

Dobozos konzervek ónszennyeződése

HORVÁTH GYÖRGY és ANDRÉ LÁSZLÓ

Megyei Minőségvizsgáló Intézet, Kecskemét

Érkezett: 1966. február 5.

Egyes fehérbádóg dobozban közforgalomban levő konzervkészítmények vizsgálatakor a lakkozatlan dobozok belső falának nagymértékű márványosodását, kezdődő korrózióját észleltük. A korrózió foka a termék savtartalmától függően változott, s magasabb savtartalmú termékek esetében, mint például a sűrített paradicsom, általában oly erős volt, hogy a lakkozatlan dobozfal teljesen leszürkült és a doboz falával érintkező sűrítményszerű rész kellemetlen, fémes ízű lett.

E megfigyelések indítottak bennünket arra, hogy a közforgalomban levő dobozos konzervek ónszennyezettségét megvizsgáljuk. A vizsgálatokra a mintákat a kiskereskedelmi hálózatból, üzemek raktáraiból, valamint intézetünk mintaraktárából a véletlen mintavétel alapján gyűjtöttük össze.

Vizsgálatainkban két célt tűztünk ki. Egyrészt annak megállapítását, hogy a közforgalmú dobozos konzervek ónszennyezettsége általában milyen mértékű, másrészt, ha lehetőség mutatkozik régebbi évjáratú és megfelelő számú minta összegyűjtésére, hogy az ónszennyezettség a tárolás alatt hogyan változik.

Kísérleti rész.

Cieleszky és Lindner (1) szerint az ón a dobozos konzervkészítményekben könnyen mobilizálható formában van jelen, illetve olyan kötésben, amelyből egyszerű hideg sósavas kezeléssel, polarográfiai meghatározás számára, hozzáférhetővé válik.

Lével rendelkező készítményekből, mint pl. befőttek, ivólevelek, vagy szörpök, 2–3 g-ot a léből, sűrű konzisztenciájú készítményekből, mint pl. sűrített paradicsom, jamok, 1–2 g. homogenizált anyagot mértünk be közvetlenül egy 100 ml-es normál lombikba. 12%-os sósavval jelig töltöttünk és jól felrázva, jégsekrényben, egy éjszakán át állni hagytuk. Másnap szűrtük és a szűrletből határoztuk meg az óntartalmat. A meghatározást a vonatkozó magyar szabvány szerint (2), Radelkisz OH 101 tip. polarográfia végeltük, $3,10^{-8}$ A/mm galvanométer érzékenységgel. Az oxigén eltávolítására nitrogéngázt, az oxigénmaximum elnyomására, zselatint alkalmaztunk.

Néhány termék esetében a mintát roncsolni kellett, mert egyszerű sósavas oldás után nem kaptunk megfelelő polarogramot. A roncsolást Szép és Grusz szerint (3), kénsavval és salétromsavval végeztük, majd szárazra párolás után a száraz maradékot desztillált vízzel vettük fel, s ismert térfogatra való feltöltés után, a tiszta oldatot polarografáltuk.

Közforgalmú dobozos konzervek ónszennyezettsége.

A közforgalomban levő dobozos konzervkészítmények lakkozott és lakkozatlan (blank) dobozokba vannak betöltve. Vizsgálatainkat mindkét típusú készítményre kiterjesztettük, s mivel a fémszennyeződés lehetősége a lakkozatlan dobozban nagyobb mint a belső felületén lakkal védett dobozban, a

kapott eredményeket külön táblázatban tüntettük fel, az eredmények jobb értékelhetősége céljából. A közforgalomban levő dobozos konzervkészítményekben talált óntartalom értékeket az 1–3. táblázatokban foglaltuk össze.

Lakkozott dobozos növényi konzervkészítmények

1. táblázat

Sorszám	A minta megnevezése	A doboz mérete	A gyártó neve	A gyártás ideje	A talált Sn mg/kg
1	Birsalma püré, gyermek	1/5	Nagykőrösi KGy	1964	67,3
2	Birsalma püré konzerv	1/5	" "	1964	17,0
3	Sárgabarack "	1/5	" "	1964	14,5
4	Őszibarack "	1/5	" "	1964	6,5
5	Almapüré "	1/5	" "	1964	14,4
6	Almapüré "	1/5	" "	1964	21,2
7	Almapüré "	1/5	" "	1964	23,3
8	Almapüré "	1/5	" "	1964	15,0
9	Sárgarépa püré konzerv	1/5	" "	1964	12,0
10	Sárgarépa püré "	1/5	" "	1964	7,5
11	Ananász szörp	1/2	Kubai import	1964	8,0
12	Ananász szörp	1/2	Kubai import	1964	11,5
13	Szilvabefőtt	1/1	Bolgár import	1963	12,0
14	Sárgabarack befőtt	1/1	Kecskeméti KGy	1961	29,0
15	Sárgabarack befőtt	1/1	Nagykőrösi KGy	1960	35,2
16	Zöldbab	1/1	Bolgár import	1963	15,0
17	Sűrített paradicsom	1/1	Kecskeméti KGy	1962	31,5
18	Sűrített paradicsom	5/1	Hatvani KGy	1964	9,0
19	Sűrített paradicsom	5/1	Hatvani KGy	1964	9,5
20	Sűrített paradicsom	5/1	Nagykőrösi KGy	1964	36,5

Meg kell jegyeznünk, hogy az 1. táblázat 1, 14, 15, és 17-es tételei alatt szereplő termékek lakkozása hibás volt. A lakkot a dobozról leválva, zömében a termékben találtuk meg. Ez némi magyarázatul szolgál a többi eredményhez viszonyított nagy óntartalomra.

Összehasonlításon megvizsgáltunk még 2 db, 5/1-es dobozos portugál sűrített paradicsomot is, melyeknek óntartalmát 9,5 mg/kg, illetve 28,5 mg/kg-nak találtuk. A mintákat a Duna-Tiszaközi Mezőgazdasági Kutatóintézet bocsátotta rendelkezésünkre.

Lakkozatlan (blank) dobozos növényi konzervkészítmények

2. táblázat

Sorszám	A minta megnevezése	A doboz mérete	A gyártó neve	A gyártás éve	Talált Sn mg/kg
1	Ananász befőtt	1/2	vietnami import	1964	14,0
2	Banán befőtt	1/2	kínai import	1963	4,5
3	Kókuszreszelék cukros lében	1/4	kubai import	1963	7,5
4	Kókuszkrém	1/2	kínai import	1963	4,0
5	Paradicsom ivólé	1/2	román import	1964	7,5–13,0
6	Töltött paradicsom	1/2	román import	1964	11,0
7	Natúrlecsó	1/2	Kecskeméti KGy	1964	9,5–23,5
8	Paprikapüré	1/10	Nagykőrösi KGy	1963	38,3–103,0
9	Sárgabarackbefőtt	1/1	Kecskeméti KGy	1963	31,0
10	Egresbefőtt	1/2	Nagykőrösi KGy	1964	12,8

Nagyobb számú belföldi főzelékkonzerv fajtát nem tudtunk megvizsgálni, mert közforgalomban levő termékek zömmel üveges áruként kerülnek a kereskedelmi hálózatra.

Hústartalmú ételkonzervek és halkonzervek

3. táblázat

Sorszám	A minta megnevezése	A doboz mérete	A gyártó neve	A gyártás éve	Talált Sn mg/kg
1	Liba ragou	1/2	Budapesti KGy	1962	11,0
2	Tyúkragou	1/2	vietnami import	1964	mérés határ alatt
3	Bográcsgulyás	1/2	Budapesti KGy	1963	35,0
4	Safina szardínia	1/5	marokkói import	1962	58,0 – 85,0
5	Bicski paradicsomos hal	1/2	szovjet import	1961	276,0
6	Marhapörkölt	1/2	Budapesti KGy	1962	50,0
7	Moresca szardínia	1/5	jugoszláv import	1962	39,0
8	Monica „	1/5	marokkói import	1962	38,6
9	Unica „	1/5	„ „	1962	13,0
10	Promethe „	1/5	„ „	1962	20,0 – 70,0
11	Libertas „	1/5	„ „	1962	41,0
12	Saida „	1/5	„ „	1962	10,0
13	Necea „	1/5	„ „	1962	20,0
14	Roches Noir „	1/5	„ „	1962	12,8
15	Poison d'Argent szardínia	1/5	„ „	1962	45,0

Általában megállapítható a táblázatokban szereplő adatok alapján, hogy jelen raktározási körülményeink mellett nem tapasztalható kifogásolható mértékű fémszennyeződés-növekedés a csomagoló anyagtól. Ritka kivétellel valamennyi vizsgált minta óntartalma alacsonyabb, mint az a magyar törvényes előírások (4) szerint még megengedett, azaz közvetlen fogyasztásra szánt folyékony készítményekben (pl. gyümölcslevek, üdítőitalok stb.) 50 mg/kg, zöldség- és gyümölcskészítményekben 200,0 mg/kg, sűrítvényekben 250,0 mg/kg, hús- és halkonzervek 200,0 mg/kg.

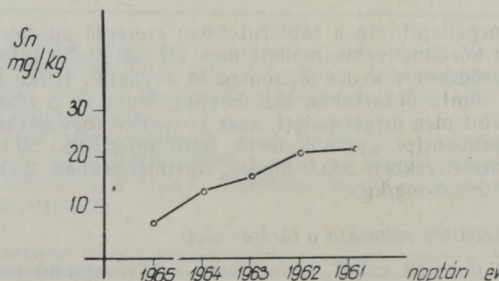
Az ónszennyezettség változása a tárolás alatt.

Kísérleteink második célját, nevezetesen a közforgalmú termékek tárolás alatti ónszennyeződését, csak paradicsom ivólében tudtuk megvizsgálni, mert mind a gyártó, mind a forgalmazó vállalatok igyekeznek a régi termékeiken túladni a szavatossági időn belül, így régi, 3–4 éves árut szinte csak elvétele lehet felkutatni. Egy termék esetében azonban – s ez a paradicsom ivólé volt –, részben a gyártó Kecskeméti Konzervgyár mintaraktárában, részben intézetünk mintaraktárában és részben a kiskereskedelmi hálózatban találtunk megfelelő évrátú és elegendő mintaszámú dobozt. Az 1961–1965. években gyártott dobozos paradicsom ivólé ónszennyeződésének vizsgálati adatait a 4. táblázatban foglaltuk össze.

A kapott átlagokat grafikusán ábrázolva (1 ábra) azt láthatjuk, hogy a kezdeti igen csekély értékről az óntartalom egyenletesen emelkedik, majd három év múltán kb. állandó marad. A vizsgált négy év alatt a gyártásra felhasznált paradicsom nyersanyagától függetlenül az óntartalom nem haladta túl az engedélyezett 50 mg/kg szabványos értéket, pedig a lé agresszivitását növelte a 10%

Év	Mért Sn mg/kg		10 minta középértéke Sn mg/kg
	minimum	maximum	
1961	15,6	31,2	21,88
1962	16,4	25,0	21,68
1963	10,9	28,8	16,81
1964	9,7	25,0	13,45
1965	2,5	10,0	7,50

hozzáadott konyhasó is. Emiatt a kapott mérési adatoknál magasabb értékeket vártunk. A magasabb értékek feltételezését az okozta továbbá, hogy még a mérések elvégzése előtt egy kifogásolt exporttétellel kapcsolatban közölt adatok szerint a szállított dobozok tartalma erősen fémes ízű volt és nagyszámú romlást tapasztaltunk, s ezt az ónszennyeződésnek tulajdonították. Az izhiba miatt mi is könnyen feltételezhettük a belső korrózió jelenségét, amely azután a dobozok átlukadását, megromlását eredményezte. A visszaküldött dobozokat megvizsgáltuk és a paradicsom ivólé kémiai jellemzői alapján megállapítottuk, hogy az ónszennyeződés egyezik az azonos évjáratú saját minták óntartalmával, a belső fal korróziója megfelel az azonos évjáratú paradicsom ivólé dobozainak belső falán tapasztalhatónak, viszont gondatlan kezelés miatt a dobozok külső rozsdásodása olyan mértékűvé vált, hogy emiatt lyukadtak át a dobozok. Ennek alapján a vevő elállt a kártérítési követeléseitől. Ez eset a mérési eredmények gyakorlati használhatóságát bizonyította.



Az óntartalom vizsgálata mellett megvizsgáltuk a minták pH értékét, valamint az össztitrálható sav- és sótartalmát is, abból a célból, hogy összefüggésben van-e az óntartalom változása valamely más kémiai jellemző változásával. A kapott eredmények az óntartalom növekedésétől vagy csökkenésétől teljesen függetlenül változtak, így azzal összefüggésbe nem hozhatók.

I R O D A L O M

- (1) Cielieszky V. és Lindner K.: Magyar Kémiai Folyóirat 57, 102. 1951.
- (2) MSZ 3612/8-62.
- (3) Szép Ö. és Grusz É.: Magyar Kémiai Folyóirat 56, 318. 1950.
- (4) MSZ 3612/10-62.

ПРИМЕСИ ОЛОВА В КОНСЕРВАХ

Дь. Хорват и Л. Андре

Авторы в связи с исследованием продуктов, консервированных в жестяных банках, установили, что примеси олова в них не превышает допустимое количество по стандарту. Это обусловляется с тем, что скорость растворения олова не большая и кроме этого, что консервы продаются и употребляются в пределах гарантийного срока. Таким образом не большой период от производства до употребления не допускает проникновение большего количества примесей олова.

ZINNKONTAMINATION VON DOSENKONSERVEN

Gy. Horváth, und L. Andre

Die Verfasser stellten im Laufe ihrer Prüfungen konservindustrieller Produkte fest, dass deren Zinnkontamination im allgemeinen die in der Norm vorgeschriebenen maximalen Werte nicht übersteigt. Dies ist auf zwei Ursachen zurückzuführen erstens auf die geringe Lösungs-Geschwindigkeit und zweitens darauf, dass die Produzenten und Verkaufsstellen die Produkte innerhalb der Haftzeit zu verwerten trachten, diese daher nicht so lange im Verkehr sind bis eine beanstandbare Kontamination eintritt.

TIN CONTAMINATIONS IN TINNED FOODS

Gy. Horváth and L. André

On investigating various tinned foods in commercial market it was found that the tin contaminations of the tinned food preparations generally do not exceed the levels specified in the industrial standards. This is due to two reasons *a)* the rate of dissolution of tin is rather low, and *b)* the undertakers manufacturing and marketing these preparations usually sell their products within the guaranty period. Thus, the marketing period of the tinned foods is generally so short that no significant tin contaminations may occur.

CONTAMINATION DES CONSERVES EN BOÎTES PAR DE L'ÉTAIN

Gy. Horváth et L. André

Au cours de l'examen des produits de l'industrie des conserves en boîtes les auteurs ont trouvé que leur contamination par de l'étain ne dépasse pas le niveau maximum établi par le norme. Cela tient à deux causes, notamment que la vitesse de dissolution de l'étain est faible et que les établissements fabricants s'efforcent d'écouler leurs produits avant l'expiration du terme de garantie, ainsi ceux-ci ne sont pas sur le marché assez longtemps pour qu'une contamination contestable puisse s'accomplir.