

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. PAVEL ČEJKA, FRANTIŠEK FRANTÍK, prom. chemik — Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, 120 44 Praha

**Klíčová slova:** pivo, analýza, kovy, hliník, arsen, kadmium, olovo

## 1. ÚVOD

Tato práce navazuje na naše publikace [1, 2] a rozšiřuje spektrum proměřených kovů v pivu na 16. Všechny kovy jsou stanovovány atomovou absorpční spektrometrií při využití všech běžných technik, ve speciálních případech i emisní spektrometrie. Od počátku roku 1983 máme k dispozici navíc wolframový atomizátor WETA-80 (výrobce ÚMD VŠCHT Praha), který umožňuje dále zvýšit citlivost stanovení některých stopových prvků.

## 2. JEDNOTLIVÉ KOVY A JEJICH VÝZNAM V PIVOVARSTVÍ

### 2.1 Hliník

Hliník je jedním z nejrozšířenějších prvků v přírodě (tvoří 8,8 hmot. % zemské kůry). Do nedávna chyběly jakékoli podklady o jeho toxicitě, s výjimkou zmínek o plicní chorobě aluminóze. V poslední době se však objevuje větší množství literárních údajů o Al v souvislosti s anemií, odvápněním kostí, arteriosklerózou a encephalopatií [3, 4, 5].

Stejně tak je Al tradičně pokládán za neškodný v pivovarství, alespoň z biochemického hlediska [6], je však podezříván ze zákalotvornosti [7, 8].

Směrnice č. 50 [9] povoluje v nápojích maximálně 5,0 ppm Al. Charalambous a Bruckner [10] našli v lahvoém pivu 0,02–1,57 ppm Al, Varo *et al.* [11] 0,1 až 0,6 ppm, Stone v práci z roku 1963 [12] udává rozpětí 0–1,9 ppm (průměr 0,3 ppm).

### 2.2 Arsen

Arsen patří mezi prvky, jejichž toxicita pro člověka je známa od nepaměti (a často byla prakticky využívána). Jedovaté jsou všechny rozpustné sloučeniny i sám kovový prvek, hydrid  $AsH_3$  patří mezi nejnebezpečnější anorganické jedy [13]. As inhibuje enzymy pyruvátdehydrogenázy,  $\alpha$ -ketoglukanátdehydrogenázy a dihydrolipoaldehydhydrogenázy. Denní příjem As z potravin odhadují různí autoři v rozmezí 0,04–0,37 mg (množství je závislé na složení jídelníčku, u obyvatel zemí s velkým konzumem mořských živočichů je vyšší — Japonsko) [14]. V lidském organismu se As hromadí zvláště v některých částech těla (vlasy).

ČSN 83 0611 [15] připouští v pitné vodě maximálně 0,05 ppm, Směrnice č. 50 [9], předepisuje pro nápoje obecně maximálně 0,05 ppm, pro vína a ovocné šťávy platí hranice 0,2 ppm.

Obsah As v pivech je velmi nízký. Varo *et al.* [11] udávají méně než 0,005 ppm, Martin [16] méně než 0,02 ppm. O významu As v pivovarství je známo velmi málo, zvýšené obsahy As by bylo lze očekávat, jak udává Martin [16], ve sladech, při jejichž výrobě byly hvozdy přímo vytápěny uhlím.

### 2.3 Kadmium

Kadmium je jedním z těch toxických prvků, jehož koloběh v přírodě i metabolismus v organismu je dobře popsán a obsah Cd v potravinách a surovinách je pravidelně sledován na celém světě. V živém organismu,



kam se dostává jednak z ovzduší, jednak z potravin, se hromadí hlavně v ledvinách a játrech, přičemž způsobuje celou škálu chorob (anémie, hypertenze, rakovina prostaty, mutagenní a teratogenní efekty) [14]. V pitné vodě je v ČSSR stanoven maximální limit 0,01 ppm [15], stejná hodnota platí i pro nápoje [9].

Chováním Cd v průběhu technologického procesu se zabývali Heyse a Donhauser [17], kteří konstatovali, že část Cd z ječmene vytěká během sladování, zbylé pak zůstává v mlátě, takže do mladiny přejde jen nepatrný podíl. Charalambous a Bruckner [10] našli v pivu rozmezí 0,002–0,008 ppm, Varo et al. [11] uvádějí 0,0004 až 0,001 ppm. Thalacker zjistil v 55 vzorcích hesenských pív [18] obsah 0,001–0,006 ppm Cd.

## 2.4 Olovo

O toxicitě olova, zvláště o vysokém riziku chronických otrav (tzv. saturnismus), se ví již velmi dlouho. Podle některých autorů sehrála tato choroba důležitou úlohu v historii, neboť obliba olověných pohárů a používání vodovodních potrubí z Pb ve starověkém Římě mělo za následek degeneraci populace a přispělo tak k úpadku říše. Olovo se ukládá hlavně v kostech. Jeho jedovatost spočívá hlavně v tom, že inhibuje velké množství enzymů. Kontaminace životního prostředí tímto kovem je v poslední době zvláště vysoká v důsledku používání antidektonantů  $[Pb(C_2H_5)_4]$  do pohonných hmot. Tato skutečnost se promítá i ve zvýšených obsazích Pb v ječmenu, rostoucím podél silnic s hustým provozem (Pöhlman [19] našel v těchto ječmenech 0,04–0,53 ppm Pb). Naše předpisy povolují maximálně 0,05 ppm Pb v pitné vodě [15], v nápojích 0,3 ppm [9].

Z pivovarského hlediska je zajímavá ta okolnost, že na růst kvasnic nemá olovo toxický vliv [20]. Vzhledem k jeho jedovatosti pro člověka se však koncentrací Pb v pivu zabývalo mnoho autorů, z nichž v novější době uvádí Steiner [21] 0,005–0,04 ppm, Charalambous a Bruckner [10] 0,03 ppm, Varo et al. [11] 0,002–0,02 ppm.

## 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Technika a podmínky měření

Všechny 4 kovy byly stanovovány atomovým absorpčním spektrometrem Varian A-475. Pro stanovení As byla použita technika generace hydridů, ostatní kovy byly měřeny bezplamenovou technikou (ETA) za použití grafitového atomizátoru CRA-90 ve spojení s automatickým dávkovačem vzorků ASD-53. Podmínky pro stanovení kovů jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Všechna měření byla provedena 5krát a spočítán průměr.

### 3.2 Výběr vzorků

Al, Cd a Pb byly stanovovány celkem u 31 vzorků světových pív ze 17 pivovarů z ČR. Jednotlivé stupňovitosti měly toto zastoupení: 8 % — 1 (3,2 %), 10 % — 16 (51,6 %), 12 % — 14 (45,2 %). Arsen byl stanoven ve 14 vzorcích piva (4 desetiprocentní a 10 dvanáctiprocentních světlých pív). Ve všech případech se jednalo o běžně prodávaná lahlová piva.

### 3.3 Úprava vzorků

Všechny vzorky byly zbaveny oxidu uhličitým vytřepáním a odpěněním přidávkou kapky oktanolu. Další úpravy pro stanovení v ETA nebyly prováděny. Pro stanovení As technikou generace hydridů bylo použito vždy 10 ml vzorku, k němuž bylo přidáno 5 ml 35% HCl a 2 ml jodidu draselného (20% roztok), aby bylo dosa-

Tab. 1. Podmínky pro stanovení As

zdroj: EDL-As  
příkon (W): 11  
absorpční čára (nm): 193,7  
spektrální šířka štěrby (nm): 1,0  
korekce pozadí:  $D_2$   
plamen: vzduch/acetylen  
modul měření: výška a plocha píku  
čas integrace (s): 45  
množství vzorku (ml): 10  
redukční činidlo: KI/20% roztok  
objem redukčního činidla (ml): 2

Tab. 2. Podmínky pro měření v ETA

	Al	Cd	Pb
zdroj:	HCL-Al	HCL-Cd	HCL-Pb
proud (mA):	8	4	10
absorpční čára (nm):	309,3	228,8	217,0
spektrální šířka štěrby (nm):	CRA	CRA	CRA
korekce pozadí:	$D_2$	$D_2$	$D_2$
modul měření:	výška a plocha píku		
čas integrace (s):	3	3	3
T sušení (°C):	100	100	100
t sušení (s):	60	60	60
T zpopelnění (°C):	400	400	400
t zpopelnění (s):	30	30	30
T atomizace (°C):	2500	1400	1500
t atomizace (s):	2	2	2
nárůst teploty (°C/s):	600	600	400
přídavek $H_2$ :	0	0	0

ženo převedení veškerého  $As^V$  na  $As^{III}$ . Celkový objem byl upraven přidávkou redestilované vody na 20 ml.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Hliník

Nalezené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

94 % pív obsahovalo Al v koncentračním rozmezí 0–0,5 ppm, pouze v 1 případě byl obsah Al vyšší než 1 ppm. Mezi 10% a 12% pivem nebyl z hlediska obsahu

Tab. 3. Obsah Al v pivu

pivo	8%	10%	12%
počet vzorků:	1	16	14
minimální obsah (ppm):	0,35	< 0,2	< 0,2
maximální obsah (ppm):	—	0,55	1,1
průměr (ppm):	—	0,28	0,43

Tab. 4. Obsah As v pivu

pivo	10%	12%
počet vzorků:	4	10
minimální obsah (ppm):	< 0,001	< 0,001
maximální obsah (ppm):	0,004	0,01
průměr (ppm):	0,001	0,0034



Al pozorován žádný rozdíl. Naše měření jsou ve velmi dobré shodě s pracemi zahraničních autorů, všechny vzorky vyhověly požadavkům Směrnice č. 50 [9]. Pokusy prokázaly, že obsahy Al, blízké se maximální přípustné hranici, velmi nepříznivě ovlivňují senzorické vlastnosti piva a snižují jeho trvanlivost.

#### 4.2 Arsen

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Ze 14 vzorků pouze 9 vykazovalo více než 1 ppb As, hodnoty 10 ppb bylo dosaženo pouze u 1 vzorku 12% piva. I tato hodnota je však 5krát nižší než maximální povolená [9]. Naměřené hodnoty jsou ve velmi dobré shodě s měřeními Martina [16] a finských autorů [11].

#### 4.3 Kadmium

Naměřené hodnoty jsou shrnuty v tab. 5.

Tab. 5. Obsah Cd v pivu

pivo	8%	10%	12%
počet vzorků:	1	16	14
minimální obsah (ppm):	< 0,001	< 0,001	< 0,001
maximální obsah (ppm):	—	0,0015	0,003
průměr (ppm):	—	< 0,001	0,0017

Z celkového počtu 31 vzorků ve 13 případech ležela koncentrace pod oborem měřitelných hodnot dané techniky (0,001 ppm), většina vzorků (26, tj. 87 %) obsahovala méně než 0,002 ppm Cd.

Mezi 10% a 12% pivem nebyl nalezen žádný rozdíl z hlediska obsahu Cd. Naměřené hodnoty jsou ve velmi dobré shodě s údaji práce [11] a jen nepatrně nižší, než uvádějí práce [10] a [18], přičemž rozmezí koncentrací se v obou případech s naším překrývají. Srovnání se Směrnici č. 50 [9] vyznívá pro měřené vzorky příznivě — hodnoty jsou o řád nižší, než je přípustný limit.

#### 4.4 Olovo

Naměřené koncentrace jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 6. Obsah Pb v pivu

pivo	8%	10%	12%
počet vzorků:	1	16	14
minimální obsah (ppm):	0,007	< 0,001	0,001
maximální obsah (ppm):	—	0,01	0,013
průměr (ppm):	—	0,003	0,006

Z 31 měřených vzorků 13 (43 %) obsahovalo méně než 0,005 ppm Pb, ve 4 případech se získaná hodnota pohybovala okolo 0,01 ppm (14 %). Naše hodnoty jsou nejbližší údajům publikovaným v [11], oproti výsledkům Steinera [21] a Charalambouse s Brucknerem [10] jsou znatelně nižší. Ani v jednom případě nebyl překročen požadavek na maximální koncentraci Pb v nápojích [9] a dokonce ani v pitné vodě [15]. Oproti limitu uvedenému ve Směrnici č. 50 je většina výsledků o 2 řády nižší.

#### 5. ZÁVĚR

V předložené práci bylo provedeno stanovení 4 toxických prvků v pivech čs. výroby a srovnání námi naměřených hodnot se Směrnici č. 50 [9] a literárními údaji, publikovanými v zahraničních časopisech. Pro všechny 4 prvky tak bylo provedeno 107 stanovení. Ani v jednom případě se koncentrace obsahu měřeného kovu nepřiblížila maximální povolené hodnotě, zpravidla byla o řád, někde i o více řádů, nižší. Srovnání se zahraničními údaji, ukazuje ve většině případů velmi dobrou shodu. V případě hliníku již pouhé přiblížení k maximální hodnotě ovlivňuje silně senzorické vlastnosti piva až k jeho nepoživatelnosti.

#### Literatura

- [1] KELLNER V., ČEJKA P., FRANTIČ F.: Kvas. prům. 28, č. 7, 1982, s. 145.
- [2] KELLNER V., ČEJKA P., FRANTIČ F.: Kvas. prům. 29, č. 7, 1983, s. 145.
- [3] BURKS J. S., HUDDLESTONE J., ALFREY A. C., NORENBURG N. D., LEWIN E.: Lancet 1, 1976, s. 764.
- [4] ELLIOTT H. L., DRYBURGH F., FELL G. S., SABET S., MACDOUGALL A. I.: Brit. Med. J. 1, 1978, s. 1101.
- [5] ELLIOTT H. L., MACDOUGALL A. I., FELL G. S.: Lancet 2, 1978, s. 1203.
- [6] WHITE J., MUNNS D. J.: J. Inst. Brew. 57, 1951, s. 175.
- [7] CHAPON L.: J. Inst. Brew. 71, 1965, s. 299.
- [8] HUDSON J. R.: J. Inst. Brew. 61, 1955, s. 127.
- [9] Hygienické předpisy, svazek 43/1978, Směrnice č. 50 o cizorodých látkách v poživatinách, MZ ČSR, Avicenum 1978.
- [10] CHARALAMBOUS G., BRUCKNER K. J.: Techn. Quart. MBAA 14, 1977, s. 197.
- [11] Mineral Element Composition of Finish Foods: N, K, Ca, Mg, P, S, Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Co, Ni, Cr, F, Se, Si, Rb, Al, B, Br, Hg, As, Cd, Pb and Ash. Acta Agriculturae Scandinavica, Supplementum 22, Stockholm 1980.
- [12] STONE I., GANTZ C., SALETAN L. T.: Proc. ASBC, 1963, s. 149.
- [13] MARHOLD J.: Přehled průmyslové toxikologie. SNZ, Praha 1984, s. 109.
- [14] FRIBERG L., NORDBERG G., VOUG V. B.: Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam 1980.
- [15] ČSN 83 0611, Pitná voda, změna k 27. 3. 1978.
- [16] MARTIN P. A.: J. Inst. Brew. 77, 1971, s. 365.
- [17] HEYSE K. U., DONHAUSER S.: Proc. EBC, Copenhagen 1981, s. 249.
- [18] THALACKER R.: Mschr. Brauerei, 33, 1980, s. 401.
- [19] PÖHLMAN R.: Brauwissenschaft 25, 1972, s. 244.
- [20] BRENNER M. W., OWADES J. L., JAKOVAC J.: Proc. EBC, 1981, s. 69.
- [21] STEINER R. L., OLIVER R. T.: Proc. ASBC, 1983, s. 111.

Kellner V. - Čejka P. - Frantič F.: Problematika kovů v pivu — Al, As, Cd, Pb. Kvas. prům., 30, 1984, č. 6, s. 121—124.

V práci je stručně shrnut význam jednotlivých kovů, tj. Al, As, Cd a Pb z hlediska pivovarského a zároveň je poukázáno na případné škodlivé zdravotní efekty. Koncentrace uvedených 4 prvků byly měřeny v 31 vzorku 12%, 10% a 8% piva dostupného na československém trhu (celkem bylo provedeno 107 stanovení). Výsledky jsou diskutovány s hodnotami uvedenými v literatuře a porovnány s hygienickými předpisy (Směrnice č. 50 [lit. 9]) platnými v ČSSR. Ani v jednom případě se koncentrace měřeného kovu nepřiblížila maximální povolené hranici.

Келлер, В., Чейка, П., Франтик, Ф.: Проблематика металлов в пиве — Al, As, Cd, Pb. Квас. прум. 30, 1984, № 6, стр. 121—124.

В работе вкратце подытожено значение отдельных металлов, т. е. алюминия, мышьяка, кадмия и свинца, с точки зрения производства пива и одновременно отмечаются возможные вредные для здравоохранения эффекты. Концентрация приведенных четырех элементов измерялась в 31 пробе 12 %-ного, 10 %-ного и 8 %-ного



пива, доступного на чехословацком рынке (суммарно было проведено 107 определений). Результаты обсуждаются в сопоставлении с литературными данными и с санитарно-гигиеническими указаниями (Директива № 50/ч. 9), действующими в ЧССР. Ни в одном случае концентрация измеряемого металла не приближалась максимальной допустимой величине.

**Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Problems of Metals in Beer — Al, As, Cd, Pb.** Kvas. prům. **30**, 1984, No. 6, pp. 121—124.

The significance of the individual metals of Al, As, Cd and Pb from the standpoint of brewing as well as that of hygiene is discussed. Concentrations of these four elements were determined in 31 samples of 12 %, 10 % and 8 % beer commercially produced in Czechoslovakia. 107 determinations were made on the whole. The results are compared with those published in the literature and with the Czechoslovak Hygienic Order.

All the concentrations determined experimentally were below the maximum permitted value.

**Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Die Problematik der Metalle im Bier — Al, As, Cd, Pb.** Kvas. prům. **30**, 1984, Nr. 6, S. 121—124.

Der Artikel enthält eine kurze Zusammenfassung der brautechnologischen Bedeutung der einzelnen Metalle, d. h. Al, As, Cd und Pb und es wird zugleich auch auf ihre eventuelle gesundheitsschädliche Wirkung hingewiesen. Die Konzentrationen der erwähnten 4 Metalle wurden in 31 Proben 12%, 10% und 8% Biere gemessen, die sich auf dem tschechoslowakischen Markt befinden (insgesamt wurden 107 Bestimmungen durchgeführt). Die erzielten Ergebnisse werden mit den Literaturangaben diskutiert und mit den in der ČSSR gültigen hygienischen Vorschriften verglichen. In keinem Fall näherte sich die Konzentration des gemessenen Metalls dem maximalen zugelassenen Wert.