

## Higanytartalmú csávázószer-maradékok vizsgálata és élelmezésegészségügyi megítélése

SOÓS KATALIN

Technikai munkatárs:

SZÜTS GYULÁNÉ

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1967. május 23.

A vetőmagvak gombás megbetegedései ellen csávázással védekeznek. A csávázás a földben pihenő magot egészen a kicsírázásig védi, éspedig a gombás megbetegedéseken túlmenően a talajlakó rovarkártevőktől is (1).

Hazánkban csávázószerként újabban főleg szerves higanyvegyületeket használnak, azonkívül kisebb alkalmazási területtel hexaklórbenzol-, tetrametil-tiuramdiszulfid- és lindán (gamma - HCH)-tartalmú szereket.

A 8/1964. (VII. 25.) FM számú, az egészségügyi szervekkel egyetértésben hozott rendelet szerint „csávázott vetőmagot élelmezési vagy takarmányozási célra felhasználni nem szabad”. Sajnos a gyakorlat azt mutatja, hogy e rendelet előírásait sok esetben megszegik.\* Több alkalommal előfordult, hogy a gazdaságok a vetésből kimaradt csávázott magot kezeletlen gabonával elkeverve szolgáltatták be, vagy akár közvetlenül állati takarmányozásra használták fel.

A csávázott vetőmagvak meg nem engedett felhasználása természetesen élelmezésegészségügyi problémákat vet fel, ami megkívánja a maradékok kimutatására és lehetőleg gyors meghatározására alkalmas analitikai módszerek használatát. Jelen dolgozatban az egészségügyi szempontból elsősorban veszélyt jelentő, higanytartalmú szermaradékok kérdéseivel foglalkozom.

### *A csávázószeretek áttekintése*

A hazánkban engedélyezett szerves higanyvegyület-hatóanyagú csávázószereket az 1. táblázat mutatja be (2).

Ezekben a vegyületekben a higany egyik vagy mindkét vegyértékével szerves gyököz kapcsolódik. E csávázószeretek higanytartalma általában 1–3% közötti.

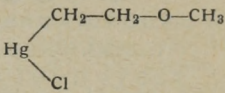
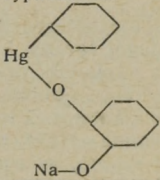
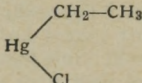
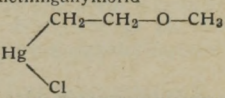
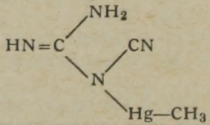
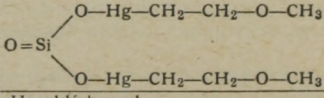
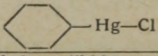
A szerves higanyvegyületek többnyire szilárd, ritkábban folyékony halmazállapotú vegyületek, vízben nem, vagy csak gyengén oldódnak. Gőzteniójuk elég nagy, illékonyak.

Megjegyezzük, hogy higanytartalmú porozó- vagy permetezőszerek használata gyümölcs-, zöldség- vagy gabonafélékre hazánkban nincs engedélyezve.

### *A szerves higanyvegyületek maradékainak élelmezésegészségügyi megítélése*

A szerves higanyvegyületek erős mérgek. Patkányokon perorális LD<sub>50</sub>-értékük 15–50 mg/testsúly-kg között ingadozik. Emberre a halált okozó legkisebb ismert adag kevesebb, mint 0,5 g (3).

\* Erre utalnak Intézetünkben, néhány KÖJÁL-ban (Veszprém megyei, Szeged Városi KÖJÁL stb.), valamint az Országos Állategészségügyi Intézetben végzett újabb vizsgálatok eredményei is.

A csávázószer		
megnevezése	hatóanyaga	Hg-tartalma
Ceresan Universal	Metoxietilhiganyklorid 	3,2%
Falisan vagy Germisan	Fenilhiganypirokatekin 	2,9%
		2,1%
Granosan	Etilhiganyklorid 	2,5%
Merklorát	Metoxietilhiganyklorid 	2,6%
Panogén (kísérleti szer)	Metilhiganycyanoguanidin 	kb. 0,8%
Ceresan Universal	Metoxietilhiganyszilikát 	1,5%
		Hexaklórbenzol
Ceredon Special	Fenilhiganyklorid 	1,4%
		Kinonoximbenzoilhidrazon



## szerek áttekintése

A csávázás módja	Milyen gombafélék ellen határos	A gyártó cég neve
nedves csávázószer	búza: kőüszög árpa: fedett üszög zab: porüszög roz: hópenész	BAYER
nedves csávázószer	búza: kőüszög árpa: fedett üszög zab: porüszög roz: hópenész	VEB FAHLBERG LIST
porcsávázószer		
porcsávázószer	kukorica: nigrospóra fusarium	SZOJUZHIM
nedves csávázószer	búza: kőüszög árpa: fedett üszög zab: porüszög	RADONJA .
nedves csávázószer	gabona magvakon kívül len, kender, köles, kukorica, repce és répa gombás megbetegedései	Lengyel, német és svéd gyárak
kombinált porcsávázószer	búza: kőüszög	BAYER
kombinált porcsávázószer	répa: cerkospóra	BAYER

A szerves higanyvegyületek mérgező hatásukat a fehérjék szulfhidril csoportjainak blokkolása révén fejtik ki. Heveny és idült mérgezést egyaránt okozhatnak. Ez utóbbira példaként említjük az 1960-as bagdadi higanymérgezést, amelynek során 21 személy betegedett meg, granozánnal csávázott búza felhasználása révén (4). A mérgeztettek mintegy 100 napig fogyasztották a csávázott magból őrölt lisztből készült kenyeret, de az orvoshoz parancsoló súlyosabb tünetek (idegrendszeri-, vese-, máj-, tüdő- stb. ártalmak) csak ilyen hosszú idő után jelentkeztek.

Régi törekvés, de még ma sem teljesen megoldott kérdés a csávázott gabona felismerhetővé tétele. A csávázószerrekezh rendszerint jelzőfestékeket kevernek, ami a magot megfesti (általában lilára vagy pirosra), s ezáltal figyelmeztet a mag csávázott voltára. Sajnos, ez idő szerint a hazánkban alkalmazott csávázószerrekezh jelzőfestékei még nem minden tekintetben elégitik ki a követelményeket.

A csávázószerrekezh megfelelő festésének kérdése egyébként világlproblémának mondható. Ezt bizonyítja az FDA 1962-ben meghirdetett pályázata olyan jelzőfestékekh javaslatára, amelyek mind a nedvesen-, mind a porcsávázott magot felismerhetően, tartósan megfestik, sőt a magok őrleményeiben is felismerhetőkh.

A higanymaradékok határértéke az 1/1962. (III. 22.) Eü. M. – FM számú rendelet szerint növényi eredetű élelmiszereinkben nulla. A nulla határértéket általában olyan szerrekezh megállapítani, amelyeknek engedélyezett felhasználási körülményei olyanok, hogy a szer semmi maradékot nem hagy hátra. Ismeretes, hogy a higany kis mennyiségben természetes tartalomként is előfordul élelmiszereinkben, ami a 0,01 mg/kg-ot is elérheti. Figyelembe kell venni a rendelkezésünkre álló analitikai eljárások érzékenységet is. Mindezek alapján célszerű a higanymaradékok határértékét nulla helyett 0,01 mg/kg-ban rögzíteni. Készülök új növényvédőszer-maradék rendeletünk ezen elv alapján szabja majd meg a higanyos-szerrekezhmaradék határértékét.

A higanyszennyeződékek vizsgálata és ellenőrzése megfelelő, érzékeny analitikai módszer használatát teszi szükségessé. Intézetünkben és a KÖJÁL-hálózatban a csávázott vetőmagvak vizsgálatára eddig használatos eljárások általában 0,2 mg/kg higany meghatározását tették lehetővé. Ezek az eljárások az őrlemények vizsgálatára nem voltak alkalmasak. Így szükség volt egy érzékenyebb, higanyra specifikus eljárás kidolgozására, ami alkalmas a különféle mintákban jelenlevő higany meghatározására.

#### *A higanymaradékok meghatározására használatos eljárások áttekintése*

A higany kimutatására és meghatározására eddig kidolgozott eljárásokat a növényi minták előkészítése vonatkozásában három csoportra oszthatjuk, és pedig a mintát elroncsoló, a mintát robbantó és a mintából a higanyt közvetlenül vizsgáló módszerekre.

1. A minta roncsolását a higany illékony volta miatt zárt rendszerben, azaz visszafolyó hűtő mellett végzik.

Cieleszky (5) eljárása szerint Kjeldahl roncsolólombik nyakába műanyagdugó segítségével kb. 60 cm hosszú, refluxoló üvegcsövet helyezünk, s a mintát kénsav-salétromsav elegyével roncsoljuk el, szükség szerint füstölög salétromsavat csepegtetve az elegyhez, a csövön keresztül. A szerző ezt az eljárást kis-mennyiségű, kb. 1 g-os minta részleges elroncsolására dolgozta ki. Intézetünkben eddig elsősorban ezt a módszert alkalmaztuk.

Klein (6), majd Roth (7) negymennyiségű minta elroncsolására írnak le eljárást. A roncsoló gömb lombik csiszolatába visszafolyó-hűtőt illesztnek. A roncsolást ugyancsak kénsavval végzik, a salétromsavat pedig a hűtőn keresztül a szükségletnek megfelelően adagolják a mintához. A roncsolás második felében füstölög salétromsavat alkalmaznak, hogy a roncsoló elegy hígulását elkerüljék, ami az



eljárás érzékenységének rovására történne. Ez az eljárás a minta teljes elroncsolásához vezet.

Ezen eljárások továbbfejlesztését jelenti a roncsoló készülék olyan átalakítása, amely szerint a hűtő visszacsapegő oldat, az illékony higanyvegyületekkel együtt nem a roncsoló-elegyebe csepeg vissza, hanem egy közbülső szedőben gyűlik össze, így a roncsoló-elegye nem hígul fel. Emellett a tömény savas közegben kevesebb savval, gyorsabban megy végbe a roncsolás. *Erdey és Jankovits* (8) készüléke ilyen elv alapján működik és alkalmas higanytartalmú szerves vegyületek zárt rendszerű roncsolására. Ugyanígy elv szerint, de egyszerűbb kivitelben készült az EPPO (9), majd a IUPAC (10) által szabványosított, zárt rendszerű roncsoló készülék. Ezt – a továbbiakban részletesen ismertetett – készüléket alkalmazta bizonyos módosításokkal *Truhaut* (11) és más szerzők (12) is.

A roncsoláshoz kénsavat és salétromsav mellett hidrogénperoxidot vagy perklorosavat is ajánl az irodalom, esetleg szelén katalizátor egyidejű alkalmazásával (9, 13).

2. A higanymaradékokra vizsgálandó mintát zárt lombikban, oxigén atmoszférában való robbantással is elő lehet készíteni az elemzéshez. A higany gőzeit a robbantást követően a lombikban salétromsavval vagy más savval adszorbeálják és oldják. Ezt az eljárást javasolja *Gutenmann és Lisk* (14), majd később *Jones* (15).

3. A csávázott magból a higany közvetlen kimutatása azon alapszik, hogy az ilyen magról vízzel több-kevesebb mennyiségű higanyvegyület mosható el. *Fodor né* félkvantitatív eljárás szerint (16) a csávázott gabonát vékony alumíniumhuzallal együtt *Tornow* reagensbe ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  és KOH vizes oldata) helyezzzük. Ebben a közegben a higany az alumíniummal amalgámot képez, s a huzal fémes felülete bolyhos lesz, „kivirágzik”. Ennek mértékéből a minta higanytartalmára lehet következtetni.

*Sándi és Szántha* (17) mikrobiológiai eljárást dolgoztak ki olyan anyagok kimutatására, amelyek az élesztősejtek fejlődését gátolják. Ilyen anyag a higany is.

A roncsolt vagy robbantott mintákban a higany kimutatására ill. mennyiségi meghatározására csaknem kizárólag ditizon-reagenst javasol az irodalom. A  $\text{Hg}^{2+}$ -ionok a ditizonnal széntetrakloridos vagy kloroformos közegben narancssárga színű komplexet adnak, amelynek abszorpció maximuma  $487 \text{ m}\mu$ -nál van (18). A problémát csak az jelenti, hogy a ditizon a higanynak nem specifikus reagense. A ditizonos higany meghatározást elsősorban az elroncsolt gabonamagvak természetes réztartalma zavarja (a búza természetes réztartalma pl.  $10 \text{ mg/kg}$  nagyságrendű), ami szükségessé teszi a réz valamely módon való elfedését.

A réz elfedésére többféle eljárást alkalmaznak, melyek közül csak néhányat említek. *Cieleszky* (5) a roncsolási oldatot karbamiddal kezeli, ami  $\text{pH} = 1$ -en megakadályozza, ill. késlelteti a ditizon réz komplexének képződését. A karbamid más előnnyel is rendelkezik, redukálja a roncsoláshoz használt salétromsav maradvékait (elsősorban a nitrátokat). Oxidáló közegben ugyanis a ditizon-reagens sárga színű karbodiazonná alakul, amely komplexképzésre alkalmatlan.

Az EPPO eljárás (9) szerint a higanyditizonátot a szerves fázisban nátriumtioszulfáttal bontják meg, aminek hatására a higany a vizes fázisba megy vissza, a rézkomplex azonban a szerves fázisban változatlanul visszamarad. *Vašák és Šedivec* (19), majd japán szerzők (20) a roncsolási oldatot komplexon III-mal (etilén-diamintetraecetsavas nátrium) kezelik, amely  $\text{pH} = 4,6$ -on a higany (és az ezüst) kivételével valamennyi fémmel, tehát a rézzel is a ditizonnal képzettnél stabilabb komplexet ad.

A ditizonos higanykomplex mennyiségének a mérése vízuálisan, illetve spektrofotometriás úton történhet.

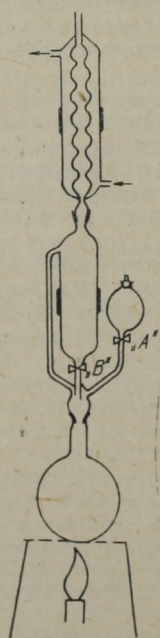
A céljainknak minden tekintetben megfelelő módszer kialakításánál a pontosságon és érzékenységen kívül arra törekedtem, hogy az eljárás minél egyszerűbb és gyorsabb legyen. Az irodalomban javasolt eljárásokat e szempontoknak szem előtt tartásával vizsgáltam át. Zárt rendszerű roncsoló készülék gyanánt az IUPAC szabványban (10) javasolt készüléket alkalmaztam, melyet az 1. ábrán mutatok be.

Az elroncsolt mintában a higanyt ditizonos komplex formájában határozom meg. A réz elfedésére komplexon III-at alkalmaztam (19). A higany (II) ditizonátot spektrofotometriásan mértem. Megjegyzem, hogy a higanyt ún. „keverékszintitrálással” is jó eredménnyel meg lehet határozni, amit e célra először Cielezsky alkalmazott (5,21).

*A vizsgálathoz szükséges kémszerek és eszközök*

1. Kénsav, p. a.; koncentrált.
2. Salétromsav, p. a., koncentrált.
3. Hidrogénperoxid, p. a., koncentrált.
4. Hidroxilaminhidroklorid, p. a.
5. Káliumjodid, p. a., 25%-os vizes oldat.
6. Ammóniumhidroxid, p. a., 25%-os vizes oldat
7. Acetát-puffer (pH = 4,6): 15 g ecetsav p. a.-t és 20,5 g nátriumacetátét p. a.-t 500 ml deszt. vízben oldjuk.

Zárt rendszerű roncsoló készülék



1. ábra

8. Komplexon III (etiléndiamintetraecetsav dinátrium sója) p. a., 5%-os vizes oldat.

9. Ditizon (difeniltiokarbazon) p. a.: 20 mg ditizont 100 ml p. a. széntetrakloridban vagy kloroformban oldunk. Ez a törzsoldat hűtőszekrényben több héten át eltartható. A törzsoldatból esetenként tízszeres hígítást készítünk (20 mg/liter) széntetrakloriddal, ill. kloroformmal, s ezt használjuk a vizsgálathoz.

10.  $Hg^{2+}$ -törzsoldat: analitikai mérleggen lemért 1 g fémhiganyt 1 csepp vízzel lecseppen-tünk s 3 ml cc. salétromsavban, lefedett edénykében feloldunk. A tiszta oldatot 1 l-es mérőlombikba mossuk át, s a lombikot deszt. vízzel jelíg töltjük. Az oldat higanytartalma 1 mg/ml. E törzsoldat több hónapon át eltartható. Ebből a vizsgálathoz esetenként százszoros hígítású oldatot készítünk (10  $\mu g/ml$  Hg).

11. Zárt rendszerű roncsolókészülék az 1. ábra szerint.

12. Spektrofotometer, küvetták.

13. Univerzál indikátorpapír.

*A vizsgálat menete*

5–10 g-os gabonamintát a készülék gömb-lombikjába mérünk s rendre 5–10 ml deszt. vizet, 2 ml salétromsavat és 4–8 ml kénsavat adunk hozzá. A készüléket összeállítjuk s a csepetető tölcserbe – zárt „A” csap mellett –



hidrogénperoxidot öntünk. A készülék „B” csapja a roncsolás alatt végig zárva marad. A hűtővíz áramlását megindítjuk, s a roncsoló elegyet kis gázlánggal forralni kezdjük. Mikor az elegy barnulni kezd, a csepegtető tölcserén át hidrogénperoxidot adunk hozzá, s ezt minden további barnulásnál megismételjük. (A minta szenesedését nem szabad megvárni!) A perioxidot addig adagoljuk a roncsolási oldathoz, míg az többé nem barnul meg. Ezen eljárással 10 g gabonamintát 40–50 perc alatt, kb. 40 ml hidrogénperoxididdal lehet elroncsolni.

Megjegyezni kívánom, hogy a hidrogénperoxid nélküli, kénsav salétromsavas roncsolás e célra kevésbé alkalmas, mivel a salétromsav maradékait (elsősorban a nitríteteket) nehéz a roncsolás után redukálni. Ezért a salétromsavval beindított roncsolást hidrogénperoxidddal folytatjuk tovább és fejezzük be.

A roncsolás alatt a közepső szedőben sárgászöld színű oldat gyűlik össze. Ide csepeg vissza a hűtőn keresztül a savakból és a hidrogénperoxidból felszabadult, továbbá a mintához hozzáadott víz, a roncsoláshoz használt savak bomlatlan része, valamint az illékony higanyvegyületek. A roncsolás befejezése után a „B” csap megnyitásával a szedő tartalmát a gömblombikba engedjük vissza s az elegyet lehűlni hagyjuk.

A kész roncsolási oldatból az oxidáló maradékokat kb. 3 g hidroxilaminhidroklorid hozzáadásával és a visszafolyó hűtő alkalmazásával fél óras melegítéssel küszöböljük ki – most már nyitott „B” csap mellett. Ezután a rendszert újból lehűlni hagyjuk.

A roncsolási oldat oxidálózszerektől való mentességéről úgy győződünk meg, hogy az oldat 1 cseppjét káliumjodid-oldattal megnedvesített szűrőpapírra csepegtjük. A papíron jódnak nem tabad kívánia. Pozitív próba esetén további 0,5 g hidroxilaminhidroklorid hozzáadásával a melegítést 10 percig folytatjuk tovább.

Ezután a hűtő és a közepső szedő falát néhány ml vízzel a gömblombikba öblítjük s a készüléket szétszereljük. Az oldat pH-ját magában a gömblombikban állítjuk be: az oldathoz addig adunk óvatosan, csapvizet hűtés közben 25%-os ammóniumhidroxidot, míg a pH = 4 és 5 közötti értéket el nem érjük. Ezt univerzális indikátorpapír segítségével ellenőrizzük.

Az oldatot ezután 100 ml-es rázóttölcserbe öntjük (szükség esetén szűrjük), s a gömblombikot 10–15 ml acetát-pufferral utána mossuk.

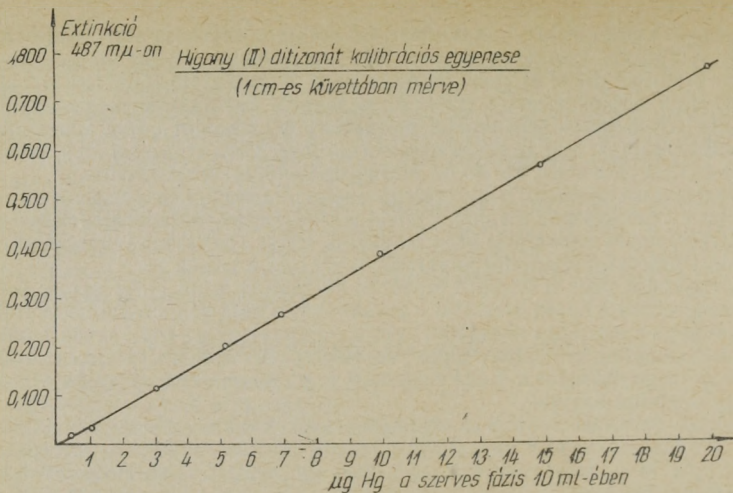
Az oldathoz – az esetleg jelenlevő zavaró fémek elfedésére – 2 ml komplexon III-oldatot adunk és alaposan összerázzuk.

#### *A higany meghatározása a roncsolási oldatban*

A hígított ditizon-reagenst 0,5–1 ml-es részletekben adagoljuk a rázóttölcserbe, s minden részlet hozzáadása után az elegyet alaposan összerázzuk. Ha az első ditizon- részlet az összerázás után zöld marad, akkor a minta nem tartalmaz higany-maradékokat, pontosabban 0,5  $\mu\text{g}$  higanynál kevesebbet. A szerves fázis narancssárga színe a higany jelenlétét igazolja. A ditizon-részletek hozzáadását mindaddig folytatjuk, amíg a minta ditizont „fogyaszt”, tehát a szerves fázis színe narancssárgára változik. A narancssárga rázadékokat kis edényben gyűjtjük össze. A kivonás befejezését az jelzi, hogy az utolsó ditizonrészlet színe zöld marad.

A színes ditizonkomplex intenzitását 487 m $\mu$ -nál, 1 cm-es küvettában, kloroformmal, ill. széntetetrakloriddal szemben mérjük. A leolvasott extinkcióból, valamint a fogyott ditizon-oldat mennyiségéből kalibrációs egyenes segítségével számítjuk ki a minta higanytartalmát. A kalibrációs egyenest 2. ábra szemlélteti.

Higanyt nem tartalmazó gabonával célszerű vakpróbát is végezni. A vakpróbara rendszerint néhány tized ml ditizon-oldat fogy. A kapott sárgás színű rázadék azonban rendszerint nem a vegyszerek higanyszennyeződéséből kelet-



2. ábra

kező higanyditizonát, hanem csekély mennyiségű oxidált ditizon. A kettő egymástól könnyen megkülönböztethető, mert néhány csepp káliumjodid-oldat hozzáadása, majd összerázás után a higany-komplex megbomlik (a szerves fázis visszazöldül), az oxidált ditizont tartalmazó szerves fázis azonban sárga marad.

Az eljárással minimálisan 0,5 µg higanyt lehet meghatározni, és kellő mennyiségű minta, pl. 20 g bemérése esetén 0,02 mg/kg higany még meghatározható.

#### Ellenőrző vizsgálatok és az eredmények megbeszélése

A higany(II)ditizonát abszorpciós spektrumát mind kloroformos, mind széntetrakloridos közegben felvettük. Az abszorpciós spektrum a látható színképtartományban mindkét oldószerben egyetlen maximumot mutatott 487 mµ-nál, megegyezésben az irodalmi adatokkal (18).

A higany(II)ditizonát-komplex koncentráció-abszorpció kalibrációs egyenesét mindkét oldószer alkalmazásával felvettük, s egybevágónak találtuk (2. ábra). Tapasztalatunk szerint tehát – néhány más fémmel ellentétben – a higany meghatározásához a széntetrakloridos és kloroformos ditizon-oldat egyaránt alkalmas.

Az eljárás használhatóságáról gabonához hozzáadott, ismert mennyiségű higany visszanyerésével győződtem meg (2. táblázat).

A táblázat adataiból láthatjuk, hogy a higany 85–90%-ban visszanyerhető.

Az eljárást összehasonlítottuk a Cielezky által kidolgozott gyors-higanykimutatási eljárással (22, 23), amelynek az a lényege, hogy nagyobb mennyiségű: 20–30 g gabona vizes mosadékát veti alá kénsav-salétromsavas, zárt rendszerű roncsolásnak a dolgozatom első részében már ismertett készülékben (5). Hazánkban a 40-es években zömmel szervesetlen higanyvegyület-hatóanyagú csávázószereket alkalmaztak, tehát a gabona vizes lemosásával a higanyos csávázószér legnagyobb részét le lehetett a magról mosni. Összehasonlító vizsgálataink célja annak felderítése volt, hogy vajon a jelenleg alkalmazott szerves-higanyvegyület-hatóanyagú szerek maradékaiból mennyi mosható le a vízzel. Vizsgálataink eredményét a 3. táblázatban mutatom be.



A higany visszanyerése zárt rendszerű roncsolás után

10 g búzához hozzáadott Hg $\mu\text{g}$	Talált Hg $\mu\text{g}$	Visszanyerés %
20	17,2	86
20	16,5	82,2
20	17,6	88
10	9,4	94
10	9,1	91
10	9,1	91
5	4,4	88
5	4,6	92
5	4,3	86,1

A táblázat adataiból láthatjuk, hogy a teljes roncsoláson alapuló eljárás kb. egy nagyságrenddel nagyobb higanymennyiségeket ad, mint a vizes mosáson alapuló, tájékoztató gyorsmódszer. Az így kapott higanymennyiségek közel megegyeznek azzal, amit a csávázásnál felhasznált csávázószerek koncentrációjából, illetve higanytartalmából számítani lehet. Az adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a csávázott gabonát vizes mosással nem lehet megtisztítani a manapság használatos szerves higanyvegyület-hatóanyagú csávázószerektől, tehát *nincs mód arra, hogy vetésből visszamaradt gabonát mosással pl. állati takarmányozás céljaira alkalmassá tegyék.*

Köszönetet mondok dr. Cielezky Vilmos osztályvezetőmnek, aki hasznos tanácsaival munkámat elősegítette.

3. táblázat

Néhány csávázott búzaminta higanytartalma

Sor-szám	A csávázószerek		A csávázás módja, és a csávázószerek adagolása	A minta Hg-tartalma, mgHg/kg búza	
	megnevezése	Hg-tartalma %		vizes lemosás alapján	teljes roncsolással
				meghatározva	
1	Német panogén nedves csávázó	0,7	„panogén” géppel 200 ml/q	0,90	15,8
2	Német panogén nedves csávázó	0,7	magyar géppel 200 ml/q	0,38	8,8
3	Lengyel panogén nedves csávázó	0,6	„panogén” géppel 200 mg/q	0,82	12,7
4	Lengyel panogén nedves csávázó	0,6	magyar géppel 200 ml/q	0,27	7,7
5	Svéd panogén nedves csávázó	1,2	„panogén” géppel 100 ml/q	0,68	16,6
6	Svéd panogén nedves csávázó	1,2	magyar géppel 100 ml/q	0,22	9,7
7	Radosan nedves csávázó	2,9	3%-os oldatból 3 l/q	1,52	18,5
8	Falisan porcsávázó.....	2	200 g/q	3,38	28,3

## Függelék

A higany(II)ditizonáttal végzett kísérleteink során a hozzáférhető szakirodalomban eddig még le nem írt jelenséget észleltem. A higany(II)ditizonát színe erős napfénybesugárzás hatására másodpercek alatt narancssárga színűről kék színűvé változik. A kék szín kloroformos közegben intenzívebb, mint széntetrakloridos közegben. Ez a színváltozás reverzibilis: sötétben, vagy szórt napfényű laboratóriumban a komplex színe rövid idő alatt ismét narancssárga lesz. Ez a folyamat sokszor megismételhető. Ultraibolya vagy infravörös besugárzás hatására ez az átalakulás nem megy végbe.

Ismeretes, hogy a ditizon-reagens napfényre és oxidáló ágensekre igen érzékeny, de a leírt reverzibilis színváltozást néhány más ditizonos fémkomplex esetében (így Ag(I)-, Cu(II)-, Pb(II)-, és Zn(II)ditizonátnál) nem tapasztaltam. A leírt jelenségre ez idő szerint még nem tudok magyarázatot adni. Feltételezhetően a higany(II) komplex átrendeződik erős napfény hatására. A gyakorlat szempontjából minden esetre nyomatékosan rá kell mutatni arra, hogy higany-meghatározást ditizon reagenssel ne végezzünk erősen napsütötte laboratóriumban.

## I R O D A L O M

- (1) *Ubrizi G.*: A növényvédelem gyakorlati kézikönyve. Mezőgazdasági Könyvkiadó, Bp., 1960, 94. old.
- (2) Mezőgazdasági Értesítő 78, 94–102 1967.
- (3) *Bordás S.*: Veszélyes növényvédőszer. Mezőgazdasági Könyvkiadó, Bp. 1960, 165. old.
- (4) *Damtuji S.*: Journal of the Faculty of Medicine 4, 83, 1962.
- (5) *Cieleszky V.*: Kísérletügyi Közlemények 47–49, 70, 1947.
- (6) *Klein A. K.*: J. A. O. A. C. 35, 537, 1952.
- (7) *Roth F. J.*: J. A. O. A. C. 40, 302, 1957.
- (8) *Erdey L. és Jankovits L.*: Magyar Kémiai Folyóirat 58, 106, 1952.
- (9) Report by the Joint Mercury Residues Panel; Analyst 86, 608, 1961.
- (10) IUPAC Commission: Z. Lebensmittelunters. Forsch. 127, 272, 1965.
- (11) *Trahaut R. és Boudene C.*: Ann. Fals. Exp. Chim. 56, 225, 1963.
- (12) *Bland M. és Egan H.*: Plant Pathology 12, 59, 1963.
- (13) *Gorsuch T. T.*: Analyst, 84, 135, 1959.
- (14) *Gutenmann W. H. és Lisk D. J.*: J. Agric. Food. Chem. 8, 306, 1960.
- (15) *Jones L. és Schwartzmann G. S.*: J. A. O. A. C. 46, 879, 1963.
- (16) *Fodor Pálné*: OMMI, 1956–57. évi évkönyve, 323. oldal.
- (17) *Sándi E. és Szántha J.*: ÉVIKE, 6, 141, 1960.
- (18) *Wantschegg G.*: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse Verlag Chemie, Weinheim, 105. oldal.
- (19) *Vašak V. és Sedivec V.*: Chem. Lisky 45, 10, 1951.
- (20) *Kinoshita S. és Hozumi K.*: Microchem. J. 8, 79–84, 1964.
- (21) MSZ 3611 és 3612.
- (22) *Cieleszky V.*: Az OÉTI 1956–57. évi évkönyve, 78. old.
- (23) *Cieleszky V. és Dénes A.*: Élelmiszerek kémiai-toxicológiai vizsgálati módszerei I. OTKI jegyzetei, Bpest, 1967.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТКОВ ПРОТРАВОЧНЫХ ВЕЩЕСТВ СОДЕРЖАЩИХ РТУТЬ

*К. Шоош*

Автор ознакомляет протравителей содержащих действующих агентов органических ртутных соединений распространенных в стране и проблемы гигиены продуктов питания возникающих при использовании зерен травленых этими веществами. Ознакомляет способы обнаружения и определения остатков ртути. После критической проверки этих способов ознакомляет



установленный автором способ определения ртути, который основывается на спектрофотометрическом измерении дитизонного комплекса ртути после разрушения образцов зерна и их помолов в закрытой системе. Чувствительность этого способа 0,02 мг ртути/кг зерна. Чувствительность этого способа разрешает определить и смешивание малого количества протравленного зерна с большим количеством нетравленного зерна. Автор в области использования образцов протравленной пшеницы ознакомляет и применимость способа. Установил, что мокрой мойкой из зерна невозможно устранить основные части ртутных соединений.

## PRÜFUNG UND HYGIENISCHE BEURTEILUNG VON QUECKSILBERHALTIGEN BEIZMITTEL-RÜCKSTÄNDEN

*K. Soós*

Verfasserin beschreibt die in unserem Heimatlande am meisten verbreiteten quecksilberhaltigen Beizmittel und die durch Verwendung von mit denselben gebeiztem Getreide entstehenden lebensmittelhygienischen Probleme. Sie gibt eine Übersicht über die für Nachweis und Bestimmung der Quecksilberrückstände geeigneten Verfahren. Nach kritischer Behandlung der Methoden berichtet sie über ein von ihr ausgearbeitetes Verfahren, der Quecksilberbestimmung, welches – nach einer Zersetzung der Getreideprobe und ihrer Mahlprodukte in geschlossener Apparatur – auf einer spektrophotometrischen Messung des mit Dithizon gebildeten Quecksilberkomplexes beruht. Empfindlichkeit der Methode: 0,02 mg/Hg/kg Getreide. Die Empfindlichkeit der Methode ermöglicht sogar den Nachweis einer Vermischung von geringen Mengen des gebeizten, mit grösseren Mengen des ungebeizten Getreides. Verfasserin zeigt anhand einiger gebeizter Getreideproben die Brauchbarkeit der Methode. Sie stellt fest, dass durch Waschen mit Wasser die Mehrheit der organischen quecksilberhaltigen Rückstände aus den Körnern nicht entfernt werden kann.

## INVESTIGATION OF MERCURY-CONTAINING SEED DRESSING AGENTS AND THEIR FOOD HYGIENIC EVALUATION

*K. Soós*

Subsequent to a survey of the seed dressing agents containing organic mercury compounds as active agents in widespread use in Hungary, the food hygienic problems emerging from the use of cereals processed with such agents are discussed by the author. A survey is given of the methods for the detection and determination of mercury residues. After a critical supervision of these methods, a method evolved for the determination of mercury is described. By this method, the sample of the cereal or of the cereal flour is decomposed in a sealed system. Subsequently, the formed dithizone complex of mercury is measured by spectrophotometry. The sensitivity of the method is 0.02 mg of Hg per kg of cereal product. The high sensitivity of the method makes also possible the detection of small amounts of seeds, treated with seed disinfectants, in great quantities of untreated cereals. The suitability of the method is shown by some examples of investigations of dressed wheat samples. It was found that, by washing with water, it is impossible to remove the major part of the residue of organic mercury compounds from the dressed seeds.