátalé volt. A kevertetést rázógép segítségével végeztük 2 órán keresztül és az így nyert, fungicideket tartalmazó extraktumoknak a pontos hatóanyag-tartalmát a korábban kidolgozott analitikai módszerrel mértük meg.

### Eredmények

A kidolgozott analitikai módszerrel a 24 mintából a két hatóanyag mérése mintaelőkészítéssel együtt nagyjából 3 óra volt, ami nagyon gyorsnak mondható. Emellett fontos kiemelni, hogy minimális mennyiségű vegyszert használtunk fel.



1. ábra Fungicidek kioldódási hatásfoka italokban és levekben (100% az 1,0 mg/kg imazalilnak, 1,5 mg/kg tiabendazolnak felel meg)

A citrom pontos hatóanyag-tartalmát előzetesen megmértük, kilogrammonként 1,0 mg tiabendazol és 1,5 mg imazalil tartalmazott, vagyis mindkét hatóanyag koncentrációja MRL érték alatti volt. A 10 párhuzamos mintára kapott eredmények relatív szórása mindkét hatóanyag esetén 25% alatti volt, ezt mi megfelelő homogenitású mintapopulációnak értékeltük. Ehhez viszonyítottuk az italok citromos ízesítését követően mért hatóanyag koncentrációkat, amiből kifejeztük a kioldódási hatásfokot. A két hatóanyag kioldódása a négy italban az 1. ábrán látható. Gabonapárlat és salátalé esetében a tiabendazol szinte teljes mértékben átkerült a folyadékfázisba, míg kólában és sörben 65-75% között volt ez az érték. Imazalil esetében meglepő eredményeket kaptunk, az összes italban csupán töredéke oldódott ki a tiabendazolhoz képest. A kioldódások közti különbség értelmezéséhez t-próbával elvégeztünk egy szignifikancia vizsgálatot. Ennek eredménye, hogy mind imazalil, mind tiabendazol esetében salátalé és kóla, salátalé és sör, gabonapárlat és kóla vonatkozásában szignifikáns, míg gabonapárlat és sör összehasonlításában látható különbséget tapasztaltunk. Ez azt jelenti, hogy a hatóanyagok kioldódásában megnyilvánuló különbséget az italok valamely tulajdonsága okozta. Mivel a hatóanyagok formája pH-függő megvizsgáltuk a mátrixok pH értékeit. Négy ital közül kólában mértük a legalacsonyabb kémhatást (2,56), ilyen körülmény esetén mindkét hatóanyag protonált formát vesz fel, míg legmagasabb pH-ja a gabonapárlatnak volt (5,49), ahol a tiabendazol protonált mellett semleges formát is felvesz. Ez alapján a kólában vártuk volna a legnagyobb mennyiségű hatóanyag jelenlétét, azonban ezzel ellentétes eredményt kaptunk, vagyis nem a közeg pH-ja határozza meg döntően a hatóanyagok kioldódását. Irodalmi adatok alapján megvizsgáltuk a közegek szárazanyag-tartalmát, feltételezésünk szerint az eredmények alakulása ezzel lehet összefüggésben. A kóla a magas cukor tartalma miatt rendelkezik a legnagyobb (112 g/l) szárazanyag-tartalommal és véleményünk szerint egy ilyen közegben a vegyületek oldódása gátolva van, ami magyarázatot adhat a meglepő eredményekre. Az 1. ábrán jól látható, hogy az imazalil jóval alacsonyabb

mennyiségben jelent meg minden folyadékban, a tiabendazolhoz képest. E jelenség indoklása érdekében megvizsgáltuk a két hatóanyag fiziko-kémiai tulajdonságait és egymással szembe állítottuk ezeket. Az imazalil oldhatósága vízben hatszorosa a tiabendazolénak és alkoholokban ennek sokszorososa, polaritásuk közt nincs nagy különbség, ezek alapján az előbbinek hatékonyabban kellene kioldódnia, vagyis ebben az esetben is várakozásainkkal ellentétes eredményt kaptunk. Hipotézisünk szerint a válasz a növényvédelmi technológiában rejlik, miszerint a tiabendazol esetlegesen olyan, könnyen oldódó formulában került felhasználásra (pl. nanoformula), mely segítette a hatóanyag oldatbéli transzportját.

### **Eredmények értékelése**

Munkánk során analitikai módszert dolgoztunk ki citromnál leggyakrabban használt két posztharveszt fungicid hatóanyag vizsgálatára olyan italokban és levekben, amelyeket előzetesen citromos áztatással ízesítettünk. Eredményeink rávilágítanak a tudatos fogyasztói magatartás fontosságára.

### **Köszönetnyilvánítás**

A kutatás az Innovációs és Technológiai Minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. Köszönjük a MATE TDK Műhelymunka pályázatának támogatását.

### **Irodalom**

Ismail, M. and Zhang, J. 2004. Post-harvest Citrus Diseases and their control. *Outlooks on Pest Management* 15(1). 29-35.

*EU Pesticide Database*. [https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database\\_en](https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en)

- Rejczak, T. and Tuzimski, T. 2015. A review of recent developments and trend sin the QuEChERS sample preparation approach. *Open Chemistry* 13(1). 980-1010.
- Dias, J. V., Nunes, M. G. P., Pizzutti, I. R., Reichart, B., Jung, A. A. and Cardoso, C. D. 2019. Simultaneous determination of pesticides and mycotoxins in wine by direct injection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Food Chemistry* 29(1). 83-91.
- Krueve, A. and Leito, I. 2013. Comparison of different methods aiming to account for/overcome matrix effects in LC/ESI/MS on the example of pesticide analyses. *Analytical Methods* 5(12). 3035-3044.
- Pelegrín, C. J., Flores, Y., Jiménez, A. and Garrigos, M. C. 2020. Recent trends in the analysis of chemical contaminants in beverages. *MDPI* 32(6). 1-29.
- Cheng, Y., Lin, Y., Cao, H. and Li, Z. 2020. Citrus postharvest green mold: recent advances in fungal pathogenicity and fruit resistance. *Microorganisms* 8(3). 449.
- 1169/2011/EU *rendelet*: [https://eurlex.europa.eu/legalcontent/HU/TXT/PDF/-](https://eurlex.europa.eu/legalcontent/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R1169)