

Z výzkumu a praxe

CIZORODÉ LÁTKY VE VARNÍCH VODÁCH

Ing. JIŘÍ ČULÍK, CSc., FRANTIŠEK FRANTÍK, prom. chemik, Ing. Vladimír KELLNER, CSc.
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha 2, Lípová 15, 120 44

Klíčová slova: varní voda, cizorodé látky, pivo

Ú V O D

Význam pivovarské vody pro kvalitu piva je uznáván nejen mezi pivovarskými odborníky, ale je tradován i v povědomí konzumentů tohoto nápoje. Varní voda musí splňovat nejen nároky na pitnou vodu z hlediska ČSN [1], ale i některé požadavky další, jejichž nerespektování může mít negativní vliv na průběh varního procesu a senzorické vlastnosti hotového piva.

V této práci byla pozornost zaměřena na tři skupiny látek: kovy, nižší těkavé halogenuhlovodíky a polychlorované bifenylly (PCB). Ve dvanácti vzorcích varních vod pokrývajících celou oblast východních Čech byl zkoumán obsah patnácti kovů, pěti halogenuhlovodíků a dva přípravky na bázi PCB.

DEFINICE LIMITŮ ZAVEDENÝCH V ČSN 75 7111

Platná norma pro pitnou vodu [1] definuje několik druhů limitních hodnot s různými důsledky jejich překročení. Aplikace těchto limitů je závislá na vlastnostech různých látek, jejich toxikologickém významu a některých dalších skutečnostech. Pro námi sledovaný soubor látek jsou důležité tyto limity: **nejvyšší mezní hodnota (NMH)**, při jejímž překročení nelze vodu používat jako pitnou. Zavádí se pro látky s prokázanou toxicitou, kdy již jejich pouhá přítomnost je pokládána za nežádoucí.

Mezní hodnota (MH), při jejímž překročení je voda v daném ukazateli klasifikována jako nevyhovující. Zavádí se pro látky, které mohou mít ve vyšších koncentracích nežádoucí senzorické, technologické či zdravotní účinky.

Mezní hodnota přijatelného rizika (MHPR) je odvozena dle principu bezpřahového působení. Je to koncentrace, která vyvolá u statistické populace při celoživotní konzumaci jeden případ úmrtí navíc. Aplikuje se často na látky s karcinogenními a mutagenními účinky a překročení této hodnoty vylučuje používání vody jako pitné.

Indikační hodnota (IH) je skupinovou hodnotou a její překročení slouží jako podklad pro rozhodnutí o podrobnějším vyšetření kvality vody.

METODY STANOVENÍ

Kovy

Rtuť byla stanovena přímo na přístroji TMA-254 (jednouúčelový analyzátor pracující na principu techniky studených par atomové absorpční spektrometrie (AAS), výrobce VŠCHT Praha). Ostatní kovy byly stanoveny plamenovou technikou AAS na přístroji Varian AA-475

[2]. Vzorke byly pro potřeby různých stanovení ředěny (Na, Ca, Mg), zakonzentrovány odpařením (Pb, Cd, Ni, Al, Cr, Be), resp. měřeny přímo (Zn, Mn, Cu, K) či po povaření s kyselinou dusičnou (Fe).

Nižší těkavé halogenuhlovodíky

Nižší těkavé halogenuhlovodíky byly stanoveny metodou plynové kapilární chromatografie s využitím headspace techniky dávkování vzorku na kolonu a detekcí pomocí detektoru elektronového zachytu (ECD) [3]. Po temperaci vodného vzorku v uzavřené nádobce byl 1 ml plyné fáze nastříknut na kapilární kolonu. Dokonalá separace byla docílena na 50 m nepolární koloně smočené dimethylsilikonovou fází nebo na nízkopolární 30 m koloně SPB-5. Vnitřní průměr kolon byl 0,32 mm. S ohledem na povahu analytu a dobu trvání analýzy byla zvolena tloušťka filmu fáze 0,25 μ m. Použitý teplotní program pece plynového chromatografu byl izotermní při 35 °C.

Polychlorované bifenylly

Polychlorované bifenylly byly ze vzorků vod extrahovány přímou extrakcí n-hexanem pomocí speciálního extrakčního nástavce [4] a stanoveny na kapilárním plynovém chromatografu vybaveném detektorem elektronového zachytu. Pro požadavky kvantitativní analýzy, vyžadující pokud možno co nejdokonalejší dělení jednotlivých kongenerů, se ukázala jako plně vyhovující 30 m kapilární kolona SPB-5, s vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou filmu fáze 0,25 μ m při současném použití poměrně složitého teplotního programu pece plynového chromatografu [4].

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Kovy

Souborné výsledky pro jednotlivé prvky jsou uvedeny v tab. 1.

Sodík a draslík. Přítomnost alkalických kovů ve vodě není ČSN 75 7111 regulována, vysoké obsahy sodíku však nejsou pro pivovarské účely žádoucí. Obsahy Na v pivu vyšší než 100 mg/l mají negativní senzorické účinky, a protože přechod ze surovin do hotového piva je více než devadesátiprocentní [5], neměl by ani ve varní vodě obsah sodíku přesahovat 100 mg/l. Ve sledovaném souboru vzorků byly obsahy K s jednou výjimkou velmi nízké; více než 100 mg/l Na obsahoval pouze 1 vzorek.

Beryllium. Nejvyšší mezní hodnota je dle ČSN 0,2 ppb. Všechny sledované vzorky obsahovaly Be pod mezí detekce použité metody (0,4 ppb).

Tab. 1 Obsah kovů ve varních vodách (mg/l)

	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	Cr	Hg	Be	Na	K	Ca	Mg
A	0,01	ND	ND	ND	0,15	0,03	0,01	ND	ND	ND	ND	26	5,1	58	11,5
B	0,01	ND	ND	ND	0,02	0,04	0,01	0,03	ND	ND	ND	105	57	82	28
C	0,03	ND	ND	ND	0,02	0,01	0,008	ND	ND	ND	ND	29	3,1	55	7,8
D	0,03	ND	ND	ND	0,76	0,23	0,06	ND	ND	ND	ND	25	5,2	77	11
E	0,36	0,01	ND	ND	0,48	0,02	0,005	0,03	0,01	0,0006	ND	19	2,8	49	8,5
F	0,45	ND	ND	ND	0,11	0,01	0,01	ND	ND	ND	ND	13	2,0	45	32
G	0,06	ND	ND	ND	0,33	0,01	0,01	0,08	ND	ND	ND	4,7	1,5	43	4,5
H	0,02	ND	ND	0,01	0,11	0,09	0,02	0,12	ND	ND	ND	14	9,5	42	17
I	0,08	ND	ND	ND	0,09	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	3,0	1,1	72	17
J	0,04	ND	0,002	ND	0,08	0,01	0,01	ND	ND	ND	ND	13	1,3	49	24
K	0,25	ND	0,002	ND	ND	0,01	0,005	0,03	ND	ND	ND	7,2	0,7	42	6,2
L	0,03	ND	ND	ND	0,06	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	9,5	1,7	87	2,2

ND = pod mezí detekce

Hořčík a vápník. Tyto prvky tvoří důležité a pravidelně sledované parametry jakosti pivovarských vod, a to nikoli pro svůj hygienický význam, ale jakožto příčina tvrdosti vody. V případě Mg je ČSN vyžadováno maximálně 125 mg/l (vyšší koncentrace mají laxativní účinky), obsah Ca má být nejméně 20 mg/l. Pro pivovarské účely je za optimální pokládán interval 40 až 100 mg/l Ca, optimální poměr mezi oběma kovy by měl být asi 2:1 ve prospěch Ca. Požadavek na obsah Mg splnilo s rezervou všech 12 vzorků, rovněž všechny vzorky obsahovaly vápník uvnitř doporučeného intervalu. Zmíněný poměr 2:1 však splňovaly pouze 2 vzorky.

Hliník. ČSN připouští NMH 0,2 mg/l Al, z pivovarského hlediska nejsou kladeny na obsah tohoto prvku ve vodě žádné další požadavky. Limitní hodnota byla dodržena u všech sledovaných vzorků.

Olovo. Maximální povolený obsah olova ve vodě je 0,05 mg/l, jeho přítomnost v pitné vodě je pro všeobecně známé toxické účinky pokládána za nežádoucí. Ze sledovaných vzorků pouze jeden obsahoval měřitelnou hodnotu Pb (0,01 mg/l).

Měď. Mezní hodnota pro tento prvek je 0,1 mg/l. Důvodem je znehodnocení chuti vody při vyšších koncentracích. Pivovarské požadavky by v tomto směru mohly být méně přesné, protože měď se v průběhu varního procesu z velké části z vody eliminuje. Naměřené hodnoty byly s jednou výjimkou téměř o řád nižší než povolené.

Zinek. Za toxické jsou pokládány hodnoty vyšší než 30 mg/l, z důvodu negativního vlivu na chuť vody stanovuje ČSN mezní hodnotu 5 mg/l. Z pivovarského hlediska není přítomnost zinku ve vodě na závadu. Všechny sledované vzorky obsahovaly méně než 1 mg/l Zn.

Kadmium. Tento kov je v potravinářském průmyslu velmi pečlivě sledován a jeho přítomnost ve vodě je pokládána za nežádoucí. ČSN povoluje pouze 0,005 mg/l Cd. I tento přísný limit byl u všech 12 vzorků dodržen.

Rtutí. O významu rtuti v potravinářství lze říci totéž, co o kadmiu. NMH uvedená v ČSN činí 0,001 mg/l. Pouze u jediného z měřených vzorků ležel obsah Hg nad polovinou povolené hodnoty.

Chrom. Obsah Cr ve vodě je limitován hodnotou 0,05 mg/l. Tato hodnota se však vztahuje na oxidační stupeň VI, který je toxický a podezřelý z karcinogenních

účinků. Optickými metodami jsou jednotlivé oxidační stupně Cr nerozlišitelné, stanovuje se hladina Cr celkové. Ve sledovaném souboru prvků byly požadavky ČSN ve všech případech splněny.

Mangan. Obsahy manganu ve vodě jsou zajímavé pouze z technologického hlediska (vytváření nerozpustných oxidů v potrubích), proto uvádí ČSN mezní hodnotu 0,1 mg/l. Ve sledovaném souboru byl jeden vzorek, kde byl překročen dvojnásobek této hodnoty. Obsah Mn ve vodách je však velmi variabilní a nezdědka bývají naměřeny hodnoty daleko vyšší.

Železo. V ČSN je uváděna MH 0,3 mg/l (vysoké koncentrace železa mění barvu a chuť vody, vytváření nerozpustných oxidů trojmocného železa má nepříznivé technologické dopady). Z pivovarského hlediska jsou vyšší obsahy železa nežádoucí, protože mohou vést k různým oxidačně-redukčním reakcím, které mají za následek změny senzorických vlastností hotového piva, a to i přes to, že v mladině se nachází již jen nepatrná část původního železa ze surovin. Stejně jako u manganu, i obsahy železa ve vodách jsou velmi variabilní, ve sledovaném souboru byly tři vzorky, které mezní hodnotu překračovaly.

Nikl. Obsah niklu je dle ČSN limitován hodnotou 0,1 mg/l, skutečné hodnoty ve vodách jsou obvykle výrazně nižší. Všechny naměřené hodnoty ve sledovaném souboru byly nejméně o řád nižší než povolená NMH.

ORGANICKÉ KONTAMINANTY

Halogenuhlovodíky. Ve sledovaném souboru vzorků (tab.2) bylo stanoveno celkem pět těkavých halogenuhlovodíků: dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, trichlorethylen a tetrachlorethylen. Limitní hodnoty pro jednotlivé látky jsou v ČSN [1] stanoveny takto: pro chloroform je NMH (a současně MHPR) 30 ppb, u trihalomethanů je IH stanovena na 100 ppb. U tetrachlormethanu je MHPR stanovena na 3 ppb, u 1,1,2-trichlorethenu na 30 ppb a u 1,1,2,2-tetrachlorethenu na 10 ppb. Přestože žádný ze sledovaných vzorků nepřekračoval výše uvedené limitní hodnoty, byla u čtyř vzorků varní voda halogenuhlovodíky kontaminována. Tuto

Tab.2 Obsah vybraných halogenuhlovodíků ve varních vodách

Vzorek	Obsah stanovené látky v µg/l				
	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
A	6,1	0,9	0,2	0,3	0,2
B	4,3	0,9	0,1	<0,1	0,1
C	8,1	1,1	0,2	<0,1	0,2
D	3,6	1,7	0,1	0,1	0,2
E	3,5	0,9	<0,1	<0,1	0,1
F	7,6	6,3	0,2	9,2	0,2
G	4,8	15	0,1	0,4	0,3
H	3,2	6,7	0,1	1,8	0,1
I	3,5	1,0	0,1	0,6	0,1
J	3,0	1,9	0,3	8,7	4,3
K	4,0	0,4	0,1	<0,1	0,3
L	3,1	1,1	0,1	0,1	0,3

skutečnost je třeba pokládat za znepokojivou, protože přítomnost uvedených látek ve vodách je považována obecně za nežádoucí.

Polychlorované bifenylly. V současné době je stanovena NMH 50 ng/l pro celkovou sumu kongenerů. Vzhledem k tomu, že toxicita jednotlivých kongenerů je od sebe odlišná, nelze tento legislativní stav pokládat za optimální a dají se očekávat v blízké budoucnosti změny. Tak jako u halogenuhlovodíků i zde byla v několika případech zjištěna kontaminace varních vod (v jednom případě byla dokonce překročena NMH pro samotný Delor 103) (tab.3).

Tab.3 Obsahy PCB ve varních vodách

Vzorek č.	Obsah stanovené látky v ng/l	
	Delor 103	Delor 106
A	ND	ND
B	ND	ND
C	ND	ND
D	ND	ND
E	< 2	ND
F	28	12
G	32	ND
H	55	12
I	< 2	9,1
J	ND	ND
K	ND	ND
L	ND	ND

ND = pod mezí detekce

Z Á V Ě R

V rámci monitorizace varních vod jednoho regionu (východní Čechy) byla pozornost zaměřena na relativně široký soubor kovových prvků a omezený výběr některých organických látek. V případě kovů bylo pozorováno několik nevýznamných překročení povolených nebo optimálních hodnot, vždy však u prvků, jejichž význam z hygienického hlediska je nízký. V případě halogenuhlovodíků sice nebyly překročeny povolené limity, kontaminace způsobená patrně vlivem průmyslového znečištění vod však byla ve třech případech prokázána,

u jednoho z těchto vzorků byla navíc překročena nejvyšší mezní hodnota pro PCB. Je proto třeba počítat s rizikem i nepřípustných kontaminací a varní vody z hlediska obsahu cizorodých látek pravidelně sledovat.

LITERATURA

- [1] ČSN 75 7111 Pitná voda, Praha, 1989.
- [2] KELLNER,V., ČEJKA,P., FRANTIČK,F.: Kvas.prům., 28, 1982, s.145
- [3] KELLNER,V. a kol.: Výzkum cizorodých látek, (průběžná zpráva výzkumného úkolu 07), Praha, VÚPS, 1992
- [4] KELLNER,V. a kol.: Výzkum cizorodých látek, (průběžná zpráva výzkumného úkolu 07), Praha, VÚPS, 1991
- [5] KELLNER,V., ČEJKA,P., FRANTIČK,F.: Kvas.prům., 33, 1987, s.248.

Lektoroval Ing.J.Šavel,CSc.

Do redakce došlo 8.9.1993

Čulík,J.-Frantič,F.-Kellner,V.: Cizorodé látky ve varních vodách. Kvas.prům., 39, 1993, č.12, s. 363 - 366

Obsahem publikace jsou výsledky studia varních vod 12 pivovarů z východočeského regionu, které bylo zaměřeno na některé z cizorodých látek: kovy, nižší těkavé halogenuhlovodíky a dva polychlorované bifenylly. Z hlediska požadavků ČSN 75 7111 nebylo zaznamenáno žádné významné překročení povolených limitů (s výjimkou obsahu PCB u jednoho vzorku), avšak některé výsledky potvrzují vlivy kontaminace vod průmyslovou činností (obsahy halogenuhlovodíků, některé kovy). Proto je nutno obsah cizorodých látek ve vodách pravidelně sledovat.

Чулик, И. - Франтик, Ф. - Келлер, В.: Чужеродные вещества в варочных водах. Квас. прум., 39, 1993, № 12, стр. 363 - 366

Статья представляет результаты исследования варочных вод 12 пивоваренных заводов из восточночешской области, направленного на некоторые из чужеродных веществ: металлы, низшие летучие галогенуглеводороды и два полихлорированные бифенила. С точки зрения требований ЧСН 75 7111 не было отмечено никакое значительное превышение допустимых лимитов (за исключением ПХБ для одного образца), однако некоторые результаты подтверждают влияние контаминации вод промышленной деятельностью (содержание галогенуглеводородов, некоторые металлы). Поэтому необходимо содержание чужеродных веществ в водах регулярно следить за ними.

Čulík,J.-Frantič,F.-Kellner,V.: Deleterious Substances in Brewing Liquors. Kvas.prům., 39, 1993, No. 12, pp 363 - 366

The content of some deleterious substances in brewing liquors from twelve breweries from East Bohemia was determined. The study was focused on a presence of the following substances: metals, lower volatile halogenated hydrocarbons and two polychlorinated biphenyls. From the standpoint of ČSN 75 7111 the content of all deleterious substances tested was under the limit values (with one exception of higher PCB level in one sample). However, some results obtained proved the effect of groundwater contamination due to industrial activities (levels of halogenated hydrocarbons and some metals). From this follows there it is necessary to check regularly the level of deleterious substances in water.

Čulík, J.-Frantík, F.-Kellner, V.: Fremdstoffe im Brauwasser.
Kvas.prům., 39, 1993, Nr.12, S. 363 - 366

Die Veröffentlichung enthält die Ergebnisse des Studiums der Brauwässer aus 12 Brauereien der ostböhmischen Region, das auf einige von den Fremdstoffen orientiert war: Metalle, niedrigere flüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe und zwei polychlorierte Biphenyle. Aus dem Standpunkt der Staatsnorm ČSN 75 7111

wurde keine bedeutendere Überschreitung der genehmigten Limitwerte verzeichnet (mit Ausnahme des PCB-Gehalts bei einer einzigen Probe), die Ergebnisse bestätigen jedoch die Einflüsse der Wasserkontamination durch industrielle Tätigkeit (Gehalt der Halogen-Kohlenwasserstoffe, einige Metalle). Deswegen sollte der Fremdstoffgehalt im Brauwasser regelmäßig verfolgt und überwacht werden.