

Skúsenosti pri vyhodnocovaní cudzorodých látok v sladovníckom jačmeni, slade a pive

663.41:543 664.022.3
663.421:543
663.439.1:543

Ing. G. ONDRIŠEKOVÁ, Ing. VIERA SEĎOVÁ, Vedecko-výskumná základňa pri GRT Pivovary a sladovne

Predneseno na Pivovarsko-sladařských dňoch 10. a 11. 4. 1979 v Gottwaldově

V súčasnej vyspelej dobe vedy a techniky vystupuje nenávratne do popredia chemizácia v poľnohospodárstve s priaznivými dôsledkami na zvyšovanie rastlinnej a živočíšnej produkcie a so sprievodnými nepriaznivými vplyvmi prejavujúcimi sa na zvyšovanie obsahu cudzorodých látok v požívatinách.

Pod pojmom cudzorodé látky rozumieme u nás anorganické a organické látky, ktoré sa nenachádzali pôvodne v potravinovej surovine, polotovare, alebo vo výrobku. Dostávajú sa do nich priamym, alebo nepriamym zásahom úmyselne, alebo ktoré v nich vznikajú pri spracovaní a uskladnení a nie sú pre zdravotne nezávadné požívatiny charakteristické.

Cudzorodé látky rozširujú spektrum fyziologicky aktívnych látok a mikrochemických rizík ohrozujúcich zdravie človeka. Zo zdravotného hľadiska treba venovať pozornosť aj takým zvyškom látok, ktoré nemožno pokladať za toxické, alebo biologicky aktívne. Vyplyva to z rizika neznámych účinkov aj malých množstiev rozličných látok v mnohých kombináciách, ktoré prináša intenzívna chemizácia poľnohospodárstva a výroby požívatín.

Najvýznamnejšiu skupinu kontaminujúcich látok tvoria pesticídy (insekticídy, herbicídy, fungicídy). Pesticídy sú chemické látky syntetického a prírodného pôvodu určené na boj proti škodcom, prenášačom chorôb a nežiadúcim rastlinám v poľnohospodárstve, lesoch a vodnom, ako aj rybom hospodárstve, v skladoch a priemyselných objektoch.

Podľa biologického účinku rozdeľujú sa pesticídy do početných skupín a podskupín.

Podľa chemického zloženia je možné rozdeliť pesticídy na chlorované uhľovodíky, organofosforové zlúčeniny, deriváty kyseliny karbamidovej a iné.

Chlórované pesticídy sú látky zo skupiny chlórovaných uhľovodíkov, chemicky sú veľmi stále, odolné voči biologickej degradácii účinkom enzýmov a mikroorganizmov, sú nerozpustné vo vode a dobre sa rozpúšťajú v rastlinných a živočíšnych tukoch. Tieto ich vlastnosti podmieňajú vznik reziduí v ošetrovaných kultúrach alebo v pôde.

V dôsledku vysokej perzistencie v mnohých štátoch znížili, prípadne zakázali používať niektoré chlórované pesticídy. Postupne sa nahrádzajú najmä organofosforovými zlúčeninami a derivátmi kyseliny karbamidovej. Tieto pesticídy sú relatívne toxickéjšie, ale čo sa týka fyzikálno-chemických vlastností sú hydrofilnejšie, menej stále, ich perzistencia je podstatne nižšia.

Vývoj pesticídov zo skupiny chlórovaných uhľovodíkov sa začína syntézou DDT, ktorú vykonal Zeidler už v roku 1874. Jeho insekticídne vlastnosti objavil Müller až v roku 1939. Z jeho analógov našli použitie ako insekticídy iba TDE, DDE a DMDT.

Z novších insekticídv, ktoré zaujímajú miesto popri DDT v boji proti škodcom, uplatňuje sa HCH (hexa-

chlórcyklohexan, ktorého gama izomér je lindan), toxafen (chlórovaný kamfén) a látky z tzv. chlordanovej skupiny — chlórđan, heptachlór, aldrín, dielđrín, andrín, izodrín. Vznik reziduí v ošetrovaných poľnohospodárskych produktoch chlórovanými pesticídami núti k analytickému sledovaniu týchto látok z hľadiska ochrany zdravia človeka.

Analýza reziduí chlórovaných insekticídov je relatívne nový, prúd sa rozvíjajúci vysoko špecializovaný odbor analytickej chémie. Odporúčané metódy nie sú definitívne, neustále sa zdokonaľujú a menia s vývojom novej pracovnej a prístrojovej techniky a so zavádzaním nových typov pesticídnych zlúčenín do praxe. Z hľadiska metodického zahŕňa analýza reziduí individuálnych pesticídov takmer všetky oblasti analytickej chémie, pričom zasahuje i do biochémie.

Za revolučný zásah do analytickej chémie reziduí možno považovať súčasný rozvoj chromatografických metód, najmä plynovej chromatografie, chromatografie na papieri a na tenkých vrstvách. Tieto metódy pre stanovenie reziduí chlórovaných insekticídov v potravinách, obilninách a v pôde doporúčajú tiež komisie expertov pri medzinárodných organizáciách (RVHP, FAO a pod.). V týchto prípadoch sa rezídua chlórovaných insekticídov stanovujú v zahustenom, prečistenom extrakte vzorky.

V našej práci sme sa zaoberali metódou stanovenia reziduí chlórovaných insekticídov plynovou chromatografiou. Pretože metódy pre stanovenie reziduí chlórovaných insekticídov nie sú definitívne, neustále sa zdokonaľujú, tak aj v našej práci sme sa zaoberali dvomi metódami prípravy vzoriek.

Princípom oboch metód je extrakcia reziduí organickými rozpúšťadlami, nasledovné čistenie extraktov stĺpcovou chromatografiou na stĺpci (celitu s dymivou kyselinou sírovou, aktivovaného kyslíčnika hlinitého, alebo florisilu), potom nasleduje zahustenie prečistených extraktov a analýzy získanej vzorky plynovou chromatografiou.

Pri prvej metóde sme pracovali s väčším množstvom vzorky 10—20 g vzorky. Po trojnásobnej extrakcii petroléterom, čistenie získaných extraktov reziduí sme robili na stĺpci celitu s dymivou kyselinou sírovou. Pri tomto spôsobe čistenia však nebolo možné stanoviť endrín, dielđrín, metoxychlór, pretože sú v kyslom prostredí nestále, z pôvodného množstva aldrínu vo vzorke prechádzalo do prečisteného extraktu len cca 22 %. Premývanie vzorky na stĺpci adsorbenta bolo uskutočnené petroléterom. Vymytý extrakt sa odparil do sucha a odparok sa ihneď rozpustil v 1 ml n-heptanu. Spotreba rozpúšťadla pri tejto analýze je 1200 ml na 1 vzorku.

Pri druhej metóde východzie množstvo vzorky je 5 g, extrakcia petroléterom je rozdelená na štyrikrát a uskutočňuje sa na trepačke. Spojené extrakty sa vytrepávajú dvakrát s vodou v deliacom lieviku, čo zabezpečuje lep-

šie oddelenie sprievodných látok. Prípadne vzniknutá emulzná vrstva sa rozráža 40% síranom sodným. Extrakty sa ďalej čistia na kolóne florisilu a premývajú roztokom 6% dietyléteru v petroléteri. Rozpúšťadlo sa odparí do sucha a vzorka sa ihneď rozpustí v 1 ml n-heptanu. Spotreba petroléteru v tomto prípade je 140 ml na jednu vzorku. Z takto pripravených vzoriek rozpustených v ml n-heptanu sa priamo dávkuje a mikrostriekačkou Hamilton do plynového chromatografu.

Podmienky plynovej chromatografie

Prístroj: plynový chromatograf firmy Unicam, typ GCV
Kolóna: sklená, priemer 4 mm, dĺžka 1,5 m.

Tabuľka 1

Miesto	Počet analyzovaných vzoriek	Suma HCH+HCB ø hodnoty	Suma DDT ø hodnoty	Spolu chlórované insekticídy ø hodnoty
a	5	0,0087	0,0098	0,0186
b	4	0,0239	0,0259	0,0498
c	4	0,0499	0,0563	0,1062
d	3	0,0490	0,0396	0,0886
e	3	0,0307	0,0203	0,0510
f	2	0,0174	0,0148	0,0322
g	2	0,0173	0,0225	0,0398
h	1	0,0542	0,0285	0,0827
i	3	0,0150	0,0162	0,0318
j	1	0,0179	0,0174	0,0353
k	2	0,1527	0,0144	0,1671
Priemerné hodnoty		0,0358	0,0252	0,0610

Tabuľka 2

Miesto	Počet analyzovaných vzoriek	Suma HCH+HCB ø hodnoty	Suma DDT ø hodnoty	Spolu chlórované insekticídy ø hodnoty
a	5	0,0961	0,1294	0,2369
b	2	0,2321	0,0506	0,2930
c	5	0,1195	0,0893	0,2269
d	4	0,1469	0,1138	0,2783
e	2	0,0450	0,0228	0,1172
f	2	0,0849	0,0237	0,1417
g	1	0,0800	0,0545	0,1520
Priemerné hodnoty za rok 1978		0,1175	0,0858	0,2232

Náplň kolóny:

v 1. prípade 3% silikónový tuk OV 17 na aktívovanom Diatomite C

v 2. prípade zmesná náplň 1,5 % SP 2250 + 1,95 % SP 2401 na Supelcoporte 100/120 mesh

Použitý detektor: detektor elektrónového záchytu

Teplota kolóny: 220 °C

Teplota detektora: 250 °C

Teplota injekčného priestoru: 250 °C

Nosný plyn: dusík

Prietok nosného plynu: 60 ml/min

Rýchlosť posunu papiera na zapisovači 1 cm/min

V analyzovaných vzorkách boli metódou plynovej chromatografie stanovené tieto reziduá chlórovaných pesticídov:

α -HCH + HCB, γ -HCH tzv. lindan, β -HCH, δ -HCH, heptachlór, aldrín, chlórđan, DDE, DDT, DDD, metoxychlór.

Retenčné časy jednotlivých pesticídov boli stanovené vzhľadom k jednej zložke — v našom prípade to bol aldrín. U viaczložkových pesticídov, ako bol chlórđan, toxafén, naše experimentálne výsledky ukázali prítomnosť viacej pík, ako uvádza literatúra. Pretože neboli k týmto štandardom priložené vzorové chromatogramy, nebola možná žiadna konfrontácia a tým ani kvantitatívne vyhodnotenie. Prítomnosť týchto reziduí chlórovaných insekticídov bola označená vo výsledkoch znamenkom +.

Celkove od roku 1977 bolo na našom pracovisku analyzovaných 74 vzoriek (a to vzorky sladovníckeho jačmeňa, sladu, sladiny, mladiny a piva).

Tabuľka 3

Vzorka	Priemerne zistené hodnoty reziduí chlórovaných insekticídov v mg/kg	%
Jačmeň	0,0935	100,0
Slad	0,0735	78,6
Sladina	0,0035	3,8
Pivo	0,0034	3,7

V roku 1977 boli odobrané vzorky sladovníckeho jačmeňa z 11 miest SSR. Prehľad obsahu reziduí chlórovaných insekticídov je uvedený v tabuľke 1. Výsledky sú stanovené v mg insekticídu na kg jačmeňa.

V roku 1978 boli odobrané vzorky sladovníckeho jačmeňa zo 7 miest. Obsah reziduí chlórovaných insekticídov je uvedený v tabuľke 2.

Pri porovnaní s návrhom normy obsahu cudzorodých látok v požívatinách vypracovaným Výskumným ústavom hygieny, podľa ktorého limit pre DDT vyjadrený ako suma (DDT + DDE + DDD) je 0,1 mg na kg, pre lindan je limit 0,1 mg/kg, nevyhovela v roku 1977 1 vzorka a v roku 1978 7 vzoriek.

V ďalšej práci sme sledovali zmeny obsahu reziduí chlórovaných insekticídov v priebehu výroby od jačmeňa až po finálny výrobok — pivo.

Z vopred analyzovaných vzoriek jačmeňa bol na mikroskladovni VVZ vyrobený slad, u ktorého boli taktiež stanovené reziduá chlórovaných insekticídov. Z tohto sladu bolo laboratórne pripravené pivo, ktoré bolo taktiež podrobené analýze. Podmienky plynovej chromatografie boli totožné s podmienkami pri analýze jačmeňa a sladu. Priemerné zistené hodnoty sú uvedené v tabuľke 3.

Porovnaním obsahu hodnôt chlórovaných insekticídov v jačmeni a pive z tabuľky 3 je vidieť, že hodnoty v pive dosahujú len cca 4 % z pôvodných hodnôt v jačmeni.

Ondříšková, G. - Sedová, V.: Skúsenosti pri vyhodnocovaní cudzorodých látok v sladovníckom jačmeni, slade a pive. Kvas. prům. 26, 1980, č. 7, s. 149—151.

Od zahájenia úlohy „Sledovanie obsahu chlórovaných insekticídov v jačmeni a v pivovarských surovinách“, t. j. od roku 1977 bolo spracovaných 74 vzoriek, týkajúcich sa sladovníckeho jačmeňa, sladu, sladiny, mladiny a piva. Výsledky boli porovnané s normou povolených limitov pre obsah DDT a jeho metabolitov a taktiež HCH. Pri pokusoch prevedených až po hotový výrobok — pivo, bolo zistené, že približne 4 % z celko-

vého obsahu chlórovaných insekticídov v jačmeni prechádza do piva.

V ďalšej časti práce budú vybrané okresy pre trvalé sledovanie rezíduí chlórovaných insekticídov v jačmeni, aby bolo možné porovnať stav v ich obsahu ročne.

V záujme zdravotnej nezávadnosti požívatín sa bude naďalej zaoberať otázkou obsahu rezíduí chlórovaných insekticídov v hotovom výrobku, kde máme v pláne preveriť novšie analytické postupy.

Trvalou úlohou zostáva taktiež sledovanie rezíduí chlórovaných insekticídov v exportných sladoch, aby sme vyhověli požiadavkám zahraničných odberateľov.

Ондришекова, Г. — Седьова, В.: Опыт по оценке влияния присутствия загрязняющих примесей в ячмене, солоде и пиве. Квас. прум. 26, 1980, № 7, стр. 149—151.

Со дня начала работ по решению задачи «Изучение содержания хлорированных инсектицидов в сырье, применяемом пивоваренной промышленностью», т. е. с 1977 года, были анализированы 74 образца ячменя, солода, сладкого сусла, охмеленного сусла и пива, статочное содержание инсектицидов сравнивалось с допускаемыми пределами, указанными для дихлордифенилтрихлорэстапа и гексахлорциклогексана, а также для метаболитов ДДТ. Было установлено, что из инсектицидов, имеющих в ячмене примерно 4 % переходят в пиво.

В следующей фазе исследования будут выбраны районы, где будет систематически определяться остаточное содержание хлорированных инсектицидов в ячмене для изучения его изменений во времени. В интересах здравоохранения будет анализироваться пиво, причем будут применяться более точные аналитические методы. Строго будет контролироваться содержание хлорированных инсектицидов в экспортированном солоде, чтобы его свойства отвечали требованиям зарубежных покупателей.

Ondříšková, G. - Sedová, V.: Research Works of Effects Due to the Presence of Foreign Matters in Malting Barley, Malt and Beer. Kvas. prům. 26, 1980, No. 7, pp. 149—151.

From the start of research works on the problem: „Effects of chlorinated insecticides present in barley and other products used in brewing industry“, i. e. from 1977, altogether 74 samples of malting barley, malt, sweet wort, hopped wort and beer have been analyzed. The results are compared to limits specified in

regulations for DDT and its metabolites and also for HCH. It has been established that roughly 4 % of the total amount of applied chlorinated insecticides present in barley is transferred to beer.

In the next stage of research works several barley growing districts will be selected for systematic analyses of residual chlorinated insecticides in barley and for evaluating fluctuation of their concentrations in longer periods. For higher accuracy new analytic methods will be introduced.

Concentrations of residual chlorinated insecticides must be duly controlled in beer to keep them within limits specified in binding regulations for food products. Also in exported malt their concentration must be reduced to minimum to comply with the requirements of foreign customers.

Ondříšková, G. - Sedová, V.: Erfahrungen mit der Auswertung der Fremdstoffe in Braugerste, Malz und Bier. Kvas. prům. 26, 1980, No. 7, S. 149—151.

Seit dem Beginn der Forschungsarbeit „Verfolgung des Gehalts der chlorierten Insektizide in der Gerste und den Brauerei-Rohstoffen“, d. h. seit dem Jahr 1977 wurden 74 Proben von Braugerste, Malz, ungehopfter und gehopfter Würze und Bier verarbeitet. Die Ergebnisse wurden mit der Norm der zugelassenen Limite des Gehalts an DDT, DDT-Metaboliten und HCH verglichen. Bei den bis ins Fertigbier durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, daß ungefähr 4 % des gesamten Gehalts an chlorierten Insektiziden in der Gerste in das Bier übergeht.

In dem weiteren Teil der Arbeit werden Gebiete (Bezirke und Kreise) für die Dauerverfolgung des Gehalts der Residuen der chlorierten Insektizide in der Gerste ausgewählt werden, sodaß die Möglichkeit des Vergleichs der Werte in den nacheinander folgenden Erntejahren bestehen wird.

Im Interesse der hygienischen Unschädlichkeit der Lebensmittel werden sich die Autoren weiter auch mit der Frage des Gehalts der Residuen chlorierter Insektizide im Fertigbier befassen; im Plan ist auch die Überprüfung der analytischen Methoden.

Als Daueraufgabe wird auch die Verfolgung der Residuen der chlorierten Insektizide in Exportmalzen angesehen, wodurch den Forderungen der ausländischen Malzabnehmer Rechnung getragen werden soll.