

# Jakost potravinářských výrobků a cizorodé látky

Ing. JIŘÍ DANĚK a kolektiv, Státní inspekce jakosti výrobků potravinářského průmyslu, Praha

Pojem jakosti výrobků, i když definice je dána především ČSN 01 0101, je stále diskutován, jak o tom svědčí průběh každoročně pořádaných konferencí Evropské organizace pro řízení jakosti. Není však pochyb o tom, že při sledování jakosti potravinářských výrobků je třeba brát v úvahu i obsah cizorodých látek. Cizorodými látkami v poživatinách se rozumí podle směrnice č. 50/1978 Sb. Hygienické předpisy o cizorodých látkách v poživatinách (dále jen směrnice MZd) látky, které nejsou přirozenou složkou poživatin nebo se nepoužívají samostatně jako poživatiny nebo typické potravinářské přísady nebo nejsou pro daný okruh poživatin charakteristické, popř. jejichž přítomnost v poživatinách nebo jejich množství může mít vliv na zdraví člověka. Jde o látky přídatné (aditivní), znečišťující (kontaminující) a rezidua cizorodých látek úmyslně použitých v zemědělské a potravinářské výrobě (rezidua pesticidů a biologicky aktivních látek).

Cizorodé látky vytvářejí určité ohrožení zdravotní nezávadnosti potravin, která je mezinárodně uznávána za nedílnou součást požadavků na jakost a v tomto směru jsou např. v zahraničním obchodě vyžadovány určité garance. Kromě zdravotního rizika se setkáváme i s negativním vlivem obsahu některých cizorodých látek na průběh technologických procesů při zpracování potravinových surovin a ojediněle i s přímým vlivem na senzorické vlastnosti potravin.

Organizací kontroly cizorodých látek v resortu zemědělství a výživy se příslušná ministerstva zabývala již několikrát v rámci zabezpečování úkolů vyplývajících z usnesení předsednictva vlády ČSSR č. 227/73.

Koncepce této kontroly byla zpracována v rámci MZVŽ ČSR. Současně s tím v rámci FMZVŽ byl zpracován návrh zásad uceleného systému kontroly cizorodých látek v půdách, krmivech, zemědělských a potravinářských výrobcích. V tomto návrhu je dodržována zásada, aby odpovědnost resortu zemědělství a výživy za čistotu půdy, krmiv, zemědělských a potravinářských výrobků byla kontrolně zajišťována organizacemi ministerstva a aby při tom bylo využito dosavadní kapacity laboratorů a současně aby bylo zajištěno i určité metodické působení, které by koordinovalo tuto činnost a zhodnocovalo výsledky této kontroly. Tímto úkolem je v návrhu pověřena SIJ VPP ČSR.

Cílem kontroly by měla být regulace používání cizorodých látek a výběr nekontaminovaných surovin. To se děje u potravinářských aditiv, kde se daří výrobce ovlivnit. Mnohem obtížnější je situace u chemických látek používaných v zemědělství, jejichž rezidua přecházejí do poživatin a pozitivní zjištění ve finálním výrobku nemá zatím žádný vliv na původce znečištění, tj. na zemědělskou sféru. Spektrum látek povolených k používání v zemědělské sféře je přitom tak široké, že úplná kontrola obsahu ve finálních výrobcích je prakticky neproveditelná.

Cizorodé látky přídatné (aditiva), jejichž obsah ovlivňují (na rozdíl od ostatních cizorodých látek) pouze výrobci potravin sami, lze rozdělit na látky upravující

vzhled, konzistenci, chuť, vůni, prodlužující skladovatelnost a zvyšující výživnou hodnotu.

Určité nejednoznačnosti v pojmech jsou způsobeny tím, že jako aditiv se běžně používá i vitamínů, které lze asi těžko označovat jako cizorodé látky, a proto není o nich zmínka, i když SIJ běžně podle ČSN stanovuje kyselinu askorbovou v potravinách, retinol a tokoferol v rostlinných tucích a olejích.

V Laboratořích SIJ se identifikují syntetická, ve vodě rozpustná barviva, především ve výrobcích cukrovinářských; z látek upravujících chuť se stanovuje chinin a kofein v nealkoholických nápojích. U konzervačních činidel byla zavedena kontrola obsahu kyseliny benzoové v konzervářských výrobcích.

Prakticky všechny metody stanovení aditiv, které se v SIJ provádějí, jsou předmětem ČSN a není tedy nutno je zde podrobně rozvádět.

Syntetická barviva ve vodě rozpustná se z okyseleného roztoku adsorbují na odtučněné vlákno. Po promytí vodou a eluci amoniakem se rozdělí papírovou chromatografií a skvrny se identifikují na základě porovnání se standardy. Identifikace barviv slouží jako kontrola použití syntetických barviv povolených v ČSSR.

SIJ identifikovala barviva ve vybraných vzorcích výrobků cukrovinkářského průmyslu, a to tuzemských i zahraničních. Ve všech zkoušených vzorcích byla nalezena pouze barviva povolená v ČSSR.

Chinin se stanoví fluorimetricky v okyseleném nápoji (pod pH 3) při vlnové délce excitačního záření 360 nm. Obsah chininu kontrolovala SIJ v nealkoholických nápojích Chito, Chito-Tonic, Aro-Toni. Požadavky normy na obsah chininu v nápoji Chito 14–18 mg/l, splnily všechny analyzované vzorky — zjištěno průměrně 16, min. 15, max. 18 mg/l.

Vyhovující byly též vzorky nápoje Chito-Tonic, kde norma předepisuje obsah 34 až 43 mg/l — zjištěno průměrně 41, min. 38, max. 43 mg/l.

U limonád Aro-Toni byly však nalezeny také nižší hodnoty, než určuje norma. Při zjišťování příčin nedodržování normy se prokázalo, že obsah chininu v normě uváděný nebyl v souladu s normovanou metodou zkoušení, a bylo proto požádáno o úpravu normy, která byla odsouhlasena na hodnotu 12 až 19 mg/l. Původní formulace „obsah báze chininu (jako hydrochlorid)“ je nahrazena jednoznačným požadavkem „obsah chininu“.

Kofein se z alkalizovaného nápoje extrahuje chloroformem. Po odpaření chloroformu se kofein srazí z vodného roztoku. Sraženina se rozpustí v acetonu a změří absorbance při 440 nm. Obsah kofeinu kontrolovaný v nápojích Aro-Cola a Kofola byl ve všech případech vyhovující: u Aro-Coly s požadavkem 26–75 mg/l spíše při dolní hranici, u Kofoly, kde je požadováno 50 až 80 mg/l, na středě — průměrně 66, min. 55, max. 72 mg/l.

Kyselina benzoová se stanovuje kolorimetrickou metodou. Intenzita výsledného červeného zbarvení kyseli-



ny diaminobenzoové se měří fotometricky a z kalibrační křivky se odečte obsah kyseliny benzoové. Na základě výsledků u 100 kontrolovaných vzorků konzervárenských výrobků nebylo zjištěno porušení ČSN.

SIJ kontroluje uvedené přídatné látky v rámci povinného hodnocení a schvalování výrobků.

Pokud jde o kontaminující cizorodé látky, sleduje SIJ obsah těžkých kovů v potravinářských výrobcích od roku 1969. V roce 1974 byl dovezen atomový absorpční spektrofotometr firmy Hilger-Watts, typ Atomspek 1170, který je používán ke zjišťování obsahu těžkých kovů v potravinách. Sleduje se výskyt kovů z hledisek toxikologických, eventuálně možného ovlivňování potravin použitými surovinami, technologií, obalem apod. Jde zejména o prvky Cd, Cu, Fe, Zn, Pb, Sn a Ni.

Klasické metody laboratorních kontrol podle ČSN jsou poměrně náročné na čas i na vlastní práci. Spolehlivost výsledků je u AAS zpravidla vyšší než u klasických metod. Některé rušivé interference lze odstranit buď přidávkou určitých látek, metodou standardního přídatku, nebo odečtením neatomové adsorpce, popř. kombinací těchto metod.

Při sledování kovů v potravinách bylo použito celého vyráběného sortimentu potravin. Vzorky jsou mineralizovány suchou cestou za přídatku  $Mg(NO_3)_2$ . Popel se vyluhuje  $HNO_3$  a výluh je neutralizován amoniakem na bromkresolovou zeleň. Část výluhu se použije k přímému stanovení Zn, zbytek se extrahuje jako kupralový komplex do metylizobutylketonu. Cín se stanovuje po kyselé hydrolýze kyselinou chlorovodíkovou a chloristou a následně extrakcí rhodanidového komplexu  $Sn^{4+}$  do metylisobutylketonu.

Pro mnohé účely potravinářské analýzy lze použít vzorků přímo bez předchozí úpravy (jde především o kapalné vzorky bez obsahu cukru, zejména destiláty). Většinou se vychází z mineralizátu.

K vyhodnocování se používá metoda standardního přídatku, který je ke vzorku přidáván před spalováním. Standardní roztoky se připravují vždy čerstvé ze zásobních roztoků o koncentraci kolem 0,1 %. K proměňování vzorků se používá atomový absorpční spektrofotometr se zapisovačem a plamenem vzduch — acetylén. Zdrojem záření jsou lampy s dutou katodou. Rezonanční čáry se měří při přesně nastavených vlnových délkách (např. Pb při 217 nm, Cd při 228,8 nm, Fe při 372 nm).

Plánem standardizace je dán Státní inspekci jakosti výrobků potravinářského průmyslu úkol „Zavedení nových analytických ukazatelů při povinném hodnocení a schvalování potravinářských výrobků“ se specifikací na zavedení kontroly obsahu zdraví škodlivých kovů u některých povinně hodnocených a schvalovaných potravinářských výrobků metodou AAS.

V roce 1977—1978 bylo analyzováno celkem 1 280 vzorků. Z tohoto počtu nevyhovělo požadavkům ČSN a Hygienickým předpisům o cizorodých látkách v potravinách 6 vzorků. Průměrný obsah Cu se pohyboval hluboko pod hodnotami uvedenými v ČSN a Směrnici MZd. Nejvyšší hodnoty byly zjišťovány ve švestkových povidlech a kakaové hmotě. U většiny výrobků, v nichž je stanoven obsah železa, nebyly nalezeny hodnoty, které by dané hranice převyšovaly. Obsah Pb ve většině případů u sledovaných vzorků vyhovoval daným požadavkům. Vyšší hodnoty byly zjištěny u uvedených 6 vzorků. Obsah Cd byl sledován pouze u některých vzorků potravin. Nalezené hodnoty nepřekračovaly povolenou mez stanovenou Směrnicí MZd. Obsah Zn byl sledován převážně ve výrobcích balených v plechu. Nalezené hodnoty nepřesahovaly povolené hranice.

Mezi kontaminující cizorodé látky, dostávající se při-

rozenou cestou do potravin, lze zařadit dále i tzv. mykotoxiny, jakožto metabolity mikroskopických vláknitých hub (obecně nazývaných plísně), které jsou toxické pro teplokrevné organismy.

Z desítek dnes známých mykotoxinů zaujímají z hlediska svého hygienicko-toxikologického významu první místo toxiny s hepatokarcinogenním účinkem. Patří k nim především aflatoxiny, jejichž producenty jsou *Aspergillus flavus* a *Aspergillus parasiticus*. Zdravotní riziko z požití aflatoxinů spočívá nejen v příjmu letálních dávek, ale rakovinu jater vyvolávají zejména opakovaně nebo dlouhodobě přijímané subletální dávky.

Mezi nejčastěji kontaminované substráty patří krmiva, arašidy, lísková jádra, kakaové boby, vlašské ořechy, cereálie, ale i další potraviny jako rýže, sušená mléka a výrobky z uvedených surovin. Producenty organismy *Aspergillus flavus* a *Aspergillus parasiticus* (i když jde možná o pouhé variety jednoho a téhož druhu) mohou růst prakticky na nejrozmanitějších potravinách. Aktuální produkce toxinů pak závisí jednak na schopnosti daného kmene syntetizovat toxin (přičemž nejsou známy žádné odlišnosti v makromorfologických nebo mikromorfologických znacích mezi toxigenními a netoxigenními kmeny), jednak na vnějších podmínkách. Rozhodující pro tvorbu aflatoxinů je (vedle povahy substrátu) především relativní vlhkost vzduchu a teplota. Experimentálně bylo prokázáno, že vhodná vlhkost vzduchu je nad hranicí 90 %, u většiny substrátů nad 20 %, optimální teploty se pohybují v rozmezí 24 až 34 °C, minimální okolo 6 °C, maximální okolo 45 °C. Jednou vytvořený a do potraviny proniknuvší aflatoxin nelze z potraviny odstranit. Sejmutí kolonie nebo plísňového mycelia nemá význam, neboť jde o látky extracelulární, tedy difundující z produkčních buněk hluboko do substrátu. Stejně tak běžně záhřevy k likvidaci toxinu nestačí, neboť aflatoxiny jsou termostabilní téměř do 300 °C. Účinné postupy, jako oxidace nebo extrakce (acetonem či alkoholem) vedou většinou ke zhoršení senzorických vlastností nebo snížení nutriční hodnoty. Je tedy zřejmé, že v boji proti aflatoxinům a toxigenním plísním se musí využívat preventivní a kontrolní prostředky a opatření, nebo lépe jejich kombinace.

Do kontrolních opatření se zahrnují stanovení maximálně přípustných množství aflatoxinů. Ve stanovení limitů obsahu aflatoxinů v potravinách se jednotlivé země zatím dosti liší. Zatímco WHO doporučila hranici 30 ppb pro aflatoxin  $B_1$ , návrh poradního sboru hlavního hygienika ČSR počítá s hranicí 5 ppb, stejně jako je tomu v USA. SSSR a NSR stanovily maximálně přípustné množství na 10, Kanada na 20, Švédsko a V. Británie na 50 ppb. Požadavky na výrobky dětské výživy jsou 2 až 5krát přísnější. Detekovatelnost těchto velmi nízkých hodnot však již závisí na vývinu a aplikaci vhodných metod zkoušení.

Koncem roku 1977 byly v SIJ zavedeny tři semikvantitativní metody pro stanovení aflatoxinu  $B_1$ , popř.  $M_1$ , v některých potravinách a potravinových surovinách, a to dvě standardní metody podle výnosu hlavního hygienika ČSR (modifikovaná metoda Velascova a modifikovaná metoda Stubblefieldova) a jedna „rychlometoda“ Waitkingova.

Na rozdíl od aditiv není žádná metoda pro stanovení aflatoxinů zakotvena v československých normách. Standardní metody jsou vyhlášeny na návrh „poradního sboru hl. hygienika ČSR pro řešení problematiky aflatoxinů“ a Institutu hygieny a epidemiologie v Praze jako závazné pro hygienickou službu a pro metodické vedení jiných organizací. Při obou standardních metodách se aflatoxiny ze zhomogenizovaného vzorku nejprve extrahují vodným acetone. Lipidy se vytřepou do petroleteru nebo hexanu a aflatoxiny se reextrahují



chloroformem. Chloroformový extrakt se odpaří do sucha, odparek se rozpustí v malém množství chloroformu. Tenkovrstvá chromatografie se provádí na neaktivovaném silufolu v soustavě chloroform—aceton 9 : 1.

V porovnání se standardními metodami zjednodušuje celý postup „rychlometoda“ podle Waltkinga et al., kde v jediné operaci se v děliče extrahují do vodného metanolu aflatoxiny a do hexanu lipidy. Po filtraci metanolové fáze a pro reextrakci aflatoxinů chloroformem se ihned provádí chromatografie na tenké vrstvě. Ze zkušeností získaných v laboratoři SIJ je možno učinit závěr, že je vhodná především pro analýzy arašídů; pro výrobky založené na sušeném mléce by byla nutná její modifikace.

Detekce aflatoxinů na tenkých vrstvách se provádí v UV světle při srovnání se standardem. Aflatoxin B<sub>1</sub> fluoreskuje modře.

Citlivost metod používaných v SIJ se pohybuje okolo 1–5 mikrogramů na kg, přičemž jako mez detekce se uvádí 0,5 µg/kg.

Stejná pozornost jako přímému chemickému stanovení aflatoxinů musí být věnována i zjišťování jejich produktů.

K izolaci jsou souběžně používány sladidový agar, Czapek-Doxův agar a obě tyto půdy s přídavkem NaCl k zamezení přerůstání půd plísními rodu *Mucor* a *Rhizopus*. Na jmenovaná média jsou nanášeny vzorky mléčné dětské výživy přímo (posypem), ze vzorků ostatních výrobků 1. ředění po předchozí homogenizaci (arašidy) nebo oplachu (rýže). U kolonií jsou posuzovány makroskopické znaky a suspektní kolonie jsou přeočkovány na Czapekův agar. Po 5–7denní kultivaci je znovu hodnocena makroskopická morfologie a v preparátech připravených v laktofenolu jsou posuzovány mikroskopické znaky, zejména stavba konidiální hlavičky včetně konidioforu. Tyto kroky umožňují poměrně spolehlivě odlišit skupiny v rámci rodu *Aspergillus*. Jako diagnostický prostředek se nám osvědčil tzv. ADM agar (*Aspergillus differential medium*), na nějž rovněž přeočkováváme podezřelé kmeny izolované ze základních půd. Charakteristický žlutý až žlutooranžový pigment na spodině kolonií a v jejich okolí zde vytvářejí jen *A. flavus*, *A. cryzae* a skupina *A. ochraceus*. Ačkoliv mikroskopické odlišení druhů uvnitř skupiny *A. flavus* je obtížné, je použitím ADM okruh kandidátů zúžen, prakticky jen na dva druhy — *A. flavus* a *A. oryzae*. Rozlišení mezi těmito druhy umožňuje pak hnědnutí původně zelených odstínů kolonií u *A. oryzae* během stárnutí kultury při prodloužené inkubaci.

Pro rok 1978 bylo plánem SIJ stanoven vyšetření 100 vzorků v druzích určených ke kontrole rovněž Krajským hygienickým stanicím, tj. arašidy, sušená mléčná dětská výživa, rýže.

Při přímém chemickém stanovení nebyl dosud v žádném vyšetřovaném vzorku zjištěn aflatoxin.

Mikrobiologickým rozbořem bylo jako *A. flavus* identifikováno v průběhu roku 1978 12 kmenů, z toho 8 kmenů z rýže, 1 kmen z dětské mléčné výživy a 3 kmeny z ostatních výrobků (kakao, knedlíky v prášku).

Vzhledem k počtu vyšetřovaných vzorků a k početnosti zjištěných spor plísní lze konstatovat, že z daného souboru vzorků je nejbogatěji osídlena plísními *A. flavus* rýže. Protože zde bývají početně zastoupeny i další rody plísní, z nichž některé mohou (podle literárních údajů) brzditi tvorbu aflatoxinu, a protože u tohoto druhu poživatiny je při dobrých skladovacích podmínkách omezená možnost vyklíčení spor v mycelium, nepatří pravděpodobně u nás rýže z hlediska možných aflatoxikóz k nejnebezpečnějším.

Kmeny izolované a identifikované jako *A. flavus* byly

podrobovány zkoušce na toxigenitu. Pro tyto účely jsou suspenzí spor naočkovány sterilní kousky karlovarského sucharu special, jenž je znám jako nejvhodnější substrát pro tvorbu aflatoxinu. Po devitalizaci plísně autoklávováním jsou části porostlých sucharů suspendovány do chloroformu a chemickými metodami stanovena přítomnost vytvořeného aflatoxinu. U jednoho kmene *A. flavus* izolovaného z rýže byla zjištěna schopnost tvorby aflatoxinu.

Laboratoře ÚI SIJ, které se zabývají stanovením aflatoxinů a toxinních plísní *A. flavus*, spolupracují s referenční laboratoří pro stanovení mykotoxinů KHES Plzeň, katedrou botaniky PřF UK Praha a LF UJEP Brno. Podílejí se tak v součinnosti se zdravotnickými a výzkumnými orgány na zabezpečení poživatin před nebezpečnými mykotoxiny. V roce 1979 budou laboratoře ÚI SIJ ve stanovení aflatoxinů a toxinních plísní pokračovat ve stejném rozsahu. Sortiment vyšetřovaných vzorků bude rozšířen o další druhy (např. kakao, sójovou mouku, některé pekárenské výrobky s náplněmi).

Stále závažnějším úkolem se pro SIJ stává kontrola obsahu reziduí pesticidů v potravinách a zemědělských výrobcích.

V ČSSR zatím neexistují normy pro maximální obsahy reziduí pesticidů v potravinách. V říjnu 1978 vstoupila v platnost citovaná směrnice, kterou ministerstvo zdravotnictví vymezilo nejvyšší přípustná množství reziduí pesticidů jak v poživatinách a v plodinách domácí výroby po aplikaci při ochraně zásob, tak po aplikaci během vegetace a dále i reziduí pesticidů v dovážených plodinách a poživatinách.

SIJ zahájila nejprve sledování obsahu reziduí chlórovaných pesticidů v zemědělských a potravinářských výrobcích v souladu s plánem standardizace v roce 1976. Průběžně jsou sledovány izomery HCH, DDE, DDD a DDT.

Při analýzách veškerých potravinářských a zemědělských výrobků je v laboratoři SIJ používána metodika, uvedená v knize A. Příběly a kol.: „Analýza cudzorodých látek v poživatinách“.

Pokud jde o výsledky kontroly reziduí chlórovaných derivátů, bylo od roku 1976 sledováno více než 1000 vzorků potravinářských výrobků z oborů mlékárenského, masného, konzervářského, mlýnsko-pekárenského, mrazárenského, káva, čaj a další výrobky. Ze zemědělských výrobků to bylo zvláště ovoce (jablka, banány), brambory, dovážené luštěniny, ječmen a chmel.

V průběhu celé doby skladování stanovené výsledky reziduí chlórovaných derivátů nepřekročily nejvyšší přípustné množství uváděná v citovaných směrnicih MZd, s výjimkou několika vzorků sušených vaječných obsahů.

Žádný zkoušený vzorek nebyl na stanovení reziduí chlórovaných pesticidů negativní.

V současné době se zavádí v laboratoři také stanovení reziduí organofosfátů, které se používají v zemědělské prvovýrobě ve stále větším měřítku. Od roku 1974 nejsou totiž u nás povoleny k postřikům zemědělských porostů přípravky založené na bázi DDT vzhledem k jejich nerozpustnosti ve vodě a tím k dlouhodobému setrávávání v půdě. Organofosfáty mají oproti tomu výhodu ve zvýšené rozpustnosti ve vodě, takže doba jejich setrvání v půdě a tím také možnost přechodu jejich reziduí je nepoměrně menší.

Metodika na stanovení reziduí organofosfátů je v současné době ve stadiu zkoušek a od roku 1979 se počítá vedle kontroly reziduí chlórovaných derivátů i s jejich systematickou kontrolou v potravinářských a v zemědělských výrobcích. Při zavádění metodik se postupuje v souladu a na základě materiálů a informací kodexového výboru pro rezidua pesticidů FAO/WHO a zároveň



je sledován postup a vývoj všech prací v tomto oboru v zemích RVHP.

V příštích letech se v souladu s plánem standardizace uvažuje o rozšíření kontroly na povinně hodnocené výrobky při zvýšení počtu kontrolovaných vzorků.

**Daněk J.: Jakost potravinářských výrobků a cizorodé látky.** Kvas. prům. 25, 1979, č. 8, s. 183—186.

Je charakterizována ve stručnosti dosavadní činnost SIJ VPP v Praze na úseku kontroly cizorodých látek.

**Данек, Ю.: Примеси в пищевых продуктах.** Квас. прум. 25, 1979, № 7, стр. 183—186.

Примеси разного рода ухудшают качество пищевых продуктов. Государственная инспекция качества пищевых продуктов в Праге принимает разные меры для предупреждения загрязнений. В статье рассматривается

характер деятельности инспекции и оцениваются достигнутые результаты.

**Daněk J.: Quality of Food Products and Foreign Matters.** Kvas. prům. 25, 1979, No. 8, pp. 183—186.

Since the presence of foreign matters deteriorates seriously the quality of food products, the State Inspection of Food Products in Prague, takes various measures to prevent this sort of pollution. The article deals with the results of its activities in this sphere.

**Daněk, J.: Qualität der Erzeugnisse der Lebensmittelindustrie und Fremdstoffe.** Kvas. prům. 25, 1979, No. 8, S. 183—186.

Es wird zusammenfassend die bisherige Tätigkeit der Staatlichen Qualitätsinspektion der Lebensmittelerzeugnisse in Prag auf dem Feld der Kontrolle der Fremdstoffe charakterisiert.