

Z výzkumu a praxe

MEDZINÁRODNÁ PIVOVARNÍČKA A SLADOVNÍČKA KONFERENCIA

Bratislava 22. – 24. apríl 1998

Poriadajúce organizácie: Katedra biochemickej technológie CHTF STU v Bratislave, Slovenské združenie výrobcov piva a sladu

Sponzorujúce organizácie: Pivovar Zlatý Bažant a.s., Hurbanovo, Thermotechnika s.r.o., Nové Zámky, SAHM Slovakia s.r.o., Bratislava

CIZORODÉ LÁTKY V PIVOVARSTVÍ ČESKÉ REPUBLIKY A SLOVENSKA SOUČASNÝMA OČIMA

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Pivovarský ústav Praha, VÚPS, a.s.

Klíčová slova: *N-nitrosaminy, ATNC, dusičnany, těžké kovy, mykotoxiny, alifatické halogenuhlovodíky, PAH, PCB, biogenní aminy.*

1. ÚVOD

Problematika cizorodých látek v pivovarství, ale i v potravinářství vůbec, patří díky možným dopadům těchto látek na lidské zdraví k velmi důležitým oblastem.

Limity škodlivin v potravinách jsou ve světě dány normami nebo předpisy např. Světové zdravotnické organizace (WHO), Úřadu pro potraviny a léčiva (FDA) či Agentury pro ochranu životního prostředí (EPA).

V poslední době došlo jak v České, tak i ve Slovenské republice k legislativním změnám. U nás platí zákon č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích včetně příslušných prováděcích vyhlášek: „Chemické požadavky na zdravotní nezávadnost potravin a potravinových surovin, podmínky jejich použití, označování na obalech, ...“ (MZ ČR) – vyhl. č. 298/1997 Sb. a „Mikrobiologické požadavky na potraviny, způsob jejich kontroly a hodnocení“ (MZ ČR) – vyhl. č. 294/1997 Sb.

Na Slovensku je to zákon NR SR č. 152/1995 Sb. o potravinách. Požadavky na zdravotní nezávadnost, hygienu, na složení a kvalitu potravin, jejich balení, označování, skladování atd., stanoví Potravinový kodex SR, který platí od 1. 7. 1996.

2. VÝZNAM POJMU CIZORODÁ LÁTKA

Za cizorodé považujeme ty látky, které nejsou pro užitý druh potraviny charakteristické a nejsou její přirozenou složkou.

V pivovarství označujeme jako cizorodé látky ty, které se do piva dostávají se surovinami, tj. vodou, sladem a chmelem, případně vznikají při vlastním výrobním procesu. Patří sem i škodliviny, které proniknou jako důsledek znečištění vzduchu, půdy, vody a různá zbytková množství „technických pomocných látek“ (např. zbytky dezinfekčních a čisticích prostředků), nebo jde o látky, které se dostanou do piva stykem výrobku s povrchem technologického zařízení

(nátěrové hmoty). Patří sem i těžké kovy z technologického zařízení nebo filtračních prostředků.

Na tomto místě je třeba silně akcentovat skutečnost, že pivo patří z hlediska cizorodých látek, a speciálně kontaminantů, vůbec k nejčistějším a tím i nejzdravějším potravinám. Ale to neznamená, že je možné tuto oblast jakýmkoliv způsobem podceňovat.

3. HLAVNÍ SKUPINY CIZORODÝCH LÁTEK V PIVOVARSTVÍ

Za nejvýznamnější skupiny cizorodých látek jsou pokládány:

- těkavé N-nitrosaminy (nejvýznamnější je NDMA);
- celkové N-nitrososloučeniny (ATNC);
- dusičnany;
- těžké kovy;
- mykotoxiny;
- alifatické halogenuhlovodíky;
- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH);
- polychlorované bifenylly (PCB);
- biogenní aminy.

Tyto skupiny budou probrány podrobněji a zároveň budou zdůrazněny případné odlišnosti v limitech platících v obou našich republikách.

3.1. N-nitrosaminy

Nejvýznamnější skupinou cizorodých látek jsou díky svým karcinogenním, teratogenním a mutagenním vlastnostem N-nitrosaminy. Kromě možného výskytu v pivu jsou pozitivní nálezy v různých potravinách (maso, masné výrobky, mléko, whisky atp.), kosmetice, tabákových výrobcích aj.

Nitrosaminy uzaněně dělíme na těkavé a netěkavé. Z těkavých je nejvýznamnější N-nitrosodimethylamin (NDMA). Jeho hlavním zdrojem je slad. Nejčastější limity v Evropě se pohybují mezi 2,5 – 2,0 µg/kg (ppb) pro slad a 0,5 ppb pro pivo. U nás platí tento limit pro pivo také. Navíc pro pivo platí ještě

limit pro sumu těkavých N-nitrosaminů 1,5 ppb. Na Slovensku platí limit 0,5 ppb pro NDMA a pro sumu těkavých nitrosaminů jsou uvedeny hodnoty 40 ppb a směrný limit (SL) je 20 ppb.

Do sumy těkavých nitrosaminů patří kromě hlavního představitele NDMA ještě NDEA (N-nitrosodiethylamin), NDPA (N-nitrosodipropylamin), NDiPA (N-nitrosodisopropylamin), NDBA (N-nitrosodibutylamin), NPYR (N-nitrosopyrrolidin), NPIP (N-nitrosopiperidin), NMOR (N-nitrosomorfolin).

3.2. Celkové N-nitrososloučeniny (ATNC)

Další velmi důležitou skupinou jsou celkové N-nitrososloučeniny, které jsou obecně známe pod anglickou zkratkou ATNC (Apparent Total N-Nitroso Compounds). Sem řadíme všechny látky s nitrososkupinou, ať už je vázána na dusík v jakékoliv molekule. ATNC zahrnuje těkavé i netěkavé N-nitrosaminy, přičemž netěkavé tvoří asi 90 % ATNC. Zdravotní nebezpečnost netěkavých nitrososloučenin spočívá v tom, že i když jsou obecně méně karcinogenní, než těkavé silně karcinogenní nitrosaminy, snadno se na ně chemicky přeměňují.

Zatímco NDMA se do piva dostává ze sladu, ATNC vznikají až při výrobě piva. Mohou vznikat už při výrobě mladiny, ale k hlavnímu nárůstu většinou dochází při hlavním kvašení.

Cesty ke snižování jejich koncentrace jsou teoreticky velmi jednoduché. Je třeba použít vodu a suroviny s co nejnižší možnou koncentrací dusičnanů (biologická denitrifikace, reversní osmóza, CO₂ chmelový extrakt apod.) a snažit se o maximální omezení možné kontaminace mladiny a technologického zařízení (dokonalá sanitace). Dále je nutné omezit maximálně kontaminaci kvasnic (kyselé praní, okyselování mladiny, ...).

Ve světě se o problému ATNC velmi

dobře ví. Zatím ale přesto nikde není limit oficiálně uzákoněn. Velká Británie má pro pivo doporučený limit 20 µg N-NO/kg. Tento limit dodržují všechny pivovary, které do Británie vyvázejí svoje pivo. U nás se musí s poněkud méně přísným kritériem vyřadit pivovary, které chtějí obdržet a zachovat si pro svůj výrobek značku Czech Made. Na Slovensku limit stanoven není.

3.3. Dusičnany

Vyhláška č. 298/1997 Sb. k zákonu o potravinách uvádí pro pivo přípustnou hodnotu 70 mg NO₃/l. Zde se evidentně jedná o chybu, protože v návrzích byla tato hodnota navržena pro NaNO₃/l. Takto byl limit bezdůvodně zvýšen. V zemích EU platí limit 50 mg NO₃/l, což prakticky odpovídá našemu původně navrženému limitu, ale doporučuje se hodnota 25 mg/l. Na Slovensku je pro nápoje limit 70 mg NaNO₃/l.

Dusičnany mohou být vlastně přes dusitany zdrojem vzniku nitrosaminů. Světová zdravotnická organizace WHO udává doporučený maximální denní příjem dusičnanů 5 mg NaNO₃ na 1 kg tělesné hmotnosti.

Hlavním zdrojem dusičnanů v pivu je voda a chmel. Podíl ze sladu je zanedbatelný.

3.4. Těžké kovy

Mezi nejdůležitější z hlediska zdravotních dopadů patří Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, As, Se, Sr, Be. Limity jsou stanoveny buď přímo pro pivo, nebo se užívají limity pro nápoje, případně pro potraviny obecně. Zdrojem výskytu v pivu jsou hlavně pivovarské suroviny a křemelina. Srovnání limitů pro pivo v obou zemích je uvedeno v tab. 1.

3.5. Mykotoxiny

Mykotoxiny jsou toxické metabolické produkty toxinogenních plísní. (Plísně jsou jedno- nebo vícebuněčné mikroorganismy, které jsou zařazeny do samostatné říše hub. Jsou to vláknité mikroskopické houby.) Mykotoxiny patří mezi nejvýznamnější přírodní toxiny v potravinách. Mají fyziologický účinek na vyšší živočichy a pochopitelně i na člověka. Vykazují toxicitu akutní i chronickou. Jsou cytotoxické, neurotoxické, imunosupresivní. Dále vykazují účinky teratogenní, mutagenní a karcinogenní.

Mezi nejnebezpečnější mykotoxiny patří

	As	Cd	Pb	Al	Cu	Hg	Cr	Ni	Fe	Sn	Zn	F	Sb
ČR	0,2	0,01	0,02	5,0	5,0	0,003	0,1	1,0	20	100	50	–	–
SR	0,2	0,01	0,3	5,0	5,0	0,01	1,0	0,3	25	100	10	2,5	0,3

Tab. 1 Limity obsahu kovů a fluoru v pivu v ČR a SR [ppm, tj. mg/l nebo mg/kg]

aflatoxiny B1, B2, G1, G2, M1, M2, ochratoxin A a patulin. Co do účinků je nejhorší aflatoxin B1. Limit pro aflatoxin B1 v ČR v potravinách byl stanoven 0,005 mg/kg. Pro sumu (B1+B2+G1+G2) platí limit 0,02 ppm. Na Slovensku platí pro tuto sumu limit 0,08 ppm. Individuální limit pro aflatoxin B1 není. Kromě aflatoxinů jsou limitovány i další látky. Pro ochratoxin A platí limit: ČR – 0,005 ppm; SR – 0,012 ppm. Pro patulin: ČR – 0,05 ppm; SR – 0,1 ppm. Sterigmatocystin: ČR – 0,005 ppm; SR – 0,02 ppm.

Mykotoxiny jsou tepelně velmi odolné (až do 200 °C) a rozpustné v ethanolu. Proto snadno přežívají jak sladařský, tak i pivovarský výrobní proces. Podle literatury je pravděpodobné, že při výrobě sladu jejich množství ještě může vzrůstat. Z tohoto důvodu je nutná pečlivá kontrola vstupních surovin (ječmen, slad, příp. rýže, kukuřice). Největší význam mají aflatoxiny a ochratoxin A, které jsou silně karcinogenní.

3.6. Alifatické halogenuhlovídky

Nejzávažnější jsou tzv. haloformy (trihaloformy), tj. trichlormethan, dibromchloform, dibrommethan. Dále se jedná hlavně o tri- a tetrachlorethen, dichlormethan a 1,1,1-trichlorethan a tetrachlormethan.

Do piva se mohou dostat hlavně z vody. Podle příslušné vyhlášky Zákona č. 110/1997 Sb. platí pro pivo sumární limit 0,07 mg/kg, tj. 70 ppb. V SR limit není určen.

3.7. Polycyklické aromatické uhlovídky (PAH)

Pro karcinogenní a mutagenní účinky některých těchto látek PAH řadíme k nejzávažnějším organickým kontaminantům prostředí. Americká EPA identifikovala 16 PAH jako primární kontaminanty prostředí. WHO některé z nich vyhlásila za karcinogeny. Nejvýznamnějším je benzo(a)pyren. Do piva se mohou dostávat ze sladu.

Vyhláška č. 298/1997 k zákonu č. 110/1997 Sb. o potravinách udává v pivu pro jednotlivé látky limit 0,5 µg/kg, sumární limit je 5,0 µg/kg (ppb), tj. 0,005 ppm. V SR platí sumární limit v poživatinách 10 µg/kg vyjádřeno jako benzo(a)pyren.

3.8. Polychlorované bifenyls (PCB)

Jde o obecný název pro skupinu více než 200 chemických sloučenin. Celá řada z nich je více známa pod technickými názvy (Arochlor, Chlorextol, Phenoc-

lor, ...). U nás jsou to neblaze proslulé Delory, dříve masívně vyráběné v Chemko Strážské. V pivovarství se používaly nátěry, ze kterých se při styku s pivem mohly PCB uvolňovat.

Příslušná vyhláška Zákona č. 110/1997 Sb. o potravinách uvádí pro potraviny sumární limit 0,5 mg/kg. Na Slovensku limit není nyní určen.

3.9. Biogenní aminy

Jedná se o skupinu látek s bazickým charakterem, které se přirozeně vyskytují v přírodě a které jsou hygienicky významné, i když v záporném smyslu. Biogenní aminy v poživatinách představují jedny z nežádoucích zplodin konečného rozkladu bílkovin. Vznik je zpravidla katalyzován mikrobiálními enzymy a probíhá od bílkovin přes peptidy k aminokyselinám. Mikrobiální dekarboxylací odpovídajících aminokyselin vznikají biogenní aminy. Do této skupiny dnes řadíme asi 40 sloučenin. Nejvýznamnější je histamin.

Vyhláška č. 298/1997 Sb. uvádí limit 20 mg/kg. Stejný limit platí i na Slovensku. S ohledem na vyskytující se koncentrace v pivech nelze kontrolu zanedbávat. V ČR je navíc limit pro tyramin 100 mg/kg.

4. ZÁVĚR

Všechny zmíněné skupiny jsou s výjimkou ATNC ve vyhlášce č. 298/1997 Sb. uvedeny. ATNC jsou ale natolik důležité, že není možné je v souvislosti se zdravotními aspekty zanedbat.

Vyhláška č. 298/1997 Sb. určuje ještě limit pro estery kyseliny ftalové 2,0 ppm.

LITERATURA

1. Zákon č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích.
2. Vyhláška č. 298/1997 Sb. o chem. požadavcích na zdrav. nezávadnost potravin.
3. Zákon NR SR č. 152/1995 Sb. o potravinách a Potravinový kodex SR.
4. KELLNER, V.: Kvasny Prum. **40**, 1994, s. 42.
5. KELLNER, V. et al.: Kvasny Prum. **37**, 1991, s. 194.
6. ČULÍK, J., FRANTÍK, F., KELLNER, V.: Kvasny Prum. **39**, 1993, s. 363.
7. KELLNER, V.: Cizorodé látky v pivovarství. Pivovarský kalendář 1998. Vyd. VÚPS, Praha XII/1997.

Podle přednášky na Mezinárodní pivovarské a sladařské konferenci v Bratislavě konané ve dnech 22. – 24. 4. 1998
Do redakce došlo 18. 6. 98