

XXI. EUROPÄISCHER KONGRESS DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE
 ALLUNIONS-FORSCHUNGSINSTITUT DER FLEISCHINDUSTRIE DER UdSSR

EINFLUSS DER THERMISCHEN BEHANDLUNG UNTER ERHÖHTEM
 DRUCK AUF DEN RESTGEHALT DES FLEISCHES AN
 CHLORORGANISCHEN PESTIZIDEN

I.A.Schumkova, I.N.Karpowa, L.D.Rusankowa, L.I.Alexejewa,
 A.W.Ustinowa

ZUSAMMENFASSUNG

Die sanitär-hygienische Qualität von Fleisch und Fleischwaren hängt von deren Gehalt an gesundheitsschädlichen chemischen Rückständen, darunter auch Pestiziden, wesentlich ab.

Im Zusammenhang damit, daß das Fleisch ausschließlich im gegarten oder technologisch verarbeiteten Zustand von den Menschen verbraucht wird, ist die Untersuchung der Möglichkeit, den Pestizidgehalt bei der obengenannten Behandlung von Rohstoffen zu reduzieren, von außerordentlichem Interesse.

Unter Anwendung der Gas-Flüssigkeit-Chromatographie wurden der Einfluß der thermischen Behandlung unter erhöhtem Druck auf chlororganische Pestizide im Rind- und Schweinefleisch sowie die Veränderung dieser Rückstände bei der Sterilisation einiger Fleischkonservenarten studiert. Es wurde festgestellt, daß bei der thermischen Behandlung unter erhöhtem Druck und der Sterilisation von Konserven eine intensive Zerstörung von DDT, α - und γ -Isomeren von Hexachlorzyklohexan vor sich geht. Beim Konservieren nehmen die Verluste von Pestiziden mit der Erhöhung des Zerkleinerungsgrades von Fleisch zu.

XXI ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС
 РАБОТНИКОВ НИИ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
 мясной промышленности СССР

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ
 НА ОСТАТОЧНОЕ СОДЕРЖАНИЕ В МЯСЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

I.A.Шумкова, И.Н.Карпова, Л.Д.Рузанкова, Л.И.Алексеева,
 А.В.Устинова

АННОТАЦИЯ

Санитарно-гигиеническое качество мяса и мясopодуктов в значительной степени зависит от содержания в них остатков вредных химических веществ, в том числе и пестицидов.

В связи с тем, что мясо используется человеком исключительно в кулинарно или технологически переработанном виде, большой интерес представляет изучение возможности снижения содержания пестицидов в процессе указанной обработки сырья.

С использованием газо-жидкостной хроматографии изучено влияние термической обработки при повышенном давлении на хлорорганические пестициды в говядине и свинине, а также изменение остатков этих соединений в процессе стерилизации некоторых видов мясных консервов. Показано, что при термической обработке при повышенном давлении и стерилизации консервов происходит интенсивное разрушение ДДТ, альфа- и гамма-изомеров ГХЦП. Потери пестицидов при консервировании возрастают с увеличением степени измельчения мяса.

XXIst EUROPEAN MEETING OF MEAT RESEARCH WORKERS

ALL-UNION RESEARCH INSTITUTE OF THE MEAT INDUSTRY

THE LEVEL OF RESIDUAL CHLORINATED ORGANIC PESTICIDES
 IN MEAT AS EFFECTED WITH THERMAL TREATMENT AT
 HIGHER PRESSURE

I.A.Shoumkova, I.N.Karpova, L.D.Rouzankova, L.I.Alexeyeva,
 A.V.Ustinova

SUMMARY

Meats sanitary quality depends, to a great extent, on their level of harmful chemical residues, including pesticides.

Due to the fact that meat is consumed by man only post culinary or technological processing, of great interest is a study into a possible reduction of pesticides content during the above-mentioned treatments.

The effect of thermal treatment at higher pressure upon chlorinated organic pesticides in beef and pork, as well as changes in their residues during sterilization of some canned meat products have been studied by means of GLC. It has been shown that, during cooking at higher pressure and sterilization of canned meats, an intensive destruction of DDT, α - and γ -isomers of HCH takes place. Pesticide losses during canning increase with the degree of meat comminution.

XXI. EUROPÄISCHER KONGRESS DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE

ALLUNIONS-FORSCHUNGSINSTITUT DER FLEISCHINDUSTRIE DER UdSSR

EINFLUSS DER THERMISCHEN BEHANDLUNG UNTER ERHÖHTEM
 DRUCK AUF DEN RESTGEHALT DES FLEISCHES AN
 CHLORORGANISCHEN PESTIZIDEN

I.A.Schumkova, I.N.Karpowa, L.D.Rusankowa, L.I.Alexejewa,
 A.W.Ustinowa

Die sanitär-hygienische Qualität von Fleisch und Fleischwaren hängt von deren Gehalt an gesundheitsschädlichen chemischen Rückständen, darunter auch Pestiziden, wesentlich ab.

Im Zusammenhang damit, daß das Fleisch ausschließlich im gegarten oder technologisch verarbeiteten Zustand von den Menschen verbraucht wird, ist die Untersuchung der Möglichkeit, den Pestizidgehalt bei der obengenannten Behandlung von Rohstoffen zu reduzieren, von außerordentlichem Interesse.

Es ist bekannt, daß bei der Wärmebehandlung die Abnahme des Restgehaltes des Geflügel-, Rind- und Schweinefleisches an chlororganischen Pestiziden beobachtet wird, obwohl diese Verbindungen eine wesentliche Wärmebeständigkeit aufweisen (1-6). Dabei ist die Senkung der Pestizidenkonzentration durch den Verlust des Fettes bei der thermischen Behandlung des Produktes, das Entweichen dieser Verbindungen mit Wasserdämpfen sowie deren Zerstörung bedingt. Die Zerstörung von chlororganischen Pestizidenmolekülen geht unter dem Einfluß der gemeinsamen Wirkung des Temperaturfaktors und der chemisch aktiven Muskelgewebsstoffen vor sich.

Liska B.J. u.a. (7) haben im Jahre 1967 festgestellt, daß bei der thermischen Behandlung des Geflügelfleisches unter erhöhtem Druck die Mehrheit von chlororganischen Pestiziden zerstört

2.

stört wird. Diese Forscher haben aber eine ungewöhnlich lange Fleischbehandlung (3 Stunden) unter dem Druck von 196 N/m^2 angewandt, was es kaum ermöglicht, hochqualitative Erzeugnisse herzustellen.

Eine nicht so lange thermische Behandlung unter erhöhtem Druck wird in der Industrie bei der Herstellung von Fleischkonserven breit angewandt.

Im Zusammenhang damit war es ziemlich interessant, die Veränderung des Gehaltes an chlororganischen Pestiziden bei der thermischen Behandlung des Rind- und Schweinefleisches zu studieren und die Möglichkeit der Ausnutzung der Konservesterilisation als einer perspektiven Methode zur Senkung der Konzentration dieser Rückstände in fertigen Erzeugnissen zu prüfen.

Untersuchungsmethoden

Es wurden zwei Untersuchungsreihen durchgeführt. In der ersten wurde das zerkleinerte Muskelgewebe mit Pestizidenrückständen in geschlossene Glasampullen gebracht und in der Laborautoklave unter Druck 196 N/m^2 20 und 60 Minuten thermisch behandelt. Dabei wurden die Proben von Rindfleisch mit 10,8% Fett und Schweinefleisch mit 19,6% Fett untersucht, die α - und γ -Hexachlorzyklohexan sowie DDT in der Menge 0,4-0,9 mg/kg enthielten.

In der zweiten Untersuchungsreihe wurden Modellmuster von Versuchskonserven aus Rindfleisch, -leber und -zunge analysiert. Das Verhältnis von Fett- und Muskelgewebe betrug in der Regel 1:10. Die Konserven wurden aus Rohstoffen mit unterschiedlichem Zerkleinerungsgrad hergestellt:

- 1) Das Fett- und Muskelgewebe wurden in Dosen ohne Zerkleinerung und Vermischung eingelegt;
- 2) Das Fett- und Muskelgewebe wurden vor dem Einlegen in die Dosen durch die 4-mm-Scheibe gewolft und gemengt;

4.

Wie auch beim Fleischkochen wurden die Verluste von DDT um Kosten des reduzierenden Entchlorsens beim Autoklavieren nachgewiesen. Doch im letzten Fall war die Zerstörung von DDT viel tiefer, der wesentliche Teil des sich dabei bildenden DDD wird weiter abgebaut, und es entstehen Metabolite mit wahrscheinlich höherer Polarität, die bei der Analyse unter angenommenen Bedingungen nicht festgestellt werden. Nach der Wärmebehandlung wurden im Rindfleisch nur 30-40% und im Schweinefleisch 24-38% der Ausgangsmenge von DDT in Form von DDD gefunden, während die Verluste von Pestiziden im Rindfleisch 100% und im Schweinefleisch 67-76% betragen.

Alle Veränderungen des Pestizidengehaltes im thermisch behandelten Fleisch sind im Vergleich zu rohem Fleisch statistisch zuverlässig ($P < 0,01$).

Die Verlängerung der Behandlungsdauer bis 60 Minuten führte zur unbedeutenden weiteren Abnahme von Pestizidenrückständen.

Es ist bekannt, daß bei der relativ niedrigen Erwärmungstemperatur, die für technologische Vorgänge charakteristisch ist, die Zerstörung von chlororganischen Pestiziden durch die Teilnahme von Rohstoffkomponenten mit reduzierenden Eigenschaften bedingt ist. Davon ausgehend ist zu erwarten, daß die Verluste von Pestiziden beim Konservieren mit der Erhöhung des Zerkleinerungsgrades der Rohstoffe und folglich mit einer größeren Möglichkeit des Kontaktes von den im Fett gelösten Pestiziden mit Muskelgewebekomponenten zunehmen.

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten die Richtigkeit so einer Annahme; in der Abbildung ist die Zunahme von Pestizidenverlusten mit der Erhöhung des Zerkleinerungsgrades der zu konservierenden Rohstoffe gezeigt. Die fortschreitende Zerstörung von DDT ist auch aus der Veränderung des Verhältnisses von DDT und eines seiner Abbauprodukte DDD ersichtlich. Im Rohstoff beträgt dieses Verhältnis 10:1, in Konserven aus unzerkleinerten Rohstoffen - 10:6 und bei der feinen Zerkleinerung - 10:300.

3.

3) Der Rohstoff wurde fein zerkleinert, wie es bei der Herstellung von Konserven "junior" (aus Rindfleisch und -zunge) sowie "baby-food" (aus Rindleber) der Fall ist. In allen Fällen wurden folgende Sterilisationsbedingungen angewandt:

$$\frac{20 - 30 - 20}{120^\circ\text{C}}$$

Die Pestizide wurden nach der früher beschriebenen Methode gaschromatographisch bestimmt (5).

Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen wurden mit dem Studium von Veränderungen begonnen, zu welchen die Behandlung der Rohstoffe in Glasampullen führt. So ein Modellieren des Vorganges wurde ausgewählt, um den möglichen Einfluß von Metallen zu vermeiden, weil es bekannt ist, daß die Vorgänge des reduzierenden Entchlorsens von DDT in deren Anwesenheit schneller vor sich gehen können (8).

Die durchgeführten Versuche ergaben, daß das Autoklavieren des Fleisches zur wesentlichen Senkung der Konzentration von allen untersuchten chlororganischen Pestiziden in allen Fällen führte (Tabl. 1).

Nach der Behandlung im Laufe von 20 Minuten wurden im Rindfleisch nur 12,5% der Ausgangsmenge von α - und 12% von γ -Hexachlorzyklohexan nachgewiesen. Im Schweinefleisch, wo der Fettgehalt um fast das 2fache höher liegt, wurden nach der Wärmebehandlung 47,4% von α - und 31,8% von γ -Hexachlorzyklohexan gefunden.

Es ist interessant festzustellen, daß zum Unterschied von den Veränderungen, die beim Kochen der verschmutzten Rohstoffe beobachtet werden, die Zerstörung von beiden Isomeren des Hexachlorzyklohexans bei der thermischen Behandlung unter Druck fast gleich ist (6).

5.

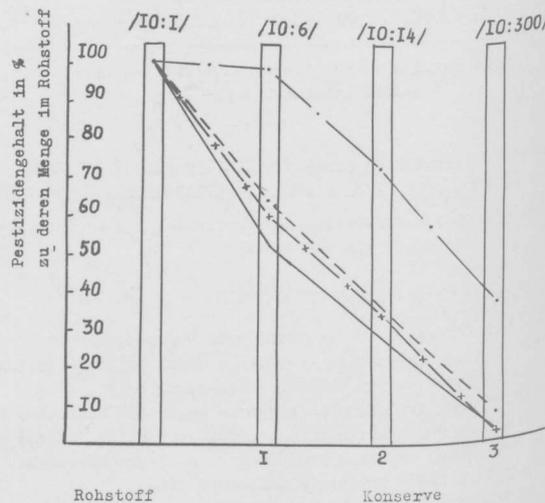


Abb. Anhängigkeit der Pestizidenzerstörung vom Zerkleinerungsgrad der Rohstoffe bei der Sterilisation von Konserven
1 - ohne Zerkleinerung und Durchmischung; 2 - nach der Zerkleinerung (Partikeldurchmesser 4-5 mm) und Durchmischung; 3 - nach der Homogenisation von Geweben (Partikeldurchmesser 0,8-1,0 mm)

Zeichenerklärung:

--- DDT + DDD + DDE

-x-x- DDT

— — — α -Hexachlorcyclohexan

— — — γ -Hexachlorcyclohexan

Ziffern in Klammern zeigen das Verhältnis von DDT zu DDD.

Tabelle 1

Einfluß der Erwärmung unter erhöhtem Druck auf den Restgehalt des Fleisches an Pestiziden

Behandlungsbedingungen	Gehalt in	Pestizide				
		Hexachlorzyklohexan		DDT	DDD	DDT+DDD
		α	γ			
a) Rindfleisch (n = 4+5)						
Ohne Behandlung	mg/kg	080±0087	050±0052	092±0052	0	092±0052
	%	100	100	100	-	100
Erwärmung in Ampullen:						
20 Minuten	mg/kg	010±0005	006±0026	0	038±0041	038±0041
	%	12,5	12,0	0	41,31	41,3
60 Minuten	mg/kg	008±0005	005±0015	0	026±0016	026±0016
	%	10,0	10,0	0	28,3	28,3
b) Schweinefleisch (n = 7+10)						
Ohne Behandlung	mg/kg	076±0024	044±0019	079±0033	0	079±0033
	%	100	100	100	-	100
Erwärmung in Ampullen:						
20 Minuten	mg/kg	036±0012	014±0011	026±0014	019±0008	045±0016
	%	47,4	31,8	32,9	24,1	54,1
60 Minuten	mg/kg	029±0044	011±0022	019±0063	030±0052	049±0062
	%	38,2	25,0	24,1	38,0	62,0

Die von uns durchgeführte Untersuchung der Veränderung des Gehaltes an chlororganischen Pestiziden bei der Sterilisation von Fleischkonserven ermöglichte es, einen hohen Grad der Zerstörung von Pestiziden (83-100) nachzuweisen (Tabl. 2).

Dabei wurde eine besonders intensive Zerstörung von Pestiziden in Konserven aus Leber festgestellt, weil, wie bekannt, das Lebergewebe eine große Menge von chemisch aktiven Verbindungen enthält.

Zur Zeit gibt es eine genügende Zahl von Angaben über den Einfluß einiger technologischen Vorgänge auf den Restgehalt der Fleischwaren an Pestiziden (9-11). Dabei wurde festgestellt, daß keine von den traditionellen Bearbeitungsmethoden zur vollständigen Zerstörung dieser Verbindungen in Rohstoffen führen kann.

In dieser Hinsicht hat das Konservieren unverkennbare Vorteile, weil es ermöglicht, die maximale Menge von chlororganischen Pestiziden auszuschließen.

Bibliographie

- Ritchey S.I., Young R.W., Essary E.O. Effect of Heating and Cooking Method on Chlorinated Hydrocarbon Residues in Chicken Tissues. "J. Agr. Food Chem.", 20, 2, 1972, 291-293.
- Morgan K.I., Zabik M.E., Funk K. Lindan, Dieldrin and DDT Residues in Raw and Cooked Chicken and Chicken Broth. "Poultry Sci.", 51, 2, 1972, 470-475.
- Ионов И., Цветкова Г., Жечева Т. Термоустойчивост на ДДТ в месо от птици и в яйца. "Ветеринарно медицински науки", 10, 6, 1973, 39-43.
- Debanne L.L., Biondico B. Degradacion termica de pesticidas clorados en productos carnes. "Rev. argentina de grasas y aceites", 12, 1, 1970, 12-13.

Tabelle 2

Veränderung des Gehaltes an chlororganischen Pestiziden bei der Sterilisation von Konserven

(n = 3)

Gehalt in		Pestizide					
		Hexachlorzyklohexan		DDT	DDD	DDE	DDT + Metabolite
		α	γ				
Rindfleisch							
Vor der Sterilisation							
mg/kg		075±0046	043±0023	082±0042	0	0	082±0042
%		100	100	100	-	-	100
Konserven							
mg/kg		095±0019	091±0001	091±0006	030±0027	0	031±0036
%		6,7	2,3	1,2	36,6	-	37,8
Rinderleber							
Vor der Sterilisation							
mg/kg		060±0008	040±0030	071±0064	0	0	071±0064
%		100	100	100	-	-	100
Konserven							
mg/kg		010±0043	092±0010	092±0020	025±0020	0	027±0029
%		16,7	5,0	2,8	35,2	0	38,0
Rinderleber							
Vor der Sterilisation							
mg/kg		081±0103	041±0047	077±0018	0	094±0005	084±0013
%		100	100	100	-	-	100
Konserven							
mg/kg		091±0001	091±0000	0	018±0025	095±0005	023±0029
%		1,2	2,4	0	23,4	-	28,4

- Шумкова И.А., Карпова И.Н., Рузанкова Л.Д., Алексеева Л.И. Восстановительное деchlorирование ДДТ при варке мяса и ингибирование этого процесса нитритом. XX Европейский конгресс работников научно-исследовательских институтов мясной промышленности, Дублин, 1974, 80-82.
- Шумкова И.А., Карпова И.Н., Рузанкова Л.Д., Алексеева Л.И. Уменьшение содержания ГХЦГ при варке мяса. "Труды ВНИИМПА", 29, 1974 (в печати).
- Liska B.I., Stemp A.R., Stadilman W.I. Effect of Method of Cooking on Chlorinated Insecticide Residue Content in Edible Chicken Tissues. "Food Technol.", 21, 1967, 435-438.
- DeLoach H.R., Hemphill D.D. Effect of Cooking Utensil Composition and Contents on the Reductive Dechlorination of DDT to DDD. "J. AOAC", 54, 6, 1971, 1352-1356.
- Mirna A., Coretti K. Kann der Gehalt an Pestizidrückständen in Fleischwaren durch die Verarbeitung beeinflusst werden? "Fleischwirtschaft", 54, 1, 1974, 81-83.
- Mirna A., Coretti K. Influence of processing on the DDT Content of Meat Products. "Isotope Tracer Stud. Chem. Res. Food Agric. Environ", Vienna, 1974, 51-58.
- Kljajić R., Čoha F., Ognjanović A., Joksimović J., Nenadić M. Contribution on the Study of Residue Microamounts of DDT in Raw and Processed Muscle and Fatty Tissue of Pork. "Proc. 16th European Meeting of Meat Research Workers", Varna, Bulgaria, 1, 1970, 744-750.