

JANINA PARYS

OZNACZANIE POZOSTAŁOŚCI DDT W WARZYWACH i OWOCACH

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

Notatka laboratoryjna

Wobec powszechnego stosowania DDT do ochrony roślin i jego szkodliwości dla ludzi oraz zwierząt niezbędne są metody pozwalające na wykrywanie i oznaczanie mikrogramowych ilości tego związku w artykułach żywności. Celem tej pracy było opracowanie możliwie prostej metody oznaczania DDT w warzywach i owocach.

Do oznaczania pozostałości DDT na powierzchni warzyw i owoców spryskiwanych preparatami owadobójczymi wybrano jedną z bardzo licznych modyfikacji metody Schechtera — Hallera, a mianowicie oficjalną metodę holenderską, (Ministère Des Affaires Sociales Et De La Santé Publique. Inspection De La Santé. Commission Phytopharmaceutique. — Methodes de recherche du taux de residu d'insecticides chimiques dans les légumes et les fruits —), ponieważ dzięki jej względnej prostocie nadaje się ona do oznaczeń seryjnych. Oficjalna metoda holenderska oznaczania pozostałości DDT w warzywach i owocach polega na: 1) ekstrakcji DDT z rozdrobnionego materiału roślinnego eterem naftowym, 2) oczyszczeniu wyciągu tlenkiem glinu, 3) znitrowaniu DDT, 4) wytworzeniu niebieskiego związku czteronitropochodnej DDT z metylenem sodu i 5) oznaczeniu absorpcji otrzymanego roztworu w świetle o długości fali ok. 570 m μ .

W pierwszej części tej pracy postanowiono ustalić tylko metodę oznaczania DDT w wyciągach roślinnych, pozostawiając opracowanie sposobu ekstrakcji do drugiej części, przygotowano więc wyciągi z warzyw nieskażonych DDT, dodawano do nich wiadome ilości p,p'-DDT i oznaczano DDT proponowaną metodą.

Stosując metodę holenderską do oznaczania DDT w wyciągach z grubo pokrajanej kapusty otrzymywano małą wydajność i dużą rozbieżność wyników. Stwierdzono, że tracono DDT podczas oczyszczania wyciągów tlenkiem glinu. Zastosowano więc przed oczyszczaniem wyciągu dodatkowe zakwaszenie go kwasem solnym.

Ekstrakcja. Wyciągi roślinne przygotowano wytrząsając grubo pokrajany materiał (drobne owoce całe) z eterem naftowym (t. w. 40—60°) w szklanym słoju z doszlifowanym korkiem w ciągu godziny. Na 100 g materiału używano 250 ml eteru naftowego. Przy takim sposobie ekstrakcji znajdujące się na powierzchni badanego materiału DDT przechodzi do roztworu.

METODA OZNACZANIA

Do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem odmierzano cylindrem 130 ml wyciągu, dodawano (pipetą) roztwór wzorcowy p,p'-DDT, 5 kropli stężonego kwasu solnego, wytrząsano 20 minut i odstawiano. Następnego dnia dodawano do wyciągu 13 g bezwodnego siarczanu sodu, wyklócano i odstawiano. Po 30 minutach dodawano 3,2 g tlenku glinu (do chromatografii), wytrząsano 2 minuty i natychmiast sączono. Odmierzano 100 ml oczyszczonego wyciągu, oddestylowano rozpuszczalnik w aparacie na szlify pod zmniejszonym ciśnieniem (pompką wodną) ogrzewając na łaźni o temp. 75—80° (kolba nie dotykała wody). Ślady eteru naftowego usuwano dodając trzy razy po 3 ml eteru etylowego (wolnego od nadtlenczków) i susząc pod zmniejszonym ciśnieniem. Suszono 15 minut po dodaniu każdej z dwóch pierwszych porcji, a po ostatniej 20 minut. W czasie suszenia temperatura łaźni nie przekraczała 75°. Po ostygnięciu kolby dodawano 1 g azotanu potasu, 5 ml stężonego kwasu siarkowego i przykrywano szkiełkiem zegarkowym. Po 30 minutach wstawiano kolbę do wrzącej łaźni wodnej na 12 minut. Mieszaninę znitrowaną rozcieńczano 25 ml wody destylowanej, oziębiając podczas rozcieńczania mieszaniną lodu z solą kuchenną, dodawano (pipetą) 10 ml benzenu (suchego), wyklócano 2 minuty, przelewano do rozdzielacza. Warstwę kwasową odrzucano, wyciąg benzenowy przemywano trzema porcjami 2%-owego ługu sodowego (5; 2,5; 2,5 ml) i trzema porcjami po 10 ml wody. Następnie osuszano wyciąg benzenowy dodając 2,5 g bezwodnego siarczanu sodowego. Po 15 minutach dekantowano wyciąg do kolbki z doszlifowanym korkiem.

Odpietowywano jedną objętość wyciągu benzenowego, dwie objętości metylanu sodu (roztwór 10%-owy \pm 0,1% w bezwodnym metanolu) i mieszano. Absorpcję oznaczano za pomocą pionowego fotometru Pulfricha w naczynku o wysokości 1 cm, przy filtrze M 57 (574 m μ) w czasie od 11 do 15 minut od chwili zmieszania (po cztery odczyty na każdym bębnie). Jako roztwór porównawczy stosowano mieszaninę 1 cz. benzenu i 2 cz. metylanu sodu. Od otrzymanej wartości odejmowano poprawkę tj. absorpcję próby kontrolnej (próby identycznie przygotowywanej lecz bez DDT). Z krzywej wzorcowej odczytywano zawartość DDT w badanych próbach.

Przygotowanie krzywej wzorcowej. Przygotowano roztwór wzorcowy p,p'-DDT (Merck) w eterze naftowym zawierający 100 μ g DDT w 1 ml. Do pięciu kolb destylacyjnych odpipetowano kolejno 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ml roztworu wzorcowego. Oddestylowano rozpuszczalnik, usunięto jego ślady i dalej dokładnie postępowano jak przy oznaczaniu DDT. Wykonano takie oznaczenia dla dwóch serii, obliczono średnią wartość absorpcji dla każdego stężenia DDT. W tym zakresie stężeń otrzymane niebieskie zabarwienie podlega prawu Beera.

UWAGI

1. Aby uniknąć rozpryskiwania osadu podczas gwałtownego oddestylowywania eteru etylowego włączano pompkę wodną dopiero po odparowaniu eteru. Podczas suszenia po odparowaniu każdej porcji eteru etylowego wpuszczano do aparatu parokrotnie powietrze aby przyspieszyć usunięcie śladów eteru.

2. W czasie nitrowania poruszano parę razy kolbą tak, aby opłukać jej ścianki mieszaniną nitrującą. Mieszaninę znitrowaną nierozcieńczoną można pozostawić do drugiego dnia.

3. Jeśli po zmieszaniu wyciągu benzenowego z metylanem sodu wytrącał się osad (np. z wyciągu ze szpinaku) roztwór sączono.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Do wyciągów z kapusty, sałaty, szpinaku i czereśni dodawano roztwór wzorcowy w ilościach 50, 100 i 200 μg na 100 ml wyciągu, co odpowiada 1,25, 2,5 i 5 mg na kg badanego materiału. (normy amerykańskie dopuszczają 7 mg DDT na kg). Wyciągi oczyszczano i oznaczano w nich zawartość DDT proponowaną metodą. Odzyskiwano 98 do 107% dodanych ilości DDT (dla kapusty od 100 do 107, dla szpinaku 98 do 105%, dla sałaty 101 do 104%, dla czereśni 101 do 106%). Równocześnie wykonano oznaczenia DDT w wyciągach niezakwaszonych kwasem solnym. Odzyskiwano wówczas od 75% (dla czereśni) do 96% (dla kapusty bezpośrednio po zbiorze) dodanego DDT. Poprawki na próby kontrolne, wyrażone w μg DDT, wynosiły od zera (dla czereśni i kapusty w ok. 1/2 roku po zbiorze) do 12 μg (dla szpinaku). Zaobserwowano, że największe różnice w wydajności przy oznaczaniu DDT w wyciągach zakwaszonych kwasem solnym i niezakwaszonych występują w przypadkach, gdy wyciągi zawierają mało substancji balastowych. Podczas oczyszczania wyciągów pewna ilość lotnego rozpuszczalnika ulatnia się powodując wzrost stężenia DDT (względnie jego czteronitropochodnej) w roztworze i to jest prawdopodobnie przyczyną zbyt wysokich wyników końcowych.

Dalsze oznaczenia proponowaną metodą są w toku.

„OCENA TWORZYW SZTUCZNYCH JAKO OPAKOWAŃ DLA ARTYKUŁÓW ŻYWNOŚCIOWYCH” (Fette u. Seifen 61, 665, 1959).

(Streszczenie referatu D. L. Robinson-Görnhardt, wygłoszonego na 15-ym Posiedzeniu Dyskusyjnym Przem. Spoż. w Bad-Godesbergen).

Przy ocenie tworzyw sztucznych jako opakowań dla artykułów żywnościowych ważne są następujące zagadnienia:

- 1) zagadnienie smaku i zapachu żywności
- 2) „oddawanie” substancji z tworzywa do żywności
- 3) odporność na gazy, parę wodną i światło (przepuszczalność)
- 4) własności techniczne

1) Zagadnienie zmian smaku i zapachu żywności jest trudne z tego względu, że ilości substancji, które mogą te zmiany wywołać, są bardzo małe (stanowią niekiedy 0,2—0,3% ilości uchwytnych analitycznie). Dlatego ocenę przeprowadza się w oparciu o badania organoleptyczne, które wykonuje się w odniesieniu do wody, jak też do poszczególnych artykułów żywności, gdyż żywność bywa niekiedy (szczególnie zawierająca tłuszcz) bardziej wrażliwa na składniki zapachowe i smakowe niż czysta woda.

Smak i zapach mogą również wtedy wykluczyć jakieś tworzywo, kiedy nie zawiera ono składników smakowych i zapachowych, ale może absorbować składniki żywności ulegające następnie psuciu się. Wobec czego, przy powtórznym stosowaniu takiego tworzywa, zmiany wtórne muszą być wzięte pod uwagę. Takie wtórne zmiany stwierdzono np. w przypadku polietylenu, który nie nadaje się do pakowania mleka, gdyż absorbuje tłuszcz ulegający następnie jęlczeniu.

2) Zagadnienie rozpuszczalnych części tworzyw sztucznych wiąże się z zagadnieniem substancji obcych. Chodzi tu o zasadę czystego utrzymania żywności, to znaczy nic nie powinno przechodzić z tworzywa do żywności. Ponieważ jednak niema substancji całkowicie nierozpuszczalnych, to „nic” powinno być traktowane z pewną tolerancją. To też w niektórych przypadkach trzeba się ograniczać do ilości nie dających się technicznie uniknąć, jednakże przy założeniu, że substancja w tej ilości jest nieszkodliwa, oraz że nie zostanie przekroczona granica, przy której mamy już do czynienia z zafałszowaniem. Różne kraje wypracowały już takie ograniczenia, a w N.R.F. prace te są w toku.

Substancje, które wchodzą w grę jako „mogące przechodzić do żywności”, to substancje pomocnicze takie jak zmiękczacze, stabilizatory, emulgatory i in. Ze względu na różnorodność substancji pomocniczych i ich kompozycji, celem oceny przydatności określonego tworzywa konieczne jest jego badanie dla określonego artykułu żywnościowego.

Oceną przydatności tworzyw sztucznych zajmuje się w N.R.F. Komisja Tworzyw Sztucznych przy Urzędzie Zdrowia, pracująca od 1958 roku, która między innymi bada nowo zgłoszone tworzywa sztuczne.

3 i 4) Autorka porusza tu zagadnienie nieprzepuszczalności i własności technicznych tworzyw sztucznych, wiążące się z praktyczną ich użytecznością.

R. Kalinowska

M. L. Rytłowa — „TOKSYKOLOGIA NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI STOSOWANYCH W PRZEMYŚLE POLIMERÓW” (Gigiena i Sanitaria 25, 74 (1960, Nr. 8).

Jest to artykuł poglądowy, omawiający toksyczność niektórych substancji stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych. Autorka omawia między innymi takie substancje, które mogą znajdować się w gotowych wyrobach z tworzyw sztucznych, stosowanych jako opakowania bądź przedmioty użytku kontaktujące się z żywnością. Stwierdzono, że styren w wysokich stężeniach działa narkotycznie, a w małych stężeniach — przy zatruciach przewlekłych — wywołuje szereg zmian we krwi i w narządach mięsistych.

Autorka omawia także zdolność wywoływania odczynów alergicznych przez niektóre spośród monomerów stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych, jak też przez niektóre związki polimeryczne, a mianowicie przez żywice epoksydowe, otrzymywane na drodze kondensacji epichlorohydryny z rezorcyną lub dwufenylopropanem, wskazując na silniejsze działanie żywic rezorcynowych, oraz na większą toksyczność żywic zawierających większą ilość grup epoksydowych.

Pośród substancji, stosowanych jako plastyfikatory w przemyśle tworzyw sztucznych, autorka omawia toksyczność chlorowanej parafiny oraz sebacynianu dwubutylu i dwuoktylu. Lotne produkty rozkładu chlorowanej parafiny, ogrzewanej do temperatury 100° i 150° wywoływały zmiany zwyrodnieniowe w wątrobie i śledzionie białych myszy. Ze względu na zdolność chlorowanej parafiny „przechodzenia” do kwaśnych i alkalicznych roztworów nie powinna być ona stosowana przy produkcji tworzyw sztucznych, przeznaczonych jako naczynia bądź opakowania dla żywności. Wymienione wyżej estry kwasu sebacynowego: dwubutyłowy, i dwuoktyłowy, przy działaniu na zwierzęta w doświadczeniach przewlekłych okazały się stosunkowo mało toksyczne, przy czym jako bardziej bezpieczny plastyfikator do produkcji naczyń i opakowań dla artykułów żywnościowych uważany jest sebacynian dwuoktyłowy — jako mniej lotny, w mniejszych ilościach wydzielający się z gotowych wyrobów i w mniejszym stopniu luźający się wodą.

R. Kalinowska