

Problematika pesticidů

III. Pesticidy v pivovarství

Ing. BOHUMIL ŠPINAR, CSc., Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. JIŘÍ ČULÍK, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, 120 44 Praha

1. ÚVOD

Chemizace zemědělství je jedním z hlavních předpokladů růstu rostlinné výroby a dosahování vyšší produktivity zemědělské výroby. Představuje aplikaci chemických přípravků ve formě hnojiv a především ochranných prostředků proti škůdcům, plevelům a chorobám rostlin — pesticidů. Negativní stránkou použití látek pesticidní povahy je jejich perzistence v prostředí a možnost interakce se složkami zemědělských produktů za vzniku nových látek, škodlivých lidskému organismu.

Tyto obecné zákonitosti platí i pro pivovarství, neboť spotřeba piva neustále vzrůstá. ČSSR patří k tradičním pivovarským velmocem nejen v oblasti výroby sladu a piva, ale rovněž ve spotřebě piva na osobu.

Obsah reziduí pesticidů v ječmenu (sladu) a chmelu nás zajímá jednak z hlediska možného průniku do finálního produktu — piva, popř. do dále využívaných odpadů z pivovarského procesu, jednak z důvodu exportu pivovarských surovin, neboť patříme k tradičním vývozcům sladu a chmele. A právě jedním z kvalitativních ukazatelů, které rozhodují o exportní způsobilosti těchto pivovarských surovin, je obsah reziduí pesticidů.

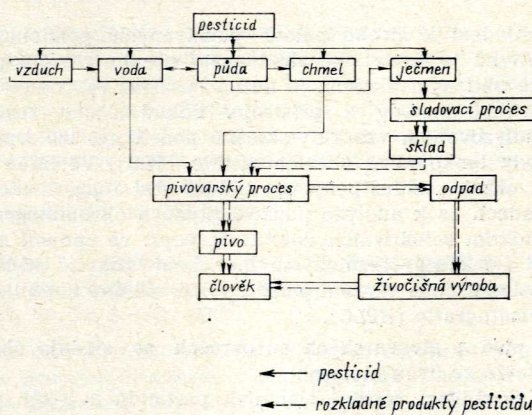
Analytické zhodnocení piva a pivovarských surovin z hlediska reziduí pesticidů je zkomplikováno možností vzniku produktů rozkladu původní účinné látky během sladařského a pivovarského procesu, které mohou vykazovat mnohem nebezpečnější účinky na člověka, než měla původní látka.

2. KONTAMINACE PIVOVARSKÉHO PROCESU PESTICIDY

Průnik pesticidů do pivovarského procesu může nastat např. kontaminací ovzduší, půdy, vody, plodin apod.

2.1 Kontaminace ovzduší

Nejčastěji dochází pouze k jednorázovému a krátkodobému zamoření určitého prostoru prostředkem na ochranu rostlin. Většinou se ovzduší rychle regeneruje a chemikálie se zředují na koncentrace živému organismu neškodné. Značné nebezpečí zamoření ovzduší vzniká při letecké aplikaci přípravků.



Obr. 1. Koloběh pesticidů v pivovarství

2.2 Kontaminace půdy

Do půdy se pesticidy mohou dostat jednak po ošetření porostů, jednak při přímé aplikaci do půdy, tj. při její dezinfekci. U všech pesticidů, přicházejících do půdy, má důležitý význam jejich rozpustnost ve vodě, jak jsou

z půdy vyluhovány, jak rychle a na jaké chemické zplodiny se pesticidní látka v půdě rozkládá. Za nejškodlivější z hlediska kontaminace půdy jsou pokládány perzistentní chlorované pesticidy. Také rezidua herbicidů v půdě mohou nepříznivě působit na následné plodiny a jejich výnosy.

2.3 Kontaminace vody

K zamoření vodních toků a vodních nádrží pesticidy dochází při neopatrném zacházení s pesticidními přípravky a při leteckých aplikacích. Kontaminace může nastat rovněž i dešťovou vodou, v níž jsou rozptýleny částičky pesticidů. Většinou však ke kontaminaci dochází po aplikaci pesticidů na rostliny nebo do půdy. Povrchové vody jsou pak podstatně více kontaminovány než vody spodní.

2.4 Kontaminace rostlin

Při chemické ochraně rostlin dochází vždy k určité kontaminaci ošetřovaných plodin pesticidy. Tyto plodiny se v pivovarském procesu dále průmyslově zpracovávají (ječmen, chmel). Aby se zabránilo otravě pesticidy, jsou pro jednotlivé přípravky podle jejich charakteru a toxicity předepsány příslušné ochranné lhůty. Rozumíme tím dobu, která uplyne mezi posledním ošetřením a sklizní, která zaručuje pokles reziduí pesticidů na ošetřené rostlině na tolerované množství. Toleranci rozumíme nejvyšší povolené množství reziduí pesticidů (v mg na 1 kg plodiny), které z toxikologického hlediska není pro člověka ani pro zvířata rizikové ani při dlouhodobé konzumaci rostliny.

3. APLIKACE PESTICIDŮ NA PIVOVARSKÉ SUROVINY

Na ječmen a chmel se aplikuje velké množství pesticidních přípravků. Podle „Seznamu povolených přípravků na ochranu rostlin pro rok 1982“ [1] je v ČSSR povoleno používat 48 přípravků na ječmen a 45 přípravků na chmel, s účinnými látkami různého typu: insekticidy, herbicidy, fungicidy apod. Nejpoužívanější prostředky jsou uvedeny v tab. 1 a 2.

4. ANALÝZA PESTICIDŮ V PIVĚ A V PIVOVARSKÝCH SUROVINÁCH

Vzhledem k široké paletě používaných pesticidních přípravků je analytické zhodnocení obsahu reziduí pesticidů obtížným úkolem. Je nutné využívat vysoce citlivé analytické metody a přístroje. Pokud obsah reziduí v analyzovaném vzorku neklesne pod 1 μg , lze využít metody tenkovrstvé chromatografie (TLC). Většinou se však obsah reziduí pohybuje řádově pod 1 μg . V těchto případech se k analýze používá plynová chromatografie s využitím selektivních detektorů, popř. ve spojení s jinými fyzikálně chemickými metodami (např. GC-MS), v poslední době vzrůstá použití vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC).

V pívě a pivovarských surovinách se sleduje obsah pesticidů ze dvou hledisek:

1. škodlivost reziduí vlastních pesticidů a jejich metabolitů;

2. pesticidy jako možné prekurzory vzniku jiných látek, škodlivých lidskému organismu. Posledních zhruba 15 let zneklidňuje odborníky v celém světě problematika N-nitrosaminů. Tento problém je aktuální i v pivovarství, zvláště ve výrobě sladu. Některé pesticidy splňují podmínky vzniku N-nitrosaminů tím, že obsahují v molekule sekundární, popř. terciární aminoskupiny. Bylo experimentálně zjištěno, že pesticidy mohou být prekurzory vzniku N-nitrosaminů [2, 3, 4, 11].

Tab. 1. Ochrana chmele

Typ pesticidu	Škůdce	Nejpoužívanější přípravky	Účinná látka (druh)
INSEKTICIDY	lalokonosec libečkový	FURADAN 350 F FURADAN 75 WP DESPIROL 50 WP	carbofuran carbofuran kelevan
	sviluška chmelová	MILLBOL EC MITAC 20 EC PLICTRAN 25 W	dicofol amitraz cyhexatin
	mšice chmelová	LANNATE 50 WP NUDRIN RIPCORDER 20 EC DECIS 2, 5 EC	methomyl methomyl cypermethrin delta-methrin
FUNGICIDY	peronospora chmelová	KUPRIKOL 50 CURZATE K NEROXON 50	oxychlorid-Cu cymoxanil oxychlorid-Cu zineb
	padlí chmelové	SULIKOL K KARATHANE FN-57	síra dinocap
HERBICIDY	plevele jarní ošetření	AFALON 50 WP SIMAZIN 50 WP GESATOP 50	linuron simazin simazin
	plevele letní ošetření	ZEAZIN 50 WP REGLONE GRAMOXONE AMINEX N	atrazin diquat paraquat MCPA
	planý chmel	ARBORICID E 50	2,4,5-T-butylester 2,4-D-butylester
	pýr	ROUNDUP	glyphosat

Hlavním problémem analýzy reziduí pesticidů v pivovarských surovinách je jejich izolace z dané matrice, přečištění a příprava k vlastní analýze.

Byl sledován obsah chlorovaných pesticidů DDT, DDD, DDE a HCH a sloučenin mědi v základních surovinách — ječmenu, chmelu, chmelovém extraktu a vodě. Vliv technologického postupu při výrobě piva byl sledován na úrovni mikrotechnické. Bylo zjištěno, že zdrojem chlorovaných pesticidů i mědi byly všechny suroviny, hlavně chmel. Ve sladině a ve finálním výrobku — pívě, byly nalezeny velmi nízké obsahy pesticidů — na hranici citlivosti metody. Přítomnost zbytků pesticidů byla zjištěna v pivovarských odpadech. Z celého množství DDT, obsaženého ve výchozích surovinách, bylo v pivovarských odpadech nalezeno 90 % [5].

Ondříšková a Sedlová [5] analyzovaly 74 vzorky sladovnického ječmene, sladu, sladiny, mladiny a piva na obsah chlorovaných pesticidů. K izolaci z matrice byla

Tab. 2. Ochrana ječmene

Typ pesticidu	Škůdce	Nejpoužíva- nější přípravek	Účinná látky (druh)
INSEKTI- CIDY	saví a žra- ví škůdci	METATHION E 50	fenitro- thion
HERBI- CIDY	dvoudělož- né plevelé	SYS 67 MEB AMINEX N	MCPA + MCPB MCPA
	oves hlu- chý dvoudělož- né plevelé	SUPERBAR- NON 20 EC CARBYNE AVADIX BW EC	1-flampro- pisopropyl barban tri-allat
FUNGI- CIDY	padlí travní	CALIXIN BAYLETON 25 WP	tridemorph triadime- fon
	rhyno- chosporio- vá skvrni- tost	TOPSIN M 70 WP	triopha- nat-methyl
MORIDLA OSIVA	tvrdá sněť ječná pruhovi- tost ječ- mene	AGRONAL QUINOLATE V4X	fenylmer- kurichlo- rid oxin-Cu carboxin

použita extrakce petroletherem a následné čištění ex-
traktu na Celitu, popř. Florisilu. Analýza byla provedena
na plynovém chromatografu s detektorem elektronového
záchytu (ECD). Špinar *et al.* [7] poprvé použili k ex-
trakci a zkoncentrování chlorovaných pesticidů při ana-
lýze piva metodu adsorpční extrakce na kolonách plně-
ných polystyrénovým sorbentem AMBERLITE XAD-II. Na-
lezli pro DDT a jeho metabolity koncentrace řádově
v ppb. Thalacker [8] provedl analýzy chlorovaných pes-
ticidů v pivě a zjistil velmi nízké obsahy, nehrající žá-
dnou roli z hlediska obsahu škodlivin v potravinách.
Goursaud a Scriban [9] navrhli postup stanovení reziduí
pesticidů v pivě, využívající metodu plynové chromato-
grafie se selektivními detektory (ECD, termoionizační
detektor). Metoda je vhodná pro stanovení chlorova-
ných i organofosforových insekticidů.

K analýze etylenbisdithiokarbamatových fungicidů,
aplikovaných na chmel, použili Massey *et al.* [10] metodu
HPLC.

5. ZÁVĚR

Z uvedených údajů vyplývá, že ve většině případů
finální produkt — pivo — obsahuje velmi nízké kon-
centrace reziduí pesticidů (řádově ppb), které nejsou
zdraví člověka škodlivé. Větší část původního množství
reziduí pesticidů přechází do pivovarských odpadů, kte-
ré jsou dále využívány v živočišné výrobě ke krmným
účelům. Ve výchozích surovinách, sladu a chmelu, jsou
obsahy reziduí pesticidů mnohonásobně vyšší. Vzhledem
k tomu, že obsahy reziduí pesticidů jsou jedním z kva-
litativních ukazatelů, rozhodujících o prodejnosti těchto
surovin, je nutno věnovat aplikaci pesticidních příprav-
ků na pivovarské suroviny a jejich analytické kontrole
zvýšenou pozornost.

Literatura

- [1] Seznam povolených přípravků na ochranu rostlin pro rok
1982. Fed. ministerstvo zemědělství a výživy ČSSR, Praha
1982.
- [2] FAN T. Y., KRULL I. S., ROSS R. D., WOLF M. H., FINE D. H.:
IARC Sci. Publ. **19**, 1978, s. 3.
- [3] ROSS R. D., MORRISON J., ROUNBEHLER D. P., FAN T. Y., FINE
D. H.: J. Agric. Food Chem. **25**, 1977, s. 1418.
- [4] COHEN S. Z., ZWEIG G., LAW M., WRIGHT D., BONTROYAN W. R.:
IARC Sci. Publ. **19**, 1978, s. 333.
- [5] BEDNAREK-KARBUL W., BLACHOWA N.: Kvas. prům. **27**, 1981,
s. 247.
- [6] ONDRIŠKOVÁ G., SEĐOVÁ V.: Kvas. prům. **26**, 1980, s. 149.
- [7] ŠPINAR B., KELLNER V., ČULÍK J.: Přednáška na V. konferen-
ci Chromatografické metody a ich význam pre zdravie človeka,
Stará Lesná 1982.
- [8] THALACKER R.: Tageszt. Brauerei **78**, 1981, s. 265.
- [9] GOURSAUD J., SCRIBAN R.: Ann. Nutr. Alim. **32**, 1978, s. 975.
- [10] MASSEY R. C., KEY P. E., MCWEENY D. J.: J. Chromatogr. **240**,
1982, s. 254.
- [11] KELLNER V., ČULÍK J., BASAŘOVÁ G.: Kvas. prům. **28**, 1982,
s. 7.

Špinar, B. - Kellner V. - Čulík J.: **Problematika pesticidů
— III. Pesticidy v pivovarství.** Kvas. prům., **29**, 1983,
č. 12, s. 265—267

V práci je diskutován problém kontaminace pivovar-
ského procesu pesticidy a je podán přehled pesticidních
přípravků aplikovaných na pivovarské suroviny chmel
a ječmen. Dále jsou uvedeny dosavadní zkušenosti z ob-
lasti analýzy piva a pivovarských surovin. Finální pro-
dukt — pivo obsahuje velmi nízké koncentrace reziduí
pesticidů (řádově ppb), ve výchozích surovinách jsou
obsahy reziduí mnohonásobně vyšší.

Шпинар, Б., Келлер, В., Чулик, И.: **Проблематика пести-
цидов III. Пестициды в пивоваренной промышленности**
Квас. прум. **29**, 1983, № 12, стр. 265—267.

V работе обсуждается проблема заражения процесса
пивоварения пестицидами и дается обзор пестицидных
препаратов, применяемых для пивоваренного сырья,
хмеля и ячменя. Далее приводятся приобретенный опыт
из области анализа пива и пивоваренного сырья. Ко-
нечный продукт — пиво содержит весьма низкие концен-
трации остатков пестицидов (порядком ppb), в исход-
ном сырье содержание остатков на много раз выше.

Špinar, B. - Kellner, V. - Čulík, J.: **Problems of Pesti-
cides. III. Pesticides in Brewing.** Kvas. prům. **29**, 1983,
No. 12, p. 265—267.

A contamination of brewing process with pesticides
is discussed. A review of pesticide agents applied to
brewing raw-materials, hop and barley, is given. Pre-
sent experiences of the analysis of beer and brewing
raw-materials are described. Beer, as the final product,
contains very low concentrations of pesticides (in ppb).
Concentrations of these residues in the initial raw-
materials are much higher.

Špinar, B. - Kellner, V. - Čulík, J.: **Problematic der Pesti-
zide. III. Pestizide in der Brauindustrie.** Kvas. prům. **29**,
1983, Nr. 12, S. 265—267.

In dem Artikel wird das Problem der Kontamination
des Brauerei-Prozesses durch Pestizide diskutiert und
eine Übersicht der Pestizide-Präparate angeführt, die
auf die Brauereirohstoffe Hopfen und Gerste appliziert
werden. Weiter werden die bisherigen Erfahrungen aus
dem Gebiet der Analytik des Bieres und der Brauerei-
rohstoffe angeführt. Das Endprodukt Bier enthält sehr
niedrige Konzentrationen der Pestizide-Residuen (ord.
ppb); in den Ausgangsrohstoffen sind die Residuenge-
halte mehrmal höher.