



Rezidua pesticidů v pivu – existují rizika?

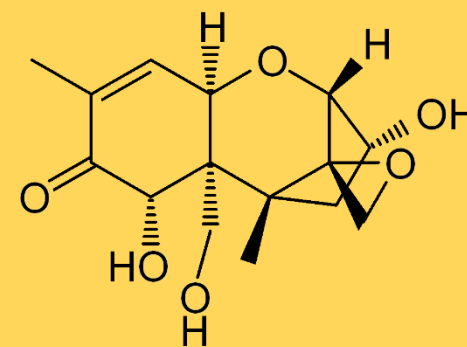
Martin Dušek Ph.D.

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha
e-mail: dusek@beerresearch.cz



Pivo kontaminující látky

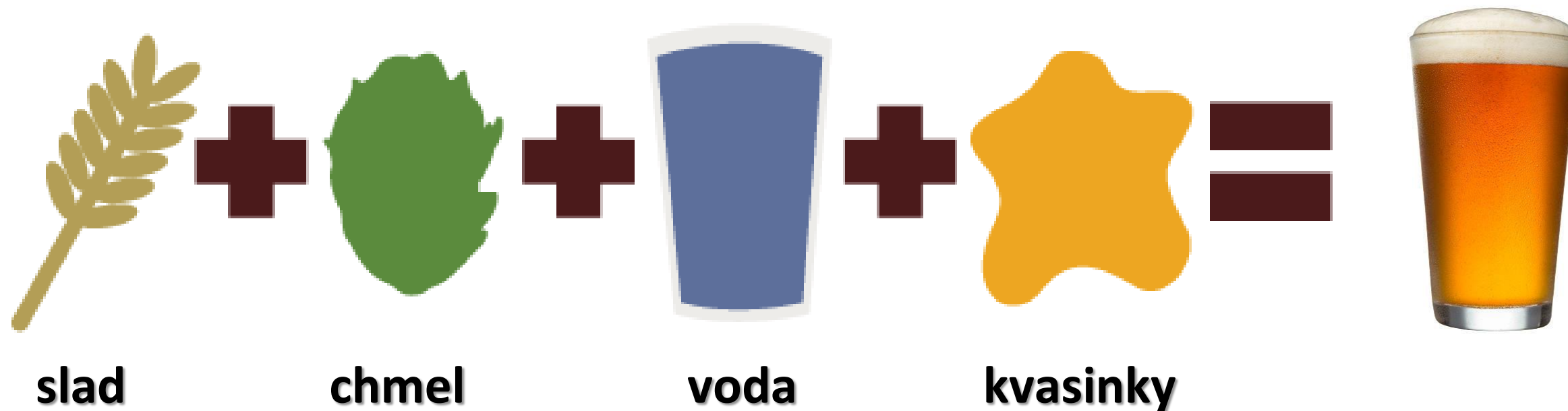
1. **Mykotoxiny** – organické látky vytvářené **mikroskopickými houbami** a toxické vůči člověku - karcinogeny.



2. **Pesticidy** – přípravky určené k **ochraně před houbovými chorobami (fungicidy)**, určené k hubení plevelů (herbicidy) a k hubení hmyzu (insekticidy).



Suroviny vs. Residua pesticidů



1. Slad – rezidua zejména konazolových fungicidů a herbicidů
2. Chmel – rezidua insekticidů – **Lakonosec libečkový, Mšice chmelová, Svluška chmelová**
a fungicidů – **Peronospora chmelová, Padlí chmelové**
3. Voda – rezidua herbicidů (2,4-D) v povrchové vodě

Možnosti analýzy reziduí pesticidů v pivu

- Stanovení reziduí pesticidů je jen málo ovlivněno rušivými vlivy matrice.
- Velmi nízké koncentrace reziduí pesticidů => citlivý detektor a/nebo důkladné přečištění extraktu vzorku a jeho zakoncentrování.

Možnosti přípravy vzorku:

1. Přímý nástřik vzorku piva.
2. Přímý nástřik acetonitrilového QuEChERS extraktu – omezený objem nástřiku (2 μ l).
3. Změna rozpouštědla QuEChERS extractu – okyselená směs MeOH/H₂O.
4. Přečištění na SPE koloně s PSA sorbentem, zakoncentrování spolu s výměnou rozpouštědla za okyselenou směs MeOH/H₂O – objem nástřiku (5 μ l).

Rezidua pesticidů v pivu - Screening

- 8 domácích a 11 zahraničních piv plzeňského typu plus 5 pivních speciálů

	Beer Style	Azoxystrobin	Boscalid	Dimethomorph	Mandipropamid	Metrafenon	Propamokarb
1.	Pilsner type (D)	0,6 µg/L	7,4	2,0	2,0	-	-
2.	Pilsner type (D)	< 0,5	2,9	1,0	0,8	-	-
3.	Pilsner type (CZ)	< 0,5	2,7	1,7	20,7	-	10,7
4.	Pilsner type (CZ)	1,0	4,2	-	-	-	-
5.	Pilsner type (CZ)	0,5	3,8	20,6	0,7	-	-
6.	American Pale Ale	< 0,5	15,1	68,0	2,7	1,3	0,5
7.	Indian Pale Ale (IPA)	< 0,5	5,5	18,1	0,6	< 0,5	< 0,5
8.	Indian Pale Ale	< 0,5	6,0	19,1	0,6	< 0,5	< 0,5
9.	Premium Bitter/ESB	0,5	3,2	-	-	-	< 0,5
10.	Strong Pale Lager	1,9	3,3	10,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5



Metoda stanovení: LC-MS/MS, 58 pesticidů, příprava vzorků pomocí SPE (PSA).

Rezidua pesticidů v pivu - Screening



Jak významné jsou hladiny reziduí pesticidů nalezených v pivu?



Pesticid	#1 ($\mu\text{g}/500\text{ ml}$)	#3 ($\mu\text{g}/500\text{ ml}$)	#6 ($\mu\text{g}/500\text{ ml}$)	Red princ ($\mu\text{g}/\text{jablko}$)	Golden del. ($\mu\text{g}/\text{jablko}$)	Gala ($\mu\text{g}/\text{jablko}$)
Azoxystrobin	1	-	-	-	-	-
Boscalid	4	2	8	18	12	-
Dimethomorph	1	1	34	-	-	-
Mandipropamid	1	11	2	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	13	-	13
Pyraclostrobin	-	-	-	6	-	-
Spiroxamine			-	-	-	-

Rezidua pesticidů v pivu - Screening

- **Pesticidy nalezené v pivu (6):** Azoxystrobin, Boscalid, Dimethomorph, Mandipropamid, Metrafenon, Propamokarb.
- **Pesticidy schválené pro použití v ČR pro ošetření chmele (24):** Abamectin, Acequinocyl, Acetamiprid, Azoxystrobin, Bifenazate, Boscalid, Cyhalothrin-λ, Cymoxanil, Diquat, Fenpyroximate, Flonicamid, Fluazifop-butyl, Folpet, Fosetyl-Al, Hexythiazox, Imidacloprid, Mandipropamid, Metalaxyl, Pymetrozin, **Pyraclostrobin, Quinoxifen, Spirotetramat**, Tebuconazole, Thiamethoxam.



Proč nebyly často používané pesticidy jako Ametoctradin, Pyraclostrobin a Quinoxifen, Spirotetramat nalezeny v žádném ze vzorku testovaných piv?

„Picobrewery experiment“

Cíl: Zjistit distribuci a chování pesticidů během vaření piva.

Experiment: Realizovat výrobu piva plzeňského typu v laboratorním měřítku (3 l) a uvařit pivo z chmele „obohaceného“ směsí pesticidů.

- 10 g bio chmele naspikovaného směsí 58 pesticidů na hladině **10 mg/kg**.
- Teoretická koncentrace pesticidů v pivu = **20 µg/L**.



Distribuce pesticidů během výroby piva



Distribuce pesticidů během výroby piva

1) Přejchod pesticidů z chmelu do mladiny během chmelovaru:

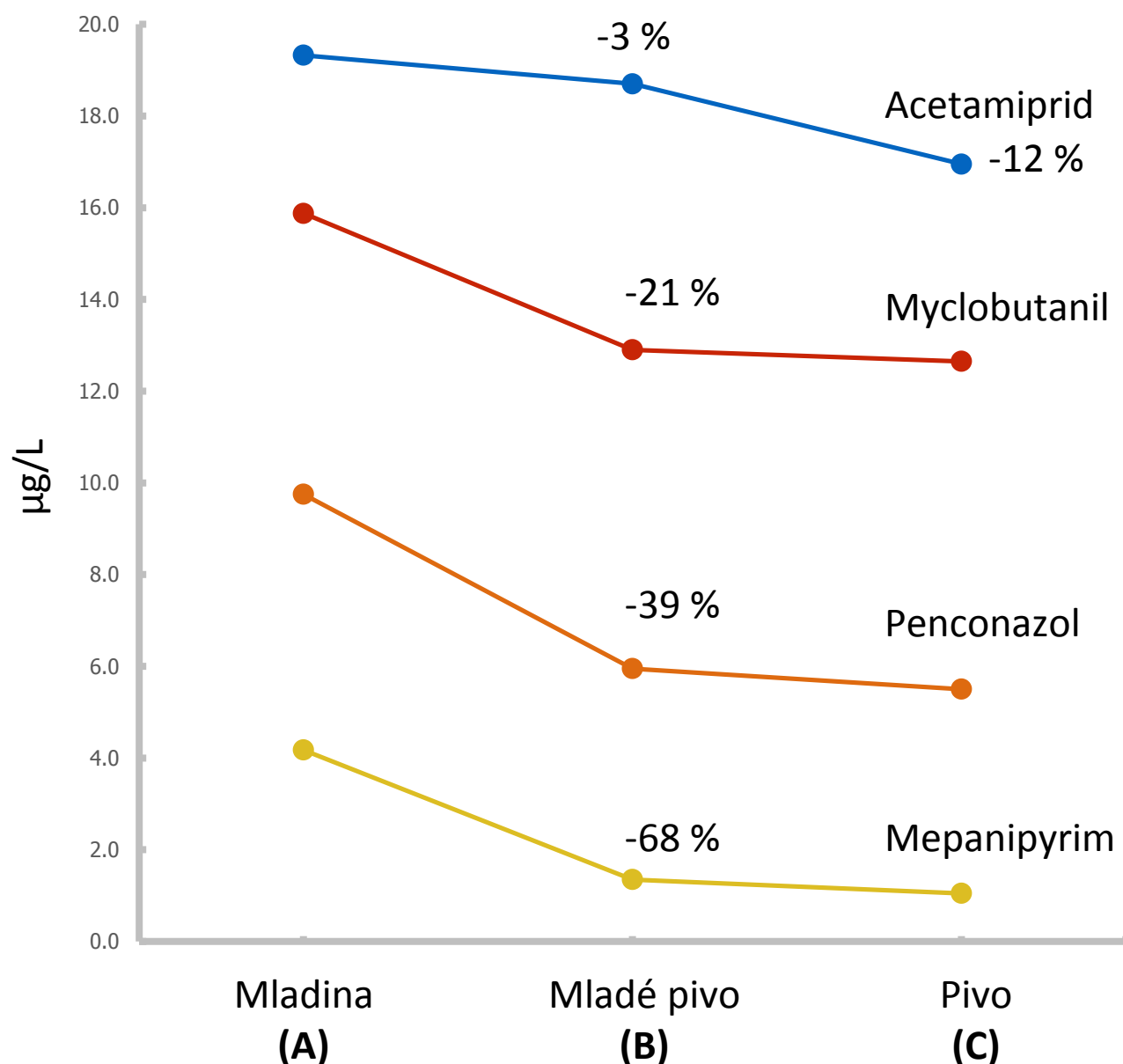
I.	Acetamiprid, Carbendazin, Clothianidin, Dimethomorph, Flonicamid, Imidacloprid, Metalaxyl, Myclobutanil, Pirimicarb, Propamocarb, Propiconazole, Thiabendazole, Triadimenol
II.	Acephate, Azoxystrobin, Boscalid, Fenarimol, Fluopicolide, Fluopyram, Imazalil, Mandipropamid, Penconazole, Spiroxamine, Tebuconazole, Tebufenozide, Thiamethoxam, Triadimefon
III.	Fenpropimorph, Hexythiazox, Indoxacarb, Malaoxon, Malathion, Mepanipyrim, Metrafenone, Oxadiazon, Pendimethalin, Pyridaben, Quinoxifen , Tebufenpyrad, Trifloxystrobin
IV.	Ametoctradin , Avamectin B1A, Chlorpyrifos, Cyazofamid, Cymoxanil, Fenpyroximate, Propargite, Pyraclostrobin , Spirodiclofen, Spirotetramat

- I. Pesticid je téměř kompletně přechází do mladiny během chmelovaru.
- II. Přibližně polovina z množství pesticidu je extrahovaná do mladiny. .
- III. Minimálně ¼ z množství pesticidu je extrahovaná do mladiny během chmelovaru.
- IV. Pesticid nepřechází do mladiny během chmelovaru.

Rozpustnost ve vodě/pufu: Spirotetramat = 34 mg/L; Pyraclostrobin 2 mg/L; Ametoctradin 0,23 mg/L (pH=4); Cyazofamid 0,12 mg/L (pH=5).

Distribuce pesticidů během výroby piva

2) Změny koncentrací pesticidů během ležení piva:



- Během ležení piva koncentrace pesticidů klesá.
- Míra poklesu koncentrací jednotlivých pesticidů je individuální a to v rozmezí od 5 do 70 %.

Závěr

- Chmel je plodina s intenzivní chemickou ochranou a **některé** z aplikovaných pesticidů z **velké části** přecházejí až do piva.
- Nalezené koncentrace reziduí pesticidů v 19 komerčních pivech jsou na hladinách nižších než je MRL pro dětskou výživu.
- Silně chmelená piva/studeně chmelená již mohou navýšit denní příjem pesticidů.
- Pokud pravidelně nevypijete více jak 6 piv týdně, tak jak **alkohol*** tak ani pesticidy (*pocházejících z chmele*) **neovlivní** vaše zdraví.

**drinkaware.co.uk*

Kontrola reziduí pesticidů ve chmelu

- Přípravky pro ošetření chmelu jsou hlavní zdrojem reziduí pesticidů nalezených v pivu.
- VÚPS jako jediná laboratoř v ČR má akreditovanou metodu pro stanovení pesticidů ve chmelu metodou LC-MS/MS.
- **9/2017** – CG-MS/MS



Děkuji za pozornost



Centrum pro inovativní využití a posílení konkurenceschopnosti českých pivovarských surovin a výrobků č. TE02000177.