

Egyes szerves foszfátészter tartalmú permetezőszerrel kezelt alma szermaradékának alakulása különböző tárolási körülmények között

RÖDLER IMRE, MOLNÁR PÁL és KÓHEGYI IMRE

Baranya megyei Közegészségügyi és Járványügyi Állomás, Pécs

Érkezett: 1971. március 3.

A különböző növényvédő – permetező, porozó, gázosító – szerek felhasználásával kapcsolatos foglalkozási, valamint a velük kezelt termények és élelmiszerek közvetítésével kialakulható (akut, szubakut és krónikus) mérgezések megelőzésére rendeletek és utasítások intézkednek(1, 2, 3).

A rendeletek, utasítások betartásának ellenőrzését a területi szervek – KÖJÁL, NÖVÁL – végzik. Az ellenőrzések dacára előfordul, hogy a növényvédő szereket nem az engedélyezett okiratban foglaltak szerint, vagy a rendeletekben előírt módon használják fel. A szabálytalan munka, vagy a növényvédőszerek szabálytalan felhasználása nem egyszer csak akkor jut a hatóságok tudomására, ha annak következtében kialakuló mérgezés miatt a mérgezett, orvosi segítséget vesz igénybe.

Hasonló esetről szeretnénk a következőkben beszámolni: a Baranya megyei Tanács VB Kórház fertőző osztályának ételmérgezési bejelentéséből derült ki, hogy három gyermeket és anyjukat szállították ételmérgezési gyanúval osztályukra.

A jelentés szerint a betegeknel hányást tapasztaltak, de a jellegzetes ételmérgezési tünetek nem fejlődtek ki. A tünetek inkább szerves foszfátészter mérgezésre utaltak. A betegektől származó váladékokat laboratóriumunk bakteriológiailag negatívnak találta. A betegek vizeletéből a Pécsi Orvostudományi Egyetem Gyógy-szertára metil-paration bomlásterméket, p-nitrofenolt mutatott ki. A gyanu az elfogyasztott almára terelődött, hiszen a család férfi tagja a fogyasztott élelmiszerek közül az alma kivételével mindent evett és nem betegedett meg. A helyszíni szemle során az alma beszerzési helyéről mintát vettünk. A vett mintából laboratóriumunk 2,5 mg/kg mennyiségű metil-parationt mutatott ki, amely novemberben nem származhatott szokványos permetezésből, különösen ha az élelmezési várakozási időt az eladó betartotta.

Az alma elárúsítója – mint aki egyben termelője is volt – elmondotta, hogy szerves foszfátészter hatóanyagú szerrel permetezést utoljára szeptember hónapban végzett. A mérgezés bejelentése, november utolsó napjaiban történt. Az elmondott permetezési idő, a történt mérgezés, és az almából kimutatható metil-paration tartalom alapján két kérdés vetődött fel:

1. a raktárban esetleg utópermetezés történt és az eladó ezt – félve a gondatlanságból elkövetett veszélyeztetés igazolásától – leplezi azzal, hogy a permetezés idejét olyan időpontban jelöli, amikor még az kint a természetben a fán, szüretelés előtt történt volna meg,

2. aminek megfelelően fel kell tételezni, hogy a szerves foszfátészter tartalmú növényvédőszerek maradéka a gyümölcsön nem az előírt várakozási időnek megfelelően bomlanak el raktári körülmények között, hanem annál hetekkel később.

Különösen a második kérdés megválaszolása késztetett bennünket arra, hogy laboratóriumi kísérleteket végezzünk a szerves foszfátészter tartalmú permetezőszerek, különböző körülmények közötti lebomlásának tanulmányozására. Koráb-

ban Diazinonnal, Tinox-al, és Phosdrinnal már végeztünk szerlebomlási kísérleteket őszibarack és besztekercei szilva gyümölcsökön, érés közbeni állapotokban, szabadföldi körülmények között. (4) Hazai irodalomban is ismertek hasonló munkák. Ennek megfelelően a különböző közlemények különbséget tesznek a napon, árnyékban, szobahőmérsékleten és hűtőszekrényben tapasztalt lebomlások között. (5)

A vizsgálat menete, a vizsgáló módszer

Vizsgálatainkhoz „Golden delicious” fajtájú almát kétféle anyaggal permeteztünk. A szerek a következők voltak:

- Nogos:** 50 EC, amely = 0,0-Dimetil-2,2-diklor-vinil-foszfátot tartalmaz 50%-ban.
Előírt élelmezési várakozási idő 7 nap, megengedett maximális maradék: 1 mg/kg.
- Wofatox:** Spritzpulver 30, amely 18% metil-paratiant (0,0-Dimetil 0-p-nitrofenil-tiofoszfátot) tartalmaz.
Előírt élelmezési várakozási idő a permetezéstől számítva: 14 nap
Megengedett maximális maradék: 0,5 mg/kg.

A Nogos-t azért választottuk ki, mert raktárak kártevői ellen gyors elbomlása miatt ajánlott szer. A Wofatox, pedig azért került a kiválasztott szereink közé, mert esetünkben is feltételezhetően utópermetezéstől eredő mérgezésnél metil-paratiant sikerült a gyanúsított gyümölcsből kimutatni. Ezért a következőkünk első pontjának tisztázására feltétlenül szükségesnek tartottuk, hogy a kísérletünknel alkalmazzuk a Wofatox-ot mint metil-paration tartalmú permetezőszert.

A permetezőszer koncentrációját úgy állítottuk be, hogy a permetezett vizsgálati anyag esetünkben alma 1 kg-ja mintegy 3–6 mg hatóanyagot, az előírt rovarölő mennyiséget tartalmazzon. A permetezést végigfűlke alatt végeztük, úgy, hogy a gyümölcsöt egy sorban szétterítettük, majd kézi permetezőkészülékkel az alma minden oldalát befűjtük permettel.

Egy-egy rekesz almát az alábbi helyekre tettük tárolás céljából:

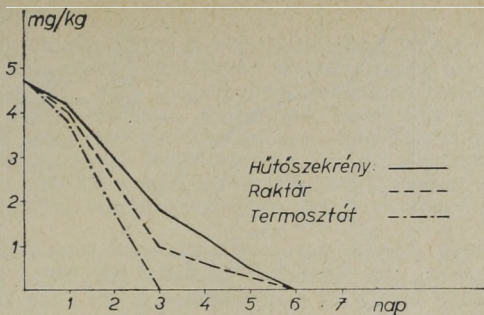
Termosztát:	Hőmérséklet:	30,0 C°
	Páratartalom:	36–45%
Raktár:	Hőmérséklet:	12,0–16,0 C°
	Páratartalom:	50–60%
Hűtőszekrény:	Hőmérséklet:	6,0–6,2 C°
	Páratartalom:	65–68%

A permetezés után 2 órával meghatároztuk a gyümölcsökre felvitt permetanyag mennyiségét és későbbiekben ezt az értéket vettük alapértéknek. A mintavételi napokon tárolt almából 1–1 kg-nyi mennyiséget vettünk ki vizsgálatra, és a hatóanyag maradékot agar-diffúziós módszerrel határoztuk meg. (6).

Eredmények:

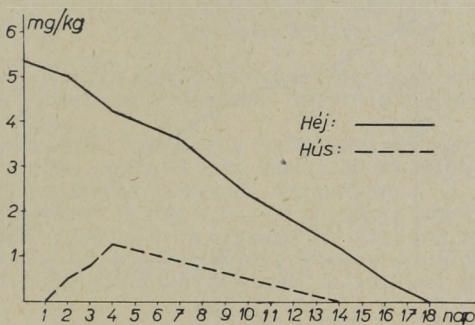
1. Nogos-szal kezelt alma

A permetezés után 4,7 mg/kg hatóanyag volt kimutatható, amely eredmény a permetezésünk hatékonyságát is bizonyítja. A különböző körülmények között tapasztalt lebomlást az 1. ábrán foglaltuk össze. Látható, hogy különbség van a három különböző térben tapasztalható lebomlás között, ami elsősorban



1. ábra

Nogos-szal kezelt almán a DDVP lebomlása különböző tárolási körülmények között



2. ábra

Wofatox-szal kezelt almán a metil-paration lebomlása termosztátban történt tárolás során

a hőmérsékleti eltéréseknek tudható be. Megnyugtató azonban, hogy mindhárom tárolási mód mellett a szer az előírt élelmezési várakozási időn belül elbomlott.

2. Wofatox-szal kezelt alma

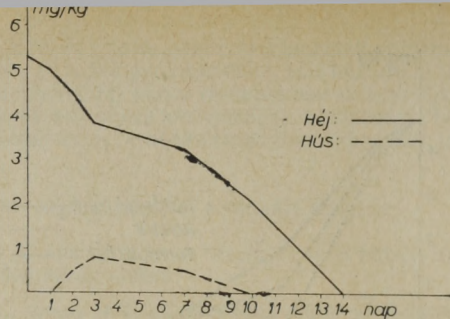
E kísérletünkkel akartuk bizonyítani, hogy az ismertetett esetünknel novemberben bekövetkezett mérgezés a raktározási idő alatt történt permetezés következménye volt.

A három eltérő körülmény közti tárolásnál tapasztalt lebomlásokat külön ábrákban mutatjuk be.

A permetezés után az almából 5,3 mg/kg hatóanyagot lehetett kimutatni, tehát ez esetben is a permetezésünk az agrotechnikai előírásoknak megfelelt.

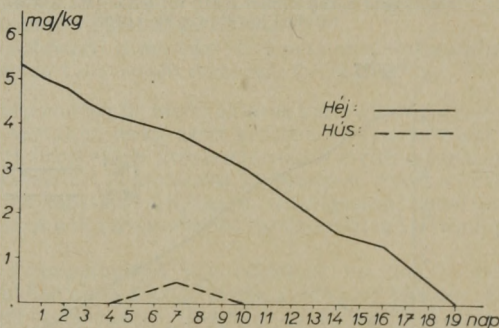
a) Termostátban történt tárolás: 2. ábra.

A metil-paration mennyisége a 7. napon a kb. felére csökkent. Az előírt 14 nap várakozási idő végére a szer elbomlott. Mélyhatású szerről lévén szó, külön megnéztük a gyümölcs héján és a héj alatti húsrészekből kimutatható szermaradékot is.



3. ábra

Metil-paration lebomlása Wofatox-szal kezelt alma héjában és húsában raktári tárolás során



4. ábra

Metil-paration lebomlása Wofatox-szal kezelt alma héjában és húsában hűtőszekrényben történt tárolás mellett

b) Raktárban történt tárolás: 3. ábra.

Az ábrából kitűnik a metil-paration az előírt 14 nap élelmezési várakozási idő alatt nem bomlott el. A szer a megengedett maradékszint alá csak a 16. napon került, teljesen maradékmentessé pedig a 19. napon vált. A gyümölcs húsából kimutatható maradék a negyedik napon érte el a maximumot, ettől kezdve folyamatosan csökkent.

A várakozási idő végén a gyümölcs húsrészéből metil-parationt kimutatni nem lehetett.

c) Hűtőszekrényben történt tárolás: 4. ábra.

Hűtőszekrényben történt tárolás utáni vizsgálatnál érdekességként tűnik szembe az, hogy:

1. az előírt várakozási idő végén, a 14. napon még 2 mg/kg-nyi maradék mutatható ki. A három tárolási mód között a legmagasabb érték itt található ezen a napon,

2. a húsban kimutatható hatóanyag maximuma később, csak a 7. napon mutatkozott, a termosztátban tárolt 3, illetve a raktárban tárolt almánál tapasztalt 4 nappal szemben,

3. a szer húsba való behatolása nem olyan nagy mértékű, mint az előző tárolásoknál tapasztaltuk.

Vizsgálatainknál almát kétféle szerves foszfátészter hatóanyagú szerrel permeteztük, majd három eltérő hőmérsékletű és páratartalmú fény nélküli helyen tároltuk. Célunk az volt, hogy megállapítsuk különösen raktári körülmények között milyen a szerek elbomlása. Kísérletünk során arra a következtetésre jutottunk, hogy az ismertetett két szer esetében a hőmérséklet döntően befolyásolja a szerek lebomlási idejét. Különösen ez a kevésbé illékony szereknél lehet számottevő, hiszen a Wolfatox esetében jól látható a különbség a metil-paration termosztátban, raktárban és hűtőszekrényben történt tárolásoknál tapasztalható elbomlása között.

A fenti kísérletünkkel bizonyítani kívántuk, hogy a bevezetőben ismertetett mérgezés a fogyasztott almának raktárban való utólagos permetezése következtében jött létre, s nem pedig amint a tulajdonos állította, hogy az a szabadban történt permetezés következménye lenne.

További célunk volt, hogy konkrét kísérlettel hozzájáruljunk annak az igazolásához, hogy esetleg extrém körülmények közé került, szerves foszfátészterrel frissen permetezett gyümölcsnél a várakozási idő a megadottól eltérő lehet. Kísérletünk szerint alacsony hőmérsékleten, valamint a szokásos raktározási hőmérsékletek között a szer lebomlási ideje az előírt várakozási időket meghaladhatja.

Vizsgálataink eredménye alapján felhívjuk a figyelmet, különösen a raktározás előtt frissen permetezett gyümölcsök várakozási idejének módosítására (pl. elemi károk esetén).

A gyakorlat szükségessé teszi, hogy a raktárakban elhelyezett áru megóvása érdekében tett lehetséges növényvédelmi munkákat laboratóriumi vizsgálatok alapján, szerenként rendeletileg javasoljuk meghatározni.

Végezetül szükségesnek látszik a területi ellenőrzés biztosítása érdekében, az 1/1968. sz. MÉM-EüM rendelet végrehajtási utasítását úgy kiegészíteni, hogy a termelő (Á. G., tsz, magántermelő) a terménye árusításakor a növényvédelmi nyilvántartását bemutatni tartozzék az árusítást ellenőrző hatóságoknak.

I R O D A L O M

- (1) 1/1968. MÉM-EüM rendelet.
- (2) 1/1970. EüM-MÉM rendelet.
- (3) Mezőgazdasági Balesetelhárítási és egészségvédő övrendszabályok. Vegyszeres Növényvédelem.
- (4) Rodler I., Molnár P., Pólya F. és Gast Á.: Növényvédelem. Közlés alatt.
- (5) Lindner K. és G. A. Imperatori: ÉVÍKE 14, 281, 1968.
- (6) Cielieszky V. és Dénes A.: Élelmiszerek kémiai-toxicológiai vizsgáló módszerei. Orvos-továbbképző Intézet Jegyzetei. Bp. 1966.

ОБРАЗОВАНИЕ ОСТАТКОВ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРА НА ЯБЛОКАХ ОБРАБОТАННЫХ ОПРЫСКИВАЮЩИМ СРЕДСТВОМ СОДЕРЖАЩЕГО НЕКОТОРЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФАТНЫЕ ЭФИРЫ

И., Родлер П. Молнар и И. Кехеди

Авторы знакомят опыты опрыскивания проведённых в лабораторных условиях с применением средств органических фосфатных эфиров, потом знакомят опыты по разложению средств наблюдаемых при разных температурах.

На основании испытаний установили, что в случае использования для опрыскивания средств Ногос и Вофатокс, температура оказывает решительное влияние на время расщепления хим. средств.

VERHALTEN DER RÜCKSTÄNDE BEI MIT EINIGEN
PHOSPHATHALTIGEN SPRÜHMITTELN BEHANDELTEN APFELN
UNTER VERSCHIEDENEN LAGERUNGSBEDINGUNGEN

I. Rödler, P. Molnár und I. Kőhegyi

Die Verfasser beschreiben ihre unter Laboratoriumsbedingungen durchgeführten Versuche mit phosphatester haltigen Sprühmitteln, sowie deren Abbau bei verschiedenen Temperaturen. Aufgrund ihrer Versuche stellen sie fest, dass bei den angewendeten Sprühmitteln Nogos und Wofatox die Zersetzungszeitdauer im entscheidenden Masse von der Temperatur beeinflusst wird.

CHANGES IN THE RESIDUE CONTENTS OF APPLES TREATED WITH
CERTAIN SPRAYS CONTAINING ORGANIC PHOSPHATE ESTERS,
UNDER VARIOUS CONDITIONS OF STORAGE

I. Rödler, P. Molnár and I. Kőhegyi

The results of spraying experiments with pesticides containing organic phosphate esters as active ingredients performed under laboratory conditions, and data of investigations into the decomposition tests of the agents carried out at different temperatures are presented.

On the basis of the experimental data, the decomposition periods of the agents Nogos and Wofatox are decisively affected by the temperature.

CHANGEMENTS DV LA QUANTITÉ DE RÉSIDU SUR LES POMMES
TRAITÉES AUX ESTERS DE PHOSPHATE EN FONCTION
DES CONDITIONS D'ENTREPOSAGE

I. Rödler, P. Molnár et I. Kőhegyi

Les auteurs décrivent leurs expériences à l'échelle de laboratoire de vaporisation avec des produits aux agents d'esters de phosphates, suivies d'autres, effectuées afin d'étudier la décomposition de ces réactifs à températures différentes.

Ils ont constaté que la température exerce une influence décisive sur la durée de la décomposition des produits Nogos et Wofatox.