



Kontaminanty v pivovarství Renata Mikulíková VÚPS a.s.

Kontrola jakosti surovin pro výrobu sladu a piva

- Látky ohrožující kvalitu ječmene, sladu a piva

- Rizikové látky

- akrylamid
- produkty houbových organizmů
mikromycetů
- gliadin

- Cizorodé látky

- těžké kovy
- pesticidy
- PCB

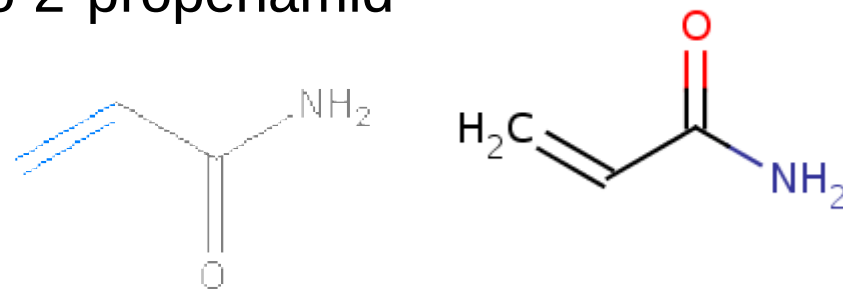
- Látky ovlivňující kvalitu

- sirné látky
- enzymy
- mastné kyseliny



Akrylamid

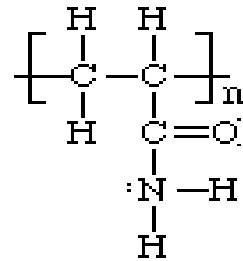
- Akrylamid je triviální název pro 2-propenamid
- sumární vzorec $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$
- CAS akrylamidu 79-06-1



- V pevné formě je akrylamid bezbarvý nebo bílý prášek bez zápachu
 - ✓ rozpustný ve vodě, methanolu, ethanolu, dimethyleteru, acetonu
 - ✓ nerozpustný v benzenu a heptanu
- Pevný akrylamid je stabilní při laboratorní teplotě, ale může polymerizovat při zahřívání nebo při oxidativním působení



Použití akrylamidu

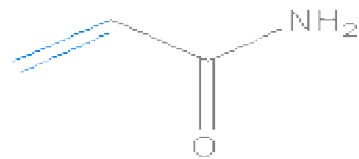


- Výroba polyakrylamidu
- Kationt, aniont aktivní medium pro přípravu flokulantů
- Papírenský průmysl
- Kosmetika
- Syntéza barev
- Textilní průmysl
- Aditivum do malt
- Kapilární zónová elektroforéza – porézní medium při stanovení bílkovin (PAGE)



Akrylamid v potravinách

- 2002 – prokázán vysoký obsah akrylamidu ve smažených a pečených potravinách s obsahem škrobu



Faktory ovlivňující tvorbu akrylamidu v potravinách

- Obsah asparaginu a redukujících cukrů
- pH prostředí
- Obsah vody
- Doba a teplota zpracování



Obsah akrylamidu v potravinách

- Akrylamid nevzniká v potravinách, které se vaří.
- Vysoký obsah akrylamidu vzniká v potravinách s vysokým obsahem škrobu při pečení, smažení a pražení (hvozdění).
- Ve vodě je akrylamid sledován jako nežádoucí kontaminant s limitem $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- EK nestanovila pro akrylamid žádné limitní hodnoty, ale vydala Doporučení Komise č 2007/331/ES o monitorování hladin akrylamidu v potravinách.

Hranolky



Chléb



Káva



Slad



Stanovení akrylamidu v ječmeni, sladu a pivu



vzorek ječmene,
sladu, piva



extrakce vodou
(60°C)



cenrifugace
filtrace



bromace
↓
2,3 dibrompropionamid

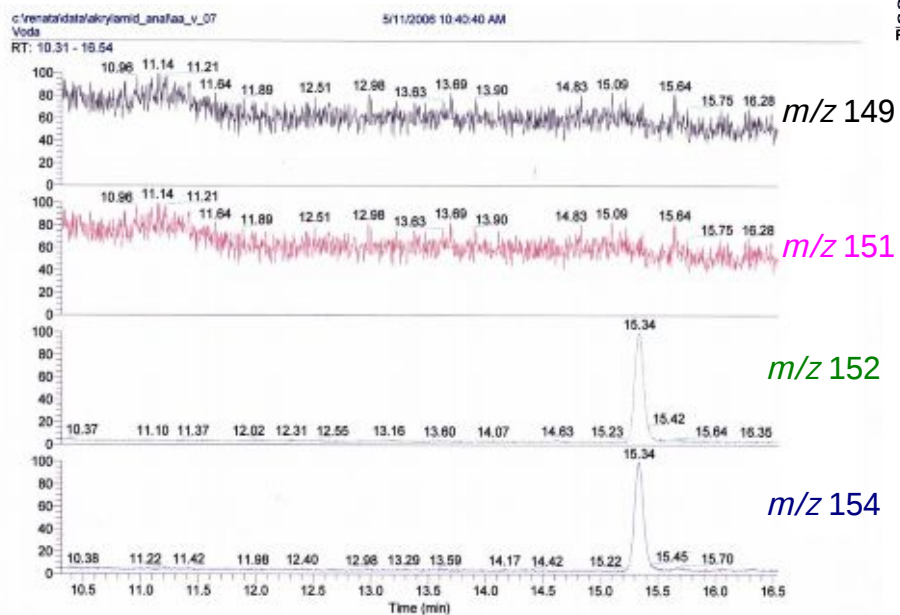


triethylamin
↓
2 brompropenamid

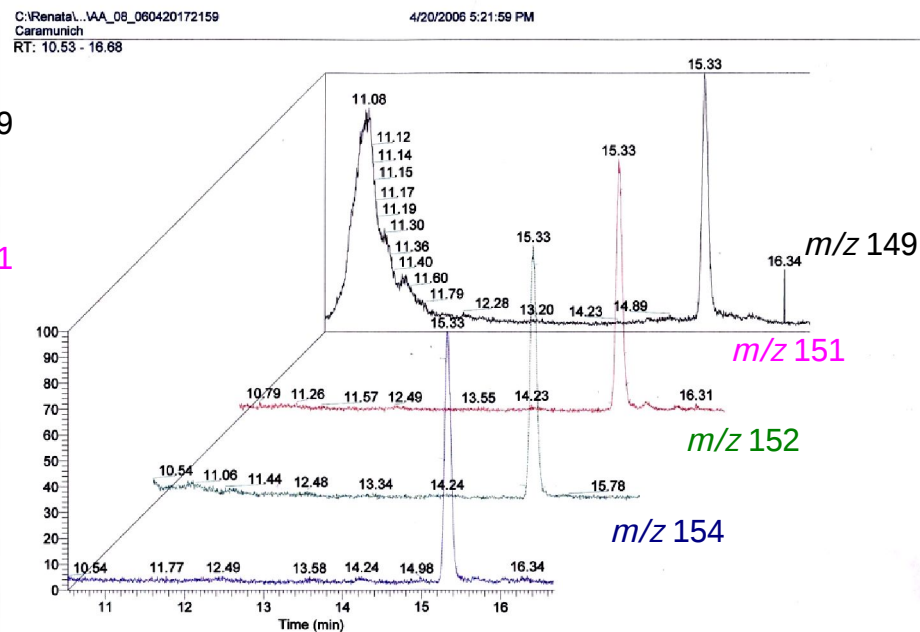


Ukázky chromatogramů

Chromatogram testu čistoty laboratorního skla a chemikálií s vnitřním standardem ($^{13}\text{C}_3$ Akrylamid)

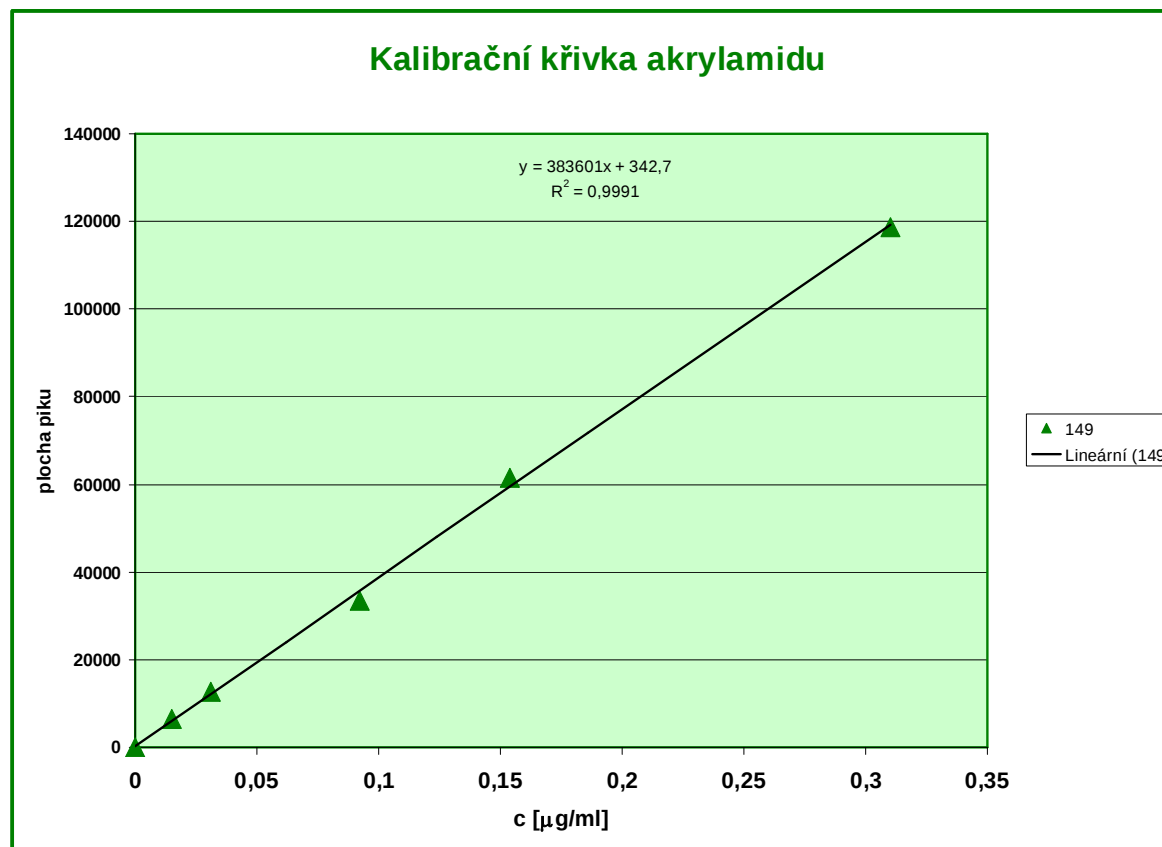


Chromatogram vzorku sladu (Caramünich) s vnitřním standardem ($^{13}\text{C}_3$ Akrylamid)



Validace metody

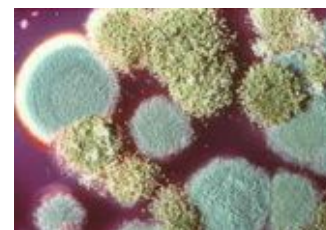
- Ověření linearity



Mykotoxiny



- sekundární toxické metabolity houbových organizmů
 - mikromycetů
 - vláknité mikromycety (mikroskopické vláknité houby)
 - kvasinky a kvasinkovité mikroorganismy
 - ✓ prastaré organizmy – před 460 miliony let
 - ✓ rozšířeny po celém světě
- nebílkovinné povahy
- patří mezi významné přírodní toxiny
- toxické pro rostliny i teplokrevné živočichy včetně člověka
- více než 300 mykotoxinů



Mykotoxiny - skupiny

- Aflatoxiny
- Ochratoxiny
- Patulin
- Fusariové toxiny
 - ✓ fumonisiny
 - ✓ trichotheceny
 - *typ A*
 - *typ B*
 - *zearalenon*
- Ostatní
 - ✓ cytochalasin



Aflatoxiny

- Produkty mikromycét rodu *Aspergillus*

- ✓ *Aspergillus flavus*

- aflatoxin B₁
- aflatoxin B₂



- obiloviny, výrobky z obilovin
- kukuřice výrobky z kukuřice

- ✓ *Aspergillus parasiticus*

- aflatoxin B₁
- aflatoxin B₂
- aflatoxin G₁
- aflatoxin G₂



- arašídy
- lískové ořechy
- vlašské ořechy
- pistácie
- pekanové ořechy



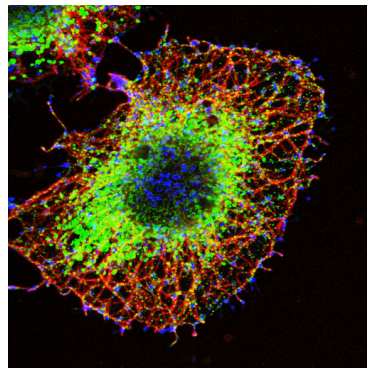
Cytochalasin (A, B, C, D, E, F, H, J)

- Produkt mikromycét rodu *Aspergillus*

- ✓ *Aspergillus clavatus*
– cytochalasin E



- obiloviny, kukuřice, rýže, ořechy, koření, sušené solené ryby
 - ječmen během sladování



Ochratoxiny

- Produkty mikromycét rodu *Aspergillus*, *Penicillium*

✓ *Aspergillus niger*
– ochratoxin A



➤ obiloviny, kukuřice, rýže, ovoce,
ořechy, koření, sušené solené
ryby, pivo

✓ *Aspergillus ochraceus*
– ochratoxin A
– ochratoxin B
– ochratoxin C



➤ ječmen

➤ obiloviny, výrobky z obilovin,
pivo, kukuřice, sušené ovoce,
ořechy

➤ ječmen

✓ *Penicillium verrucosum*
– ochratoxin A



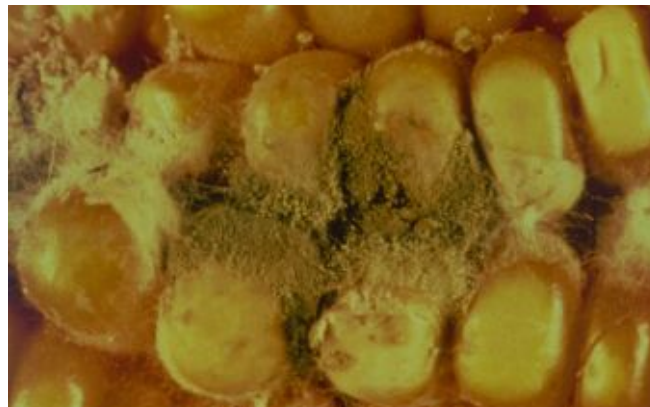
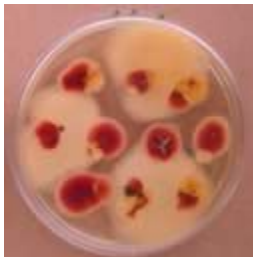
➤ obiloviny, arašídy, pivo

➤ ječmen



Toxické účinky ochratoxinů

- nádory ledvin (u zvířat)
- možný karcinogen pro člověka
- mutagenita
- teratogenita



Patulin

- Produkt mikromycét rodu *Aspergillus*, *Penicillium* a *Byssochlamys*

✓ *Aspergillus clavatus*
– patulin



- obiloviny, kukuřice, rýže, ořechy, koření, sušené solené ryby
- ječmen během sladování

✓ *Penicillium funiculosum*
– patulin



- obiloviny, kukuřice, ovoce, ořechy
- ječmen

✓ *Penicillium griseofulvum*
– patulin



- obiloviny, pekařské výrobky, arašídy
- ječmen



Fusariové toxiny

- Produkty mikromycét rodu *fusarium*

- ✓ Fumonisin (B1, B2)



- kukuřice a výrobky z kukuřice

- ✓ Trichoteceny (*F.avenaceum*, *F.culmorum*, *F.graminearum*)

- typ B

- deoxynivalenol (DON)

- nivalenol (NIV)

- fusarenon X (FUS-X)

- 3-, 15-acetyldeoxynivalenol (suma ADON)



- obiloviny, výrobky z obilovin, slad, pivo, koření

- ječmen

- typ A

- HT-2 toxin (HT-2)

- T-2 toxin (T-2)

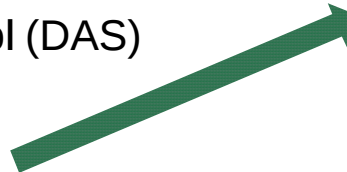
- diacetoxycirpenol (DAS)

- neosolaniol



- obiloviny, výrobky z obilovin, kukuřice, rýže, ovoce, ořechy, koření, pivo

- ječmen, slad



- Zearalenon (ZON)



Závěr

- Přírodní toxiny
- Vysoká toxicita
- Poškozují výnos a kvalitu ječmene, kvalitu sladu, přecházejí do piva
- Minimalizovat riziko výskytu
 - ✓ Fungicidní ochrana
 - ✓ Vhodné skladování
 - ✓ Kontrola rizikových partií



Gluten

Celiakie

- Abnormální reakce imunitního systému na lepek
 - ✓ ve střevě vznikají obranné látky namířené proti lepku. Současně poškozují stěnu trávicí trubice (tenkého střeva). Rozvíjí se zánět a strádající sliznice mění své vlastnosti. Dochází k poruše trávení některých cukrů a nedostatečnému vstřebávání bílkovin, tuků, minerálů a vitamínů.
- Autoimunitní onemocnění
- Vyloučení lepku z potravy



Gluten

- Gluten (lepek - z latinského "lepidlo") je složený protein, který se nachází v potravinách zpracovaných z pšenice a příbuzných druhů, včetně ječmene a žita.
- Lepek je složen z gliadinů (odvozený název od pšeničných prolaminů) a glutelinů. Jejich triviální názvy vycházejí z latinských názvů rostlin a typické složení proteinů v běžných obilovinách uvádí následující tabulka
- Typické viskoelastické vlastnosti propůjčují lepku gluteniny



Proteiny obilovin a jejich složení

obilovina	albumin	globulin	gliadin	glutelin
Pšenice	leukosin 14,7 %	edestin 7,0 %	gliadin 32,6 %	glutenin 45,7 %
Žito	44,4 %	10,2 %	sekalin 20,9%	sekalinin 24,5%
Ječmen	12,1%	8,4%	hordein 25,0%	hordenin 54,5%
Oves	20,2%	avenalin 11,9%	gliadin 14,0%	avenin 53,9%
Rýže	10,8%	9,7%	oryzin 2,2%	oryzenin 77,3%
Kukuřice	4,0%	2,8%	zein 47,9%	zeanin 45,3%



Legislativa

- Od 1. ledna 2012 platí nové Nařízení komise (ES) č. 41/2009, které mění označení bezlepkových výrobků. Nařízení uvádí jednotný limit pro bezlepkovou potravinu, a to bez ohledu na to, z jakých surovin byla vyrobena, a to ve výši 20 mg lepku/kg potraviny ve stavu určeném ke spotřebě. Aby se výrobce dostal do této kategorie, musí garantovat plnění podmínek vyhlášky (na obalu uvést označení o bezlepkovosti výrobku a výrobek musí být laboratorně otestován).



Metody pro stanovení obilných proteinů

- Elektroforéza
- Kapalinová chromatografie
- Imunochemické reakce
 - ✓ Nejrozšířenější imunochemický test ELISA
 - protilátky zaměřené na prokazatelně toxické sekvence gliadinů se v současnosti jeví jako nejrationálnější způsob kontroly potravin z hlediska jejich vhodnosti pro jedince nemocné celiakií.

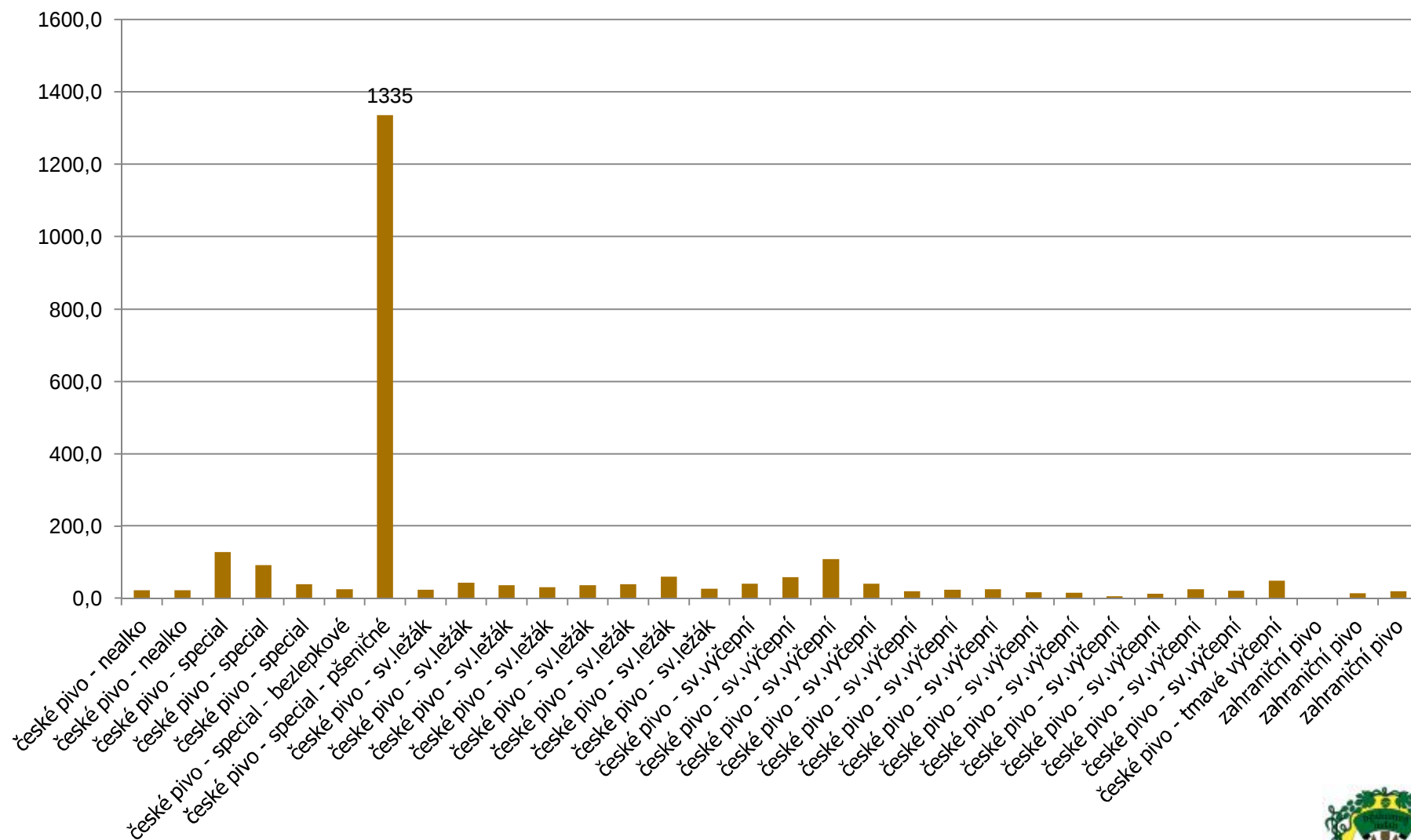


Analyzované vzorky

- 33 různých druhů českých a zahraničních piv zakoupených v obchodní síti.
- Česká piva - 11 světlých ležáků, 10 světlých výčepních piv, 1 tmavé pivo, 2 nealkoholická piva a 6 speciálních piv (z toho 1 pšeničné pivo a 1 pivo označené jako bezlepkové).
- Zahraniční piva – 3 světlá piva, která pocházela z Mexika, Holandska a Kanady.
- 8 vzorků zrna ječmene – odrůdy Tolar, Radegast, Malz, Bojos, Blaník, bezpluchý, Aksamit, Advent



obsah gliadinu (mg/l)



Závěr

- Piva na českém trhu vykazují poměrně široký rozsah koncentrací gliadinu.
- Při přepočtu na gluten běžně užívaným faktorem 2 jen výjimečně splňují požadavek Codex Alimentarius (mezinárodně platné doporučení Codex Stan 118-1979, čl. 2 Definice a čl.5 Analytické metody, jehož zásady byly plně převzaty do komunitárního Nařízení (ES) č.41/2009/ES z 20.ledna 2009) pro označení „gluten- free“.
- Pro označení „gluten- free“ by z analyzovaných českých piv vyhovovalo pouze bezlepkové pivo vyrobené speciální technologií.



Děkuji za pozornost

