

VÝSKYT VYBRANÝCH TĚŽKÝCH KOVŮ VE CHMELU

Ing. KAREL KROFTA, Chmelařský institut, s. r. o., Kadaňská 2 525, 438 46 Žatec

Mgr. FRANTIŠEK FRANTÍK, Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Lipová 15, 120 44 Praha 2

Klíčová slova: *chmel, těžké kovy, výskyt, výběr*

ÚVOD

Těžké kovy jsou vysoce nebezpečné látky znečišťující životní prostředí. Jejich ekologickou závažnost dále zvyšuje jejich kumulace v prostředí a chronické působení na živé organismy. Hlavními zdroji znečištění jsou spady popílku z velkých tepelných elektráren i lokálních zdrojů tepla, koncentrovaná průmyslová činnost, silný automobilový provoz a v zemědělských oblastech pak používání nepřiměřených množství průmyslových hnojiv a některých pesticidů.

Z hlediska chmele je závažná ta skutečnost, že část chmelnic se nachází v imisní oblasti tepelných elektráren a dále fakt, že těžké kovy jsou součástí molekuly některých pesticidů, které se používají k chemické ochraně chmele (měď, hliník, cín, mangan, zinek aj.).

Ve Chmelařském institutu v Žatci ve spolupráci s VÚPS Praha se v uplynulých letech prováděl poměrně rozsáhlý průzkum výskytu těžkých kovů ve chmelových hlávkách i granulích, chmelových extraktech, listech a částečně i v půdě chmelnic. Pozornost byla zaměřena na tyto kovy: měď, kadmium, zinek, olovo, chrom, mangan a nikl.

VÝBĚR VZORKŮ

V období sklizní 1989–1992 byly prováděny rozsáhlé monitorizace obsahu kovů v půdách

chmelnic, chmelových listech a hlávkách rostlin z různých lokalit, dále byly použity dlouhodobé výsledky obou pracovišť získané z našich i zahraničních chmelů a různých chmelových preparátů.

ANALYTICKÁ METODIKA

Vzorky byly připravovány k analýze mineralizací na suché cestě v muflové peci a v mineralizátoru APION (ČR) (hlávky, listy), resp. kyselým výluhem v kyselině dusičné 5 mol/l (půdy) [1, 2]. Vzorky půd byly odebrány ze dvou vrstev (povrchové do 10 cm a z hloubky 25–30 cm). Stanovení vzorků bylo provedeno na atomovém absorpčním spektrometru Varian AA-475 a Varian Spectr AA-30 (Austrálie) plamenovou technikou i bezplamenovou technikou v grafitové kyvetě [3, 4].

VÝSLEDKY A DISKUSE

Sklizeň 1991

V tabulce 1 jsou shrnuty výsledky monitorizace některých kovů v půdě, hlávkách a listech 16 vybraných lokalit žatecké chmelařské oblasti. Pro přehlednost tabulky byly vybrány vždy dvě lokality s nejnižším obsahem kovů v půdě, dvě se středním a dvě s nejvyšším.

Tab. 1. Obsahy kovů ve vzorcích podle lokalit (1991) mg/kg

	Půda povrch	Půda 25— 30 cm	Hláv- ky	Listy 1.	Listy 2.
<i>a) Nikl</i>					
BLŠANY	6,0	2,9	1,8	5,1	5,1
ROČOV	8,3	8,5	3,6	3,0	2,6
POLEPY	11	13	6,9	11	10
MĚCHOLUPY	11	12	1,6	2,5	2,6
POČEDĚLICE	19	16	1,9	3,2	1,7
POSTOLOPRTY	22	21	1,8	3,6	2,9
<i>b) Olovo</i>					
BLŠANY	13	2	1,5	1,8	1,6
HOŘESEDLY	15	16	0,8	1,8	1,4
STEKNÍK	22	23	0,7	1,8	1,3
KONĚTOPY	22	17	2,2	3,9	3,6
POČEDĚLICE	92	85	1,0	1,9	1,7
POSTOLOPRTY	94	98	1,7	2,6	2,0
<i>c) Kadmium</i>					
HOŘESEDLY	0,08	0,11	0,03	0,06	0,06
BLŠANY	0,12	0,06	0,03	0,10	0,07
LIBEŠICE	0,27	0,07	0,03	0,12	0,11
BROZANY	0,34	0,33	0,03	0,01	0,01
POČEDĚLICE	1,2	1,2	0,01	0,07	0,07
POSTOLOPRTY	1,6	1,6	0,05	0,08	0,05
<i>d) měď</i>					
HOŘESEDLY	30	52	550	1150	750
ROČOV	51	25	750	950	880
PŠOV	75	65	390	2300	1300
KONĚTOPY	83	51	2070	2300	2250
POSTOLOPRTY	280	180	385	925	700
KNĚŽEVES	310	56	675	1900	1800
<i>e) zinek</i>					
HOŘESEDLY	24	23	25	10	10
PŠOV	28	26	25	18	15
BROZANY	43	38	20	10	7,5
MŠEC	46	33	22	83	20
POČEDĚLICE	130	120	24	62	40
POSTOLOPRTY	160	18	23	15	20

Z tabulky je jednoznačně patrné, že nebyl pozorován žádný vztah mezi obsahem kovů v půdách a v rostlinách, až na výjimky nebyla pozorována ani žádná souvislost obsahů kovů v hlávkách a listech chmele. Hlávky, v porovnání s listy, vykazují menší stupeň kontaminace těžkými kovy díky kratší době expozice a příznivému poměru povrch/hmotnost.

Ze 16 sledovaných lokalit půd se jako nejvíce kontaminované jevíly chmelnice v Počedělicích a Postoloprtech (okres Louny). Publikace Státního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského [5], shrnující výsledky průzkumu rizikových prvků v půdách z let 1990 až 1993 uvádí pro olovo v lounském okrese maximum 247 mg/kg, pro kadmium 5,45 mg/kg, což jsou pro severní Čechy hodnoty vysoce extrémní, okres Louny jako celek má však průměrné hodnoty pro oba prvky podprůměrné (Cd medián 0,16, průměr 0,21), resp. nejnižší v kraji (Pb medián 9,85, průměr 11,46). Lze se tedy domnívat, že vysoké obsahy kovů v půdě uvedených chmelnic nevyplývají z geologické podstaty, ale jsou důsledkem lokálních vlivů (blízkost tepelných elektráren). Vzhledem k tomu,

že obě zmíněné lokality leží v blízkosti Ohře, nelze pominout ani otázku dlouhodobého vývoje aluviálních půd v povodí této řeky.

POROVNÁNÍ SKLIZNÍ 1990 A 1992

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky stanovení obsahu sedmi kovů v hlávkách chmele ze sklizní 1990 a 1992 z celkem 22 lokalit žatecké chmelářské oblasti.

Tab. 2. Porovnání obsahu kovů ve chmelu ze sklizní 1990 a 1992 (mg/kg)

	Medián	Průměr	Minimum	Maximum
MĚĎ				
1990	193	309	21 Podbořany	683 Hřivice
1992	215	306	7,3 Kněževy	1396 Libořice
ZINEK				
1990	28,5	38,3	18 Hříškov	87 Libořice
1992	27,5	29,6	17 Blšany	78 Blatno
MANGAN				
1990	26,0	31,2	20 Stekník	46 Měcholupy
1992	36,0	37,2	26 Konětopy	53 Hřivice
KADMIUM				
1990	0,035	0,058	0,017 Račetice	0,157 Blatno
1992	0,045	0,047	0,035 Blšany	0,072 Blatno
OLOVO				
1990	0,95	1,1	0,4 Postoloprty	1,9 Litobořice
1992	1,2	1,4	0,8 Rakovník	2,7 Strkovice
CHROM				
1990	0,6	0,7	0,3 Ročov	1,4 Podbořany
1992	0,6	0,6	0,3 Blšany	0,9 Strkovice
NIKL				
1990	2,5	3,2	1,6 Hříškov	5,1 Libořice
1992	2,4	2,7	0,9 Kněževy	7,7 Strkovice

Porovnání medianů ukazuje, že během dvou let nedošlo k žádnému významnému posunu v průměrných hladinách studovaných kovů, v extrémních polohách nebyla v roce 1992 zaznamenána hodnota kadmia vyšší než 0,1 mg/kg (oproti 3 lokalitám v roce 1990), naopak v roce 1992 bylo u tří vzorků nalezeno více než 1 000 mg/kg mědi (v roce 1990 u žádného).

KOVY VE CHMELU A CHMELOVÝCH PŘÍPRAVCÍCH

Obě zúčastněná pracoviště (Chmelářský institut v Žatci a VÚPS Praha) se zabývají obsahem kovů ve chmelu již dlouhou řadu let. Díky tomu, že vzorky byly v Chmelářském institutu v Žatci archivovány, je zde možnost sledovat, zda v dlouhodobém měřítku existují určité tendence, které by mohly být odrazem vývoje kontaminace životního prostředí těžkými kovy v regionu nebo globálním měřítku. Možnost použití stejných analytických postupů eliminuje různé problémy v interpretaci výsledků, které nastávají při srovnávání součas-

ných měření se staršími. Nejstarší vzorky hlávkových chmelů pocházely z roku 1965, do současné doby bylo analyzováno mnoho set vzorků. Rozsah koncentrací sledovaných těžkých kovů a průměrné obsahy jsou pro hlávkový chmel uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3. Koncentrace kovů ve chmelových hlávkách (mg/kg) (VÚPS Praha a VÚSCH Žatec, 1981–1993)

Kov	Minimum	Maximum	Průměr
Zn	13	58	29
Cd	<0,01	0,10	0,034
Pb	0,2	3,1	1,2
Ni	0,8	7,2	2,8
Cr	0,3	1,4	0,7
Mn	20	97	38
Cu	7,3	2070	415
Hg	0,004	0,120	0,025

U žádného z uvedených sedmi prvků nebyl zaznamenán dlouhodobý trend směrem k vyšším či nižším hodnotám.

Zvláštní pozornost je třeba věnovat obsahu mědi. Hygienická směrnice č.69 [6] uvádí jmenovitě limit pro obsah kovů ve chmelu pouze v případě mědi, a to 20 mg/kg. Obsahy mědi ve chmelu tyto hodnoty výrazně překračují (až o dva řády), vzorky vyhovující limitu jsou výjimkou. Tato situace evidentně souvisí s používáním měďnatých fungicidů (Kuprikol) v chemické ochraně chmele proti peronospoře. Úvahy o možném transportu mědi z půdy přes kořenový systém do rostliny se nepotvrdily (viz např. tab. 1). Průměrný obsah mědi ve chmelových sádkách z monitorizace prováděné v letech 1989–91 činil 28,6 mg/kg (maximum 60 mg/kg).

V půdách chmelnic je měď obvykle kumulována do hloubky 10 cm a směrem k vyšším hloubkám její obsah výrazně klesá. Pohyb mědi, resp. jejích komplexů v půdě je minimální, což potvrdil i její minimální obsah ve vodách odtékajících z chmelnic [7]. Půda chmelnic je mědi vysoce saturována: za běžnou se v půdě považuje hranice 20 mg/kg, za rizikovou 100 mg/kg, z námi sledovaných půd všechny v povrchové vrstvě překračovaly běžnou hranici. Kořenový systém chmelové rostliny představuje účinnou bariéru proti průniku mědi (i jiných kovů) do nadzemních částí rostliny. Hodnoty stanovené v některých zahraničních chmelech ze zemí, kde se peronospora nevyskytuje (Čína, Indie, JAR, Argentina) potvrzují, že přirozené obsahy mědi ve chmelu skutečně leží pod 20 mg/kg (viz tab. 5).

Uvedenou skutečnost potvrzují i experimenty prováděné autorským pracovištěm v Žatci, které sledovaly závislost obsahu mědi ve chmelových hlávkách na době růstu hlávek. Postupovalo se tak, že třetina pokusných vzorků byla ošetřena pouze jednou, třetina dvakrát a třetina třikrát.

V týdenních intervalech byl sledován obsah mědi ve všech třech skupinách až do sklizně (tab. 4).

Tab. 4. Závislost obsahu mědi ve chmelových hlávkách na době růstu a aplikaci postřiků (modelový pokus) (lokalita — Chmelařský institut Žatec, koncentrace uvedeny v mg/kg)

Doba po ošetření (dny)	I. nástřík 7 dní	II. nástřík 14 dní	III. nástřík 21 dní
0 — kontrola	14	14	14
7	274		
14	112	470	
21	125	305	530
28 — sklizeň	158	253	180

Z tabulky je patrné, že obsah mědi po aplikaci nástříku v závislosti na čase klesá. Je to způsobeno jednak relativním snižováním obsahu tohoto prvku v důsledku narůstání chmelových hlávek, větší význam však má smývání mědi s povrchu hlávek atmosférickou vodou.

Podíl chmele aplikovaného přímo v pivovarském průmyslu a zpracovávaného na různé preparáty se v poslední době stále více mění ve prospěch granulovaného chmele a extraktů. Z hlediska naší problematiky lze tyto preparáty rozdělit do tří skupin: granulovaný chmel (neboli pelety), extrakty na bázi organických rozpouštědel, extrakty připravené superkritickou extrakcí kapalným oxidem uhličitým.

Při výrobě chmelových pelet dochází ke zvýšení obsahu některých těžkých kovů o 20 až 40 % oproti vstupní surovině. Jedná se především o železo, nikl, chrom, olovo a mangan. Pravděpodobně se jedná o sekundární kontaminaci mikroskopickými otěry o kovové části technologického zařízení v průběhu mletí a granulace. Nárůst obsahu kovů v peletách oproti chmelu potvrzují i autoři práce [8], kteří pro jednotlivé prvky uvádějí tyto hodnoty (vše v mg/kg):

- Pb chmel 0,1–3,5 (průměr 1,3), pelety 0,8–5,4
- Cd chmel 0,005–0,28 (průměr 0,031), pelety 0,005–0,11
- Cr chmel 0,14–2,96 (průměr 0,71), pelety 0,45–1,6

Podobný efekt pozorovali autoři i v případě arсенu a rtuti. Obecným rysem chmelových extraktů je snížení obsahu kovů v hotovém výrobku oproti surovinám. Pokles u extraktů na bázi organických rozpouštědel je signifikantní pouze u některých kovů (např. u železa o třetinu a u olova v průměrné hodnotě až o polovinu), rozmezí obsahů všech kovů se však z valné části překrývají (např. u olova oproti rozmezí 0,1 až 3,5 mg/kg u chmele se zjištěná maxima u těchto extraktů pohybovala okolo 1 mg/kg). Zcela zásadní rozdíl lze pozorovat u extraktů na bázi oxidu uhličitého, u nichž dochází k řádovému snížení obsahu všech kovů, a to v závislosti na polaritě jejich sloučenin. Běžně

stanovované hodnoty pro různé kovy u těchto extraktů jsou: Cu pod 20 mg/kg, Fe pod 10 mg/kg, Ni pod 0,5 mg/kg, Zn pod 1 mg/kg, Pb pod 0,1 mg/kg, Cd pod 0,01 mg/kg, Cr pod 0,1 mg/kg, Hg pod 0,002 mg/kg.

ZAHRAŇIČNÍ CHMEL

Chmelařský institut v Žatci měl k dispozici určité množství vzorků hlávkového chmele zahraničního původu z let 1964–89. Výsledky jsou pro srovnání uvedeny v tabulce 5.

Tab. 5 Obsah těžkých kovů ve chmelových hlávkách zahraničního původu (mg/kg)

Země původu	Oblast/ odrůda	Rok sklizené	Cu	Zn	Mn	Cd	Pb	Cr	Ni
Maďarsko		1964	56	28	51	0,025	0,5	0,73	2,3
Bulharsko		1965	21	35	20	0,026	0,9	0,87	2,9
Francie		1965	353	59	24	0,096	1,6	0,83	2,1
Německo	Wollnitz	1966	130	31	21	0,039	2,3	0,95	1,6
Španělsko		1966	85	42	22	0,032	0,9	0,45	2,6
Polsko	Lubliński	1966	101	36	24	0,046	0,6	0,41	2,7
Německo	Hallertau	1966	88	63	31	0,096	0,7	0,66	2,2
USA		1966	18	22	61	0,031	1,0	0,44	3,4
Francie	Récolte	1966	211	50	32	0,038	0,5	0,31	1,0
JAR		1967	7,5	31	20	0,019	0,4	0,51	0,9
Argentina		1967	4,4	33	34	0,024	1,3	0,62	1,7
Británie	N. Brewer	1971	233	73	52	0,044	1,1	0,41	2,7
USA	Yakima	1974	5,7	24	31	0,041	0,8	0,35	3,2
Austrálie		1975	6,5	29	23	0,073	1,3	0,50	1,1
Indie	L. Cluster	1988	9,3	35	24	0,024	0,6	0,52	1,5
Čína		1989	4,7	40	48	0,033	0,5	0,69	2,8

Přestože počet vzorků je nízký, rozmanitost původu a dlouhý interval sklizení napovídá, že mezi naším a zahraničním chmelem není žádný rozdíl v obsahu většiny kovů, částečně s výjimkou mědi (tento problém byl v předchozím textu diskutován).

VÝZNAM OBSAHU KOVŮ VE CHMELU PRO PIVOVARSKÝ PRŮMYSL

Dynamikou změn koncentrací různých prvků v průběhu výroby piva se zabývalo několik autorů [8, 9], z jejich závěrů vyplývá skutečnost, že přínos těžkých kovů do hotového piva z chmele není pro běžné kovy významný. Určitou výjimku může představovat právě měď (pokud se vyskytuje v extrémně vysokých koncentracích), protože nadměrné obsahy Cu v mladině mají negativní vliv na průběh kvašení. Podle některých autorů [10] je chmel významným donorem některých stopových prvků (arsen, selen), absolutní koncentrace těchto polokovů jsou však ve chmelu i v pivu nízké.

ZÁVĚRY

1. Ke kontaminaci chmelových hlávek těžkými kovy může docházet v zásadě třemi způsoby: imisními spady z ovzduší, transportem z půdy přes kořenový systém a z chemických postřiků. Studium kontaminace chmele mědi vede k závěru, že hlav-

ním původcem je aplikace postřiků. Kontaminace imisními spady je během krátkodobého (cca dvouměsíčního) růstu hlávek nepravděpodobná, v letním období je navíc většina lokálních energetických zdrojů mimo provoz.

2. Při výrobě chmelových preparátů dochází k určitým změnám v obsahu kovů, skutečně významné jsou pouze snížené koncentrace v extraktech na bázi oxidu uhličitého.

3. Hladina sledovaných těžkých kovů v českých chmelech je ustálená a nevykazuje žádný dlouhodobý trend směrem k vyšším ani nižším hodnotám.

4. Mezi českými a zahraničními chmely nebyly nalezeny podstatné rozdíly v obsahu sledovaných těžkých kovů s výjimkou mědi.

5. Chmel sám o sobě je obchodní artikl používaný v potravinářském průmyslu a vztahuje se na něj nutnost respektovat limity uvedené v Hygienických směrnicih. Proto je nutné se problematikou obsahu kovů ve chmelu zabývat.

LITERATURA

- [1] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům. 32, 1986, s. 26.
- [2] Tessek, Praha, Apion — Dry Mode Analyzer, firmní manuál pro mineralizátor APION, 1987.
- [3] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům. 28, 1982, s. 145.
- [4] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům. 29, 1983, s. 145.
- [5] Průzkum obsahu rizikových prvků v půdách České republiky (1990–93), Státní kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 1994.
- [6] Hygienické předpisy MZd ČR, sv. 61/1986, směrnice č. 69, Avicenum, Praha, 1986.
- [7] HAUTKE et al.: Výzkumná zpráva VÚ O4-02, VÚ chmelařský, Žatec, 1979.
- [8] DONHAUSER, S., GEIGER, E., JACOB, F.: Brauwelt 127, 1987, s. 52.
- [9] KELLNER, V., et al.: Kvas. prům. 33, 1987, s. 248.
- [10] DONHAUSER, S., WAGNER, D., JACOB, F.: Mschr. Brauwiss. 40, 1987, s. 247.

Lektoroval Doc. Ing. J. Čepička, CSc.
Do redakce došlo 20. 9. 1994

Krofta, K.—Frantík, F.—Kellner, V.: Výskyt vybraných těžkých kovů ve chmelu, Kvas. prům., 40, 1994, č. 11, s. 329–333.

Článek se zabývá problematikou výskytu některých významných kovových prvků ve chmelu a chmelových preparátech. Výskyt těžkých kovů je posuzován z hlediska rozložení do různých částí rostliny, lokality v porovnání s obsahem kovů v půdě a zemi původu. Jsou shrnuty základní poznatky o změnách koncentrací kovů při výrobě chmelových extraktů a pelet, stručně je posouzena problematika z hlediska významu pro pivovarský průmysl.

Krofta, K.—Frantík, F.—Kellner, V.: The Occurrence of Specified Heavy Metals in Hops. Kvas. prům., 40, 1994, No. 11, pp. 329—333.

Problems in connection with the occurrence of some significant metal elements in hops and hop products are discussed. The occurrence of heavy metals from the viewpoint of their distribution into various parts of the plant is considered, taking in account a cultivation area. Comparison is made with respect to metals' contents in soil and country of origin. Fundamental knowledge relating to metals' concentration changes during production of hop extracts and pellets are summarized. A brief survey of the problems involved as seen from the aspects of their significance for the brewing industry.

Krofta, K.—Frantík, F.—Kellner, V.: Das Vorkommen ausgewählter Schwermetalle im Hopfen. Kvas. prům., 40, 1994, Nr. 11, S. 329—333.

Der Artikel befaßt sich mit der Problematik des Auftretens einiger bedeutender Metallelemente in Hopfen und Hopfenpräparaten. Das Vorkommen der Schwermetalle wird aus dem Standpunkt der Verteilung in verschiedene Teile der Pflanze, der

Lokalität im Vergleich mit dem Metallgehalt im Boden auch dem Ursprungsland beurteilt. Es werden die Grunderkenntnisse über die Änderungen in der Konzentration der Metalle bei der Herstellung von Hopfenextrakten und Pelleten zusammengefaßt. Zusammenfassend wird die Problematik auch aus dem Standpunkt der Bedeutung für die Brauindustrie bewertet.

Крофта, К.—Франтик, Ф.—Келлнер, В.: Наличие избранных тяжелых металлов в хмеле. Квас. прум., 40, 1994, № 11, стр. 329—333.

Статья занимается проблематикой наличия некоторых значительных металлических элементов в хмеле и хмелевых препаратах. Наличие тяжелых металлов обсуждается с точки зрения распределения в разных частях растения, местоположения в сопоставлении с содержанием металлов в почве и стране происхождения. Подытожены основные сведения об изменениях концентраций металлов при производстве хмелевых экстрактов и гранул. Вкратце обсуждена проблематика с точки зрения значения для пивоваренной промышленности.