

Původ a význam cizorodých látek v potravinách a speciálně v pivu

663.41.022.3
664.022.3

Ing. GABRIELA BASAŘOVÁ, DrSc., Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

Předneseno na Pivovarsko-sladařském semináři v Plzni ve dnech 13. a 14. listopadu 1980

Úvod

Účelem sdělení je upozornit na problematiku cizorodých látek v potravinách a nápojích, která se stala v posledních letech velmi aktuální i pro výrobky sladařského a pivovarského průmyslu.

Sledování hladiny cizorodých látek v potravinářských výrobcích je dnes středem pozornosti všech mezinárodních organizací, které řeší otázky výživy, ochrany zdraví obyvatelstva a čistoty životního prostředí. Postupně jsou zpřesňovány a vyhlášovány minimální hranice obsahu reziduí cizorodých látek v poživatinách, které jsou závazné pro prodej na světovém trhu.

Moderní toxikologie, která se zabývá hodnocením účinku cizorodých látek se dnes již netýká pouze stupně jedovatosti, nýbrž zahrnuje i účinky vlivu dlouhodobého působení minimálních koncentrací určitých chemických sloučenin na biologické systémy, tj. i na člověka. Do sledování byly zahrnuty nejen látky přidávané do potravin pro jejich úpravu, ale veškeré změny technologie, které cestou mikrobiální či chemickou mohou způsobit zvýšení cizorodých látek v potravinách a nápojích. Hlavním zájmem moderní toxikologie je bezpečnost potravin, tj. praktická jistota, že nenastane poškození zdraví člověka při průběžné konzumaci.

Cizorodými látkami v poživatinách se rozumějí látky, které nejsou přirozenou složkou poživatin, nebo se nepoužívají samostatně jako poživatiny nebo typické potravinářské přísady, nebo nejsou pro daný druh poživatin charakteristické, popř. jejichž přítomnost v poživatině nebo výše jejich množství může mít vliv na zdraví člověka [1].

Cizorodé látky se v zásadě rozdělují do tří skupin [2]:

1. Kontaminanty —
 - a) toxiny mikrobiálního původu,
 - b) znečištění z přírody,
 - c) zbytky z chemizace zemědělství,
 - d) znečištění z výrobního zařízení.
2. Endogenní cizorodé látky, které vznikají interakcemi mezi přirozenými látkami poživatin a exogenní cizorodu látkou.
3. Aditiva, tj. látky přidávané do potravin ke zlepšení jejich kvalitativních vlastností.

Kontaminanty

Z hlediska vážných toxických účinků na lidské zdraví jsou stále nejnebezpečnější mikrobiální kontaminace poživatin [3]. Lze připomenout poškození lidského organismu způsobená rodem *Enterobacteriaceae*, nebo tzv. botulismus, čili otravy toxiny produkovanými rodem *Clostridium botulinum* a účinek *staphylococcálních toxinů*.

Velice toxické s kancerogenními účinky jsou produkty sekundárního metabolismu plísní, které se v široké paletě vyskytují v potravinách.

U pšenice a vína např. jde o možný výskyt aflatoxinů, u ječmene o aflatoxiny a ochratoxiny a u jablečných šťáv o patulin.

Z chemického hlediska jsou jedny z kontaminantů poživatin znečištění z prostředí. Jsou to např. exhaláty ze závodů, automobilového provozu a radioaktivní znečištění.

Další skupinu kontaminantů potravin a nápojů tvoří znečištění pocházející z výrobního zařízení. Patří sem rezidua těžkých kovů, výluhy z obalů, dezinfekčních přípravků a podobně.

Velice vážnými kontaminanty se stále se zvyšujícím podílem na toxicitě poživatin jsou cizorodé látky, jejichž původcem jsou zbytky z chemizace zemědělství. Jde o rezidua insekticidů (chlórované pesticidy, organofosfáty, karbamáty, organické a anorganické sloučeniny kovů), fungicidů, herbicidů, rodenticidů a antibiotik [4].

Zvyšuje se i nebezpečí pocházející ze znečištění vod způsobeného stoupající koncentrací dusitanů a dusičnanů. Poslední z jmenovaných znečištění způsobuje vážná až smrtelná onemocnění kojců a batolat tzv. bethe-moglobinemii.

Endogenní cizorodé látky

Ve skupině endogenních cizorodých látek, které se tvoří vzájemnými reakcemi přirozených složek potravin s cizorodou exogenní látkou dominují svým kancerogenním účinkem nitrosaminy. Vznikají hlavně reakcí v poživatinách běžně přítomných sekundárních aminů s oxidy dusíku vyskytujícími se ve spalínách a znečištěném ovzduší.

K endogenním cizorodým látkám patří uretany vznikající z diethyluhlíčanů při reakci s amoniakem, dále v některých případech Maillardovou reakcí vzniklé komplexy karbonylových látek s aminosloučeninami, toxické jsou účinky produktů tvořících se v poživatinách působením záření nebo vlivem jiných fyzikálních faktorů [2].

Aditiva

Třetí skupinu cizorodých látek tvoří tzv. aditiva. Jde o přípravky a chemikálie přidávané do potravin ke zlepšení kvality. Jsou to prostředky zvyšující skladovatelnost poživatin (včetně konzervačních přípravků), stabilizátory, antioxidanty, barviva a bělidla, přípravky pro zlepšení fyzikálních vlastností potravin (např. emulgátory a komplexotvorné sloučeniny). Velice rozšířená jsou aroma a esence k úpravě chuti a vůně, dále sladidla, látky okyselující, hořčící, intenzifikátory a modifikátory chuti apod [4].

Aditiva čili přídavné látky se nacházejí na hranici toxicity. Mohou být používány pouze po řádném vyzkoušení zdravotnickými orgány na aktivní, subchronickou a chronickou toxicitu, kancerogenitu a mutagenitu. Jejich nebezpečnost závisí na tom, do jaké míry vládní

úřady dbají na lékařský dohled a hloubku kontroly do-
držování předepsaných povolených dávek a způsobů dáv-
kování.

Aditiva většinou mohou poškodit zdraví při konzuma-
ci jimi upravených poživatin těhotnými ženami, dětmi a
nemocnými lidmi ať už z neznalosti spotřebitele o mož-
ných účincích aditiv či pro nedostatečné označení dru-
hu a dávky použitých aditiv na obalu poživatin.

Aktuální rezidua cizorodých látek pro slad a pivo

Sladařského a pivovarského průmyslu se z problema-
tiky cizorodých látek dotýká především kontaminace
způsobená chemizací zemědělství. Jde o rezidua chlóro-
vaných pesticidů, organofosfátů, anorganických a orga-
nických sloučenin kovů. V posledních dvou letech se
dostala do popředí zájmu rovněž kancerogenita nitros-
aminů.

Pesticidní látky se používají na ochranu rostlin proti
škůdcům, přenášecům chorob i proti plevelu. Jsou to
většinou látky syntetické, ale mohou být i přírodního
původu. Jejich používání je v současné době velmi roz-
šířeno, protože umožňují zamezit ztrátám v rostlinné
výrobě a tím zvýšit produkci potravin a krmiv. Přestože
existuje pro jejich použití řada omezení a přesných před-
pisů, které se týkají dávek, způsobů a doby aplikace,
nelze se ubránit tomu, aby se v potravinách nevyskytla
jejich rezidua.

Největší pozornost se ve světě i u nás věnuje reziduí-
m insekticidů na bázi chlórovaných uhlovodíků. Tyto lát-
ky jsou velmi persistentní [5]. Například u DDT nastane
95% rozklad v půdě až za 12 let, u Lindanu za 7 let.

Přestože se jich dnes již nepoužívá, jejich rezidua mo-
hou být v půdě, odkud je přijímají rostliny.

Bylo zjištěno, že chlórované pesticidy, jejichž stálost
a pomalý rozklad byly považovány za výhodu, jsou prá-
vě pro tyto vlastnosti nebezpečné lidskému zdraví. Re-
zidua z požitých kontaminovaných potravin a nápojů se
dlouhodobě ukládají v tukových tkáních a tím vznikají
možnosti chronického poškození organismu.

V tabulce 1 jsou uvedeny běžné chlórované pesticidní
látky se specifikací použití, přijatelnou denní dávkou
jako reziduum v potravinách na kg hmotnosti člověka
a toxicita člověka vyjádřená akutní letální dávkou v mg
na kg hmotnosti [6, 7].

Vedle uvedených přípravků se mohou v surovinách a
potravinách z dovozu vyskytovat další rezidua chlóro-
vaných pesticidů jako DDD (TDE), Chlordarnu, Hepta-
chloru, Aldrinu, Izodrinu, Alodanu a Telodrinu. Tyto
přípravky jsou většinou toxicitější než DDT.

Otrava chlórovanými pesticidy postihuje především
centrální nervový systém. Smrtelné dávky jsou vysoké
(4–6 g). Chronická otrava se projevuje hubnutím;
ochrnutím svalstva a dýchání.

Dalším druhem insekticidních látek používaných v ze-
mědělství jsou organofosfáty. Na rozdíl od chlórovaných
pesticidů jsou organofosfáty méně rezistentní vzhledem
ke zvýšené rozpustnosti ve vodě, rychle se degradují,
proto se jim dnes dává přednost před chlórovanými pes-
ticidy, jsou však toxicitější. Při otravě jimi se porušuje
nervový systém s typickými symptomy jako průjem, sli-
nění, poruchy dýchání a ochabnutí svalů.

V další tabulce 2 jsou uvedeny toxikologické aspekty
podle údajů mezinárodní organizace FAO a WHO vy-
jádřené v přípustné denní dávce pro člověka v mg na
kg tělesné hmoty. K porovnání jsou uvedeny tolerance,
které vjadřují nejvyšší přípustné množství reziduí
v plodinách a poživatinách v mg/kg jako následek schvá-
lené aplikace k jejich ochraně příslušnými organofosfáty
podle Hygienických předpisů ministerstva zdravotnictví
ČSR.

Tabulka 1. Použití, přípustná denní dávka pro člověka a
akutní letální dávka chlórovaných pesticidů [6, 7]

Pesticid (ob- chodní název)	Použití	Přípust- ná denní dávka pro člověka mg/kg tělesné hmoty	Akutní letální dávka mg/kg
DDT (Glykol, Dynocid)	proti hmyzu vyvo- lávajícímu epide- mie	0,010	500
DMDT methoxychlor	ovocnářství	0,100	7 500
HCH tech.	ochrana ze- mědělských plodin,	—	600 mg
Lindan - γ izomér (Gama- cid, Gamalin)	lidí zvířat před hmyzem	0,0125	150 mg
Toxafen	proti škůdcům řep- ky	—	150
Dieldrin	mořidlo osiva	0,0001	25 mg
Endrin	proti škůdcům a rhodenticid	—	150 mg

Tabulka 2. Přípustná denní dávka organofosfátů pro člo-
věka a jejich tolerance

Organofosfát	Přípustná denní dávka pro člo- věka v mg/kg tělesné hmoty	Tolerance mg/kg
Dichlorvos	0,004	0,02–0,1 (0,02)
Trichlorfon	0,01	0,1–1,0 (0,05)
Parathion	—	0,5–1,0
Malathion	—	0,5
Diazinon	0,002	0,5–0,7 (0,5)
Dimethoát	—	1,0–2,0

Z těžkých kovů, které se mohou vyskytnout v potra-
vinách a nápojích jsou výrazně toxické arsen, olovo a
rtuť. Pokud se týká celé škály dalších kovů, obsažených
v stopových množstvích běžně v poživatinách, lze o nich
hovořit jako o cizorodých látkách až po překročení urči-
té koncentrační hranice.

Stopová množství těžkých kovů jsou nezbytně nutná
pro proces výroby řady poživatin a především u kvas-
ných technologií. Kovové ionty jsou např. důležitými ka-
talyzátory biochemických reakcí, součástí molekul enzy-
mů, stimulatory výživy a růstu technologických mikro-
organismů apod.

Na druhé straně řada druhů kovových iontů působí
negativně na kvalitativní vlastnosti poživatin, avšak ne-
lze ještě hovořit o toxicitě ve vztahu ke zdraví člověka.

Příkladem jsou známé vlivy kovových iontů na kva-
litu piva. Například železo a měď působí jako kataly-
zátory reakcí vedoucích ke vzniku koloidních zákalů
[8, 9], cín vyvolává zákal přímo [10]. Železo, nikl, ko-
balt ovlivňují nepřímo vazbu oxidu uhličitýho v pivu
a podporují tzv. přepěňování piva [11].

Kovové ionty přispívají k tvorbě karbonylových látek
a tím zhoršují chuťové vlastnosti piva [12]. Na druhé
straně však měď inhibuje vývin sirovočíska a merkaptan-
ů při kvašení a dokvašování, čili ovlivňuje organolep-
tickou kvalitu v pozitivním smyslu [13].

Tabulka 3. Nejvyšší přípustné koncentrace kovů v nápojích (1) a jejich průměrná koncentrace v pivu (1)

Prvek nebo sloučenina	Přípustné množství v nápojích mg l ⁻¹	Průměrná koncentrace v pivu ppm
Antimon	0,05	—
Arsen	0,05	pod 0,02
Cín	5,0	0,05
Hliník	5,0	—
Chrom	0,05	—
Kadmium	0,01	—
Měď	1,0	0,2
Nikl	0,03	0,1
Olovo	0,1	0,05
Rtuť	0,001	0,01
Zinek	5,0	0,1
Železo	BZO	0,25
Kobalt	—	0,05
Mangan	—	0,2

Tabulka 4. Příspěvek jednotlivých druhů poživatin na denní zvýšení hladiny NDMA v potravě, suma nitrosaminů: (1,1 µg/na osobu při běžné spotřebě)

Potravina	% podílu na zvýšení NDMA	% hmotnostního podílu ve spotřebě
Pivo	64	24
Maso a uzeniny	10	9
Sýry	1	1
Ostatní	25	66

Krebszentrum Heidelberg 1979

Většina jmenovaných kovů je přirozenou složkou pivoarských surovin, účastní se celého technologického procesu a je přítomna v hotovém výrobku. Jejich koncentrace během výroby běžně klesá postupným vylučováním v kalech, adsorpcí na pivoarské kvasinky apod.

Příčinou zvýšeného množství kovů, hlavně mědi v pivě až na hranici toxicity mohou být rezidua postřikových látek aplikovaných na chmel.

Odpady z průmyslových objektů, které vznikají při spalování, včetně hustého automobilového provozu, mohou kontaminovat v určitých oblastech vegetace ječmene či chmele i těžkými kovy silného toxického účinku jako je arsen, olovo a rtuť.

Ve sladu se může zvýšit obsah arsenu při přímém spalování uhlí [14].

Menším rizikem z hlediska zdravotního a spíše s nepříznivým účinkem na technologii a kvalitu piva je zvyšování obsahu kovových iontů v meziproduktech a pivu jejich vylučováním z technologických zařízení. Příkladem je možné zvyšování koncentrace mědi v mladinách z měděných varních pánví, železa, niklu a kobaltu z nádob z nerezavějící oceli, hliníku a hliníkových materiálů. Dalším zdrojem zvýšeného podílu kovů v pivě může být provozní voda kontaminovaná z vnějšího přírodního prostředí. Nelze opomenout i možnost přispívání k nárůstu koncentrace kovů v pivu z aplikovaných filtračních a stabilizačních přípravků.

V běžném průměru se koncentrace kovových iontů ve sladu a pivu nachází hluboko pod přípustnou hranicí [15, 16, 17, 18], jak potvrzují údaje v tabulce 3. Ovšem potenciální nebezpečí případného výrazného zvýšení ko-

Tabulka 5. Pivoarské suroviny a surogáty

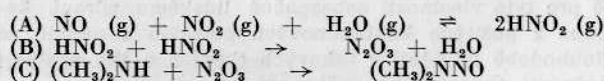
	Počet vzorků	NDMA ppb
Neupravená nebo průmyslová voda	18	ND
Ječmen	2	ND
Rýže	7	<0,5
Rýžová moučka	1	1,6
Kukuřičný škrob	2	<0,5
Kukuřičný šrot	5	<0,5
Pivoarské sirupy	3	ND
Chmel	> 20	ND - 2
Slady a směsi	10	2—79
Karamelový slad	1	<0,5
Tekuté kvasnice	7	ND - 2

Chappel 1980

Tabulka 6. Nitrozační činidla

Látka	Aktivita	Médium
HNO ₂ NO ₂ N ₂ O ₃	inaktivní inaktivní aktivní	voda, plyn, organická rozpouštědla
NO ₂ /N ₂ O ₄	aktivní	voda, plyn, organická rozpouštědla
H ₂ ONO ⁺	aktivní	voda

Tabulka 7. Vznik NDMA



$$\text{Rychlost} = K(\text{R}_2\text{NH}) \cdot (\text{HNO}_2)^2$$

vů na hranici toxicity v pivu, stejně jako v jiných potravinách se neustále znásobuje, a proto je kontrola potravin a nápojů z hlediska obsahu kovových iontů nutná.

Podle současných poznatků patří mezi nejsilnější známé kancerogenní látky nitrosaminy. Z přibližně 130 jejich zástupců byly minimálně u 80 % prokázány kancerogenní účinky [19]. Na široké skupině zvířat bylo potvrzeno, že nitrosaminy působí velké spektrum tumorů prakticky všech orgánů. Nenašly se druhy zvířat, které by byly proti těmto látkám rezistentní. Nebyla sice zjištěna epidemická účinnost nitrosaminů na lidi, ale je nepravděpodobné, že lidský organismus reaguje jinak než zvířecí.

V současné době se v potravinách a speciálně ve sladu a pivu sledují především koncentrace NDMA (N-nitrosodimethylamin), NDEA (N-nitrosodiethylamin), NPYR (N-nitrosopyrrolidonu) a NPIP (N-nitrosopiperidinu).

Odhadované hraniční hodnoty, které nemají kancerogenní účinek, jsou od 1 do 5 ppm (mg/kg).

Nitrosaminy obecně vznikají reakcí kyseliny dusité se sekundárními aminy, které jsou běžně přítomné v poživatinách [20]. Terciární aromatické aminy se účinkem kyseliny dusité nitrosují v poloze para, pokud není již substituována. Produkty nitrosace primárních aminů jsou nestálé a rychle se rozkládají. V zásadě sloučeniny, které mají na dusíkovém atomu vázaný jediný atom vo-

Tabulka 8. Vliv teploty a vlhkosti na vznik NDMA v průběhu hvozdění

Běžný hvozd Bez šíření	— cyklus 42 hodin Přímý ohřev - přírodní plyn		
	Doba hvozdění v hodinách	Teplota °C °F	% vláhy NDMA
	0	— —	46,9 0,3
	8	49 120	46,9 0,4
	18	60 140	9,4 10,0
	28	60 140	7,4 23,0
	38	65,5 150	5,1 31,0
	40	85 185	4,4 47,5
	42	86 187	4,3 54,0

díku, tj. sekundární aminy, sekundární amidy, sekundární sulfonamidy, vytvářejí s kyselinou dusitou N-nitrosodriváty, jejichž stálost závisí na povaze skupin spojených s dusíkem. Ze sekundárních aminů vznikají nitrosaminy s vysokými výtěžky.

Podle výsledků výzkumů provedených v NSR konzumuje normální spotřebitel denně v průměru 1,1 µg nitrosaminů [19].

Denně v průměru na osobu znamená přísun nitrosaminů z masa ve stravě 0,1 µg NDMA, 0,1 µg NPYR, 0,01 µg NPIP. Nejvyšší koncentrace nitrosaminů byly zjištěny ve slanině (max. 39 ppb), šunce (max. 11 ppb) a uzených rybách (max. 40 ppb).

Dávka nitrosaminů spotřebovaných denně v sýrech představuje na osobu 0,008 µg a je tedy extrémně nízká. Výskyt je zaznamenán vyšší u tvrdých sýrů v porovnání s měkkými.

Další potraviny jako chléb, pečivo, mléko, mléčné produkty, ovoce, zelenina a nápoje přispívají na denní přijatou hladinu nitrosaminů z 24 %.

První pozitivní výsledky o obsahu nitrosaminů v nápojích pocházejí z roku 1977. U piva jsou zjišťovány vyšší koncentrace ve výšeprocentních a tmavých pivech v porovnání s ostatními druhy.

V NSR bylo doloženo, že při průměrné hodnotě 1,3 ppb NDMA v pivě znamená při roční spotřebě piva 150 l na hlavu denní příjem NDMA na osobu 0,7 µg pro muže a 0,3 µg pro ženu, což představuje 64 % podíl na zvýšení hladiny nitrosaminů v potravě.

Rekapitulace podílů NDMA v potravinách podle výzkumů provedených v NSR je uvedena v tabulce 4.

Za základní zdroj nitrosaminů v pivě byl označen slad [19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 a další]. Slady vyrobené na hvozdech s přímým vyhříváním obsahují všeobecně podstatně zvýšenou hladinu nitrosaminů. V tabulce 5 jsou uvedeny průměrné koncentrace nitrosaminů podle Chapela [24] zjištěné v pivovarských surovinách.

V topných plynech je přítomna řada nitrosujících sloučenin, které reagují především se sekundárními aminy obsaženými v ječmenu, resp. tvořícími se během klíčení. V tabulce 6 jsou uvedeny nitrosující sloučeniny spalin. Mezi jednotlivými nitrosujícími sloučeninami existují interakční vztahy přeměny a tak i látky označené jako přímo inaktivní zasahují do tvorby nitrosaminů. Nejpravděpodobnější reakce tvorby NDMA vychází z reakce oxidů NO a NO₂ s vodou v plynném stavu za tvorby kyseliny dusité [28] (tabulka 7). Kyselina dusitá konverguje v anhydrid a vodu. Anhydrid reaguje s aminy sladu za tvorby nitrosaminů. V těchto interakcích je NO₂ přibližně 10krát účinnější než NO, ale směs obou oxidů je reaktivnější než samotného NO₂ [24, 29].

Tabulka 9. Vliv teploty na tvoření NDMA nepřímo vytápěný hvozd
množství NO₂ 5 ppm

Čas v hodinách	Teplota °C °F		NDMA ppb	
			lab. 1	lab. 2.
0	—	—	ND	4
2	49	120	ND	ND
4	49	120	ND	ND
7	57	135	ND	ND
9	57	135	ND	4
12	65,5	150	12	6
14	65,5	150	23	9
17	74	165	64	33
19	74	165	104	53
22	82	180	302	135
24	82	180	225	139

Tabulka 10. Distribuce NDMA ve sladu

Běžný hvozd — přímé vytápění bez šíření, přírodní plyn

	NDMA ppb
Slad	70
Pluchy	650—980
Kořínky	890
Endosperm	7,9—9,5

Tvorba nitrosaminů při hvozdění sladu je nízká, dokud teplota sladu nepřesahuje 60 °C a vláha nepoklesne pod 10 % (tabulka 8 a 9). V neposlední řadě ovlivňuje nitrosující reakce hodnota pH. V kyselejších podmínkách je tvorba NDMA nižší. Nitrosaminy se kumulují v kličkách. Na pluchy se dostávají při předělávání hromad (tabulka 10).

Kromě dnes pozitivně prokázaného vlivu spalin (0,1 % sušicího vzduchu) při hvozdění na obsah NDMA ve sladu a tím i v pivu bylo potvrzeno, že koncentrace nitrosaminů ve sladu ovlivňují nitrosující látky ze znečištěného ovzduší při umístění sladoven v blízkosti továrních objektů, velkých měst a dálnic [27]. Dále účinně podporují tvorbu nitrosaminů zvýšené koncentrace nitrátů v provozních vodách a ve chmelu.

Podle Postela [30] tyto dvě suroviny představují polovinu z množství nitrátů obsažených v pivu. Baktérie izolované z infikovaných kvasnic (nikoli kvasnice) mohou redukovat nitráty na nitrity a tím podporovat nitrosující aktivitu, protože se teoreticky může předpokládat, že aminy běžně obsažené v pivu mohou reagovat s nitrity při pH piva za tvorby nitrosaminů.

Nelze podceňovat ani skutečnost, že v zemědělství používané herbicidy a fungicidy obsahují přímo nitrosaminy, které přetrvávají v půdě a přecházejí do vegetace [24, 31]. Dále jsou to pomocné látky a přípravky, používané při výrobě sladu a piva, které mohou přinášet určité koncentrace nitrosaminů, nebo podporovat jejich tvorbu. Mezi ně patří např. stabilizátory, antioxidanty, různá aditiva a plyny.

Vzhledem k dosavadním poznatkům vědy o výskytu a mechanismu působení nitrosových sloučenin je zřejmé, že v zemích s vysokou spotřebou piva je nutno problematice obsahu nitrosaminů v kontrole a výzkumu pivovarsko-sladařského průmyslu věnovat zvýšenou pozornost. Výsledkem prokázaného podílu nitrosaminů piva na celkový podíl denního příjmu v potravě je skutečnost,

že v řadě zemí již byly vyhlášeny maximální přípustné hranice nitrosaminů (NDMA) ve sladu 2,5 ppb ($\mu\text{g/kg}$) a v pivu 0,5 ppb ($\mu\text{g/kg}$). Jde o velmi nepatrné koncentrace, které vyžadují v kontrole zavedení speciálních pracovních metodik s náročnou přístrojovou technikou. Z rozhodnutí Federálního ministerstva zemědělství a výživy za účinné devizové dotace a. s. Koospol se v současné době buduje ve VÚPS Praha speciální oddělení pro cizorodé látky.

Basařová, G.: Původ a význam cizorodých látek v potravinách a speciálně v pivu. Kvas. prům., 27, 1981, č. 1, s. 6—15.

V současné době se neustále zpřísňuje kontrola reziduí cizorodých látek v poživatinách k ochraně lidského zdraví. Této situaci pomáhá i vývoj moderních citlivých metod, které identifikují i stopová množství. Maximální přípustné hranice určitých typů reziduí se postupně snižují.

Ve sladu a pivě se sledují především rezidua pocházející z chemizace zemědělství. Do této skupiny kontaminantů patří především zbytky insekticidů na bázi chlоровaných uhlovodíků, organofosfáty a organické i anorganické sloučeniny kovů. Podle dosavadních výsledků výzkumů prováděných ve VVZ Bratislava a VÚPS Praha jsou koncentrace v surovinách a pivu u vzorků z našeho pivovarsko-sladařského průmyslu v průměru pod povolenými hodnotami uváděnými hygienickými směrnici ministerstva zdravotnictví ČSR.

Další potenciální skupinou kontaminantů sladu a piva jsou rezidua těžkých kovů. Jejich původ kromě chemizace zemědělství je v průmyslovém znečištění v určitých oblastech, uvolňováním z výrobního zařízení a pomocných materiálů. Předběžné analýzy z VÚPS Praha, poukazují na hladiny reziduí těžkých kovů pod povolené hranice výše uvedenou směrnici.

Celoseťově se slad a pivo v současnosti kontroluje velmi důkladně na výskyt kancerogenních látek nitrosaminů. Hlavním zdrojem těchto endogenních kontaminantů je slad hvozděný přímými spaliny. Ke zvýšení hladiny přispívá i znečištění ovzduší a některé typy insekticidů používaných v zemědělství, včetně zvýšené koncentrace nitrátů a nitritů v provozních vodách. Na světovém trhu jsou odmítány výrobky, které mají vyšší hladinu nitrosaminů, a to u sladu nad 2,5 ppb a piva nad 0,5 ppb.

Literatura

- [1] Ministerstvo zdravotnictví ČSR: Hygienické předpisy. Svazek 43/1978, 50: Směrnice o cizorodých látkách v poživatinách: Avicium zdravotnické nakladatelství 1978.
- [2] SZOKOLAY, A., ROSIVAL, L., FELLEGIOVÁ, M.: Cizorodé látky jako problém hygieny a výroby poživatin. In: Cizorodé látky v poživatinách Tatranská Lomnica 1970, sv. č. 5.
- [3] LLOYD, G. M.: J. Inst. Brew. 82, 1976, s. 59.
- [4] DAVÍDEK J.: Průmysl potravin 30, 1979, s. 194.
- [5] ZEMÁNEK, J.: Průmysl potravin 30, 1979, s. 196.
- [6] WHO/FAO: Evolution of the Toxicity of Pesticide Residues in Food, Roma 1965.
- [7] ROSIVAL, L., SZOKOLAY, A.: Cizorodé látky v poživatinách. Vydavatelstvo Osveta, Bratislava 1969.
- [8] CHAPON, L.: J. Inst. Brew. 71, 1965, s. 299.
- [9] HUDSON, J. R.: J. Inst. Brew. 64, 1958, s. 157.
- [10] CLARCK, A. G.: J. Inst. Brew. 66, 1960, s. 323.
- [11] LUYKK, J. M. M.: J. Inst. Brew. 66, 1960, s. 399.
- [12] BLOCKMANS, G., DEVREUX, A., MASSCHELEIN, C. A.: Proc. EBC, Nice 1975, s. 699.
- [13] ŠROGL, J., VACKOVÁ, J., HLAVÁČEK I.: Kvasný průmysl 15, 1969, s. 193.
- [14] MARTIN, P. A.: J. Inst. Brew. 83, 1977, s. 15.
- [15] HELIU, T. M. K., SLAUGHTER, J. C.: J. Inst. Brew. 83, 1977, s. 15.
- [16] POSTEL, W., DRAWERT, F., GÜVENC, M.: Brauwissenschaft 25, 1972, s. 341.
- [17] WEYH, H., HAGEN, X., PEK, V. H.: Brauwissenschaft 21, 1968, s. 472.
- [18] POSTEL, W., DRAWERT, F., GÜVENC, M.: Brauwissenschaft 26, 1973, s. 46.
- [19] PREUSMANN R., EISENBRAND, G., SPIEGELHALDER, B.: Krebs-erzeugende Nitrosamine in Nahrungsmitteln; Presse und Öffentlichkeitsarbeit Deutsches Krebsforschungszentrum, Heidelberg, 10, 1. 1979.
- [20] KOVÁR, J., NOVÁK, J.: Preparativní reakce v organické chemii, CSAV, Praha 1956.
- [21] Annual Report, International Agency for Research on Cancer, Lyon 1977.
- [22] WALKER, E. A., CASTEGNARS, M., GARREN, L., TOUSSAINT, G., KOWALSKI, B.: J. Nat. Inst. 63, 1979, s. 947.
- [23] SPIEGELHALDER, B., EISENBRAND, G., PREUSMANN, R., Food. Cosmet. Toxicol 17, 1979, s. 29.
- [24] CHAPPEL, C.: Current Research on Nitrosamines in Beer. Toxicology Forum Arlington, Virginia March 1, 1980.
- [25] Tagesztg. für Brauerei: 76, 1979, s. 155.
- [26] Brauwelt: 119, 1979, s. 490.
- [27] Technisch-technologische Faktoren des Nitrosaminvorkommens in Malzen und Bieren. Brauwelt 119, 1979, s. 13/.
- [28] DUGLASS, M. L., KABACOFF, B. L., ANDERSON, G. A., CHENG, M. C.: J. Soc. Cosmet. Chem. 29, 1978, s. 581.
- [29] HORIE, Y.: nepublikováno, ref. cit. 24.
- [30] POSTEL, W.: Brauwissenschaft 29, 1976, s. 39.
- [31] GADHUEE, L. D.: US patent 3, 265, 566 (1966).

Басаржова, Г.: Источники и влияние посторонних примесей в пищевых продуктах, в особенности в пиве. Квас. прум. 27, 1981, № 1, стр. 6—15.

В интересах здравоохранения в настоящее время уделяется все больше внимания контролю содержания разных посторонних остатков в пищевых продуктах. Благодаря разработке современных весьма чувствительных приборов и новых аналитических методов можно точно обнаружить и определить даже малые, значительно рассеянные концентрации нежелательных примесей. Органы здравоохранения постепенно снижают допускаемые пределы концентраций.

В солод и пиво разные остатки попадают в основном вследствие химизации сельского хозяйства. Наиболее часто встечающимися загрязняющими веществами являются инсектициды на базе хлорированных углеводов, фосфатноорганические соединения и органические соединения металлов. Результаты анализов, осуществленных в лабораториях Исследовательского института пивоваренной промышленности в Праге и Братиславе доказали, что содержание вредных остатков в сырье, применяемом в чехословацкой пивоваренной промышленности и в пиве значительно ниже пределов, указанных в постановлениях чешского министерства здравоохранения.

Дальнейшей потенциальной группой веществ, загрязняющих своими остатками солод и пиво, являются тяжелые металлы. Кроме химизации сельского хозяйства определенную роль тут играют также загрязнение атмосферы выбросами из промышленных предприятий и разные производственные отбросы. Содержание тяжелых металлов находится, однако, также ниже допускаемых пределов.

Во всех странах мира с развитой пивоваренной промышленностью строго контролируется содержание в солоде и пиве веществ, вызывающих карциному, в первую очередь нитрозаминов. Источником этих эндогенных соединений является в основном солод, подвергнутый сушке непосредственно продуктами сгорания. Нитрозамины могут попасть в сельскохозяйственные продукты также из загрязненной атмосферы и некоторых инсектицидов. Они могут быть тоже причиной повышенного содержания в воде нитритов и нитратов. На рынках имеют сбыт лишь солод с содержанием нитрозаминов, не превышающим 2,5 ppb и пиво с содержанием ниже 0,5 ppb.

Basařová, G.: Sources and Importance of Foreign Matters Present in Food Products and Especially in Beer Kvas. prům. 27, 1981, No. 1, pp. 6—15.

In the interest of more efficient health protection more attention is now being paid to detecting harmful

3. Adhulupon $C_{20}H_{28}O_4-R_x$; R_x = methylbutyrylový zbytek.
4. Prehulupon $C_{21}H_{30}O_4-R_x$; R_x = izokapronový zbytek.
5. Posthulupon $C_{13}H_{24}O_4-R_x$; R_x = propylový zbytek.

Ve chmelu se obsah huluponů pohybuje zpravidla v rozmezí 0,1–0,2 max. do 0,5 % a jejich hořkost odpovídá čtvrtině až dvěma třetinám hořkosti izohumulonů. Huluponům jsou velmi blízké štěpné produkty zv. luputritiony až ke kyselině hulupinové. Mají asi třetinu hořkosti izohumulonů.

Oxidací a degradací hořkých kyselin se dojde od analogů β -hořké kyseliny ke kyselině humulinové a degradací analogů β -hořké kyseliny ke kyselině hulupinové.

Izomerace α -hořkých kyselin

Izomerace α -hořkých kyselin je nejdůležitější reakcí chemie chmele, a to proto, že právě izomerované sloučeniny jsou odpovědné v první řadě za hořkost piva. Jedním ze základních předpokladů skutečné organoleptické hořkosti určité složky chmelových pryskyřic je totiž přítomnost acylové skupiny v molekule. Z pivovarsky nejdůležitějších jsou dnes zv. trans- a cis-humulon.

Moštek a Čepička [21] citují, že z pivovarského hlediska má pro hořkost velký význam umístění dvojné vazby v postranním izohexenylovém řetězci u C_4 :



V poloze α a β označované sloučeniny, jako β -izohumulony nemají z pivovarského hlediska jako zdroje látek příjemné organoleptické hořkosti význam, neboť hořce vůbec nechutnají. Z toho důvodu mají význam pouze olejovité formy izohumulonů mezi dvojnou vazbou β a γ v izohexenylovém postranním řetězci označovaném často jako γ -izohumulony.

Alloizohumulon

Izomerací humulonů v mladině nebo v ústojném roztoku vařením humulonů při vyšším zředění, vytvářejí se dva páry izomerů, izohumulon A a B a alloizohumulon A a B v poměru asi 4,5–8 %.

Katalytické působení některých kovů na izomeraci analogů α -kyselin

Izohumulon A a B se tvoří při chmelovaru, resp. při různých procesech, při nichž se hořké chmelové látky mění alkáliemi, ultrazvukem apod. Regan [22] tvrdí, že poměr izohumulonů A : B je 40 : 60 a Rudin [23], který uvádí, že největší složkou hořkých látek v pivě je izohumulon A, vznikající působením 0,1 N uhlíkatu sodného. Zdá se, že jiný je rozdíl mezi množstvím izohumulonu A a izohumulonu B, resp. cis- a trans-izohumulonu a jiný mezi jejich hořkostí. Verzele a Dierkens [24] zjistili, že izohumulony by se mohly vyskytovat také

Úvod

Již odedávna je známo, že chmelové látky mají neobyčejný význam pro výrobu piva, jemuž kromě jiných chemických i fyzikálně chemických zásad a mikrobiologických účinků udělují typickou chuť. Kdyby nebylo chmelových látek, pouze sladová chuť takto vykvašeného piva by byla celkem prázdná, nelákající k napití. Ne každá chmelová hlávka varem ve sladně uděluje pivu stejnou chuť a stejnou bakteriostatickou účinnost na biologickou trvanlivost a má konečně i nestejnou chemickou i fyzikálně chemickou účinek.

Studiu jmenovaných vlastností byl věnován bezpočet citací, který přesáhl 700. Snažil jsem se k uvedeným citacím zaujmout osobní kritické stanovisko, avšak přesto přenechávám čtenáři na vůli, aby mé řádky posudil také sám. Dodatkem ještě poznamenávám, že uvádím také řadu různých analytických metod i některých mnou navržených, podle nichž možno posuzovat jak surovinu samotnou — chmel, tak i z něho vyrobené výrobky a sledovat změny jejich specifických látek během výroby piva, při chmelovaru a v hotovém pivě.

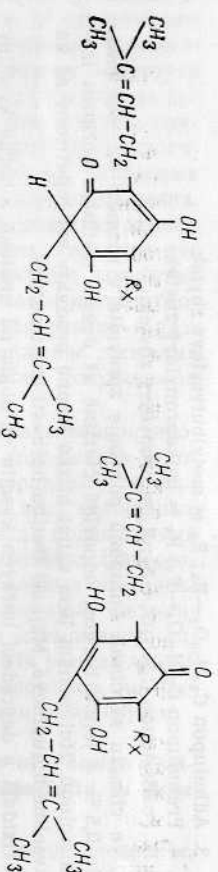
Chemie chmele

Nejennější částí chmelové révy je chmelová hlávka, jejíž chemické složení, jak uvádí *Liers* [1], *Malcev* [2] a *Schönfeld* [3] přepočteno na 100 dílů sušiny, je asi toto:

Minerální látky	5,5—9,2 %
Dusíkaté látky (přepočteno na bílkoviny)	12,0—24,0 %
Celkový obsah pryskyřic	12,0—21,0 %
Hořké látky a měkké pryskyřice	9,0—18,0 %
Tvrdé pryskyřice	0,3—3,5 %
Polyfenoly (trísloviny)	(u stárností hlávky mnohem více)
Chmelová silice	2,0—6,0 %
Sacharidy	0,2—1,8 %
Celulózová vlákna	3,0—4,0 %
Pektiny	12,5—13,5 %
Barevné látky (chlorofyl, xantin)	12,0—24,0 %
Vosk	
Organické kyseliny	zbytek
Enzymy	

Chmelové látky možno z pivovarského hlediska zařadit do dvou skupin: specifické látky, které činí chmel právě důležitou surovinou a nespécifické látky, které do výrobního procesu mlaj zvlášť typicky nezasahují, popř. jsou vůbec bezvýznamné a proto se o nich zvlášť nezmiňuji.

První skupina specifických látek je ve chmelu nejčastěji zastoupena a bude o ní pojednáno především. Nejhojnější jsou tu přítomny terpenové sloučeniny zv. humulopikoly. Tyto látky tvoří podstatnou součást chmelové moučky neboli lupulínu a označují se souhrnně jako chmelové pryskyřice, mezi nimiž se rozeznávají krystalické kyseliny α a β a příslušné měkké a tvrdé pryskyřice. Další látkou je chmelová silice, skládající se z pestré směsi víceméně lehce těkavých terpenových sloučenin, které dohromady vytvářejí vůni chmele. Po-



enolforma

ketoforma

Humulinony a jejich deriváty

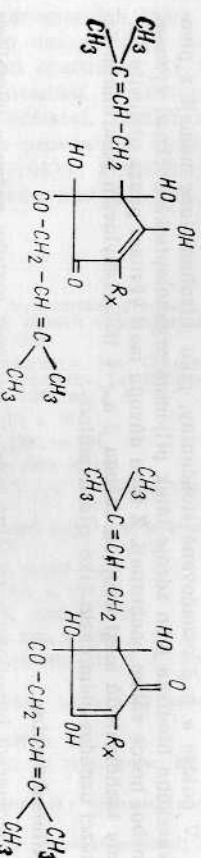
K měkkým α -pryskyřicím, tedy oxidačním produktům, se řadí skupina sloučenin, nazývaných humulinony, méně hořkých než α -hořká kyselina. Jejich názvy jsou odvozeny od názvu analogů humulonů a připonou. Dosud se označují jako γ -kyseliny. Jsou to:

1. Humulinon $C_{21}H_{30}O_6-R_x$; R_x = izovalerový zbytek.
2. Kohumulinon $C_{20}H_{28}O_6-R_x$; R_x = 2-izobutyrylový zbytek.
3. Adhumulinon $C_{22}H_{32}O_6-R_x$; R_x = metylbutyrylový zbytek.
4. Prehumulinon $C_{22}H_{32}O_6-R_x$; R_x = izokapronový zbytek.
5. Posthumulinon $C_{19}H_{26}O_6-R_x$; R_x = propylový zbytek.

Chmel obsahuje až 2 % humulinonů.

Produkty oxidace a izomerace β -hořké kyseliny a jejich stereoisomerů

Humulinony s pentacyklickým jádrem se vyskytují ve dvou tautomérních formách:



enolforma

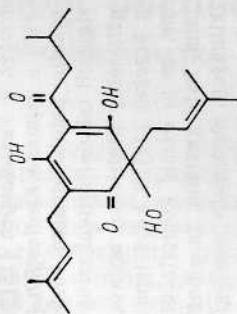
ketoforma

Humulopy a jejich deriváty

K autooxidačním produktům β -hořkých kyselin náleží humulopy. Podobně jako předchozí sloučeniny, humulinony, vznikají humulopy oxidací analogů β -hořké kyseliny. Vyskytují se ve dvou tautomérních formách. K těmto sloučeninám, dosud nazývaným δ -kyselinami náleží:

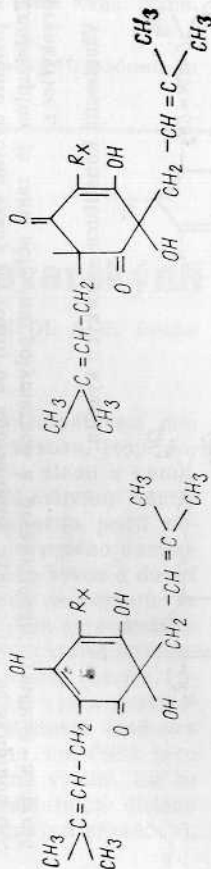
1. Humulopon $C_{20}H_{28}O_4-R_x$; R_x = izovalerový zbytek. Je poněkud silnější jednosýtnou kyselinou ($pK = 2,7$) a ve vodě se rozpouští poměrně snadno.
2. Kohumulopon $C_{19}H_{26}O_4-R_x$; R_x = izobutyrylový zbytek.

Podle *Keukeile* a *Verzele* [20] je nejpraktičtější cesta pro (-humulon) představována takto:



Analogy β -hořkých kyselin

Všebecná konstituce β -hořkých kyselin



β -kyseliny: enolforma

β -kyseliny: ketoforma

β -hořké kyseliny jsou směsí pěti opticky inaktivních sloučenin, které netvoří žádné komplexy s octanem olovnatým; s o-fenylendiaminem je naproti tomu tvoří. Jejich pivovarský význam byl ještě do posledních let podceňován, a to až do doby, než se zjistily jejich štěpné produkty.

1. Lupulon $C_{26}H_{38}O_4 - R_x$; R_x = izovalerylový zbytek (jako u humulon). Lupulon se vyskytuje v podobě slabě žlutých jehliček b. t. 92 °C a chutná jen nepatrně hořce, pK má hodnotu 6,0.
2. Kolupulon $C_{25}H_{36}O_4 - R_x$; R_x = izobutyrylový zbytek. Tato látka se vyznačuje b. t. 93–94 °C a má podobné vlastnosti jako lupulon.
3. Adlupulon $C_{26}H_{38}O_4 - R_x$; R_x = 2-metylbutyrylový zbytek. B. t. 82–83 °C. Další konstanty nejsou známy.
4. Prelupulon $C_{27}H_{40}O_4 - R_x$; R_x = izokapronyllový zbytek.
5. Postlupulon $C_{28}H_{42}O_4 - R_x$; R_x = propyllový zbytek. Obě sloučeniny nejsou dosud charakterizovány.

Analogy 4-desoxy- α -kyselin

4-desoxy- α -kyselina je směsí těchto pěti sloučenin: 4-desoxy-humulon, 4-desoxy-kohumulon, 4-desoxy-adhumulon, 4-desoxy-prehumulon, 4-desoxy posthumulon. Tyto sloučeniny se nalézají ve chmelu jen v malém množství. Chutnají hořce, jsou velmi citlivé na oxidaci a vůči teplotě.

slední specifickou látkou chmelové hlávky jsou látky polyfenolové povahy, triviálně označované jako chmelová tříslovina. Hořké chmelové kyseliny, jež udělují pívu více nebo méně charakteristickou chuť a vůni, přispívají k jeho pěnivosti a i jinak se uplatňují při jeho výrobě.

Wölmer [4] připravil krystalický humulon, α -hořkou kyselinu obecného vzorce $C_{21}H_{30}O_5$ o molekulové hmotě 362, který je v horké vodě nepatrně rozpustný. Humulon není sice pravou kyselinou, nemá typickou karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$, avšak přesto tvoří řadu solí. Kyselá povaha humulon se projevuje v jeho chemickém vzorci u 3. uhlíku enolovou vazbou, která dává s různými solemi charakteristické barevné reakce.

Druhou hořkou chmelovou látkou, na vzduchu mnohem nestálější než humulon, je lupolon zvaný též β -hořká kyselina obecného vzorce $C_{26}G_{38}O_4$ a molekulové hmotě 414. Je to látka opticky inaktivní, slabě jednosytná kyselina postrádající karboxylovou skupinu, tvořící po určité době s těžkými kovy dvojsytné soli. Lupolon se liší zvláště význačně od humulon tím, že podle *Stádníka* [5] jakož i podle *Windische*, *Koolbacha* a *Wintera* [6] nemá pravděpodobně hotovou enolovou vazbu, nýbrž je spíše v podobě své druhé tautomerální formy, ketoformě.

V čerstvém, normálně vyzrálém a neodsušeném chmelu se vyskytují hořké látky hlavně ve formě α -hořké kyseliny a β -hořké kyseliny, které jsou v neustálé míře prováděny příslušnými měkkými a tvrdými pryskyřicemi.

Obě skupiny vznikají postupným okysličováním a polymerací krystalické formy α - a β -hořké kyseliny. Měkké pryskyřice jsou světlejší než tvrdé, které se vyznačují téměř hnědou barvou. Tvrdé pryskyřice jsou označeny jako pryskyřice γ .

Saláč a *Dyr* [7] zjistili, že z γ -pryskyřice lze vyloužovat pryskyřici γ_1 a γ_2 a že z γ_2 -pryskyřice vzniká nakonec pryskyřice ω , hlinité konzistence jako konečný produkt stárnutí.

Ve vodních ústojných roztocích je humulon podle pH zcela nebo z části ve formě alkalických solí, nebo prakticky řečeno disociován na humulonové ionty. Je zcela možné, že humulon se štěpí jen když byl ionizován, což při pokusu za přítomnosti metanolu nenastává. Při vaření α -hořké kyseliny při pH vyšším než asi 7,00 probíhá štěpení podle monomolekulární rovnice. Rychlost štěpení α -hořké kyseliny není přímo úměrná koncentraci OH^- iontů. Varem humulon ve vodním roztoku a pH kol 8 vzniká nepřijemně chutnající kyselina humulinová. Molekula humulon reaguje s jednou molekulou vody a humulon se mění nejdříve na sloučeninu téže molekulové hmoty, avšak pentacyklické struktury; tuto sloučeninu nazvali *Windisch*, *Kolbach* a *Schleicher* [8] pryskyřici A, která se v posledních letech podle *Govaerta* nazývá izohumulon.

Dolejší postranní řetězec pryskyřice A se rozpadne podle *Wielanda* [9] působením molekuly vody na izobutyraldehyd a vytvoří se tak sloučenina s nižší molekulovou hmotou, kterou *Windisch* *Kolbach* a *Schleicher* [8] nazývají pryskyřici B. Není ovšem vyloučeno, že izobutyraldehyd se odštěpuje již přímo od původní α -hořké kyseliny a potom varem vytéká a působí ztrátu asi 2,5 % z použité α -hořké kyseliny.

Na vzniku měkkých pryskyřic za varu, na rozdíl od oxidačních, působí tedy nejvíce hydrolytické procesy. V alkalickém prostředí, např. v silně alkalických

vodách za vyloučení vzdušného kyslíku vzniká odštěpením z pryskyřice B působením molekuly vody větší množství kyseliny humulinové za současného odštěpení kyseliny octové.

Kromě pH má na hydrolýtickou přeměnu α -hořké kyseliny vliv i koncentrace sladin. Ve zředěných sladinách nastává štěpení α -hořké kyseliny v mnohem větší míře než ve sladinách koncentrovaných a proto vyžadují při téže hořkos- ti větší dávky chmele.

Bakteriostatické a toxické vlastnosti hořkých chmelových látek

Hořké chmelové látky se vyznačují kromě hořkosti i pozoruhodnými vlastnostmi antiseptickými, v poslední době označenými *De Clerckem* [10] bakteriostatickými a toxickými. *Hayduck* [11] dokázal, že bakteriostatickou mohutností se vyznačují měkké pryskyřice, z nichž však větší měrou α -pryskyřice než pryskyřice β ; tvrdé pryskyřice postrádají bakteriostatické vlastnosti vůbec. *Brown a Glud* [12] prokázali, že bakteriostatická mohutnost je závislá na rozpustnosti měkkých pryskyřic, zvláště tvořili pravé roztoky; α -hořké kyselině přičítají čtyřnásobnou účinnost β -hořké kyseliny, která je prý menší než účinnost příslušné měkké pryskyřice.

Richardson [13] poukazuje na výbornou bakteriostatickou mohutnost chmelových pryskyřic vůči různým patogenním bakteriím; rozvoj plísní se nepočítá chmelovými pryskyřicemi vůbec.

Shimwell [14] se přisvědčil, že grampozitivní bakterie jsou chmelovými pryskyřičnými látkami potlačovány, kdežto gramnegativní nikoli. Bakteriostatický účinek lupulonu ve srovnání s humulonem je dvacetinásobný, ovšem během doby se mnohem rychleji snižuje. *Acetobacter*, jako zástupce gramnegativních organismů je necitlivý vůči chmelovým látkám. Z grampozitivních bakterií je citlivý *Lactobacillus*; existují rozdílné citlivosti vůči chmelovým látkám a tím také zvyšují nebo snižují biologickou trvanlivost piva.

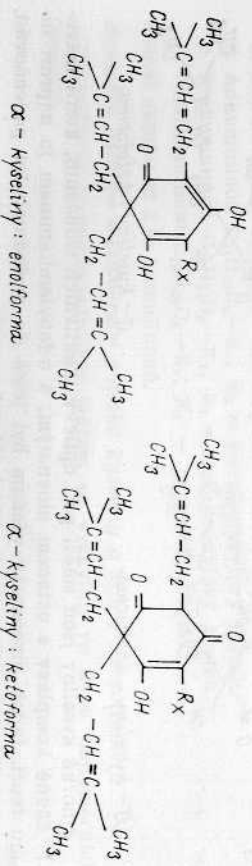
Hořké a nehořké chmelové látky — novější a nové poznatky

Důležitým mezníkem v dalekosáhlých výzkumech chmelových pryskyřic je zavádění nejmodernějších fyzikálně chemických metod. Je nutno vzpomenout Craigovy metody protiproudného rozitřpávání, spektrofotometrie v ultrafialovém světle (UV) a infračervené oblasti světla (IR), nukleární magnetické rezonance (NMR), plynové chromatografie, analytické i preparační chromatografie na tenké vrstvě, chromatografie s obrácenými fázemi, iontové chromatografie, hmotové spektrofotometrie a dalších analytických metod. Použití těchto metod rozšířilo znalost původních čtyř nebo pěti látek chmelových zejména na 10 a možná i více. To jsou však pouze ty látky, o nichž se s velkou pravděpodobností předpokládá, že jsou přítomny buď ve chmelu samotném, nebo v pívě. Kromě nich byly připraveny laboratorně další látky, o kterých není dosud prokázáno, že by se vyskytovaly v přírodním chmelu. Je zajímavé, že tyto objevy byly učiněny právě v těch zemích, kde chmel nedosahuje té jakosti jako v některých vynikajících oblastech. Lze se domnívat, že je to pravděpodobně způsobeno značným množstvím nákladných zařízení, o nichž se v uvedených zemích předpokládá, že přispějí buď ke zlepšení jakosti jejich chmelů, popřípadě k jejich lepšímu využití při chmelovaru.

Bylo již řečeno, že podstatou hořkých chmelových látek jsou α - a β -hořké kyseliny, jejichž struktura byla stanovena na základě prací *Wolmerových* [4], *Wielandových* [9], *Govaertových* a *Verzelových* [15], *Begeertových* a *Cornardových* [16], *Carsonových* [17] a zejména *Riedlových* [18], kteří umožnili upřesnit ve vzorcích hořkých kyselin polohu dvojnásobné vazby v postranním řetězci u čtyřech uhlíkových jader a stanovit tak definitivní strukturu.

Do značné míry uvedl přijatelný přehled o hořkých chmelových látkách a jejich štěpných produktech *Stoeker* [19]. I když jsou uvedené vzorce v některých směrech již překonány, je to dosud komplikační práce dobře přehledná, a proto ji také z části uvádím. Bylo zjištěno, že α -hořká kyselina je směsí pěti opticky aktivních hexacyklických sloučenin analogů, které tvoří komplex s lihovým octanem olivnatým a o-fenylenidiaminem. Konstitučně se odlišují pouze postranním řetězcem R_x u druhého atomu uhlíku. Vyskytují se všeobecně ve dvou tautomérních formách, enolové a ketoformě. Enolskupina propůjčuje analogům kyselé charakter (pseudokyselina) a má místo vodíku OH-skupinu u přilehlé dvojnásobné vazby na rozdíl od ketoskupiny, vyznačující se skupinou CO. Enolskupina je také schopna polymerace a pryskyřičnění (měkké a tvrdé pryskyřice).

Všeobecná konstituce α -hořkých kyselin:



Obr. 1. α -Hořké kyseliny

Složkami α -kyselin jsou:

1. Humulon $C_{21}H_{30}O_5 - R_x$; $R_x = CO, CH_2CH(CH_3)_2$ (izovalerový zbytek). Humulon se vyskytuje podle *Salace* a *Dygra* [7] ve formě bílých prismatických destiček b. t. 64–65°C. Specifická otáčivost $[\alpha]_D^{20} = -211^\circ$ v metanolu.
2. Kolumulon $C_{20}H_{28}O_5 - R_x$; $R_x = CO, CH(CH_3)_2$ (izobutyrylový) zbytek. B. t. a b. v. nejsou známy. $[\alpha]_D^{20} = -208,5^\circ$ v metanolu. Ve vodě je lépe rozpustný než humulon.
3. Adhumulon $C_{21}H_{30}O_5 - R_x$; $R_x = CO, CH, CH_3CH_2, CH_3$ (metylbutyrylový) zbytek. B. t. a b. v. nejsou známy. $[\alpha]_D^{20} = -187^\circ$ v metanolu. Hořkost a rozpustnost nejsou definovatelné.
4. Prehumulon $C_{22}H_{32}O_5 - R_x$; $R_x = CO, CH_2, CH_2, CH(CH_3)_2$ (izokapronylový zbytek). Fyzikální konstanty nebyly dosud definovány.
5. Posthumulon $C_{19}H_{26}O_5 - R_x$; $R_x = CO, CH_2, CH_3$ (propylový zbytek).

residua in food products. Reliable analyses are facilitated by the development of highly sensitive instruments and new methods, so that at present it is possible to identify even trace amounts of various substances. Maximum allowed concentrations of some kinds of residua are gradually reduced by new binding regulations.

For malt and beer are typical residua directly connected with the usage of chemicals in agriculture. Main contaminants are residua of insecticides containing chlorinated hydrocarbons, organic phosphates and organic compounds of metals. Results of analyses carried out in the laboratories of Research Institute of Brewing Industry in Prague and Bratislava disclose, that the concentrations of residua in raw materials used by Czechoslovak brewing industry and in its final product, i. e. in beer are in average well below the limits specified in the regulations of the Czech Ministry of Health.

Another potential group of contaminants represent residua of heavy metals. There are several sources from which they can get into farm products: chemicals used as fertilizers, waste from industrial works etc. Their concentrations do not exceed allowed limits required by Ministry of Health either.

In all countries with developed brewing industry beer and malt are systematically analyzed to detect carcinogenic nitrosamines. These endogenous contaminants can be found in malt dried in kilns straight with hot combustion products. Some kinds of pollutants present in atmosphere and some insecticides applied in agriculture can also contribute to higher concentration of nitrosamines, as well as to higher level of nitrates and nitrites in water. At present markets do not accept malt containing more than 2,5 ppb and beer containing more than 0,5 ppb of nitrosamines.

Basařová, G.: Der Ursprung und die Bedeutung der Fremdstoffe in Lebensmitteln, insb. im Bier. Kvas. prům. 27, 1981, No. 1, S. 6—15.

In der letzten Zeit werden die Fremdstoffresiduen in

den Lebensmitteln immer strenger kontrolliert. Dieser Tendenz kommt auch die Entwicklung moderner empfindlicher Methoden zu Hilfe, die auch nur Spuren-mengen der Fremdstoffe identifizieren. Die maximal zulässige Grenze bestimmter Residuentypen wird all-mählich herabgesetzt.

Im Malz und Bier werden vor allem die durch die Chemisation der Landwirtschaft verursachte Residuen verfolgt. Zu dieser Kontaminantengruppe gehören in der ersten Reihe die Überreste der Insektizide auf Basis der chlorierten Kohlenwasserstoffe, die Organophosphate und die organischen Metallverbindungen. Nach den bisherigen Forschungsergebnissen, die in dem Forschungsinstitut für Brauerei und Mälzerei in Prag und der Versuchstation in Bratislava erzielt wurden, liegen die Werte der Konzentration der erwähnten Residuen in den Rohstoffen und Erzeugnissen der tschechoslowa-kischen Malz- und Brauindustrie im Durchschnitt unter den Grenzwerten, die nach den Vorschriften des Gesund-heitsministeriums der ČSR zulässig sind.

Die weitere potenzielle Kontaminantengruppe des Mal-zes und des Bieres bilden die Residuen der Schwer-metalle. Ihr Vorkommen kann neben der Chemisation der Landwirtschaft auch durch die industrielle Verun-reinigung in bestimmten Gegenden und weiter auch durch die Auslösung aus den Produktionsanlagen und Hilfsmaterialien verursacht werden. Die vorläufigen Ana-lysen des Forschungsinstituts für Brauerei und Mälzerei in Prag zeigen, daß das Niveau der Schwermetallresi-duen unter den vorschrittsmäßigen Maximalgrenzen liegt.

Im Weltausmaß wird Malz und Bier gegenwärtig sehr gründlich auf das Vorkommen der karzinogenen Nitros-amine kontrolliert. Die Hauptquelle dieser endogenen Kontaminanten ist das durch direkte Verbrennungsgase gedarrte Malz. Für die Erhöhung des Nitrosaminniveaus kann auch die Verunreinigung der Außenluft, und einige in der Landwirtschaft benützte Insektizidentypen einschl. der erhöhten Konzentration der Nitrate und Nitrite im Betriebswasser verantwortlich sein.