

# Z výzkumu a praxe

## OBSAH VYBRANÝCH CIZORODÝCH LÁTEK VE SLADOVNICKÉM JEČMENI ZE SKLIZNĚ 1999

VLADIMÍR KELLNER, PAVEL ČEJKA, LADISLAV ČERNÝ, JIŘÍ ČULÍK, MARIE JURKOVÁ, TOMÁŠ HORÁK, JAROSLAV PRÝMA, RENATA MIKULÍKOVÁ, VŮPS, a.s.

### 1 ÚVOD

Česká republika má neotřesitelné světové prvenství v roční spotřebě piva na obyvatele. Průměrně se u nás vypije 160 litrů na osobu a rok. Z hlediska ochrany zdraví obyvatelstva je proto důležité pravidelné sledování zdravotní nezávadnosti tohoto výrobku, což ostatně předepisuje i Zákon č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích. Většina kontaminujících látek v pivu pochází ze surovin, a protože základní surovinou pro výrobu piva je sladovnický ječmen, mohou případné kontaminující látky z ječmene přejít až do piva.

Přestože je u nás spotřeba piva tak vysoká, do nedávné doby nebyl učiněn žádný pokus o zjištění stavu zatížení sladovnického ječmene cizorodými látkami. Ministerstvo zemědělství ČR proto vypsalo veřejnou obchodní soutěž (VOS), ve které náš ústav zvítězil. Předmětem plnění úkolu veřejné zakázky Ministerstva zemědělství ČR byl odběr vzorků a chemické analýzy vybraných kontaminantů sladovnického ječmene včetně statistického vyhodnocení výsledků a slovního vyhodnocení rizik pro výrobu piva a sladu. Cílem řešení bylo v první řadě doplnění a rozšíření systematické monitorizace cizorodých látek v potravinách o sladovnický ječmen. Dalším záměrem bylo získání aktuální a komplexní informace o úrovni kontaminace základní suroviny k výrobě piva cizorodými látkami v rámci zavádění systémů rizikového managementu v pivovarsko-sladařském průmyslu od 1. ledna 2000, neboť je třeba výrobcům piva průkazně garantovat zdravotní nezávadnost dodávek.

Požadavkem veřejné obchodní soutěže MZe ČR bylo provést u 50 vzorků ječmene analýzy těchto kontaminantů: těkavých N-nitrosaminů (s důrazem na N-nitrosodimethylamin – NDMA); těžkých kovů: As, Hg, Cd, Pb, Ni, Cr, Cu; polyaromatických uhlovodíků; biogenních aminů a v obilovinách nejfrekventovanějších mykotoxinů a pesticidů. Z hlediska piva se jedná o nejzávažnější kontaminanty, které by z ječmene mohly přecházet, v pivu byly nejčastěji jako pozitivní zaznamenány a jejich maximální obsahy jsou rovněž předepsány vyhláškou č. 298/1997 Sb. právě pro komoditu pivo, resp. pro obiloviny.

Výsledky analýz byly porovnány s li-

mitý předepsanými požadavky Zákona č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích. Předepsaná nejvyšší přípustná množství (NPM), přípustná množství (PM), speciální množství (SM) a maximální limit reziduí (MLR) uvádí tab. 1.

### 2 ODBĚR VZORKŮ

Při vzorkování byly respektovány zásady čl. 6.1.5 ČSN ISO 950 (Obiloviny – vzorkování jako zrno), upřesněné vnit-

Tab. 1 Nejvyšší přípustná množství (NPM), přípustná množství (PM), speciální množství (SM) a maximální limit reziduí (MLR) jednotlivých kontaminantů podle požadavků Zákona č. 110/1997 Sb. o potravinách

Kontaminant	Limit [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Druh limitu	Poznámka
<b>Prvky</b>			
Arsen	3,0	PM	
Chrom	4,0	PM	
Kadmium	0,1	PM	
Měď	80,0	PM	
Nikl	6,0	PM	
Olovo	0,3	SM	
Rtuť	0,05	PM	
<b>N-nitrososloučeniny</b>			
NDMA	0,001	NPM	
Σ N-nitrosaminů	0,01	NPM	
<b>Polyaromatické uhlovodíky (PAH)</b>			
Mykotoxiny			
Aflatoxin B1	0,01	PM	
Σ B1, B2, G1, G2	0,04	PM	
Sterigmatocystin	0,02	PM	
Deoxyvalenol	2,0	PM	
<b>Biogenní aminy</b>			
Histamin			2) 3)
Tyramin			2) 4)
<b>Rezidua pesticidů</b>			
Carbendazim	0,5	MLR	
Epoxyconazol	0,1	MLR	
Fenpropimorf	0,1	MLR	
Fenitrothion	0,2	MLR	
Flusilazol	0,1	MLR	
Chlorpyrifos	0,05	MLR	5)
lambda-Cyhalotrin	0,02	MLR	
delta-Methrin	0,05	MLR	
Pirimiphosmethyl	0,05	MLR	5)
Propiconazol	0,2	MLR	
Terbufos	0,01	MLR	
Tridemorf	0,1	MLR	

1) Limit pro jednotlivé látky, pro sumu platí desetinásobek

2) Pro obiloviny není limit definován

3) Pro pivo platí limit 20 mg.kg<sup>-1</sup>

4) Pro pivo platí limit 100 mg.kg<sup>-1</sup>

5) Maximální limit je shodný s mezí detekce

roorganizační směrnici sladařské divize společnosti Tcheconomalt Group, a.s. Při odběrech ze sypek a hal u dodavatelských organizací byla aplikována výhradně technika odběru bodových vzorků pomocí tyčového vzorkovače. Podrobný popis odběrů a přípravy vzorků lze nalézt ve zprávě k VOS [1].

Celkem bylo ověřováno 75 partií sladovnického ječmene, z nichž bylo k provedení analýz kontaminujících látek vybráno 50 vzorků. Přitom byla respektována zásada, aby výběr zahrnul co možná nejširší okruh okresů s produkcí sladovnického ječmene při dodržení požadavku na maximální přiblížení podílu analyzovaných vzorků k množství podílu sladovnického ječmene nakupovaného v širších pěstebních oblastech (krajích) a za současného zastoupení obvyklého podílu jednotlivých odrůd. Vedlejším požadavkem bylo upřednostnit výběr partií, reálně ošetřených nejčastěji aplikovanými fungicidními prostředky (pesticidy).

V tab. 2 je uvedeno rozdělení 50 analyzovaných vzorků podle krajů ČR.

Tab. 2 Přehled počtu analyzovaných vzorků podle krajů

Kraj	Počet vzorků
Středočeský	9
Jihočeský	4
Severočeský	2
Západočeský	5
Východočeský	6
Severomoravský	9
Jihomoravský	15

### 3 VÝSLEDKY

Získané výsledky byly vyhodnoceny podle požadavku zadavatele (MZe ČR). Byly vypočteny tyto parametry: počet analyzovaných vzorků (*n*), počet pozitivních vzorků (*n*<sub>poz</sub>), procento pozitivních vzorků (% pozit.), počet nadlimitních vzorků (*n*<sub>+</sub>), procento nadlimitních vzorků, medián, průměr, 10% kvantil, 90% kvantil a maximální hodnota (10% kvantil – pod touto hodnotou leží 10% výsledků; 90% kvantil – nad touto hodnotou leží 10 % výsledků).

Některé analýzy jsme získali v kooperaci s KHS v Hradci Králové a s Analab Praha s.r.o..

Celkový přehled výsledků je v tab. 3. Pro přehlednost jsou uvedeny pouze nejdůležitější parametry: počet analyzo-



Tab. 3 Naměřené hodnoty obsahu cizorodých látek ve sladovnickém ječmeni

Kontaminant	Počet vzorků [n]	Pozitivní vzorky [n <sub>poz</sub> ] [%]	Průměr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Maximum [mg.kg <sup>-1</sup> ]
NDMA	50	12	24	0,06
Cu	50	50	100	3,51
Ni	50	50	100	0,093
Cd	50	50	100	0,0147
Pb	50	50	100	0,101
As	50	50	100	0,0113
Cr	50	50	100	0,027
Hg	50	50	100	0,017
Kovy celkem	350	350	100	0,03
Histamin	50	50	100	3,1
Tyramin	50	50	100	<3
Aflatoxin B1	25	0	0	<0,0001
Σ aflatoxinů				<0,0001
B1,B2,G1,G2	25	0	0	<0,0001
Deoxyvalenol	50	6	12	<0,1
Sterigmatocystin	25	0	0	<0,01
Mykotoxiny celkem	125	6	4,8	<0,01
Benzo(a)anthracen	50	19	38	0,242
Chrysen	50	21	42	0,300
Benzo(b)fluoranthren	50	10	20	<0,3
Dibenzo(a,h)anthracen	50	16	32	<0,3
Benzo(k)fluoranthren	50	19	38	0,21
Benzo(a)pyren	50	12	24	0,21
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	50	12	24	0,073
Dibenzo(a,i)pyren	50	5	10	0,083
Dibenzo(a,h)pyren	50	5	10	<0,10
PAH celkem	450	119	26,4	0,24
Flusilazol	6	0	0	<0,01
Carbendazim	8	0	0	<0,2
Fenpropimorf	9	0	0	<0,01
Propiconazol	25	0	0	<0,01
λ-Cyhalotrin	4	0	0	<0,02
Primiphosmethyl	4	0	0	<0,01
Epoxyconazol	9	0	0	<0,01
Tridemorf	8	0	0	<0,01
Pesticidy celkem	73	0	0	<0,01
Celkem	1221	527	43,2	

vaných vzorků, počet pozitivních vzorků, procento pozitivních vzorků, průměr a maximum.

#### 4 ZHODNOCENÍ ZDRAVOTNÍCH RIZIK PŘI VÝROBĚ SLADU A PIVA

Zdravotní rizika, vyplývající z úrovně kontaminace sladovnického ječmene pro výrobu sladu a piva, lze odvodit ze zjištění, shrnutých jednak v tab. 3 a následně z jejich porovnání s dostupnými srovnatelnými údaji, sumarizovanými v tab. 4 z výsledků ČZPI [2] při monitorizaci korespondujících analytů v relevantních komoditách v roce 1996.

Spolehlivost učiněných závěrů je vzhledem k rozsahu souboru vzorků a analýz vyhovující. Výsledky mají natolik dostatečnou vypovídací hodnotu, aby na jejich základě bylo možno vytvořit vyhovující závěr o úrovni kontaminace sladovnických ječmenů ze sklizně 1999 a formulovat určitá doporučení pro zásady sledování zdravotní nezávadnosti sladovnického ječmene jako suroviny k výrobě piva pro potřeby rizikového managementu (implementace systému HACCP) v příštím období.

Pozitivně lze hodnotit především fakt,

že žádný z posuzovaných vzorků ani v jediném sledovaném analytu nepřekročil hodnotu přípustných limitů, taxativně stanovených vyhláškou 298/1997 Sb. o chemických požadavcích na zdravotní nezávadnost potravin (resp. novelizovaného znění). I když jsou limity NPM a PM stanoveny pro finální výrobek daleko náročněji než pro suroviny (obiloviny) a pro příspěvek kontaminujících cizorodých látek ze surovin (ječmene, sladu) do nápoje (piva) nelze jednoznačně použít stechiometrických matematických postupů, korespondující tato zjištění s předešlými závěry monitorizace cizorodých látek, zabezpečení ČZPI (tab. 4).

Pivo i jeho základní suroviny (ječmen, slad) lze podle výsledků současných i dřívějších šetření považovat z hlediska zdravotní nezávadnosti za relativně velmi bezpečné (tj. nerizikové) materiály. To platí především pro obsah těžkých kovů (které jsou navíc v průběhu výroby piva ze 60 – 80 % eliminovány v průběhu technologických operací v odpadech – mláto, kaly, odpadní kvasnice), pro některé mykotoxiny (aflatoxiny, sterigmatocystin) a biogenní aminy (tyramin) či rezidua pesticidů. Pokud přijmeme zásadu, že z hlediska absolutní bezpečnosti produkce potravin mohou být za problémové suroviny a meziprodukty považovány partie s obsahem cizorodých látek přesahujícím již 20 % nejvýše přípustného limitu, bude třeba při výrobě piva a přejímce surovin věnovat zvýšenou pozornost zejména sledování hladiny toxických prvků (olovo, kadmium, příp. arsen), NDMA, polyaromatickým uhlovodíkům a deoxynivalenolu. S nižší frekvencí lze dále uvažovat i o ověřování koncentrace histaminu (zjištěná maxima 50 % limitu pro pivo) a rtuti (zjištěná maxima cca 6 % limitu pro obiloviny).

Z toxických prvků lze za nejproblémovější analyty se 100% pozitivním nálezem označit olovo (maximální zjištěné hodnoty až 2/3 úrovně limitu, průměrný obsah 1/3 limitu) a kadmium (maxima 1/3 úrovně limitu; průměr 15 % limitu), případně i arsen (maxima dosahující až

Tab. 4 Výsledky monitorizace cizorodých látek v roce 1996 (ČZPI [2])

Komodita	Počet vzorků	Pozitivní nálezy [počet]	Nadlimitní nálezy [%]
Obilí	844	187	20,4
Pivo	168	40	23,8
Pesticidy	11 150	642	5,7
Primiphosmethyl	812	53	6,5

10 % přípustné hodnoty). V pořadí jako druhou skupinu problémových látek lze označit polyaromatické uhlovodíky s až 42 % pozitivních nálezů u tří analytů [benzo(a) pyren včetně dalších pěti analytů dosahuje maxima až 60 % limitních hodnot při průměru více než 10 % úrovně limitu]. Omezený rozsah provedených analýz však již neumožnil případné vyhodnocení možného vlivu okolního životního prostředí (exhalace) např. v průmyslových okresech. Dalším problémovým analytem je deoxynivalenol ze skupiny mykotoxinů (maxima dosahující 25 % limitu). Z tohoto hlediska se dále nabízí potřeba dodatečného ověření úrovně kontaminace ječmenů ochratoxinem A (četné nálezy hygienické služby při současném konstatování jejich mimořádné rezistence). Nelze opomíjet ani NDMA, kde byl pozitivní náález zjištěn u 24 % vzorků, přičemž hodnoty dosahují až 20 % limitu. To je velmi důležitý poznatek. Doposud všechny poznatky z praxe i odborné literatury ukazovaly, že NDMA vzniká až při výrobě sladu. Doplnkově lze konečně uvažovat i o periodickém ověřování hladiny histaminu (vzhledem k nálezům maxim až 50 % limitu přípustného pro pivo) a s ohledem na vysoce proměnlivé dávky aplikovaných ochranných prostředků doporučit rovněž jednorázová ověřování reziduí často používaných pesticidních látek.

Řešeno jako zakázka VOS MZe ČR v roce 1999.

#### Literatura

- [1] KELLNER V. et al.: Obsah vybraných cizorodých látek ve sladovnických ječmenech ČR ze sklizně 1999. Zpráva k úkolu VOS MZe ČR, VÚPS Praha, 1999.
- [2] Ročenka MZe ČR. Zpráva o výsledcích sledování cizorodých látek v roce 1996.

*Zpracováno podle přednášky na 3. mezinárodní pivovarské a sladařské konferenci, Bratislava, květen 2000  
Do redakce došlo 3. 8. 2000*

Kellner, V. – Čejka, P. – Černý, L. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Prýma, J. – Mikulíková, R.: Obsah vybraných cizorodých látek ve sladovnickém ječmeni ČR ze sklizně 1999. Kvasný Průmysl, 46, 2000, č. 10, s. 275–277.

Na základě zakázky MZe ČR byl uskutečněn průzkum obsahu nejdůležitějších cizorodých látek, které mohou ze sladovnického ječmene pronikat do piva. Ve sladovnických ječmenech ČR ze sklizně 1999 byly provedeny analýzy 50 vzorků ječmenů na obsah těkavých N-nitrosaminů, těžkých kovů (As, Hg, Pb, Cd, Ni, Cr, Cu), polyaromatických uhlovodíků, biogenních aminů a v obilovinách nejfrekventovanějších mykotoxinů a pesticidů. Z hlediska piva se jedná o nejzávažnější kontaminanty, které by z ječmene mohly přecházet, v pivu byly nejčastěji jako pozitivní zaznamenány a jejich sledování je předepsáno prováděcí vyhláškou č. 298/1997 Sb. v aktuálním znění



k zákonu č. 110/1997 Sb. o potravinách. Celkem bylo provedeno více než 1200 analýz.

Výsledky byly porovnány s předepsanými limity, statisticky zhodnoceny a byla vyhodnocena vyplývající rizika pro výrobu sladu a piva.

**Kellner, V. – Čejka, P. – Černý, L. – Čulík J. – Jurková, M. – Horák, T. – Prýma, J. – Mikulíková, R.: The Content of Contaminants in the Brewing Barley of the Czech Republic 1999 Crop.** Kvasny Prum. 46, 2000, No. 10, p. 275–277.

Based on order of the Ministry of Agriculture of the Czech Republic, a research was worked out on the content of the most important contaminants that could permeate from the brewing barley into beer. Fifty samples from the Czech brewing barleys reaped in 1999 were analyzed for the content of volatile N-nitrosamines, heavy metals (As, Hg, Pb, Cd, Ni, Cr, Cu), polyaromatic hydrocarbons, biogenic amines and, in cereals the most frequent mycotoxins and pesticides. As regards beer, these are the most important contaminants that could pass from barley, most commonly recorded as positive in beer and prescribed by the pursuing public notice No. 298/1997 Coll. to the Act on Food No. 110/1997 Coll. In the total, more than 1200 analyses were carried out.

The results were compared with the prescribed limits, statistically assessed and the risks for the production of malt and beer were rated.

**Kellner, V. – Čejka, P. – Černý, L. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Prýma, J. – Mikulíková, R.: Der Gehalt ausgewählter Fremdstoffe in der Braugerste der Tschechischen Republik aus der Ernte 1999.** Kvasny Prum., 46, 2000, Nr. 10, S. 275–277.

Aufgrund eines Auftrags des Ministeriums für Landwirtschaft der Tschechischen Republik wurde eine Ermittlung des Gehalts der wichtigsten Fremdstoffe realisiert, die aus der Braugerste ins Bier gelangen können. 50 Proben der Braugersten aus der Ernte 1999 wurden auf folgende Parameter analysiert: Gehalt flüchtiger N-Nitrosamine, Gehalt der Schwermetalle (As, Hg, Pb, Cd, Ni, Cr, Cu), Gehalt polyaromatischer Kohlenwasserstoffe, biogener Amine und der im Getreide frequentiertesten Mykotoxine und Pestizide. Vom Standpunkt des Bieres handelt es sich um die bedeutendsten Kontaminanten, die aus der Gerste ins Bier gelangen könnten, deren Gehalt auch im Bier am öftesten positiv registriert wurde und die daher in den Durchführungsbestimmungen Nr. 298/1997 der Sammlung der Gesetze der ČR in der aktuellen Version zu dem Lebensmittelgesetz Nr. 110/1997 der Samml.d.G.ČR ausdrücklich angeführt wurden. Im ganzen wurden mehr als 1200 Analysen durchgeführt.

Die Ergebnisse wurden mit den vorgeschriebenen Limitwerten verglichen und statistisch ausgewerten, woraus die sich ergebenden Risiken für die Produktion von Malz und Bier deduziert werden konnten.

**Келлнер, В., – Чейка, П., – Черны, Л. – Чулик, И. – Юркова, М. – Горак, Т. – Прыма, Й. – Микуликова, Р.: Содержание избранных инородных веществ в солодорастильном ячмене урожая 1999 г. в ČR.** Kvasny Prum. 46, 2000, No. 10, стр. 275–277.

По заказу Министерства сельского хозяйства было совершено исследование содержания важнейших ипородных веществ, которые могут из солодорастильного ячменя проникать в пиво. 50 образцов солодорастильных ячменей урожая 1999 г. в ČR были анализированы на содержание летучих N-нитросаминов, тяжелых металлов (As, Hg, Pb, Cd, Ni, Sr, Cu) полиароматических углеродов, биогенных аминов, как и микотоксинов и пестицидов, чаще встречающихся в зерновых культурах. По отношению к пиву были избраны важнейшие загрязняющие вещества, которые могли бы проникать в продукт, в пиве были чаще всего обнаружены или предписываются инструкцией No. 298/1997 Сборника в актуализированном тексте закона No. 110/1997 Сборника по продовольственным товарам. Всего было выполнено больше чем 1200 анализов.

Результаты сравнивались с предписанными лимитами, были статистически обработаны и были оценены из этого вытекающие риски при производстве пива и солода.