



Kontaminanty v pivovarství Renata Mikulíková VÚPS a.s.

Pesticidy

- Jsou přípravky na ochranu rostlin proti škodlivým organizmům (pest = škůdce, škodlivý organizmus)
- Z hlediska určení se člení
 - ✓ baktericidy – proti bakteriím
 - ✓ fungicidy – proti houbovým patogenům – fytopatogenním houbám
 - ✓ nematocidy – proti háďátkům
 - ✓ akaricidy – proti fytozobním roztočům
 - ✓ insekticidy – proti hmyzu
 - ✓ moluskocidy – proti měkkýšům
 - ✓ rodenticidy – drobní hlodavci
 - ✓ herbicidy – proti plevelům



Pesticidy

- K pesticidům jsou dále řazeny
 - ✓ regulátory růstu a vývoje rostlin např. ccc (chlorcholinchlorid) – zkrácení a zpevnění stébla obilnin
 - ✓ desikanty – likvidace listové plochy za účelem umožnění sklizně



Strobilurinové fungicidy

- nová skupina fungicidů
- mechanismus působení – inhibují mitochondriální respiraci (Qo inhibitory)

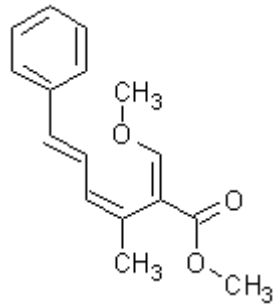
Strobilurin	Společnost	Zahájení prodeje
Azoxystrobin	Syngenta	1996
Kresoxim-methyl	BASF	1996
Metominostrobin	Shionogi	1999
Trifloxystrobin	Bayer	1999
Pyraclostrobin	BASF	
Picoxystrobin	Syngenta	
Dimoxystrobin	BASF	
Fluoxastrobin	Bayer	
Orysastrobin	BASF	



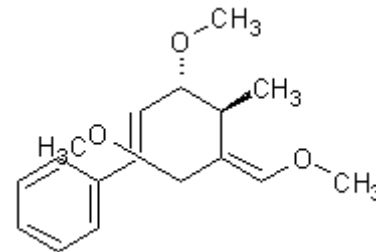
Původ strobilurinů

- Izolace z dřevokazných hub – *Strobilurus tenacellus*

Jednoduché přírodní fungicidní látky – β metoxyakryláty



strobilurin A



oudemansin A

- azoxystrobin – do roku 1999 registrován v 71 zemích,
84 různých plodin – obilniny, réva, ovoce, zelenina
400 druhů onemocnění



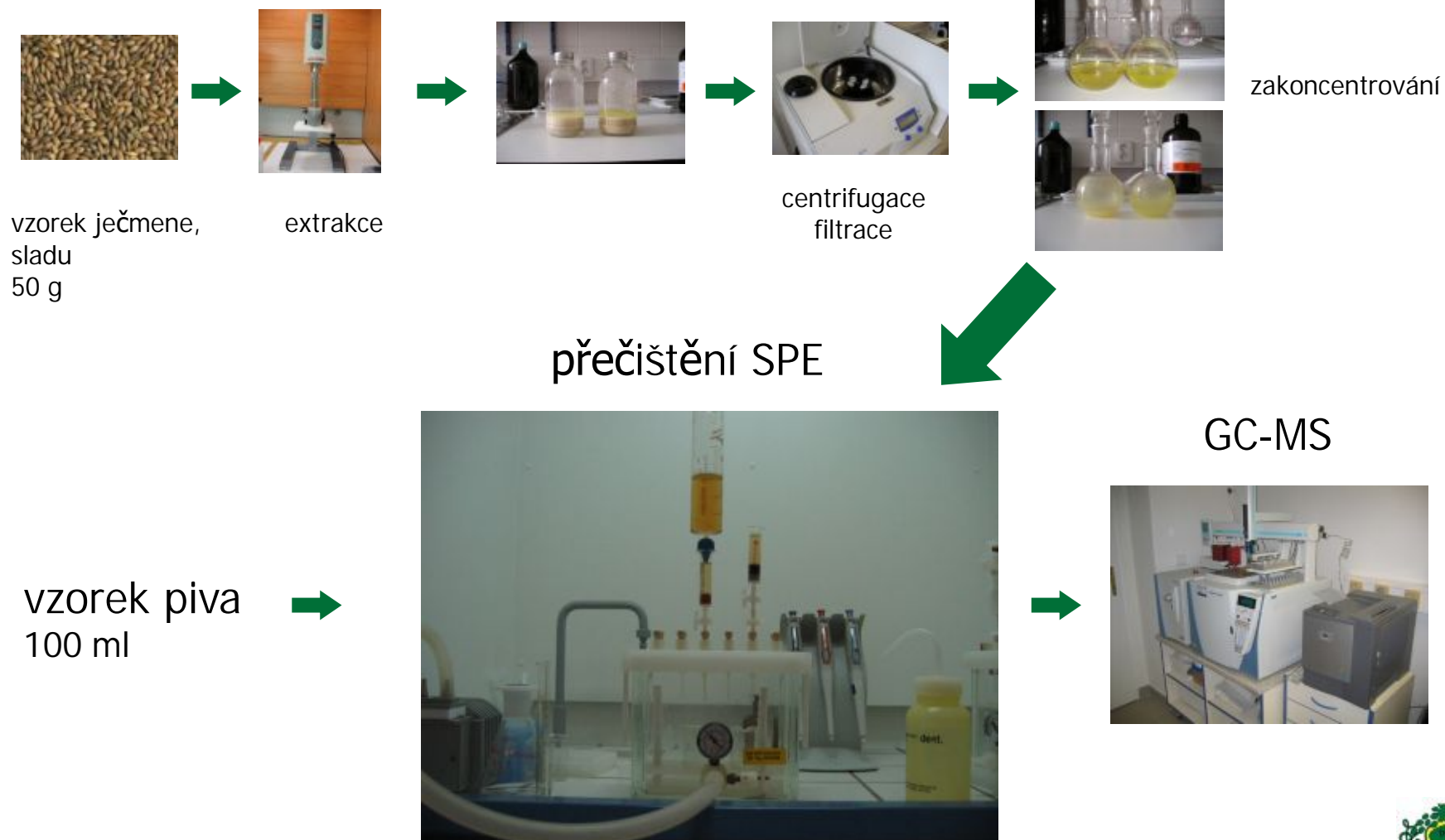
Riziko použití

- Mohou znamenat riziko pro lidské zdraví a potenciálně ohrozit životní prostředí
- Evropská směrnice 396/2005, přílohy

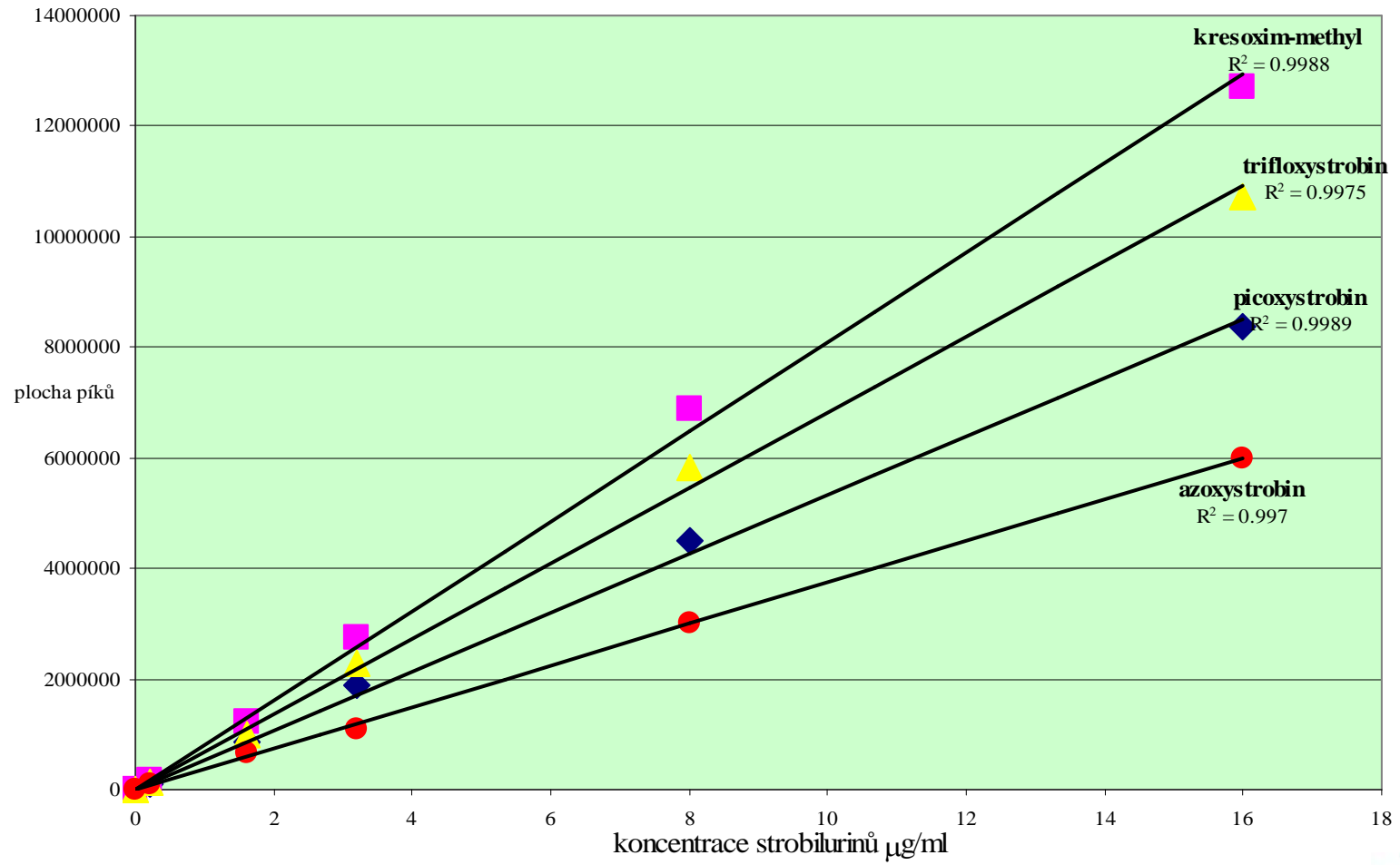
<i>Maximální limit reziduí pro ječmen</i>		
CAS	Název pesticidu	MLR pro ječmen [mg. kg⁻¹]
131860-33-8	azoxystrobin	0,03
143390-89-0	kresoxim-methyl	0,01
117428-22-5	picoxystrobin	0,02
141571-21-7	trifloxystrobin	0,1



Stanovení strobilurinů



Kalibrace analyzovaných strobilurinů



Význam sirných sloučenin pro sensorické vlastnosti piva

- Vysoká sensorická aktivita i v extrémně nízkých koncentracích
- Tyto látky mohou pocházet buď ze základních pivovarských surovin (sladu, chmele), nebo mohou vznikat v kterékoli fázi výroby piva rmutování, vaření, fermentace, stárnutí).
- Významným prekurzorem sensoricky aktivních sirných látek je sirná aminokyselina methionin



Těkavé sirné sloučeniny

- Přirozené složky piva
- Možnosti vzniku – slad, chmel – výroba piva
- Ovlivnění vůně a chuti piva
 - ✓ česnek
 - ✓ zahnívající rostliny
 - ✓ vařené zeli



Metody stanovení aminokyselin

- Kapilární elektromigrační metody
 - ✓ Kapilární zónová elektroforéza
 - ✓ Micelární elektrokinetická kapilární chromatografie
- Chromatografické metody
 - ✓ Automatický analyzátor aminokyselin
 - ✓ Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)
 - derivatizace - detekce UV, fluorescenční, MS
 - ✓ Plynová chromatografie (GC)
 - derivatizace – zvýšení těkavosti, zlepšení stability
 - detekce FID, FPD, MS



Stanovení sirných aminokyselin metodou GC

- Příprava vzorku
 - ✓ homogenizace
 - ✓ extrakce
- Derivatizace
- GC analýza
 - ✓ FPD, MSD
- Vyhodnocení
 - ✓ Chrom Card software



Metody stanovení sirných senzoričky aktivních látek

Extrakce

- Destilace s vodní parou
- Headspace techniky
- SPME (Solid Phase Microextraction)
- SPDE (Solid Phase Dynamic Extraction)

Plynová chromatografie

- Selektivní detektory



Plynová chromatografie

- Selektivní detektory
 - ✓ Plamenový fotometrický detektor (PDF)
 - ✓ Hmotnostní detektor – identifikace těžkých sirných látek
- Chromatografické kolony – polární, mírně polární fáze



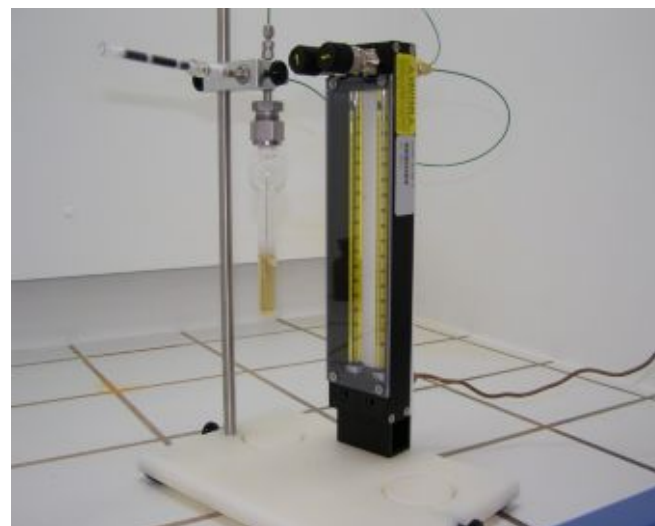
Headspace techniky

- Šetrná extrakce plynem
- Analýza plynné fáze

Statická headspace
analýza vzorku plynu
odebranéh z prostoru nad
kondezovanou fází ve
statickém uzavřeném
systému



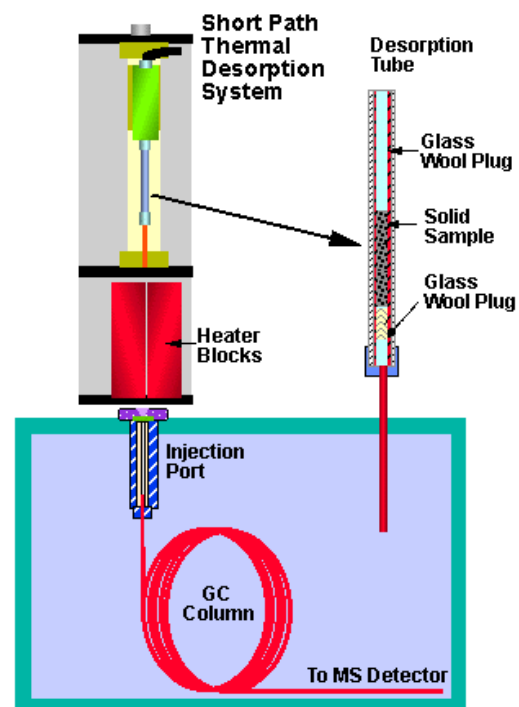
Dynamická headspace
Kondenzovaná fáze se
kontinuálně extrahuje
proudem inertního plynu
(stripování) – zachycování
na desorpční trubici



Termická desorpce TDSE

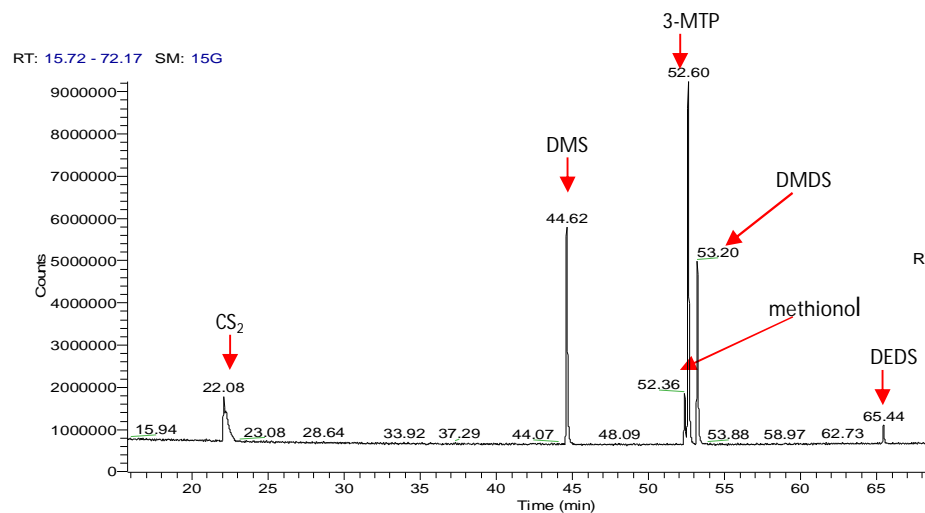
- Analyzované těkavé látky jsou strhávány proudem inertního plynu, jsou sorbovány na vhodně zvoleném sorbentu (Tenax, Carboxen), z něhož je následně provedena desorpce teplem přímo na chromatografickou kolonu.

- Analýza ovzduší - plynů
- Analýza kapalných vzorků
- Analýza pevných vzorků

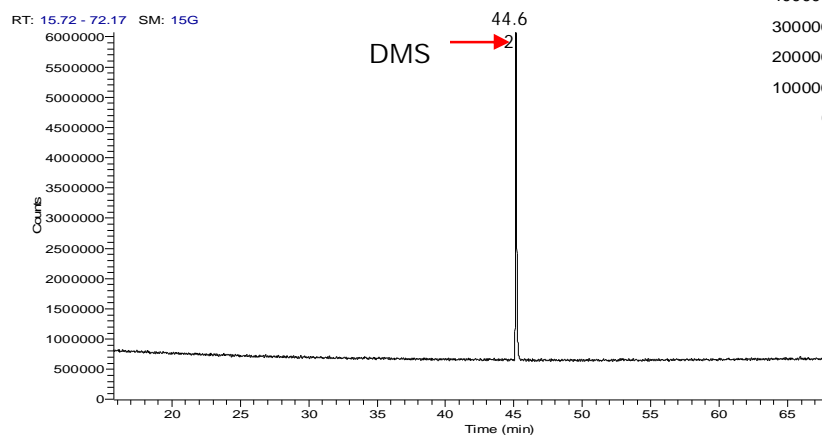
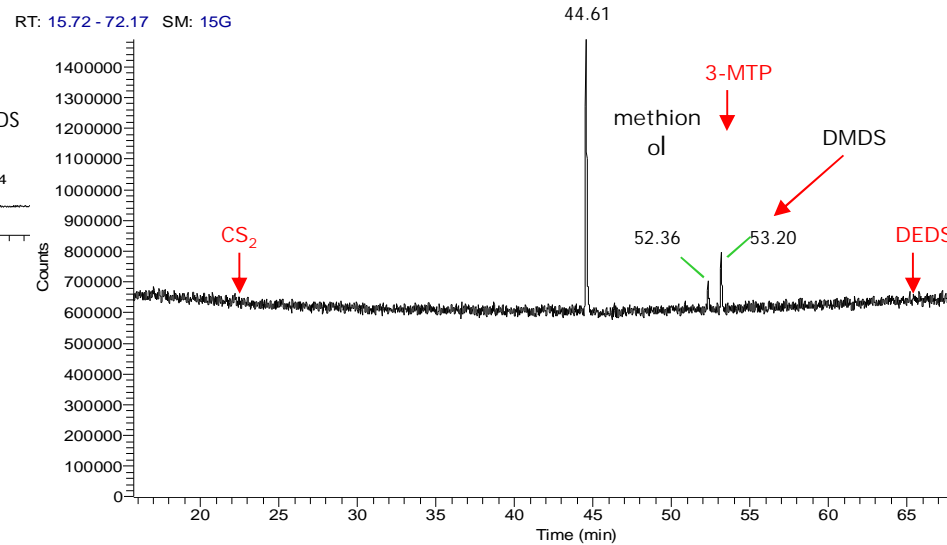


Ukázky chromatogramů

Náplň: Tenax TA, 100 mg

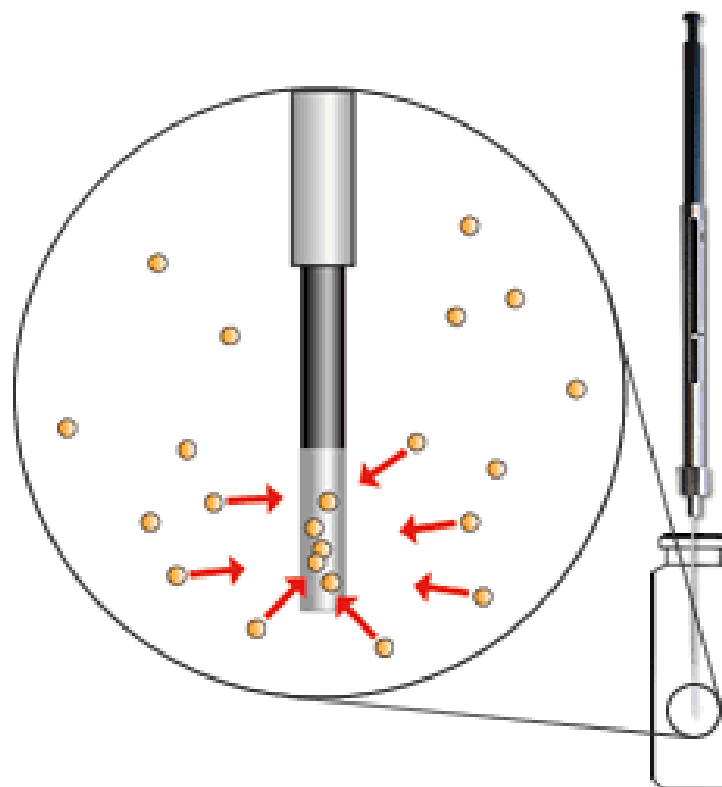


Náplň: Carbotrap, 300 mg

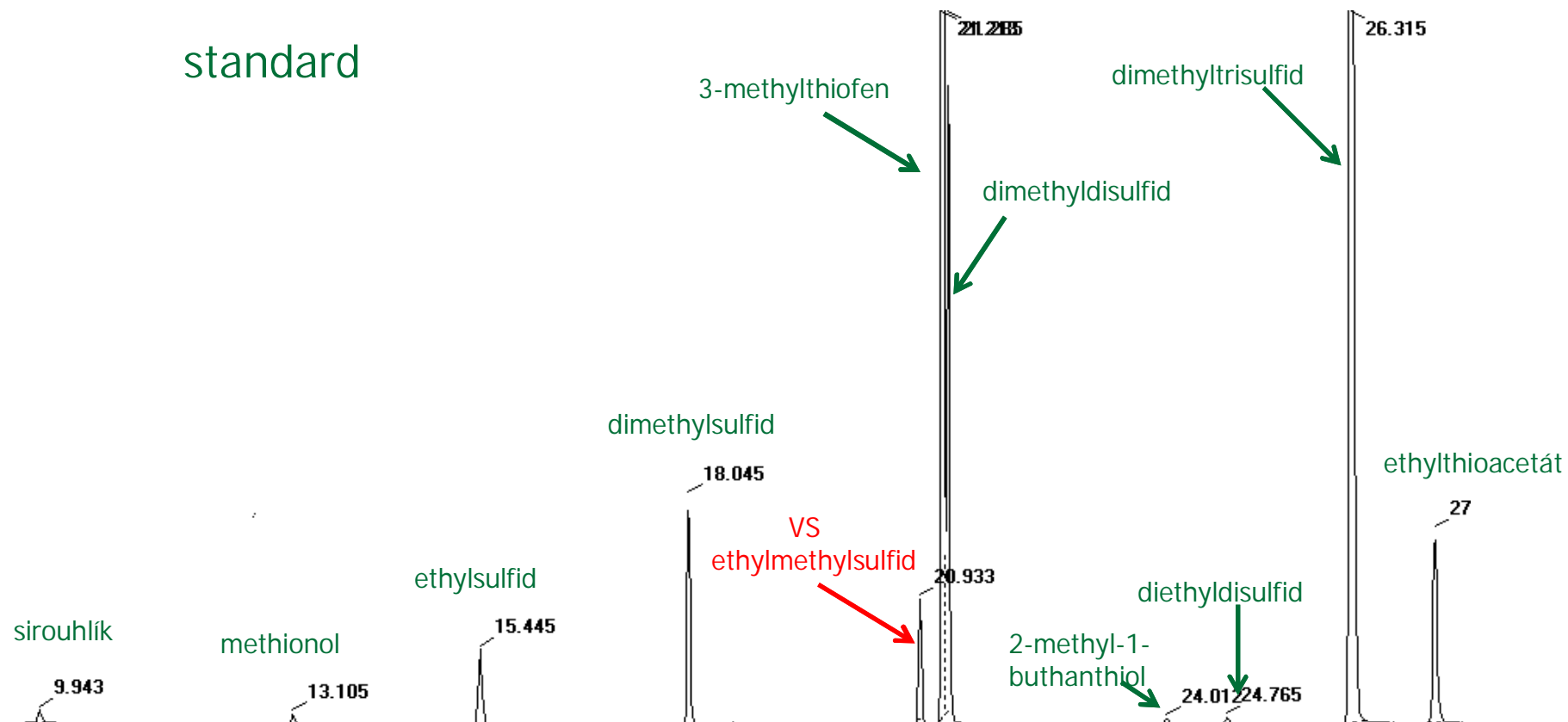


SPME - Solid Phase Micro Extraction

- Jednoduchost
- Rychlost
- Citlivost

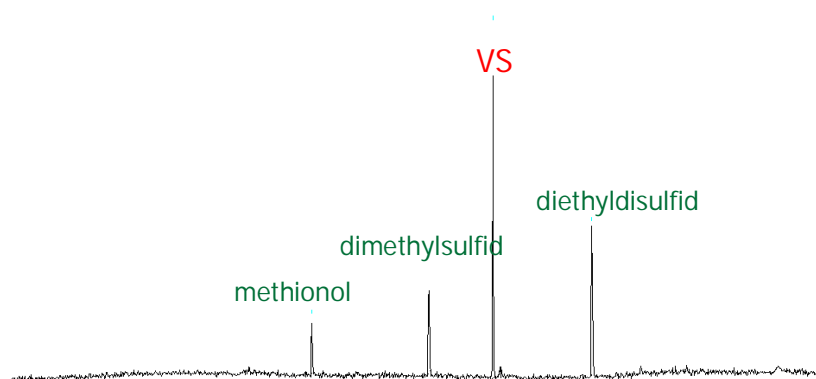


Ukázky chromatogramů

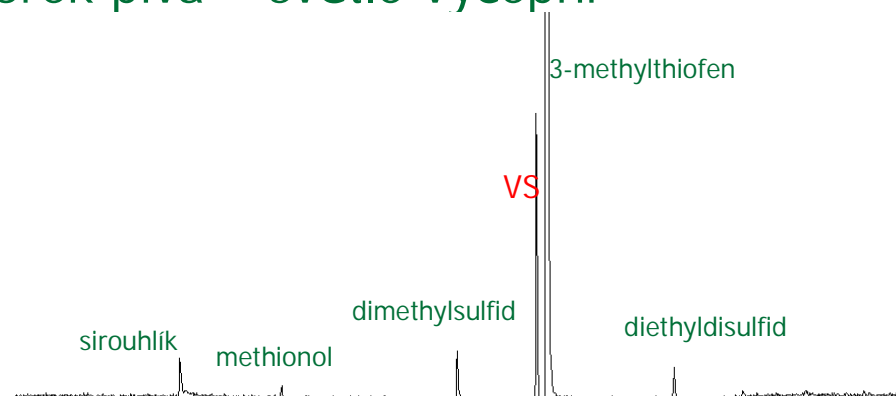


Ukázky chromatogramů

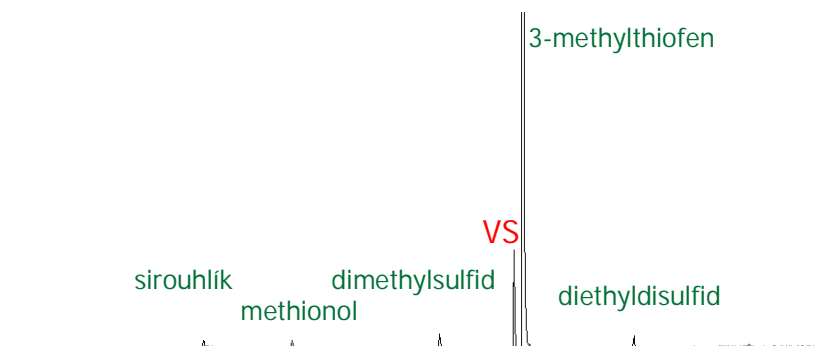
vzorek piva – světlý ležák



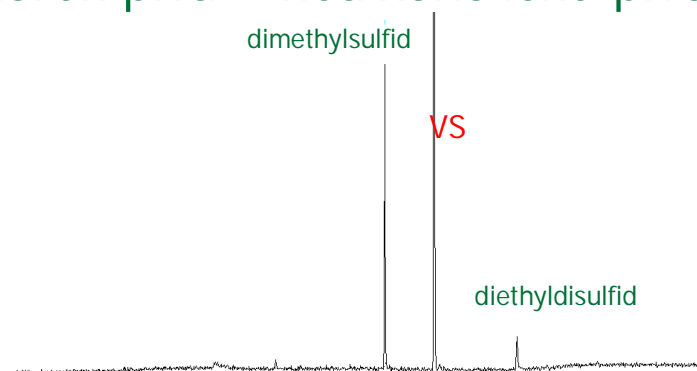
vzorek piva – světlé výčepní



vzorek piva – černé pivo

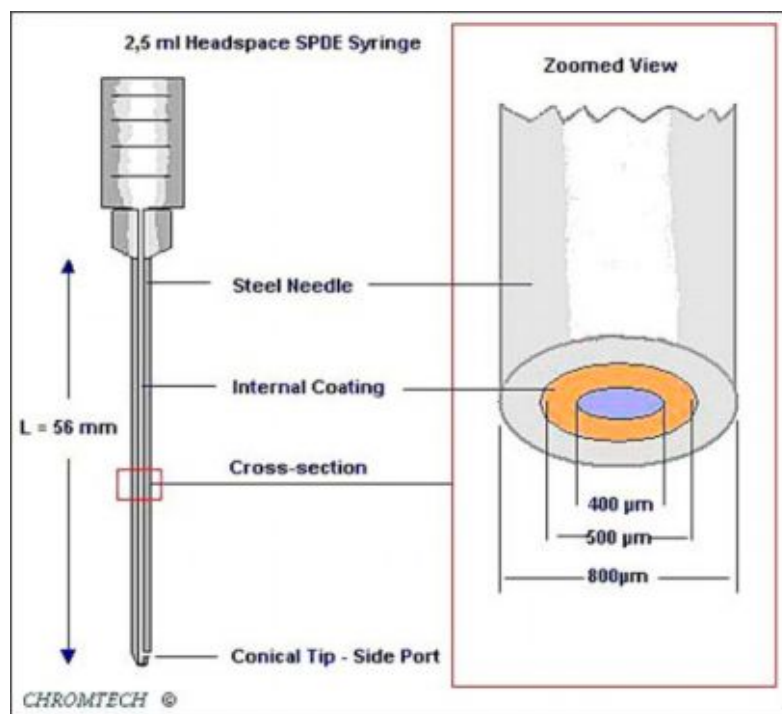


vzorek piva – nealkoholické pivo



SPDE – Solid Phase Dynamic Extraction

- Sorpce uvnitř jehly
- Dynamická extrakce kapalných nebo plyných vzorků



Jehla
Sorbent



Závěr

- TDAS
 - LOQ – 1 ng/l
- SPDE
 - LOQ – 10 ng/l
- SPME
 - LOQ – 100 ng/l
- Dynamická head-space spojená s termickou desorbci
 - Nejvhodnější technika pro stanovení **tě**kavých látek



Děkuji za pozornost

