

POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY A POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY V PIVU

Mgr. TOMÁŠ HORÁK, RNDr. MARIE JURKOVÁ, CSc., Ing. JIŘÍ ČULÍK, CSc., Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc.
Pivovarský ústav Praha, VÚPS, a.s.

Klíčová slova: pivo, cizorodé látky, PCB, PAH

1. ÚVOD

Pivo patří z hlediska obsahu cizorodých látek k nejčistším, a tedy i nejzdravějším potravinám. To ale neznamená, že je možné tuto oblast jakýmkoliv způsobem podceňovat. Její význam spočívá hlavně v riziku možných dopadů na lidské zdraví. V případě překročení limitních koncentrací musí výrobce počítat s jednoznačně negativními obchodními dopady [1].

Tento článek se podrobně zabývá dvěma skupinami organických kontaminantů, kterými jsou polychlorované bifenyly – PCB – a polycyklické aromatické uhlovodíky – PAH (z anglického polycyclic aromatic hydrocarbons). V české literatuře se občas vyskytuje i výraz PAU.

2. POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY

2.1. Vlastnosti a použití

Polychlorované bifenyly jsou průmyslové produkty, které se vyznačují vysokou chemickou, teplotní a biologickou stabilitou. Díky svým výborným dielektrickým vlastnostem našly široké uplatnění v elektrotechnice, zejména jako náplně kondenzátorů a transformátorů. Používaly se jako impregnační látky, nehořlavé elektroizolační a hydraulické kapaliny, přidávaly se jako plastifikátory a protipožární stabilizátory do nátěrových hmot. Změkčovala se jimi pryže, laky, plasty a někdy se používaly jako nosné látky a plniva pro pesticidy. Uplatnily se při výrobě střešních lepenek a jako přísada do tiskařských barev, v nábytkářském průmyslu jako náhražka vosků. Rozsáhle se využívaly také ve strojírenském a chemickém průmyslu jako mazací kapaliny, hlavně tam, kde se pracuje se zvýšeným rizikem požáru [2,3].

Vyráběly se pod různými obchodními názvy; některé z nich jsou uvedeny v tab. 1. Celková světová produkce PCB od začátku jejich výroby v roce 1929 se odhaduje na 2 mil. tun. V bývalém Československu n.p. CHEMKO ve Strážském vyrobil od roku 1959 do roku 1984, kdy zde byla výroba zastavena, asi 25 000 tun. V současné době se v České republice PCB už nesmějí používat [3].

2.2. Zdravotní ohrožení

Polychlorované bifenyly jsou zdraví vy-

soce škodlivé látky. Vzhledem ke svým lipofilním vlastnostem dochází v životním prostředí k jejich zakoncentrování směrem k vyšším článkům potravního řetězce. Akutní jedovatost není příliš vysoká. PCB se vyznačují především chronickými účinky [4]. Toxicita vykazuje značnou závislost na chemické struktuře, tedy nejen na počtu atomů chloru na bifenylovém skeletu, ale i na jejich vzájemné poloze. Nejtoxikějšími izomery jsou pentachloridiváty. Nositeli vysokého zdravotního rizika jsou izomery chlorované v pozicích 3,3', 4,4' v planárním uspořádání [3].

Publikované práce poukazují na vliv tohoto typu látek na reprodukci zvířat, na karcinogenní účinky a imunotoxické účinky. Mění metabolismus jiných cizorodých látek i steroidů v organismu, způsobují snížení obranyschopnosti organismu a zvětšení sleziny. Při koncentraci PCB větší než 50 mg/kg tuku mohou nastat změny na kůži i jiné klinické změny spojené s indukci enzymů, estrogenní aktivitou, poruchami reprodukce a zvětšením štítné žlázy. Nejobvyklejším symptomem lidí, kteří přicházejí s PCB do styku, je kožní onemocnění chlorakné [5,6,7].

U dětí, které se v Japonsku narodily ženám, jež v roce 1968 požíly rýžový olej kontaminovaný PCB, se zjistilo opoždění tělesného i duševního vývoje, poruchy chování včetně hypoaktivity a hyperaktivity, abnormálně malý penis a IQ o pět bodů nižší, než činil průměr. Testy provedené v Nizozemsku a v Severní Americe na dětech vystavených vlivu vysokých dávek PCB ukázaly stejné nežádoucí účinky na jejich tělesný a duševní rozvoj [8].

2.3. Výskyt a legislativní předpisy

Polychlorované bifenyly tvoří významnou třídu kontaminantů životního prostředí a byly identifikovány téměř ve všech složkách globálního ekosystému. Podobně jako v jiných průmyslových zemích i v ČR došlo k této kontaminaci v důsledku dlouhodobé a relativně rozsáhlé aplikace těchto látek, aniž by byly v té době známy, a později pak doceněny, důsledky jejich vstupu do ekosystému. Zpočátku byla kontaminace způsobena neznalostí rizik, později nízkou kázní při mani-

pulaci i nevyhovujícím technickým stavem příslušných zařízení (např. kondenzátorů, transformátorů, hydraulických zařízení, tepelných výměníků apod.) s nekontrolovaným únikem kapalin obsahujících PCB do okolí [9].

I když od roku 1990 je u nás používání PCB zcela zakázáno, to znamená, že se nesmějí vyrábět, používat ani dovážet, je stále velké množství těchto látek přítomno v různých přístrojích a materiálech. Odhaduje se, že množství PCB, které přichází do odpadu ve formě vyřazovaných výrobků, má dosáhnout vrcholu právě na přelomu tohoto století [2]. Vzhledem k finančně velmi náročné likvidaci takových zařízení je zřejmé, že PCB představují stále ekologické riziko [9]. Důsledkem havárií nebo přírodních katastrof, jakými jsou například záplavy, mohou PCB kontaminovat zdroje pitných vod, a tak znehodnotit i takové výrobky, jako je pivo. Jiným zdrojem kontaminace mohou být staré nátěry obsahující PCB, které se dříve hojně používaly i v pivovarském průmyslu. Z nich se při styku se surovinami nebo konečným výrobkem mohou PCB uvolňovat [10].

Nebezpečí takové kontaminace se odráží i v naší legislativě. Přehled legislativních předpisů, které určují maximální hodnoty koncentrace PCB v jednotlivých typech vod a potravinách, je uveden v tab. 2. Stálou pozornost věnovanou polychlorovaným bifenylům dokazuje i skutečnost, že poněkud neurčitý limit „pod mezí detekce“ pro balené vody stanovený vyhláškou MZd ČR č. 292/1997 Sb. byl do konce roku nahrazen konkrétním číselným li-

Tab. 1 Obchodní názvy a původ nejrozšířenějších technických směsí polychlorovaných bifenylů

Název	Země původu
Aroclor	USA a Velká Británie
Kaneclor Santotherm	Japonsko
Clophen	Německo
Fenclor	Itálie
Pyralen Phenoclor	Francie
Delor	Československo

Tab. 2 Legislativní předpisy týkající se obsahu PCB ve vodách a potravinách

Legislativní předpis	Předmět předpisu	Rok	Limit PCB	
			sumární*	kongenerový**
ČSN 75 7111	pitná voda	1989	50 ng/l	
ČSN 56 7858	kojenecká voda	1993	25 ng/l	
ČSN 56 7859	stolní voda	1993	25 ng/l	
Vyhláška MZd č. 298/1997 Sb.	potraviny typ A (platí pro pivo) potraviny typ B	1997		0,5 mg/kg 2,0 mg/kg
Vyhláška MZd č. 292/1997 Sb.	balené vody: přírodní minerální kojenecké stolní	1997		ND+ ND+ ND+
Vyhláška MZd č. 241/1998 Sb.	balené vody: přírodní minerální kojenecké stolní	1998		10 ng/l 10 ng/l 10 ng/l

*) vyjádřeno jako průmyslová směs, např. Delor 106

**) vyjádřeno jako součet koncentrací indikačních kongenerů číslo 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

*) ND=pod mezí detekce

mitem ve vyhlášce MZd ČR č. 241/1998 Sb. Pro pivo jsou limity uvedeny ve vyhlášce MZd ČR č. 298/1997 Sb.

Z dosud získaných výsledků vyplývá, že i když obsahy PCB v pivu nikdy nepřesáhly limity udávané dříve v normě pro pitnou vodu, v současné době ve Vyhlášce č.298/1997 Sb., byl v některých vzorcích piv zjištěn jejich nezanedbatelný výskyt [11].

2.4. Kvantifikace a vyjadřování výsledků

Polychlorované bifenylly jsou směsí bifenylových molekul různě substituovaných atomy chlóru. Tyto izomery, kterých může být až 209, se nazývají kongenery [2]. Teoreticky by bylo nejpřesnější stanovit všechny kongenery přítomné ve směsi. Z obr. 1, na kterém je chromatografický záznam dvou komerčních směsí Deloru 103 a Deloru 106 pořízený v naší laboratoři, vyplývá, že v praxi je tento postup obtížný až nemožný. Z toho plynou i potíže při sjednocování názorů na přístup k analýze PCB. Způsoby jsou v zásadě dva [12].

Při prvním postupu se stanovuje sumární obsah všech přítomných kongenerů vztažený na zvolenou standardní směs, např. Delor 103

nebo Delor 106. Z chromatogramu standardu Deloru se vybere nejméně 5 reprezentativních chromatografických pík (na obr. 1 jsou označeny křížkem), které slouží jako podklad ke kvantitativnímu výpočtu [13].

Druhý přístup, tzv. kongenerový, využívá indikačních kongenerů. V legislativě zemí Evropské unie je monitorování polychlorovaných bifenylů předepsáno jako kvantifikace sedmi indikačních kongenerů označených čísly 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180. Uvedené kongenery byly vybrány na základě jejich přítomnosti v technických směsích a v životním prostředí ve vysokých koncentracích [14]. Chromatografický záznam analýzy sedmi indikačních kongenerů, pořízený v naší laboratoři, je uveden na obr. 2.

Při interpretaci výsledků je nutno mít na zřeteli, že obě metody jsou uznané a poskytují vzájemně neporovnatelné výsledky. U kongenerového přístupu jsou výsledky systematicky nižší. Proto při vyjadřování a prezentaci výsledků je nutné vždy uvést použitý standard, tj. Delor 103 nebo 106, či kongenery s uvedením jejich čísla [12].

Limity uvedené v našich dřívějších před-

pisích a normách byly vztaženy k sumárnímu stanovení. V současné době se už v souladu jak s U.S. Environmental Protection Agency (EPA), tak s legislativou Evropské unie požaduje vyjadřování obsahu PCB podle sedmi indikačních kongenerů (viz tab. 2).

3. POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY

3.1. Vlastnosti, zdroje a výskyt

Polycyklické aromatické sloučeniny lze charakterizovat jako látky tvořené dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými jádry v různém uspořádání s různými substituenty. Reaktivita molekul PAH závisí na počtu a uspořádání kondenzovaných jader. V lineárním uspořádání je jejich stabilita obecně nejmenší, v klastrovém vzrůstá a vrcholu dosahuje pro angulární uspořádání [15, 16, 17].

Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v životním prostředí není na rozdíl od PCB, které se záměrně vyráběly, výlučnou záležitostí posledních několika desítek let poznamenaných masivním vlivem lidské činnosti na životní prostředí. PAH se dostávaly do okolí už odedávna, např. při lesních požárech nebo některých biologických procesech probíhajících v přírodě. V posledních letech však antropogenní zdroje jejich výskytu značně převýšily zdroje přírodní. Výskyt těchto sloučenin začíná dosahovat alarmujících rozměrů [18].

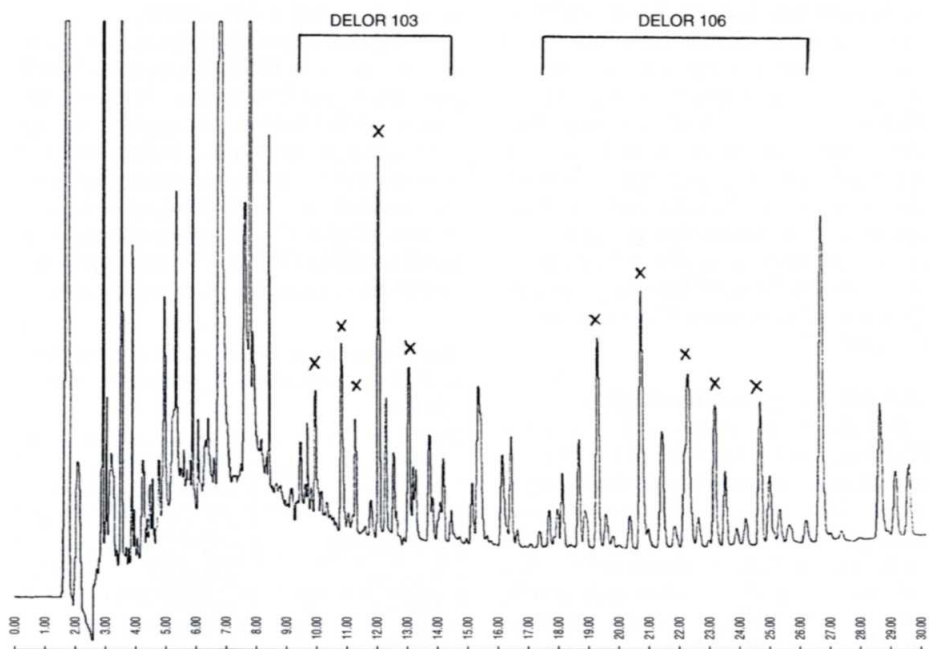
PAH se primárně nacházejí zejména v kamenouhelném dehtu a ropných produktech. Z hlediska životního prostředí má však podstatně větší význam jejich vznik při nedokonalém spalování hmoty, především fosilních paliv. Mezi nejvýznamnější zdroje tohoto typu patří výroba tepelné a elektrické energie, výroba koksu, výfukové plyny z benzínových a dieselových motorů, spalování odpadů. Výsledkem těchto procesů je nárůst obsahu PAH v životním prostředí za poslední dvě dekády o několik řádů. Kumulací těchto látek v biosféře dochází k jejich pronikání i do potravního řetězce. V některých potravinách však dochází ke zvýšení obsahu PAH důsledkem potravinářských technologií (uzení, grilování, pražení). Velké nebezpečí představuje cigaretový kouř [18, 19, 20].

V pivu byla přítomnost PAH jednoznačně potvrzena. Přestože se celkové množství pohybovalo v hodnotách řádově nižších než stanovuje limit (viz kap. 3.3.), tyto hodnoty nabývají na významu, přihlídneme-li k průměrné roční spotřebě piva nebo zvýšené konzumaci některých jedinců [21].

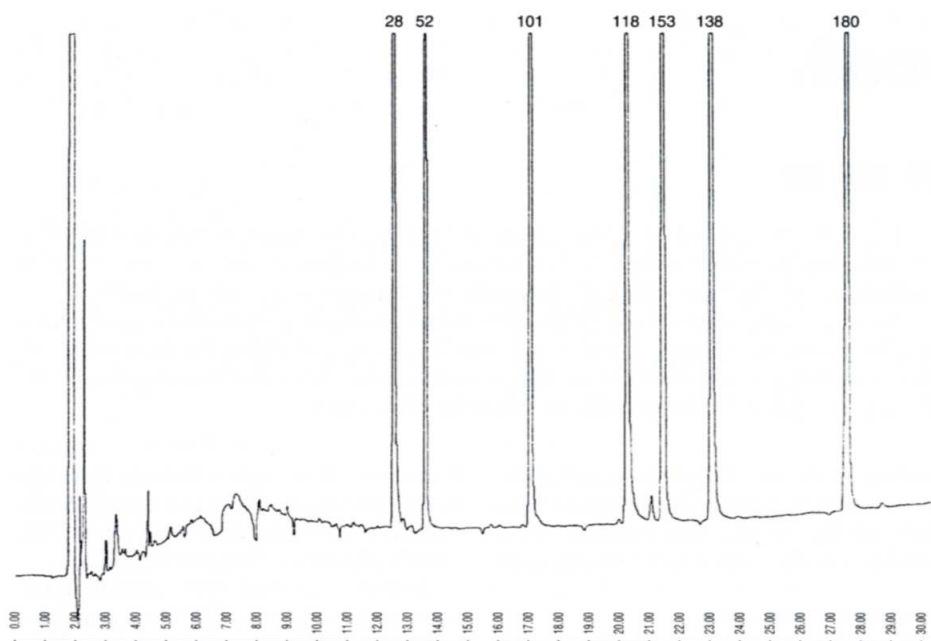
3.2. Zdravotní ohrožení

Zdravotní riziko výskytu PAH vyplývá z toho, že některé PAH mají mutagenní a především karcinogenní účinky. Řadí se do skupiny nepřímo působících karcinogenů (prokarcinogenů), které musí být nejdříve biochemicky in vivo aktivovány za vzniku vlastních karcinogenů. PAH tedy podléhají v organismu metabolické transformaci, během které teprve dojde ke vzniku vlastního karcinogenu [22].

Prokarcinogenní účinky PAH závisí na chemické struktuře. Např. benzo(a)pyren je silně karcinogenní, zatímco u jeho strukturálního izomeru, benzo(e)pyrenu, karcinogenní



Obr. 1 Chromatografický záznam dvou komerčních směsí PCB Deloru 103 a Deloru 106. x – reprezentativní píky



Obr. 2 Chromatografický záznam sedmi indikačních kongenerů PCB číslo 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

účinky prokázány nebyly. Podle dosavadního stavu poznatků o mechanismu vzniku nádorových onemocnění však není jasné, zda jen jednotlivé rizikové sloučeniny nebo naopak suma všech PAH vedou k fatálním karcinogenním účinkům. Proto je nutné sledovat obsah jednotlivých komponent, které vstupují do organismu člověka [18].

Bylo zjištěno, že na celkovém denním vstupu PAH do organismu člověka (2–18 µg) má největší podíl potrava (1,6–16 µg), zatímco ovzduší se podílí pouze 0,2 µg a pitná voda 0,03 µg. Karcinogenní frakce, jejímiž složkami jsou hlavně chrysen, benzo(a)pyren a izomery benzo(a)fluoranthenu, představuje 20–30 % průměrného denního příjmu [23].

3.3. Legislativní předpisy

V roce 1971 byla Světovou zdravotnickou organizací (WHO) určena hodnota 200 ng/l jako nejvyšší přípustná koncentrace šesti PAH v pitné vodě [24]. V roce 1976 U.S. Environmental Protection Agency (EPA) rozšířila počet sledovaných PAH na šestnáct [25]. V roce 1984 byl tento seznam upraven – benzo(e)pyren byl nahrazen acenaftylenem – viz tab. 3 [26].

Tab. 3 Názvy a zkratky šestnácti PAH sledovaných podle EPA

číslo	název	zkratka
1	Naftalen	NF
2	Acenaftylen	ACEN
3	Acenaften	ACE
4	Fluoren	FL
5	Fenanthren	FE
6	Anthracen	AN
7	Fluoranthren	FLU
8	Pyren	P
9	Benzo(a)anthracen	BaAN
10	Chrysen	CH
11	Benzo(b)fluoranthren	BbFLU
12	Benzo(k)fluoranthren	BkFLU
13	Benzo(a)pyren	BaP
14	Dibenzo(a,h)anthracen	DBahAN
15	Benzo(g,h,i)perylene	BghiPE
16	Indeno(1,2,3-cd)pyren	I123cdP

Legislativní předpisy České republiky dlouho zahrnovaly výskyt PAH v potravním řetězci jen u pitné vody. Dosažení indikační hodnoty 40 ng/l fluoranthenu v pitné vodě je důvodem k rozhodnutí o stanovení benzo(a)pyrenu, popř. i dalších karcinogenních PAH [27]. Teprve od roku 1998 se vyhláškou MZd ČR č. 298/1997 Sb. (částka 99) k Zákonu č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích stanovuje přípustné množství devíti PAH (viz tab. 4) pro jednotlivé druhy potravin. Pivo společně s vínem a nealkoholickými nápoji je zařazeno do samostatné kategorie. V této kategorii potravin je pro jednotlivé látky stanoveno přípustné množství 0,5 µg/l, přičemž celkový obsah všech devíti PAH pak nesmí překročit desetinásobek přípustného množství.

4. ZÁVĚR

Značné rozšíření PCB a PAH se stává velkým nebezpečím nejen pro naše životní prostředí, ale i pro pivo. Zdravotní závadnost těchto látek a limitní hodnoty v našich legislativních předpisech představují závažné důvody pro nutnost pravidelné, systematické kontroly obsahu uvedených kontaminantů i u tak zdravého nápoje, jakým pivo bezesporu je.

Tab. 4 Přehled devíti PAH vyžadovaných vyhláškou MZd ČR č. 298/1997 Sb. k zákonu č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích

číslo	název
1	Benzo(a)anthracen
2	Benzo(b)fluoranthren
3	Benzo(k)fluoranthren
4	Chrysen
5	Dibenzo(a,h)anthracen
6	Benzo(a)pyren
7	Indeno(1,2,3-cd)pyren
8	Dibenzo(a,i)pyren
9	Dibenzo(a,h)pyren

LITERATURA

- [1] Kellner, V.: Kvasny Prum. **44**, 1998, s. 278.
- [2] Krédli, F., Véber, K.: Polychlorované bifenylly v biosféře, zejména ve vodách a některých vodních organismech. Studie ČSAV č.17, 1991.
- [3] Škrant, V., Vrábliková, J.: Problematika polychlorovaných bifenylů ve vztahu ke kontaminaci životního prostředí. Ústav pro životní prostředí, Ústí nad Labem 1991.
- [4] Kellner, V. a kol.: Výzkum cizorodých látek. (Průběžná zpráva výzkumného úkolu 07). VÚPS, Praha 1990.
- [5] Petřík, J.: Zafažení životního prostředí polychlorovanými bifenylmi, Práce k aspirantskému minimu. MU, Brno 1994.
- [6] Marhold, J.: Přehled průmyslové toxikologie, Organické látky, svazek I. Avicenum, Praha 1986.
- [7] Hietaniemi, V., Kumpulainen, J.: Food Addit. Contam. **11**, 1994, s. 685.
- [8] Hygienic Instruction No. 68, WHO, Geneva, 1992, s. 25.
- [9] Hetflejš, J.: Chem. Listy **88**, 1994, s. 545.
- [10] Kellner, V.: Cizorodé látky v pivovarství. Pivovarský kalendář 1998, VÚPS, Praha 1997.
- [11] Kellner, V. a kol.: Výzkum cizorodých látek. (Průběžná zpráva výzkumného úkolu 07). VÚPS, Praha 1992.
- [12] Metodická příručka pro stanovení ukazatelů znečištění vod. Ministerstvo životního prostředí ČR, 1993, s. 170.
- [13] Buchta, M.: Metodika stanovení PCB. Analytika, s.r.o., Praha 1992, s. 45.
- [14] Larsen, B. R.: J. High Resol. Chromatogr., **18**, 1995, s. 141.
- [15] Bjorseth, A., et al.: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons., M. Dekker, New York 1983.
- [16] Zander, M.: Polycyclic Aromatic and Heteroaromatic Hydrocarbons, in Handbook of Environmental Chemistry. Berlin 1990.
- [17] Gao, Y., Hosoya, H.: Theor. Chim. Acta, **81**, 1991, s. 105.
- [18] Kysela, D., Erdélyi, A.: Stanovení PAH ve vodách. Ústav hygieny a epidemiologie, Lučenec 1993, s. 50.
- [19] Lexa, J., Štulík, K.: Chem. Listy **89**, 1995, s. 787.
- [20] Jacob, J., Karcher, W., Wagstaffe, P.J.: Fresenius Z. Anal. Chem. **317**, 1984, s. 101.
- [21] Leníček, J. a kol.: Zpráva z plnění Projektu výživa – části Programu Teplice. KHS, Ústí nad Labem 1995.
- [22] Vavruha, I.: Chem. Listy **87**, 1993, s. 504.
- [23] Jurková, M., Čadková, D., Čulík, J.: Kvasny Prum. **42**, 1996, s. 245.
- [24] International Standards for Drinking Water, 3rd ed., WHO. Geneva 1971, s. 37.
- [25] Sampling and Analysis Procedures for Screening of Industrial Effluents for Priority Pollutants, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1977.
- [26] Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants. Method 610 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, U. S. Environmental Protection Agency. Proposed Regulations, Fed. Reg., Vol. 49, No. 209, Washington DC 1984, s. 112.
- [27] ČSN 75 7111 Pitná voda, 1989.

Do redakce došlo 15. 3. 1999
Lektoroval: doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc.