

CIZORODÉ LÁTKY VE SLADOVNICKÉM JEČMENI

Contaminants in malting barley

Marek PERNICA, Jan MARTINÍK, Zdeněk SVOBODA, Rastislav BOŠKO, Vladimíra JANDOVSKÁ, Sylvie BĚLÁKOVÁ

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s.

Úvod

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s. (VÚPS) je jediný výzkumný ústav v České republice, který se od roku 1887 soustavně věnuje pivovarsko-sladařské problematice. Hlavní náplní je výzkum, vývoj, inovace a šíření znalostí v oblasti pivovarství a sladařství. Mykotoxiny, pesticidy, námelové alkaloidy, procesní kontaminanty, alergeny ale i těžké kovy představují riziko pro kvalitu výrobku a především zdraví člověka. Kvůli rostoucímu zájmu jsou tyto látky široce studovány vědeckými skupinami v různých aspektech.

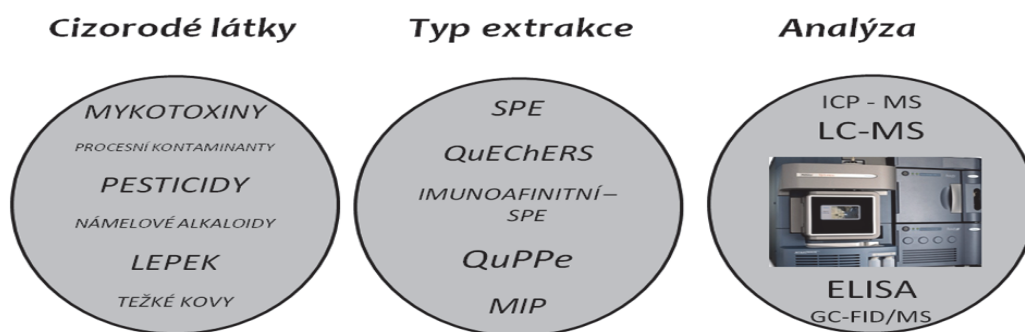
Materiál a metody

Pro hodnocení byly využity vzorky získané od zákazníků, kteří požadovali analýzu cizorodých látek (mykotoxiny, procesní kontaminanty, pesticidy, námelové alkaloidy, lepek a těžké kovy). Jednalo se převážně o sladovnický ječmen různých odrůd vypěstovaný v České republice. Homogenizovaný a pomletý vzorek byl navážen, upraven vhodnou extrakční technikou a následně analyzován dle charakteru cílové skupiny látek. Jak je znázorněno na **Obr. 1**. Mezi nejčastěji využívané techniky k úpravě vzorku patří: extrakce na tuhou fázi SPE (z *angl.* – solid phase extraction). Ob-

Jedním z těchto aspektů je i potravinářství a s tím spojená výroba sladu a piva. Výše uvedené cizorodé látky mohou být přítomny v základních surovinách pro výrobu piva či ve finálním výrobku samotném. Jedná se o reziduální záležitost, a proto pokročilá instrumentální technika nabízí vhodný nástroj k zamýšleným účelům. Nicméně, správná interpretace výsledků ve spojení s toxikologickými daty jako je tolerovatelný denním příjmem, akutní referenční dávka a maximálními limity reziduí mají klíčovou roli v analýze cizorodých látek.

dobně jako SPE s výrazně vyšší selektivitou pro izolaci cílových analytů ze složitých matic existuje imunoafinitní extrakce na tuhou fázi (IA-SPE) a molekulárně vtištěné polymery MIP (z *angl.* molecularly imprinted polymer). Extrakční techniky QuEChERS (z *angl.* Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – rychlá, snadná, levná, efektivní, robustní a bezpečná metoda) a QuPPE (z *angl.* Quick Polar Pesticides – rychlá extrakce pro polární pesticidy) slouží, jak název napovídá k rychlé, levné a snadné extrakci mykotoxinů a pesticidů.

Obr. 1: Workflow



Výsledky

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský se zabývá problematikou cizorodých látek v ječmeni od roku 2008 do současnosti. Během tohoto období bylo analyzováno více než 10 000 vzorků na různé skupiny cizorodých látek.

K nejčastěji se vyskytujícím mykotoxinům v ječmeni patří deoxynivalenol (DON) a jeho maskovaná forma deoxynivalenol-3-glukosid (D3G), zearalenon (ZEA), T-2 toxin (T-2) a HT-2 toxin (HT-2). Výše uvedené mykotoxiny jsou převážně produkovány ro-

dem *Fusarium* sp. a klasifikované jako „polní“ mykotoxiny. Během posledních let se začínají v ječmeni objevovat i mykotoxiny produkované rodem *Aspergillus* sp. a *Penicillium* sp. především pak ochratoxin A (OTA), který se řadí mezi „skladištní“ mykotoxiny. V rámci klimatické změny může být pouze otázkou času, kdy se objeví v ječmeni mykotoxiny jako aflatoxin B₁, B₂, G₁ a G₂ ale také fumonisin B₁ a B₂, které jsou typické především pro kukuřici. V rámci rozsáhlého monitoringu bylo 25 % vzorků ječmene pozitivních na DON a také Σ T-2 + HT-2, 12 % na zearalenon a

5 % na ochratoxin A. Mykotoxiny jako DON (1,3 %), Σ T-2 + HT-2 (0,3 %) a ZEA (0,3 %) byly nad legislativním limitem dle Nařízení Komise (EU) 2023/915.

Cílem používání pesticidů je zlepšení kvality potravin a krmiv a zároveň zajištění jejich ochrany před škůdci a nemocemi během růstu a skladování (moření osiva, postřik plodin během vegetace, ošetření skladů). Rezidua pesticidů mohou ovšem kontaminovat životní prostředí ale i samotné produkty. Mezi nejčastěji používané pesticidy patří glyfosát též známý pod registrovanou ochrannou známkou *Roundup*, dále pak tebukonazol, prothekonazol, spiroxamin a celá řada dalších. V letech 2022 a 2023 bylo z analyzovaných vzorků ječmene a sladu 58 % pozitivních na přítomnost reziduí pesticidů. Více než 20 % vzorků obsahovalo více jak 1 pesticid. Nejčastěji, a to ve 37 % případů, byl zastoupen tebukonazol. Ve všech analyzovaných vzorcích byl obsah reziduí pesticidů pod legislativními maximálními limity (MLR) dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) C. 396/2005.

Námelové alkaloidy jsou typické pro žito, nicméně byl zaznamenán výskyt i v jiných obilovinách, konkrétně v ječmeni. Výzkumný ústav pivovarský a sladařský provedl monitoring 27 žitných mouk, a více jak 85 % vzorků bylo pozitivní na námelové alkaloidy. Námelové alkaloidy doposud nebyly VÚPS v ječmeni detekovány.

Závěr

Analytická zkušební laboratoř VÚPS je akreditována Českým institutem pro akreditaci dle normy ČSN EN ISO / IEC 17025:2018, certifikována GMP+B11 a disponuje pokročilou instrumentální technikou, která nabízí rychlou, spolehlivou a reprodukovatelnou detekci cizorodých látek. V současnosti, identifikace a

procesní kontaminanty jsou látky, které vznikají při technologickém zpracování ječmene, kdy je z ječmene vyráběn slad. K typickým procesním kontaminantům v pivovarsko-sladařském průmyslu patří akrylamid, dimethylsulfid (DMS) a jeho prekurzory, a 3-chlorpropan-1,2-diol (3-MCPD). Klíčové parametry mající vliv na obsah procesních kontaminantů ve vyrobeném sladu jsou přítomnost daného prekurzoru, teplota a doba jejího působení při technologickém procesu.

Alergeny, konkrétně lepek (gluten), není možné chápat jako cizorodé látky v pravém slova smyslu. Ovšem existuje nemalá část populace, která trpí nesnášenlivostí lepku, tzv. celiakií. Výzkumný ústav pivovarský a sladařský provádí analýzu lepku nejen v obilovinách, ale i kontrolu obsahu lepku v bezlepkovém pivu (Pernica et al. 2020, "Monitoring of gluten in Czech commercial beers.") dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 609/2013.

Těžké kovy jako arsen, kadmium, rtuť a olovo jsou zahrnuty v již zmíněné legislativě Nařízení Komise (EU) 2023/915 s maximálními limity pro obiloviny a produkty z obilovin. Během let 2021 až 2023 bylo analyzováno téměř 170 vzorků sladovnického ječmene, pozitivní nálezy byly zaznamenány u kadmia (52 %), rtuti (17 %) a olova (5 %), ale ve všech vzorcích byl obsah výše uvedených těžkých kovů pod legislativním limitem.

kvantifikace cizorodých látek na nízkých koncentračních hladinách v komplexních maticích vyžaduje ta nejprísnejší kritéria. Výzkumný ústav pivovarský a sladařský nabízí určení možné míry kontaminace v souladu dle všech uvedených legislativních požadavků.

Literatura

- Benešová, Karolína, et al. "Natural contamination of Czech malting barley with mycotoxins in connection with climate variability." *Food Control* 140 (2022): 109139.
- Navarro, Simon, et al. "Decline of pesticide residues from barley to malt." *Food additives and contaminants* 24.8 (2007): 851-859.
- Olšovská, Jana, et al. "Monitoring of potential contaminants in beer from the Czech Republic." *Kvasny prumysl* 65.3 (2019): 84-96.
- Pernica, Marek, et al. "Analytical techniques for determination of mycotoxins in barley, malt and beer: A review." *Kvasny prumysl* 65.2 (2019): 46-57.
- Pernica, Marek, et al. "Levels of T-2 toxin and its metabolites, and the occurrence of Fusarium fungi in spring barley in the Czech Republic." *Food microbiology* 102 (2022): 103875.
- Schummer, C., Brune, L., & Moris, G. (2018). Development of a UHPLC-FLD method for the analysis of ergot alkaloids and application to different types of cereals from Luxembourg. *Mycotoxin research*, 34, 279-287.
- Svoboda, Zdeněk, et al. "Monitoring of acrylamide content in selected foods." *Kvasny Prumysl* 61.7-8 (2015): 206-211.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) C. 396/2005 ze dne 23. února 2005 o maximálních limitech reziduí pesticidů v potravinách a krmivech rostlinného a živočišného původu a na jejich povrchu a o změně směrnice Rady 91/414/EHS Text s významem pro EHP.
- Nařízení Komise (EU) 2023/915 ze dne 25. dubna 2023 o maximálních limitech některých kontaminujících látek v potravinách a o zrušení nařízení (ES) č. 1881/2006 (Text s významem pro EHP)

Kontaktní adresa

Mgr. Marek Pernica, Ph.D., pernica@beerresearch.cz. Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Mostecká 971/7, 614 00 Brno, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Lípová 511/15 120 00 Praha

Výsledek vznikl za podpory Ministerstva zemědělství, institucionální podpora MZE-RO1923