

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra chemie**



**Fakulta agrobiologie,  
potravinových a přírodních zdrojů**

**Pesticidy v surovinách pro výrobu piva**

**Bakalářská práce**

**Autor práce: Lada Noháčová**

**Obor studia: Kvalita potravin a zpracování zemědělských  
produktů (QUALIB)**

**Vedoucí práce: Ing. Tomáš Vaško**

**© 2024 ČZU v Praze**

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci „Pesticidy v surovinách pro výrobu piva“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne \_\_\_\_\_

## **Poděkování**

Ráda bych touto cestou poděkovala mému vedoucímu práce, panu Ing. Tomášovi Vaškovi, za jeho vstřícný přístup, věcné rady a připomínky k práci.

# Pesticidy v surovinách pro výrobu piva

## Souhrn

Bakalářská práce byla zpracována formou literární rešerše. Zabývá se významem pesticidů při produkci základních surovin pro výrobu piva. Současně však upozorňuje na potenciální rizika spojená s užíváním těchto agrochemikálií. Je zdůrazněno, že pesticidy jsou důležité pro dosažení rentability výnosů, stálosti kvality a nezávadnosti užitých plodin. Nezodpovědné užívání může ovlivnit čistotu surovin, vitalitu ekosystémů i zdraví konzumenta.

Tlak na zemědělské i potravinářské odvětví ohledně produkce a kvality může vést k nevhodné zemědělské praxi nebo nákupu neatestovaných plodin. Avšak závěrečná část práce ukázala dobře nastavený legislativní rámec kontrolních aparátů a transparentnost schvalovacích procesů pesticidů, jež mají za účel minimalizovat rizika spojená s jejich užíváním.

Základním cílem práce bylo uvedení jednotlivých surovin pro výrobu piva pro lepší pochopení rizik spojených s rezidui pesticidů v surovinách ale i hotovém pivu. Následně byly zhodnoceny užívané pesticidní přípravky a jejich osud v surovinách během technologického procesu výroby. Výsledky vědecké literatury potvrzovaly, že rezidua pesticidů přecházejí do mladiny, a tedy i piva v omezené míře a že většina reziduí pesticidů opouští proces výroby převážně během máčení, klíčení a chmelovaru. Rezidua pesticidů byla detekována v hotovém pivu v nízkých koncentracích. Neméně důležité bylo sledování i významných zástupců pesticidů a některých metabolitů vzniklých při výrobě. Bylo doporučeno, aby se producenti pesticidů zaměřili na kombinace pesticidů, jež dobře opouštějí celý proces výroby, aby se co nejvíce minimalizovaly výskyty reziduí v surovinách pro výrobu piva.

Mezi významné poznatky byl zařazen přenos tebuconazolu a pyraclostrobinu do škrobu v obilce ječmene. Tyto pesticidy se aplikací během stádií sloupkování až metání transportují cévními svazky a ukládají se v latentní formě. Tato latentní forma je uvolněna enzymatickou hydrolýzou během chmelovaru, což u autorů potvrzoval nárůst těchto hydrofilních pesticidů, které měly původně tendence odcházet během máčení ječmene. Tento poznatek byl shledán jako významný pro budoucí užívání těchto pesticidů.

Poslední část práce byla zaměřena na samostatné pesticidy spolu s faktory ovlivňující jejich přestup do surovin, zdravotní rizika a klimatické podmínky ovlivňující jejich nárůst v surovinách.

**Klíčová slova:** chmel, fermentace mladiny, ječmen, slad, varní proces, voda

# Pesticides in raw materials for beer production

## Summary

Bachelor thesis was performed in the form of a literature review. It deals with the imitance of pesticides in the production of essential raw materials for beer production. However, it also points out the potential risks associated with the use of these agrochemicals. It is emphasized that pesticides are important for achieving profitability of yields, stability of quality, and safety of crops used. Irresponsible use can affect the purity of raw materials, the vitality of ecosystems, and consumer health.

Pressure on the agricultural and food sectors regarding production and quality can lead to inappropriate agricultural practice or the purchase of untested crops. However, the final part of the thesis demonstrates a well-established legislative structure of regulatory authority and transparency in the approval processes of pesticides, aimed at minimizing the risks associated with their use.

The main target of the work was to introduce the various raw materials for beer production for a better understanding of the risks associated with pesticide residues in raw materials and finished beer. Subsequently, the used pesticide preparations and their fate in the raw materials during the technological process of beer production were evaluated. The results of scientific literature confirmed that pesticide residues pass into the wort and therefore into beer to a limited extent, and that most pesticide residues leave the process mainly during steeping, germination, and brewing. Pesticide residues were detected in finished beer at low concentrations. Equally important was the monitoring of significant pesticide representatives and some metabolites formed during production. It was recommended that pesticide producers should focus on combinations that leave the entire production process well, in order to minimize the occurrence of residues in raw materials for beer production as much as possible.

Among the significant findings, the transfer of tebuconazole and pyraclostrobin to starch in barley was filed. These pesticides, applied during the stages of tillering to heading, are transported through vascular bundles and deposited in a latent form. This latent form is released by enzymatic hydrolysis during brewing, confirming an increase in these hydrophilic pesticides, which originally tended to leave during barley steeping. This finding was considered significant for the future use of these pesticides.

The conclusion of the thesis was focused on pesticides along with factors influencing their transfer to raw materials, health risks, and climatic conditions affecting their accumulation in raw materials.

**Keywords:** barley, brewing process, hop, malt, water, wort fermentation

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce</b> .....	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Literární rešerše</b> .....	<b>9</b>
3.1	Chmel .....	9
3.1.1	Chmel jako surovina.....	9
3.1.2	Morfologie rostliny a její pěstování .....	10
3.1.3	Chemické složení chmele .....	10
3.1.4	Zpracování chmele na chmelové výrobky .....	12
3.1.5	Onemocnění chmele .....	13
3.1.6	Chmel a pesticidy .....	13
3.2	Slad .....	16
3.2.1	Ječmen .....	16
3.2.2	Technologie výroby sladu .....	19
3.2.3	Surogáty .....	23
3.2.4	Vliv pesticidů .....	24
3.2.5	Užívané pesticidy .....	25
3.3	Voda .....	29
3.3.1	Technologické parametry varní vody .....	30
3.3.2	Jakost varní vody dle obsahu vybraných iontů .....	30
3.3.3	Voda a pesticidy .....	31
3.4	Pivovarské kvasnice .....	32
3.4.1	Kvasnice a pesticidy .....	33
3.5	Vedlejší produkty pivovarské výroby .....	34
3.5.1	Vedlejší produkty pivovarské výroby a rezidua pesticidů .....	35
3.6	Vliv pesticidů na skladování a jakost piva .....	36
3.7	Pesticidy – vlastnosti, zdravotní rizika a legislativa.....	37
3.7.1	Glyfosát .....	38
3.7.2	Vstupy reziduí pesticidů do lidského těla.....	40
3.7.3	Metody aplikace pesticidů .....	41
<b>4</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Literatura</b> .....	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Seznam obrázků a tabulek</b> .....	<b>48</b>

# 1 Úvod

Pivem se rozumí fermentovaný mírně alkoholický nápoj, na jehož výrobu byly použity zejména voda, slad, chmel a kvasinky (Navarro et al. 2007; Ministerstvo zemědělství 2018; Jackowski et al. 2019).

Tento nápoj se vyrábí již od starověku. Pivo bylo bráno jako základní potravina, jelikož hygienické podmínky mnohdy neumožňovaly pití vody. Piva byla slabší a často se jednalo o kvašené obilné nápoje, pro jejichž výrobu se zatím nepoužíval chmel. Nejstarší písemná zmínka o výrobě piva v českých zemích se vztahuje k Břevnovskému klášteru v 10. století. V 16. století vznikl v Německu Zákon o čistotě piva, který je považován za první legislativní dokument upravující požadavky na kvalitu piva a potravin vůbec (Kunze 2010; Koza, 2013; Jacowski et al. 2019). Technologie i zemědělské postupy se začaly rapidně zlepšovat v 19. století. Objev genetiky a šlechtění napomohl pěstování odolnějších a výnosnějších odrůd pro výrobu sladu a chmelových produktů. Intenzivní zemědělství rozvinulo výrobu a export. Technologické postupy zjednodušily a zefektivnily celý proces výroby. (Wallenfeldt 2024)

A kde se na jedné straně bezpečnost zvýšila, na straně druhé nebezpečí přibyla. Zefektivnění zemědělství s sebou přineslo rizika v podobě kontaminací z hnojiv a pesticidů. Pesticidy jsou hojně užívané cizorodé látky, které napomáhají rentabilním výnosům a udržení kvality zemědělské produkce. Zároveň mohou mít vliv na lidské zdraví a jsou stále předmětem zájmu vědecké obce (Navarro et al. 2007; Pérez-Lucas et al. 2023). Množství použitých pesticidů je legislativně dané, avšak nevědomost jejich uživatelů, povětrnostní podmínky či interakce mezi jednotlivými látkami mohou suroviny pro výrobu piva ovlivňovat více, než se může zdát (Koza, 2013; El-Nahhal & El-Nahhal 2021; Tudi et al. 2022).

V roce 2022 se celosvětově spotřebovalo 313 milionu hektolitrů piva. V České republice bylo spotřebováno na osobu 136 litrů piva, což řadí Českou republiku celosvětově na první místo ve spotřebě piva na osobu (The Brewers of Europe 2023). V Evropské unii se za rok 2022 vyprodukovalo 44 375 tun chmele (European Commission 2023) a produkce ječmene v Evropské unii k roku 2023 činila bezmála 47,5 milionů tun (Shahbandeh 2024). Z toho vyplývá nutnost věnovat pozornost rizikům spojených se surovinami pro produkci piva.

## 2 Cíl práce

Hlavním cílem práce bylo vypracovat teoretický rozbor pesticidů a jejich reziduí v surovinách pro výrobu piva, jejich vývoj při procesu výroby a udržitelnost při skladování ve spotřebitelských obalech. Důležité bylo analyzovat použité pesticidní přípravky a predikovat jejich osud a vývoj během technologie výroby.

Dílčím úkolem bylo určení rizik pro konzumenta jak při působení akutním tak dlouhodobém. V neposlední řadě bylo cílem navrhnout redukci rizikových látek vymezených touto literární rešerší pro snížení rizik pro zdraví konzumenta a přírodu.



## 3 Literární rešerše

### 3.1 Chmel

Chmel, *Humulus*, je rostlina botanicky se řadí do čeledi konopovitých (*Cannabaceae*) (Dušek et al. 2018). Jedná se o vytrvalou rostlinu (Afonso et al. 2020). Chmele rozlišujeme tři druhy:

- otáčivý (*Humulus lupulus*), jež má své využití v pivovarnictví,
- japonský (*Humulus scandens*), který můžeme nalézt v okrasných zahradách,
- planý (Kofta & Míkyška 2014; Kobus-Cisowska et al. 2019).

#### 3.1.1 Chmel jako surovina

Chmel vyžaduje slunná, teplá stanoviště s dostatkem srážek, především pak v době dozrávání chmele. Dobře se mu daří na stanovištích s jílovitou půdou bohatou na dusík, draslík, vápník a hořčík (Písková 2015). Dle Afonsa et al. (2020) mohou být problémové naopak vyšší hladiny manganu a železa v kombinaci s nižším pH.

Rostlina má vzhled popínavé liány, která se zavádí na drátek a to zásadně pravotočivě. Jedná se o dvoudomou rostlinu, avšak využívají se pouze samičí šišťice, které nesmí být opylené (Jeliazkova et al. 2018). Proto se v okruhu 50 km od chmelnic nesmí vyskytovat samčí chmelové rostliny (Škoda et al. 2016). Opyleným květem by pak byla nažka bez jakéhokoliv dalšího využití v pivovarnictví. Nažka totiž neobsahuje ony důležité látky – humolony a lupulony – které dodávají pivu jak hořké aroma, tak konzervační účinek a další technologické vlastnosti. V České republice jsou uznány tři oblasti pěstování chmele – v Čechách Žatecko a Ústěcko, na Moravě Tršicko (Písková 2015). Dle Duška et al. (2019) je současný stav našich chmelnic 5020 ha.

Chmel je multifunkční surovina piva. Dodává typickou a tak ceněnou hořkost piva, zároveň ale působí konzervačně a prodlužuje tak údržnost hotového výrobku (Krofta & Míkyška 2014; Jeliazkova et al. 2018). Mimo jiné působí rostlina jako taková anxiolytickým účinkem a je tak ceněna nejen v pivovarnictví, ale své místo má i ve farmacii, lidovém léčitelství či při výrobě čajů a dochucovacích přísad pro nápoje a cukrovinky (Hengel & Miller 2008; Van Cleemput et al. 2009).

Základní členění chmele je podle zbarvení lodyhy chmele. Ta může být s červenými nebo zelenými pruhy. Odtud nesou název dvě hlavní skupiny chmelů – červeňáky a zeleňáky (Pískový 2015). Mezi naše nejvýznamnější odrůdy patří Žatecký poloraný červeňák, jenž propůjčuje českým ležákům jemné bylinné aroma. Do českých ležáků se též užívá výrazně hořčí ale stále jemná odrůda Sládek, která je křížencem Žateckého poloraného červeňáku a odrůdy Northern Brewer, jež má svůj původ v Anglii. Odrůda Premiant je pak hybridním výsledným křížením s Žateckým červeňákem. Tyto chmele se užívají převážně pro chmelení spodně kvašených piv typických pro české pivovary. Odrůda Kazbek je novější česká odrůda vyšlechtěná z divokých ruských odrůd chmele. Je aromatičtější s nádechem citrusů a koření a kromě ležáku se může užívat i do svrchně kvašených piv typu ale, například při studeném

chmelení. Citra je velmi oblíbená odrůda, která má výrazně aromatický profil. Odstíny citrusů jsou silné a hořkost je velmi výrazná (Koza et al. 2013; Nesvadba et al. 2022).

Rozdíl mezi jednotlivými odrůdami chmele je především v poměru hořkých kyselin a chmelových silic (Castro et al. 2021). Mnoho odrůd se nepěstuje v Česku a pro různorodost českého pivního trhu jsme nuceni je dovážet a to nejen z Evropy. Každá země může mít jiné nároky na pěstování. Různost složení půd, klimatických podmínek a tím i škůdců a patogenů však nutí pěstitele i k různorodosti užívaných pesticidních přípravků. Evropská legislativa určuje limity jejich užívání v členských zemích, členské země mohou mít tyto limity ještě striktnější. Avšak mimoevropské země mohou mít limity a nároky odlišné od naší evropské legislativy a je tedy nutné dělat pravidelné namátkové kontroly u kupovaného chmele. Ohrožen nemusí být jen spotřebitel, protože určité látky mohou ohrožovat i samotný proces výroby piva (Hengel & Miller 2008).

### 3.1.2 Morfologie rostliny a její pěstování

Chmel se skládá z bohaté kořenové soustavy. Následuje popínavá liána, která se nazývá réva. Rostlina má dlanité pazochovitě listy. V úpatí pazochovitých listů nacházíme chmelové osívky, které se zráním mění na šištice. V době zrání se na jednotlivých lupenech šištice vylučují lupulinovými žlázkami chmelové silice a hořké kyseliny (Dušek et al. 2018; Jelínek et al. 2018). Jejich poměr je ovlivněn nejen odrůdou či půdou, ale i pěstitelskými zásahy a klimatickými podmínkami daného roku. Kvalita chmelu tak může být variabilní (Písková 2015; Jeliaskova et al 2018; Afonso et al. 2020).

### 3.1.3 Chemické složení chmele

V chmelové hlávce se nachází voda a sušina, kdy převažuje sušina, viz tabulka 1 (Písková 2015). V sušině jsou nejvíce ceněnými látkami chmelové pryskyřice. Dále jsou zastoupené silice a polyfenoly, tedy třísloviny (Škoda et al. 2016). Nachází se zde i minerální látky, lipidy, bílkoviny a jiné dusíkaté látky nebo sacharidy, které jsou většinou uloženy jako celulóza (Kobus-Cisowska et al. 2019). Tabulka 1 znázorňuje soubor základních složek chmele.

Tabulka 1: Průměrný obsah základních složek v šištici chmele

Průměrné složení chmele	
Látka	Obsah (%)
Voda	8-12
Celkové pryskyřice	15-20
Polyfenoly	2-6
Silice	0,2-2,5
Vosky a lipidy	1-3
Dusíkaté látky	12-15
Sacharidy	40-50
Minerální látky	6-8

Zdroj: Převezato od Písková 2015

Nejdůležitější je z technologického hlediska obsah  $\alpha$ - a  $\beta$ -hořkých kyselin, které jsou také nazývány jako humulony a lupulony. Právě tyto látky reagují na varně při chmelovaru s minerálními látkami z varní vody a bílkovino-polyfenolovým komplexem ze sladu. Tento jev hraje významnou úlohu při odstraňování pesticidů po vaření mladiny (Dušek et al. 2019). Kromě hořkých kyselin na varně reagují i tzv. nesespecifické měkké pryskyřice (Kobus-Cisowska et al. 2019). Chmel však neobsahuje jen tyto technologicky podstatné látky. Jeho součástí jsou i problematické složky, jako dusitany a dusičnany, těžké kovy nebo pesticidy a jejich rezidua (Dušek et al. 2019).

**Chmelové pryskyřice.** Chmelové pryskyřice jsou nositelem hořkosti piva (Písková 2015). Chmelové pryskyřice jsou tvořeny  $\alpha$ - a  $\beta$ -hořkými kyselinami, které jsou zcela jedinečné pro chmel a zřejmě se nevyskytují v žádné jiné dosud známé rostlině (Krofta & Míkyška 2014).

$\alpha$ -hořké kyseliny se nazývají souhrně humulony. Jedná se o kompozici humulonu, který tvoří většinu  $\alpha$ -hořkých kyselin, a jeho isomery – kohumulony a adhumulony.  $\beta$ -hořké kyseliny jsou pak obdobně lupulony, kolupulony a adlupulony. Obsažené jsou i nesespecifické měkké pryskyřice a tvrdé pryskyřice. Některé tyto organické sloučeniny snadno podléhají oxidaci. Proto je kladen důraz na pečlivé skladování chmelových produktů v chladu a temnu a skladování jen na omezenou dobu, kdy s dobou skladování oxidace úměrně roste (Krofta & Míkyška 2014; Škoda et al. 2016).

**Izomerace  $\alpha$ -hořkých kyselin.** Při chmelovaru dochází k izomerii  $\alpha$ -hořkých kyselin na cis či trans formu. Tento krok je velmi důležitý, protože se hořké kyseliny převádí na svou rozpustnou formu a zároveň získají na své hořké intenzitě. U  $\beta$ -hořkých kyselin není tento jev pozorován, proto je hořkost nižší. Je to zapříčiněno převážně díky tomu, že  $\beta$ -hořké kyseliny neobsahují terciální alkoholovou skupinu na aromatickém jádru a izomerie je tak znemožněna (Škoda et al. 2016).  $\alpha$ -hořké kyseliny jsou zároveň zodpovědné za koloidní stabilitu piva, pěny a lepší přilnavosti pěny ke stěně sklenice, ve které je pivo podáváno (Krofta & Míkyška 2014). Žatecký poloraný červeňák je typický svým vyšším obsahem  $\beta$ -hořkých kyselin. Díky tomu je hořkost příjemná a harmonická. Naopak u piv, kde v chmelu převládá obsah  $\alpha$ -hořkých kyselin, je hořkost drsnější (Koza 2013).

**Chmelové silice.** Dle Pískové (2015) a Jeliaskové et al. (2018) jsou chmelové silice nositelem aroma piva. Jsou to organické látky mnohdy s terpenickým charakterem (Jeliasková et al. 2018; Jelínek et al. 2018). Část terpenů je značně těkavá, a proto je jejich přechod do mladiny ztížen vlivem chmelovaru i samotným sušením chmelových hlávek při přípravě chmelových výrobků. Přechod silic do mladiny ovlivňuje především rozpustnost silic ve vodě. I proto se aromatictější odrůdy chmele dávkuje před koncem chmelovaru, aby byl jejich podíl v mladině o to vyšší. U zahraničních typů piva je též časté chmelení za studena, které zvyšuje obsah chmelových silic (Jelínek et al. 2018).

**Polyfenoly.** Jedná se převážně o fenolové kyseliny, glykosidy a anthokyanogeny. Právě polyfenoly reagují se sladovými bílkovinami za vzniku komplexů. Na varně se tyto komplexy srážejí v „lom mladiny“ (Koza 2013). Polyfenoly mají stabilizační efekt. Mimo jiné mají antioxidační efekt. Ačkoliv chmel jako takový se nevyužívá jako samostatná potravina s antioxidačním efektem, ale je surovinou pro výrobu piva, antioxidanty chrání pivo při jeho výrobě a skladování před stárnutím. Chmelové polyfenoly obsažené v pivě mají i příznivý vliv na konzumentovo zdraví (Krofta et al. 2007).

**Technologicky problémové látky chmele.** Dusičnany a dusitany jsou více zastoupené v aromatických odrůdách chmele, avšak jejich obsah klesá dle způsobu zpracování chmele (Písková 2015). Obsah dusičnanů a dusitanů je v lidské stravě hlídán a je pro ně nastaven přísný limit. Nemusejí přicházet pouze z chmele, ale jsou obsaženy i ve sladu nebo užitě varní vodě. Tím se jejich obsah násobí. Problémy mohou dělat v kombinaci s termorezistentními mikroorganismy (*Clostridium* spp. a *Bacillus* spp.), které redukuje nitráty na nitrity (tedy dusičnany na dusitany), které jsou toxické pro kvasinky. Rozkvašení pak může být poněkud ztížené, v extrémních případech nemusí být vůbec možné, protože ušlechtilá mikroflóra je inhibována. Problematickými látkami chmele jsou i rizikové prvky (Krofta 2008).

**Pesticidy a jejich rezidua.** Další problematickou složkou mohou být pesticidy a jejich rezidua, které jsou mnohdy nestabilní a to v závislosti na rozpustnosti ve vodě nebo teplotě, které odolávají. Chmelovar dokáže účinně mnoho pesticidních přípravků odbourat nebo oslabit. Avšak problém může nastat v momentě studeného chmelení, jež je tak oblíbené u svrchně kvašených piv. Chmelení za studena je celkově rizikovým krokem a to i z hlediska mikrobiálních kontaminací (Jelínek et al. 2018). Chmelovar plní sterilizační funkci, kdy většina mikroorganismů na povrchu chmelu a jeho výrobcích, sladu i varní vody nepřežije dlouhotrvající vysoké teploty. Při chmelovaru též vznikají ony bílkovino-polyfenolové komplexy, na které se mohou vázat i některé problematické látky, třeba pesticidy a jejich rezidua. Díky tomu pak odcházejí společně s komplexy jako chmelové kaly na vířivé kádi při zchlazování mladiny (Dušek et al. 2019). Zajímavý je i fakt, že některé složky chmelu působí potíže při extrakci reziduí při vědeckých analýzách (Dušek et al. 2018).

### 3.1.4 Zpracování chmele na chmelové výrobky

Jak již bylo řečeno, chmelové šišťice obsahují nespočet organických, ale mnohdy nestabilních látek. Proto se časem našly způsoby, jak zachovat kvalitu chmelu v čase díky jeho zpracování. Zpracování chmele nejen napomohlo ke stálosti kvality a prodloužení údržnosti, ale zlepšila i celý proces manipulace s chmelem. Obecně rozlišujeme tři hlavní skupiny chmelových výrobků:

- a) mechanicky upravené chmelové šišťice,
- b) chmelové výrobky získané fyzikální úpravou,
- c) chmelové výrobky získané chemickou úpravou (Koza 2013; Písková 2015).

**Mechanicky upravené chmelové šišťice.** Tyto chmelové výrobky mohou mít standardizovaný obsah hořkých kyselin. Nejvíce se pak podobají původním chmelovým hlávkám. Mezi mechanicky upravené chmelové výrobky patří široce užívané pelety. Jedná se o slisované chmelové šišťice. Některé pivovary využívají též nahrubo slisované chmelové šišťice. Oba tyto mechanicky upravené chmelové produkty mohou podléhat oxidaci silic a pryskyřic a degradaci antioxidantů. Mohou být i zdrojem pesticidů a jejich reziduí, jelikož výrobky získané fyzikální a chemickou cestou obsahují převážně určité frakce chmele a obsah pesticidů a reziduí se snižuje (Krofta et al. 2007).

**Chmelové výrobky získané fyzikální úpravou.** Jedná se o výrobky získané za pomoci rozpouštědel, nejčastěji extrakty. Mezi užívaná rozpouštědla patří ethanol nebo oxid uhličitý.

Tyto extrakty, stejně jako extrakty získané chemickou cestou, mohou být standardizovány na požadované poměry hořkých kyselin (Biendl 1996).

**Chmelové výrobky získané chemickou úpravou.** Zde se vyskytují dvě hlavní skupiny výrobků. Výrobky z celých chmelových hlávek nebo výrobky s obsahem jednotlivých složek chmele. Druhá skupina je však mnohem více zastoupená. Může se jednat například o extrakty  $\alpha$ -hořkých kyselin. Stejně jako chmelové výrobky získané fyzikální cestou, i tyto výrobky jsou ve formě extraktů v kapalné podobě (Biendl 1996, Písková 2015).

### 3.1.5 Onemocnění chmele

Obliba piva a současný vývoj českého trhu s chmelem nutí zemědělce pěstovat chmel ve velkém měřítku. Chmel je jednou z hlavních českých komodit obchodu v zahraničí a drží si svou pověst i díky vysoké kvalitě chmelových produktů (Rosa 2007). Chmel však díky tomu ztratil svou původní antimikrobiální schopnost, protože při velikosti výnosu se nelze onemocněním chmele zcela vyhnout (Krofta 2008). Chmel je především napadán hmyzem, na který se užívají insekticidy. Svlušky a mšice jsou zvláště hubeny akaricidy. Proti napadením plísní se užívají fungicidy. Právě tyto agrochemikálie jsou nápomocny k udržení stabilní kvality a vysokého výnosu (Krofta 2008 Dušek et al. 2019). V současné době se však hledají i šetrnější metody ochrany plodin proti škůdcům a patogenům při zachování stávajících výnosů i kvality (Krofta et al. 2012).

Mezi významné škůdce chmelu patří dřepčík chmelový (*Psylliodes attenuata*), lalokonosec libečkový (*Otiorrhynchus ligustici*) nebo zaviječ kukuřičný (*Ostrinia nubilalis*). Všichni tito škůdci mají za následek oslabení rostliny či její kompletní odumření (Krofta et al. 2012). Viry a viroidy jsou přenášeny mšicí chmelovou (*Phorodon humuli*) a roztočem sviluškou chmelovou (*Tetranychus urticae*) a při napadení chmelu ovlivňují obsah  $\alpha$ -hořkých kyselin (Krofta 2008; Krofta et al. 2012).

Mšice a svlušky zanechávají na napadených listech výkaly, které jsou dobrým médiem pro rozvoj hub (Dušek et al. 2019). Z houbových chorob jsou předně sledovány peronospora chmelová (*Pseudoperonospora humuli*), která je zodpovědná za snížení výnosu cenných látek z chmelových šištic, padlí chmelové (*Sphaerotheca humuli* L.), jež zcela znehodnocuje chmelové hlávky, nebo napadení rodem *Fusarium* spp., jež napadá kořenový systém chmele. Napadení chmelnic fuzariózou způsobuje značné oslabení rostlin a může rostliny i zahubit (Krofta et al. 2012).

### 3.1.6 Chmel a pesticidy

Pesticidy jsou agrochemikálie, které pomáhají zajistit stálost kvality při rentabilním výnosu. S vnějšími vlivy by klesala kvalita vyprodukovaného chmele. Především při deštivých rocích jsou rostliny náchylnější k plísnovým onemocněním. Chmel je pesticidy chráněn jak proti onemocněním, tak proti patogenům (Inoue et al. 2011; Pérez-Lucas et al. 2023).

Avšak užívání pesticidů zanechává v chmelových produktech rezidua těchto látek, které ani technologickým zásahem nemusejí vždy vymizet a přecházejí do hotového piva.

Nejčastější cesta pesticidů a reziduí z chmelových produktů bývá přes chmelovar, obvykle pak tyto přípravky v mladině přetrvávají až do konce. Tato situace může mít pro spotřebitele neblahé účinky, zejména pak v případech, kdy se pesticidy nenacházejí jen v pivě, ale i jiných konzumovaných produktech. Obsah pesticidů a jejich reziduí v sušených výrobcích chmele je různý. Obvykle bývá v desítkách až stovkách mg/kg chmelového produktu (Dušek et al. 2019; Pérez-Lucas et al. 2023).

Z předešlé podkapitoly již víme, že chmel je náchylný k různým onemocněním. Před těmito onemocněními chmel chráníme pomocí látek uvedených v tabulce 2.

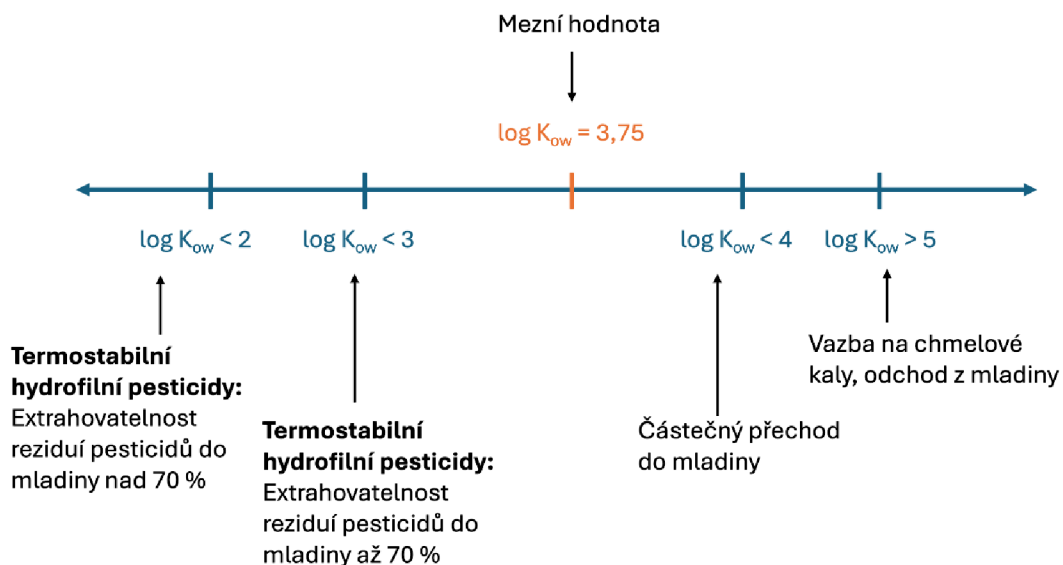
**Tabulka 2: Přehled užívaných pesticidů na chmel**

Skupina	Fungicidy	Insekticidy
Význam	proti mykózám	proti hmyzu
Užívané přípravky	Ametoctradin, Azoxystrobin, Boscalid, Dimethomorph, Mandiproamin, Pyraclostrobin.	Bifenazát, γ-cyhalothrin, Fenpyroximate, Hexythiazox, Spirotetramat.

*Zdroj: Upraveno podle Dušek et al. 2019*

Tyto pesticidy se obvykle nacházejí v chmelových produktech v rozmezí 0,1-30 mg/kg sušených chmelových produktů. Obecně se pak jedná o látky polárního i nepolárního charakteru (Pérez-Lucas et al. 2023). Polarita, tedy schopnost látky být rozpustná ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech, hraje v úloze přecházení při chmelovaru zásadní roli. Další významnou úlohu hraje teplotní stabilita pesticidů a reziduí. Během chmelovaru dochází u řady látek k hydrolyze. U pesticidů a jejich reziduí je hovořeno jako o *transfer rate*. Pro zjištění, zda daná látka bude po chmelovaru dále obsažena v mladině, se užívá rozdělovací koeficient mezi n-oktanolem a vodou a značí se jako  $\log K_{ow}$  (Dušek et al. 2019).

$\log K_{ow}$  značí nepřímou úměrnost pro rozpustnost chemických látek ve vodě. Přímá úměrnost je pak ve vztahu molekulové hmotnosti daných látek. Tento vztah tedy přímo dokládá přechod pesticidů do mladiny. V zásadě existuje 5 významných hodnot  $\log K_{ow}$ , které demonstrují vstup pesticidů do mladiny v různých koncentracích. Významné hodnoty zachycuje obrázek č. 1:



**Obrázek 1: Rozdělení pesticidů podle jejich hodnot rozdělovacích koeficientů**

*Zdroj: Upraveno podle Dušek et al. 2019*

Dle Duška et al. (2019) je signifikantní hodnota  $\log K_{ow}$  3,75, která je přesnou mezní hodnotou pro přestup látek do mladiny. Významné hodnoty jsou vyobrazeny a popsány v obrázku č. 1. Hodnoty nad koeficient  $\log K_{ow} > 5$  mají tendenci k vazbě na kaly vzniklé lomem mladiny při chmelovaru. Přechod do mladiny je nízký. Tato skupina pesticidů odchází pryč při chlazení mladiny na vířivé kádi a dalších procesů výroby piva se neúčastní. Z fyzikálního hlediska má tato skupina pesticidů nízkou afinitu k vodě.

Je-li koeficient  $\log K_{ow} < 4$ , mohou tyto látky částečně přecházet do mladiny. Je-li rozdělovací koeficient nižší než hodnota 3, dochází k 70% extrahovatelnosti pesticidů do mladiny. Skupina pesticidů s extrahovatelností větší než 70 % se nazývá skupina reziduí termostabilních hydrofilních pesticidů. Obecně platí, že se snižující se hodnotou rozdělovacího koeficientu roste přestup do mladiny. U hodnoty rozdělovacího koeficientu pod 2 je extrahovatelnou téměř 100 %. Z vybraných pesticidů se takto vysoký přechod týká flonikamidu, imidaklopridu, metalaxylu nebo thiamethoxamu (Dušek et al. 2019).

Dušek et al. (2019) z této chemicko-fyzikální veličiny vyvozuje jednoduché rozdělení pesticidních látek na dvě skupiny – látky hydrofilní a hydrofobní. Hydrofilní pesticidy obecně vstupují do lidského potravního řetězce, pokud se během tepelných procesů při výrobě piva nerozloží. Hydrofobní pesticidy mají tendenci přecházet do potravního řetězce nejen lidského, ale jsou ve formě krmiv spotřebována hospodářskými zvířaty (Xi et al. 2015; Jackowski et al. 2019; Hakme et al. 2024). Na tuto skutečnost je třeba zaměřit maximální pozornost, protože může ovlivnit zdraví zvířat. Pivovarské mláto mimo jiné nachází své místo i u menších pekárenských producentů, kteří z něj vyrábí chléb a drobné pečivo (Pérez-Lucas et al. 2023).

Z dalších parametrů významných pro přechod je nutné mít na paměti i termolabilitu pesticidů. Dle rozdělovacího koeficientu  $\log K_{ow}$  by se mohlo jevit, že daný pesticid přejde do mladiny, avšak jeho chemická struktura není dostatečně stabilní pro dlouhotrvající chmelovar. Tento bod je tedy neméně důležitým při odstraňování negativních látek

z hotového piva. Celkový přechod pesticidů se však na varně sníží na přibližně 40 – 50 % (Dušek et al. 2019; Pérez-Lucas et al. 2023).

Další poklesy se odehrávají až během kvašení a ležení. I zde však může být vstup pesticidů z chmele. Chmelení za studena – tzv. dry hopping, je oblíbená a hojně užívaná metoda chmelení při výrobě amerických a britských svrchně kvašených piv. Díky této metodě chmelení si může spotřebitel vychutnat velmi hořká piva, která se sensoricky velmi blíží samotnému chmelovému substrátu (Jelínek et al. 2018). Samotná metoda je možnou bránou vstupu pro kontaminaci ze špatně uchovávaného chmelového výrobku, jelikož nedošlo ke sterilizaci jako je tomu u chmelovaru. Na tento bod je třeba myslet i přes skutečnost, že chmel sám má antimikrobiální účinky, které ale ve spojení se špatným skladováním klesají. Chmelení za studena však přináší do mladiny i nárůst hydrofobních a termolabilních hydrofilních pesticidů (Jelínek et al. 2018; Dušek et al. 2019). Podle Inoue et al. (2011) představuje též místo vstupu původně vyloučených hydrofobních pesticidů, kdy některé mohou vstupovat do již zkvašené mladiny díky existenci ethanolu.

Závěrem je nutné zmínit, že chmel produkovaný v českých zemích si drží nejen svou věhlasnou kvalitu, ale i obsahem reziduí pesticidů se drží striktně pod limitní hranici normy určenou evropskou komisí (ES) 396/2005. Chmel podléhající rozboru v roce 2018 obsahoval rezidua v maximální koncentraci 0,05 mg/kg chmele, většina vzorků obsahovala rezidua do koncentrace 0,02 mg/kg (Dušek et al. 2018). Vlivem varního procesu však může dojít k nárůstům těchto reziduí nebo chemickou reakcí zvýšení toxicity těchto reziduí (Pérez-Lucas et al. 2023).

## 3.2 Slad

Sladováním se nazývá proces přeměny ječných nebo jiných obilných zrn ve slad (Navarro et al. 2007; Jackowski et al. 2019). Je třeba mít na paměti, že kvalita ječmene potažmo sladu významně ovlivňuje výslednou kvalitu a chuť piva (Dušek et al. 2021). Sladování zahrnuje 4 základní fáze – příjem a případné dosoušení zrn, máčení, klíčení a hvozdnění (Navarro et al. 2007).

### 3.2.1 Ječmen

V českých zemích se pěstuje už od pradávna a své nenahraditelné místo má i dnes (Černý et al. 2007). Ječmen setý (*Hordeum vulgare* L.) jako takový je jednou z nejužívanějších obilovin pro výrobu sladu a následně piva (Písková 2015; Dušek et al. 2021; Vaško 2022). Mezi nejužívanější obiloviny pro výrobu sladu se používá ječmen jarní dvouřadý – tzv. sladovnický (*H. vulgare* convar. *districhum*) (Černý et al. 2007; Navarro et al. 2007; Vaško 2022). Ostatní varianty nejsou vhodné a své využití nacházejí převážně v krmivářském průmyslu. Mezi takové varianty se řadí veškeré ozimé druhy, dále pak čtyřřadý a šestiřadý jarní ječmen (Černý et al. 2007; Baik & Ullrich 2008).

Vhodnou předplodinou pro sladovnický ječmen jsou cukrová řepa a brambory pro jejich regenerační účinek na půdy. Obě tyto plodiny se hnojí organickými hnojivy, do půdy se dodává potřebný dusík a humus. Zároveň dochází k omezování růstu plevelů a zlepšení



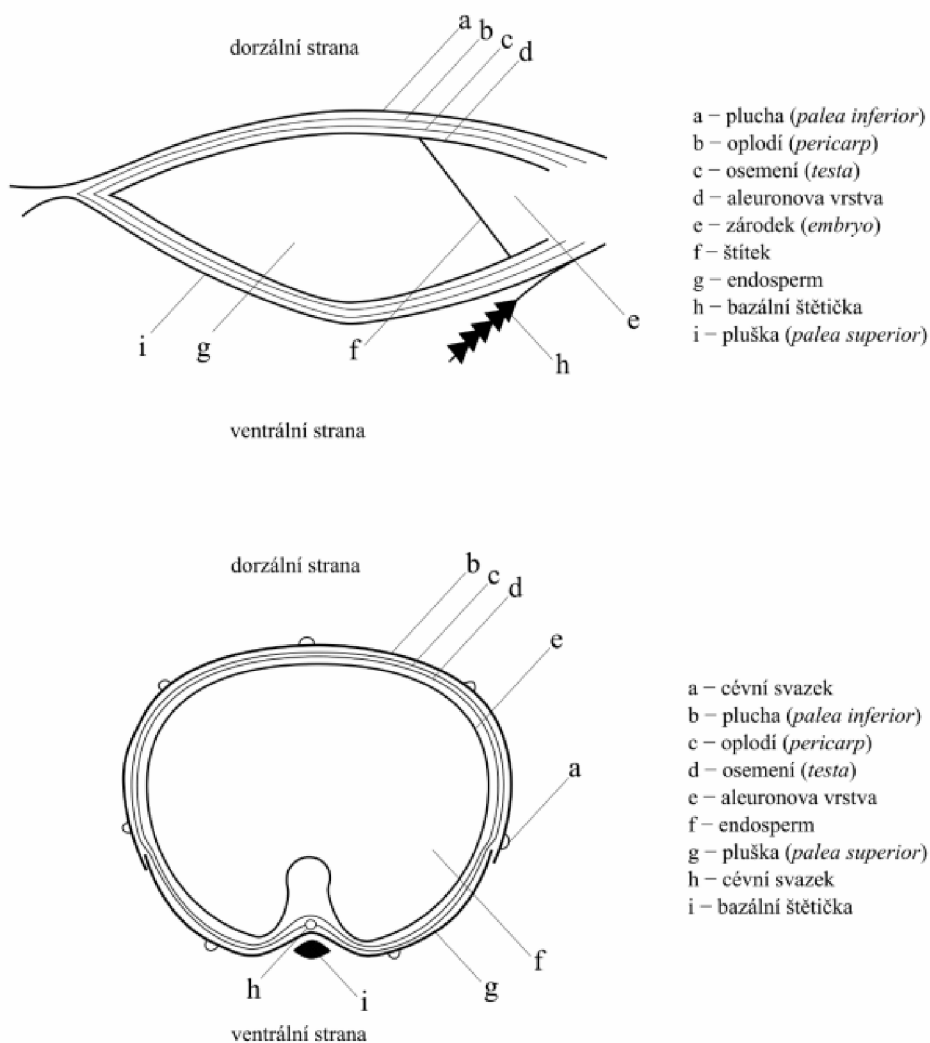
půdní struktury. Z pohledu České republiky jsou pěstebními oblastmi pro ječmen Polabí, středních Čechy a Haná. V současné době šlechtitelství poskytly i odolnější odrůdy jarního ječmene, které jsou schopny rentabilních výnosů i za vyšších nadmořských výšek a méně přívětivých oblastí. Cukrová řepa i brambory jsou náchylné k onemocněním a škůdcům a pro stálé a vysoké výnosy a kvalitu je třeba je dostatečně hnojiti a používat postřiky chránící tyto plodiny před napadením. Užití pesticidních látek může v půdě přetrvávat i při následném pěstování ječmene. Zvlášť se této problematice musí věnovat zemědělci, kteří v důsledku nepříznivé zimy zaorají ozimou řepku, která se také stává předplodinou sladovnického ječmene. Při dlouhodobém sledu pěstování sladovnického ječmene s předplodinou cukrové řepy a následnou plodinou ozimé pšenice byly zaznamenány i negativní trendy v poklesech výnosů všech tří plodin (Černý et al. 2007).

Optimální podmínky růstu ječmene jsou při vyšší vlhkosti při růstu a tvorbě klasů, sušší klima při dozrávání a sklizni. Ve zvlášť vlhké roky při sklizni je mikroflóra ječmene ovlivněna ve prospěch plísňových chorob. Zpoždění výsevu naopak zkrátí vegetační dobu ječmene a tím sníží požadovaný výnos (Černý et al. 2007).

### **Morfologie ječného zrna**

Na povrchu zrna jsou obalové vrstvy, která chrání obsah zrna. Z chemického hlediska jsou tyto obalové části tvořené celulórou a hemicelulórou. Obalové vrstvy jsou dvě a nazývají se plucha a pluška. Plucha se nachází na povrchu obilky a pluška na hřbetu obilky. Další část zrna tvoří zárodek. Ten je latentní formou zrna a v případě vhodných podmínek obnoví vegetativní funkce zrna pro růst rostliny. Jako takový je zárodek zodpovědný za hormonální procesy podporující klíčení po obnovení vegetativních funkcí (Vaško 2022).

Endosperm je pro sladovnické a pivovarské účely nejcennější částí zrna a zaujímá až 75 % celé obilky. Skládá se z aleuronové vrstvy a vnitřního endospermu. Aleuronová vrstva obsahuje bílkoviny a tuky a je podstatným zdrojem enzymů. Ve vnitřním endospermu jsou uložena nepravidelná škrobová zrna. Škrob samotný se skládá z amylosy a amylopektinu. Obě tyto struktury jsou tvořeny z řetězců D-glukózy spojené glykosidickou vazbou. Jak amylosa, tak amylopektin obsahují glykosidickou vazbu  $\alpha$ -1,4, amylopektin má poté navíc větvení glykosidické vazby  $\alpha$ -1,6 (Vaško 2022). Pro lepší dokreslení morfologie ječné obilky je přiložen nákres a chemické složení ječné obilky (obr. 2 a tab. 3).



**Obrázek 2: Anatomie ječné obilky**

*Zdroj: Převzato od Vaško2022*

**Tabulka 3: Chemické zastoupení základních látek v ječné obilce**

Složení	Procentický podíl
Škrob	65-68 %
Bílkoviny	10-17 %
β-glukany	4-9 %
Tuky	2-3 %
Minerální látky	1,5-2,5 %
Vláknina	11-34 %
- z toho rozpustná	3-20 %

*Zdroj: Upraveno podle Baik & Ullrich 2008*

### Enzymatická činnost ječmene

Enzymy ječmene se uplatňují při sladovnických procesech, některé jsou schopny své činnosti i po hvozdění při rmutování. Nejzásadnější enzymatická činnost ječmene

je ve fázi klíčení (Jackowski et al. 2019). Enzymy se nacházejí v různých částech zrna. V zárodku a štítku se v začátcích klíčení nachází fytohormon gibberelin, který působí po máčení na aleuronovou vrstvu obalující endosperm a v návaznosti na to se začínají produkovat hydrolytické enzymy pro štěpení škrobu (Hough 1991; Jackowski et al. 2019; Vaško 2022). Nejvýznamnějším z těchto enzymů jsou pro sladovnické a varní procesy enzymy  $\alpha$ - a  $\beta$ -amylázy, jelikož jsou zodpovědné za rozklad škrobu na jednoduché sacharidy potřebné pro kvasné procesy (Jackowski et al. 2019).

### **Posklizňové úpravy**

Sladovnický ječmen má pro sektor pivovarnictví a sladovnictví vysoké nároky na svou kvalitu a schopnost klíčivosti. Vhodné je načasování sklizně ječmene v plné zralosti, kdy je chemické složení zrna v ideálním poměru pro následné sladařské účely (Černý et al. 2007).

Sklizeň ječmene nastává přibližně za vlhkosti 15-17 %, při této vlhkosti je i náchylnost zrn k poškození nejnižší. Pouze nepoškozená zrna jsou vhodná ke sladovnickým účelům. Dříve sklizený ječmen se vyznačuje nižší klíčivou schopností při sladování, vyšší obsahem dusíkatých látek a v důsledku toho menšího extraktu zrn a nižší údržnosti piva. Významný je i fakt, že snížená schopnost klíčení tvoří potenciální riziko pro rozvoj mikroorganismů. Sklizeň v plné zralosti zrn za nevhodného počasí může za rozvoj nežádoucí mikroflóry, sníženou klíčivost a znehodnocení zrn obdobným způsobem. Neméně škodlivé je pro ječmen i pozdní sklizení. Při přezrání mohou zrna samovolně vypadávat z klasů, což snižuje výnos. Vyšší je i poškození zrn při sklizni (Černý et al. 2007).

Po sklizni zrn ke sladovnickým účelům je nutné zachovat kvalitativní parametry a vhodně zrna uskladnit do doby, než tyto sladovnické operace započnou. Zrna se předčišťují, vytrídí do jednotlivých skupin a v případě nutnosti upraví jejich vlhkost. Následně se zrna uschovávají v silu a pečlivě se kontroluje jejich teplota. Vyšší teplota při uskladnění by mohla ovlivnit budoucí klíčivost zrn. Vhodné je skladovat zrna do teploty 35 °C. Vlhkost nemusí být regulována, ale je vhodné zrna provětrávat, aby vlhkost nekondenzovala (Černý et al. 2007).

### **3.2.2 Technologie výroby sladu**

Cílem sladování je uvést zrna ze stádia dormance do vegetačního stádia, potažmo stádia s enzymatickou aktivitou. Pro úspěšné uvedení zrna z dormance je nutné zvýšit obsah vody (Navarro et al. 2007). Obsah vody se v zrně mění z původních 15 % na 42-48 % (Vaško 2022). Pro světlé slady je typický obsah vody 42-45 % a pro slady tmavé 47-48 %. Speciální slady s netypickými požadavky mají obsah vody odlišný. Krok máčení zrn je velmi důležitý, protože stupeň domočení přímo ovlivňuje kvalitu sladu i hotového piva.

### **Máčení**

Máčení je důležitý krok nejen z technologického hlediska zajištění enzymatické aktivity sladu pro následné vaření, ale i očištěním krokem zrn. Při máčení zrn dochází k výplavu tzv. splavů, tedy plev, prachu, ale i některých nežádoucích látek ze zrn (Hough 1991; Vaško 2022). Mezi tyto látky jsou zmiňovány i pesticidní přípravky (Navarro et al. 2007; Dušek

et al. 2021; Pérez-Lucas et al. 2023). Máčecí voda by měla být měkká a prostá na dusičnany, železo nebo mangan. Vhodná teplota vody je okolo 15 °C a platí, že vyšší teploty urychlují proces máčení (Vaško et al. 2022).

**Vady máčení.** Zrna můžou být nedomočená nebo přemočena. U nedomočených zrn, kdy je obsah vody menší než 42 %, je eliminace vady snadná. Zrno se domočí na požadovanou vlhkost. Je-li obsah vody vyšší než požadovaná vlhkost, je slad znehodnocen a k dalšímu sladovnickému použití zcela nevhodný. Rozhodujícím faktorem v rovnoměrném přejímání vody do obilky je stejnorodá velikost zrn a neporušené celistvé pluchy, tedy bez plísně a mechanického porušení (Vaško 2022). Pouze vitální lesklá a slámově žlutá zrna bez zjevné kontaminace vyplavují nečistoty a agrochemikálie v dostatečném množství.

Neméně důležitá je i regulace kyslíku. Zrna spotřebují nejen mnoho vody pro obnovení svých fyziologických, potažmo enzymatických procesů, ale dochází i k procesu dýchání. Je nutné zrnům zajistit vzdušné přestávky, během kterých je intenzivní provzdušňování a odtah vzniklého oxidu uhličitého (Jackowski et al. 2019; Vaško 2022). Celý proces máčení trvá nejčastěji 2 dny (Hough 1991).

Z praktických důvodů jsou náduvníky umístěny pod sebou a jejich obsah je vypouštěn pod spodní náduvník. Obsah posledního náduvníku putuje do klíčíren. Dle typu klíčírny ve sladovně jsou rozlišovány dva typy vymáčky – mokrá vymáčka s máčecí vodou typická pro humna, a suchá vymáčka bez máčecí vody pro pneumatická sladovadla. Suchá vymáčka je zároveň méně šetrná k zrnům a je zde riziko jejich poškození (Hough 1991).

## Klíčení

Klíčení je proces vzniku hydrolytických enzymů potřebných pro správný proces vaření. Enzymy vzniklé klíčením se uplatňují při rmutování a rozkládají vysokomolekulární látky – škroby – na jejich nízkomolekulární formu vhodnou k fermentaci (Jackowski et al. 2019). Samotný proces klíčení trvá 3 až 4 dny na pneumatických sladovadlech a 4 až 6 dní na humnech (Hough 1991). Jak moderní tak tradiční způsob podléhá regulaci teploty na 16 až 20 °C (Vaško 2022).

Klíčení je zároveň proces růstu zárodečných kořenů a zakládání listů a stonků rostliny ve formě stříšky (Hough 1991; Vaško 2022). Na tvorbě extraktu se podílejí hydrolytické enzymy vzniklé máčením a klíčením, z nich nejvýznamnější je  $\alpha$ -amylasa (Navarro et al. 2007; Jackowski et al. 2019). Ideální stádium klíčících zrn je v momentě, když ze zrna vyraší pět kořenů. Stonek nevyraší, ale zůstává ve formě stříšky vyrostlé přibližně do 2/3 zrna (Hough 1991). Takovéto zrno se nazývá rozluštěno (Vaško 2022). Stádia klíčení poté vypadají následovně:

- *Stádium mokré hromady* - vymočený ječmen se přesune do klíčidel či na humna. Špatně domočené zrno se může lehce ještě domočit a povolit,
- *stádium suché hromady* – voda po vymáčce je vsáklá do zrn. Na bazální části zrna se objevuje první náznak kořínku,
- *stádium pukavka* - zrno intenzivně dýchá a je třeba vydrovat maltmobilem každých 8 hodin, teplota se reguluje na 14 °C. Vůně zrn je intenzivní a připomíná salátové okurky. V případě kontaminace, například špatnou čistotou sladovadel a podlah

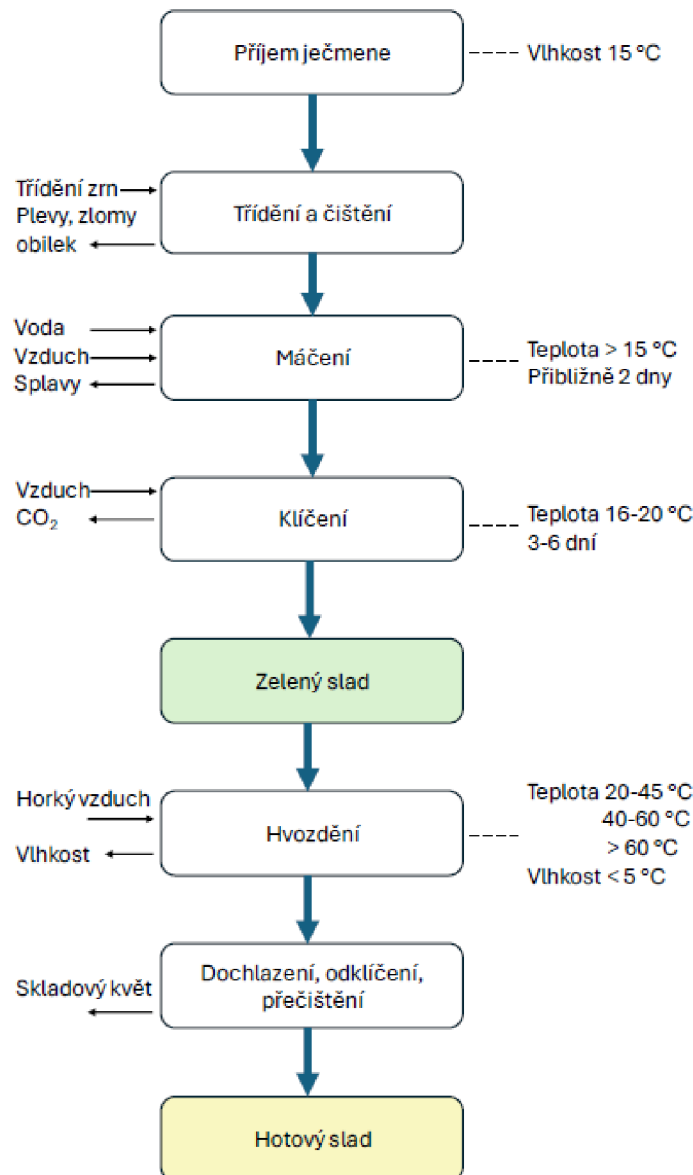
na humnech, jde vůně do kyselých okurek. Na konci této fáze zrno vydličkovatí a začínají růst dva kořínky,

- *stádium mladík* – v této fázi je největší dýchání. Enzymatické pochody jsou nejjintenzivnější, důležitý je poměr kyslík a oxid uhličitý. Kdyby byl velký nedostatek oxidu uhličitého a hodně kyslíku, zrno by prodýchávalo potřebné látky. Na konci mladíka má zrno 3 kořínky a střelka je narostlá do třetiny zrna,
- *stádium vyrovnané hromady* – střelka přerůstá do poloviny zrna a vyrůstá celkem 5 kořínků. Dýchání zrna se zpomaluje a dolušťuje. Hromady se předělávají každých 12 hodin,
- *stádium staré hromady* - kořínky začínají pomalu zavadat a střelka je ve 2/3 zrna. Hromada se kropí každých 12 hodin a již se nevydruje, aby zrna neprodýchávala extrakt. Na konci této fáze vzniká zelený slad (Koza 2012).

### Hvozdění

Prvotní cíl hvozdění je snížit přijatou vlhkost na původní úroveň, nejlépe pod 4 %. Zelený slad obsahuje velké množství vody a je pro dlouhodobé skladování nevhodný. Hydrolytické enzymy vznikající při klíčení jsou velmi aktivní a částečně začínají rozkládat škrob na jednodušší sacharidy. Hvozděním zastavujeme vegetační pochody zrn, bráníme v postupujícím klíčení a zastavujeme veškerou enzymatickou činnost (Hough 1991; Jackowski et al. 2019). Hvozdění také napomáhá vytvářet cenné chuťové, vonné a barevné látky, protože dochází k Maillardově reakci neenzymatického hnědnutí (Vaško 2022).

Hvozdění má 3 fáze – růstovou, enzymatickou a chemickou (Vaško 2022). V průběhu těchto fází se teplota zvyšuje a zrna se mění na hotový slad. Samotné hvozdění trvá jeden až dva dny v závislosti na typu vyráběného sladu (Koza 2012). V *růstové fázi* se teplota zvyšuje z 20 °C na 45 °C. V této fázi může dojít k doluštění zrna. Sušení je šetrné. Střelka může mírně povyrůst. V *enzymatické fázi* se teplota pohybuje mezi 40 – 60 °C. Aktivita vody zrn klesá až k 10 % a vegetativní pochody zrna jsou zcela zastaveny. Enzymy mohou být ještě mírně aktivní, zejména amylolytické, proteolytické a částečně cytolytické enzymy. Při *chemické fázi* teplota sušícího vzduchu stoupá nad 60 °C. Slad se přesouvá na spodní lísku. Veškeré enzymatické reakce jsou zastaveny a uplatňují se chemické reakce Maillardovy, které jsou zodpovědné za senzory aktivní látky vzniklé reakcí sacharidů s aminosloučeninami (Koza 2012; Vaško 2022). Obsah vody klesá pod 5 % (Navarro et al. 2007). Obr. 3 shrnuje všechny podstatné kroky výroby sladu.



**Obrázek 3: Schéma technologie výroby sladu**

*Zdroj: Upraveno podle Hough 1991;  
Navarro et al. 2007; Vaško 2022*

## Síření sladu

Při hvozdění nevznikají pouze žádané látky. S vyšší teplotou je spojeno i vyšší riziko vzniku potenciálně nebezpečných akrylamidu a N-nitrosaminu (Vaško 2022), avšak vyšší teplota může signalizovat degradaci některých reziduí pesticidů (Hakme et al. 2024). Prokazatelně vyšší obsah N-nitrosaminu mají piva vícestupňová. Ležáky plzeňského typu obsahují těchto potenciálně nebezpečných látek méně (Fritz & Uhde 1981). Dnešní technické vybavení je šetrné a snižuje vznik N-nitrosaminu na co možná nejmenší množství (Vaško 2022). Celkový obsah N-nitrosaminu v pivu býval stanoven legislativou na 1,5 µg/kg, avšak platná legislativa doposud chybí, jelikož příslušná vyhláška již neplatí. Síření sladu se provádí v růstové fázi hvozdění za pomoci oxidu siřičitého či elementární síry. Ten prokazatelně

potlačuje vznik N-nitrosaminu (Vaško 2022). Při nadbytku oxidu siřičitého může vznikat vada „tygrovitost zrn“ (Koza 2012).

### **Odkličování sladu**

Odkličování sladu je proces, který zbavuje slad poškozených zrn, zárodečných kořínků a prachu. Současně s vytríděním a přečištěním sladu dochází k jeho dochlazení. Na konci odkličování odkličovačku opouští dva produkty – hotový slad připravený k balení a expedici a sladový květ, který je vykupován a dále zpracováván pro krmné nebo farmaceutické účely. Sladový květ je bohatý na bílkoviny a bioaktivní látky obsažené v zárodečných koříncích. Jako krmivo je nutričně ceněný. Hotový slad je před samotnou expedicí podroben analytickému rozboru (Jackowski 2019; Vaško 2022; Hakme et al. 2024).

#### **3.2.3 Surogáty**

V dobách krize, kdy byl surovin nedostatek, si člověk našel náhražky. Největší rozvoj nahrazovaných surovin byl při první světové válce. V zemích s velkou tradicí pivovarnictví je surogace značně omezena. Země, kde pivovarská tradice není tolik rozšířena, zejména v mimoevropských zemích, je surogace často využívána. Při surogaci je ale většinou nutné dodat jiné látky, které simulují aktivitu sladu z technologického hlediska – enzymy (amylasy, proteolytické enzymy), barviva pro zlepšení vizuální stránky mladiny (kulér) (Koza 2012). Kromě přímo upravených substrátů vhodných pro rmutování lze užít i jiné obiloviny. Nejčastěji se ječmen nahrazuje pšenicí, žitem nebo rýží (Hakme et al. 2024). Méně používaný může být oves, jež je méně vhodný pro vyšší obsah  $\beta$ -glukanů, nebo pseudoobiloviny čirok, proso a pohanka (Vaško 2022).

Dle obsahu látek se surogáty dělí na:

- škrobnaté suroviny,
  - surové (pšenice, jiná varianta ječmene, čirok, kukuřice, rýže),
  - vločkové (pšeničné, ovesné),
  - vařené vločkové (rýže, kukuřice),
  - obilné mouky a škroby (bramborový škrob),
  
- cukerné suroviny,
  - s hlavním podílem sacharosy (řepný nebo třtinový cukr),
  - invertní cukr (hydrolyticky rozložená sacharosa),
  - škrobové hydrolyzáty,
  - hydrolyzáty sladovnických výtažků,
  - sirupy,
  - mladinové koncentráty (Koza 2012).

### 3.2.4 Vliv pesticidů

#### Onemocnění ječmene

Ječmen a jeho náchylnost k onemocněním a samotné kvalitě sladu se odvíjí od klimatických podmínek roku (Čepička et al. 1993). Obecně lze rozdělit napadení ječmene na tři skupiny – škůdci, virové onemocnění a mykózy.

Napadení sladovnického ječmene škůdci nebývá časté a pesticidní prostředky se používají až při jejich výskytu. Ze škůdců zaslouží největší pozornost zemědělců mšice, která je zodpovědná za přenos a rozvoj virových chorob, zejména žluté zakrslosti ječmene. Vhodnou ochranou proti rozsáhlému napadení mšicí na sladovnickém ječmenu popisují autoři Černý et al. (2007) postřiky pyretroidů. Mezi další škůdce patří hrbáč osevní, bejlmorka, brouci kohoutek černý a modrý a bzunka ječná. Proti bzunce ječné neexistuje účinná ochrana. Larvy jsou nakladeny do kvetoucího klasu, který postupně konzumují a zcela zničí (Černý et al. 2007).

Časté virové onemocnění přenášené mšicí je žlutá zakrslost ječmene. Toto onemocnění se vyznačuje ochromením fotosyntézy, což má za následek žloutnutí listů, stagnujícím růstem rostliny a v extrémních případech úhynem rostliny. Vhodné je již preventivní opatření proti této chorobě ve formě postřiků proti mšicím a jiným škůdcům.

Náchylnost k mykózám je větší ve vlhčí a teplejší roky nebo v momentě, kdy zemědělec nedodrží podmínky pěstování (Černý et al. 2007). Častější výskyt mykóz je u pozdně vysazeného ječmene nebo při přehnojování. Mezi mykózy ječmene lze zařadit tvrdou prašnou sněť ječnou. Pruhovitost ječmene se poté vyznačuje žlutými a hnědými pruhy na listech a zcvrklými obilkami. Hnědá skvrnitost ječmene taktéž ochromuje fotosyntézu ječmene a vytváří na listech žluté skvrny s hnědou kresbou. Vývoj této choroby napomáhá střídání teplejších a chladnějších denních dob nebo přehnojení. Rez ječná rozkládá chloroplasty v listech a způsobuje úhyn rostliny. Padlí travní napadá listy ječmene a ovlivňuje celkový výnos ječmene. V současné době se užívají odrůdy sladovnického ječmene odolných vůči mnoha mykózám (Jersey, Bojos a další), což napomáhá snižování užívání fungicidů. Účinnou prevencí proti mykózám je moření osiva a postřiky ještě před napadením rostliny. S aplikací fungicidů je dobré počkat do období sloupkování ječmene. Za zmínku jistě stojí rod plíseň *Fusarium*. Dříve byla tato plíseň napadající ječmen méně zastoupená, dnes však napadá ječmen neméně než jiné předchozí druhy. *Fusarium* spp. je plíseň, která tvoří sekundární metabolity – mykotoxiny a tyto metabolity mohou ulpívat v zrnech i po sladovnických procesech (Černý et al. 2007; Navarro et al. 2007).

#### Prevence onemocnění

Sladovnický ječmen má své vlastní mechanismy proti prorůstání plevelů. Samostatně potlačuje růst především jednoletých dvouděložných plevelů, avšak pro získání této schopnosti je třeba vitálního již vzrostlejšího ječmene. Při prorůstání plevelů se snižuje výnos sladovnického ječmene už při 5 % plevelů. Častým pomocníkem proti plevelům je levný postřik na bázi sulfonylmočoviny, který není zcela účinný na vytrvalejších plevelech (oves hluchý, pcháč nebo pýr). Pýr má značně konkurenční potenciál při vzházení ječmene a je nutné ho hubit ještě před výsadbou ječmene pomocí glyfosátu. Ostatní vytrvalé plevele



je vhodné zlikvidovat pomocí postřiků na bázi MCPA (kyselina (4-chlor-2-methylfenoxy)octová). V posledních letech zemědělce trápí i vyšší výskyt plevelu ovsá hluchého, který je na svou likvidaci nákladnější než předchozí zmíněné plevely (Černý et al. 2007). Pesticidy nám zajišťují nejen kvalitní a rentabilní úrodu, ale i potravinovou bezpečnost produkce a to i přes rizika reziduí pesticidů (Dušek et al. 2021). Vždy je však nutné dbát na limitní koncentrace reziduí pesticidů ať už podle platné legislativy evropské nebo české.

### 3.2.5 Užívané pesticidy

Obiloviny jsou bohatým zdrojem škrobu a zásobních bílkovin. Škrob jako takový představuje zdroj energie a živin pro hmyz i mikroorganismy. Obiloviny jsou nejnáchylnější v období svého růstu – klíčení, když zrna vytváří aminokyseliny, jednoduché sacharidy a další cenné látky. V této fázi růstu rostliny je riziko napadání škůdci a onemocněními vysoké. Plevely odebírají rostoucí rostlině potřebnou vlhkost a živiny. Agrochemikálie chrání rostlinu v této kritické době i v dalších etapách růstu před těmito vnějšími vlivy (Navarro et al. 2007).

Po sklizni ječmene a dalších obilovin je v případě nutnosti nezbytné zrna dosušit na vlhkost pod 14 %, aby nedošlo k porůstání plísní (Navarro et al. 2007). Nejvýznamnější rody napadající ječmen po sklizni jsou *Aspergillus* spp. *Fusarium* spp. a *Penicillium* spp. (Čepička et al. 1993; Navarro et al. 2007; Šavel et al. 2013). Některé plísně tvoří sekundární metabolity, které mohou být rizikové pro zdraví spotřebitele, ale mohou i za některé technologické vady při výrobě piva. „Gushing“ neboli samovolné přepěňování piva je vada způsobená právě sekundárními metabolity plísně, kdy pivo samovolně vytéká ze spotřebitelského obalu (Navarro et al. 2007). Tento jev byl popsán nejen u piva, ale i nealkoholických nápojů (Čepička et al. 1993; Šavel et al. 2013).

Čepička et al. (1993) dále popisuje, že gushing se může objevovat výjimečně u jednotlivých pivovarů nebo ve velkém měřítku u mnoha pivovarů současně. V případě jednotlivých pivovarů lze předpokládat nesprávné uskladnění sladu a s tím i možnost výskytu plísní nebo příjem neatestovaných surovin. V případě rozšíření gushingu na několik pivovarů současně autoři popisují výkyvy v kvalitě sladu způsobené sezónní úrodou nebo skladováním ječmene v silicích s vyšší vlhkostí (Čepička et al. 1993; Šavel et al. 2013). Současně Čepička et al. (1993) zmiňují, že existují způsoby, jak gushing potlačit i v případě nekvalitních sladů. Gushing může ovlivnit odrůda chmele. Chmelové látky a jejich deriváty mají odlišné účinky při tvorbě gushingu.  $\alpha$ -hořké kyseliny gushing potlačují, polyfenoly podněcují jeho vznik, nejúčinnější v potlačování gushingu jsou chmelové silice. Navarro et al. (2007) naopak zdůrazňuje důležitost užívání pesticidních prostředků pro zajištění stálosti kvality ječmene pro sladovnické účely.

Problematika pesticidních přípravků je spojena s přetrváváním pesticidů nejen v hotovém pivu, ale i přenos reziduí pesticidů z půdy po předchozích plodinách nebo přenos reziduí do vody (Navarro et al. 2007).

Rezidua pesticidů s rozdělovacím koeficientem  $\log K_{ow} > 2$  mohou přecházet během sladovnického postupu až na hotový slad (Navarro et al. 2007; Dušek et al. 2021). Při varném procesu se pak v různých poměrech mohou dostávat do mladiny. Rozhodujícím faktorem poté bude převod těchto reziduí do polárního prostředí vody. Nepochybně rezidua pesticidů budou

zůstávat v mlátě. Obsah pesticidů je nutný kontrolovat již během sladovnického postupu a eliminovat vyšší koncentrace pesticidů a jejich reziduí během klíčení. Ječmen, který vykazuje vyšší obsah pesticidů, není vhodné užívat ke skladování, protože představuje riziko pro budoucího konzumenta, ale i zvířata krmená mlátém vzniklým varním procesem. Zvláštní pozornost by se měla věnovat reziduíům hydrofilních pesticidů v sladu s rozdělovacím koeficientem v rozmezí log  $K_{ow}$  2-4 (Navarro et al. 2007).

Navarro et al. (2007) sledovali ve své práci osud herbicidů na bázi dinitroanilinu, insekticidů na bázi organofosfátu, fungicidů na bázi pirimidinu a triazolů v průběhu celého sladovnického postupu. Zvláště pak sledovali procesy máčení, klíčení a hvozďení. Z výsledků jejich studie vyplývá, že máčením se převádí pesticidy a jejich rezidua v rozmezí 45-85 %. Máčení jako takové je významným dekontaminačním procesem při skladování (Dušek et al. 2021). Pro fenitrothion a nuarimol je rozmezí značně nižší – 13-51 %. Obecně se autoři shodují, že pokles pesticidů a jejich reziduí při skladování je významný a poklesy se v průměru pohybují o 52 % pro máčení, o 25 % pro klíčení a o 23 % pro hvozďení. Během samotného skladování sladu v průběhu 3 měsíců již nebyly zaznamenány žádné významné poklesy reziduí pesticidů (Navarro et al. 2007).

Všestranně užívaná analýza pomocí plynové chromatografie není vždy účinná. Její výhoda zůstává v rychlosti, jednoduchosti a širokém spektru užití. Pro nižší koncentrace však nemusí být dostatečně účinná. Navarro et al. (2007) ve své studii uvádějí, že pro izomery propikonazalu a nuarimolu je rozlišitelnost a detekce obtížná. V náročnějších případech detekce je vhodné použít HPLC metodu, která má citlivější rozhraní pro stanovované analyty (Pérez-Lucas et al. 2023).

Navarro et al. (2007) dále zmiňují, že v procesu sladovnického postupu se obsah pesticidů a reziduí výrazně snižuje. Hladina reziduí byla ve všech stanovovaných případech pod 11 %, kdy nejvýznamnější fázi poklesu bylo určeno máčení, jak je uvedeno v tabulce 4.

**Tabulka 4: Konečné hodnoty pesticidů naměřené po máčení**

	Herbicity	Insekticidy	Fungicity
Máčení	Dinitroanilin (10 %)	Malathion (55 %)	Rozmezí mezi
	Pendimethalin (10 %)	Fenitrothion (48 %)	59 až 70 %
	Trifluralin (15 %)	Fenitrothion (43 %)	Azolové fungicity:
		Phentoát (27 %)	Propikonazol (50 %)
		Primifos-methyl (do 10 %)	Triflumizol (38 %)
			Triadimefon (24 %)

*Zdroj: Upraveno podle Navarro et al. 2007*

Jako i u chmele a chmelových výrobků, i zde hraje významnou roli rozdělovací koeficient log  $K_{ow}$ , hydrofilní a hydrofobní charakter pesticidů, a celkové rozpustnosti ve vodě. Nižší hodnoty log  $K_{ow}$  způsobují horší vyloučení pesticidů ze zrn při máčení (Navarro et al. 2007).

Navarro et al. (2007) porovnávali vzorky ječmene. Naměřené hodnoty reziduí pesticidů nepřekročily žádné španělské legislativní limity, všechna rezidua byly pod 11 %. Španělsko, jakožto členská země EU, má nastavené limity pro obsah pesticidů v ječmeni užívaném pro výrobu sladu, podobně jako Česká republika. Zároveň autoři dokládají, že každá následující operace výroby snížila obsah reziduí.

Proces klíčení měl stejně jako máčení roli ve snižování obsahu reziduí ve sladu. Pouze herbicid trifluralin a fungicid nuarimol byly odstraněny v menší míře (Navarro et al. 2007). Podobné výsledky zaznamenali i Miyake et al. (2002) u vybraných insekticidů a fungicidů.

Proces hvozdění však výrazné snížení nepřinesl. Navarro et al. (2007) zaznamenali pouze výraznější pokles fenitrothionu a to o 32 %. Pokles ostatních pesticidů se pohyboval v rozmezí 6-17 %. Miyake et al. (2002) poukazují, že proces snižování pesticidů je výrazný u máčení díky vyplavování pesticidů a metabolickým změnám klíčících zrn. Navarro et al. (2007) však poukazují na výraznější pokles u fenitrothionu (o 39 %) a u propikonazolu (o 23 %). U ostatních se obě vědecké skupiny shodují s velmi nízkým poklesem reziduí (2-16 %) (Navarro et al. 2007).

Navarro et al. (2007) shrnuje problematiku odstraňování reziduí pesticidů následovně: nejvýznamnějším krokem odstraňování reziduí je máčení ječmene, pokles je až o 52 % pesticidů. Druhým nejvýznamnějším krokem poklesu je klíčení a představuje zhruba 25 % celkového poklesu reziduí. Hvozdění může odstranit až 23 % reziduí pesticidů, avšak představuje nejnižší vliv na snižování reziduí pesticidů. Tyto procentuální hodnoty jsou souhrnné za všechny skupiny pesticidů. Je třeba mít na paměti, že odstraňování pesticidů je závislé na více faktorech. Autoři zároveň popisují, že skladování již hotového sladu nemělo signifikantní ukazatele na pokles reziduí pesticidů ve sladu. Dobré je věnovat pozornost pesticidům již v ječmeni, zejména pak fungicidům ze skupiny triazolu, například propiconazol. Právě tento pesticid je prokazatelným inhibitorem syntézy sterolů.

Zaměříme-li se na časté pesticidy užívané během pěstování ječmene v konvenčním zemědělství, dostaneme ucelený profil 9 nejužívanějších pesticidů. Bylo zjištěno, že mnohé z těchto pesticidů mohou mít výsledky analýz reziduí pesticidů po sladování nižší, avšak varným procesem dochází k nárůstu těchto pesticidů. Tyto výsledky byly zaznamenány pouze v analýzách ječmene z konvenčního zemědělství s přirozeným obsahem pesticidních látek. Výsledky analýz provedených v laboratorních podmínkách se lišil (Dušek et al. 2021).

Tento jev Dušek et al. (2021) vysvětluje takto: pesticidy pyraclostrobin a tebuconazol, jež tento jev vykazují, jsou aplikovány na pole během růstu ječmene. Aplikace pesticidních přípravků u ječmene bývá dříve než u jiných obilovin, protože ječmen je náchylnější na padlí a listová onemocnění, jež mohou ovlivnit celkový výnos (Černý et al. 2007; Suchánek 2023). Aplikace pesticidů bývá zkraje sloupkování (3. kolénko) až do konce metání (Suchánek 2023). Tím dochází k průchodu agrochemikálií skrze cévní svazky až do obilky. V obilce se část tebuconazolu a pyraclostrobinu váže v latentní podobě na makromolekuly, kde odolá i sladovacím procesům, nejvíce máčení. Sladovacím procesům neodolají tebuconazol a pyraclostrobin nevázaný, tedy ve své vlastní podobě. Rmutováním a chmelovarem se latentní formy agrochemikálií uvolní ze zrna do sladiny a mladiny. Proces uvolňování je patrně aktivován enzymatickou hydrolýzou. V konečné mladině je proto zaznamenán nárůst těchto reziduí pesticidů (Dušek et al. 2021).

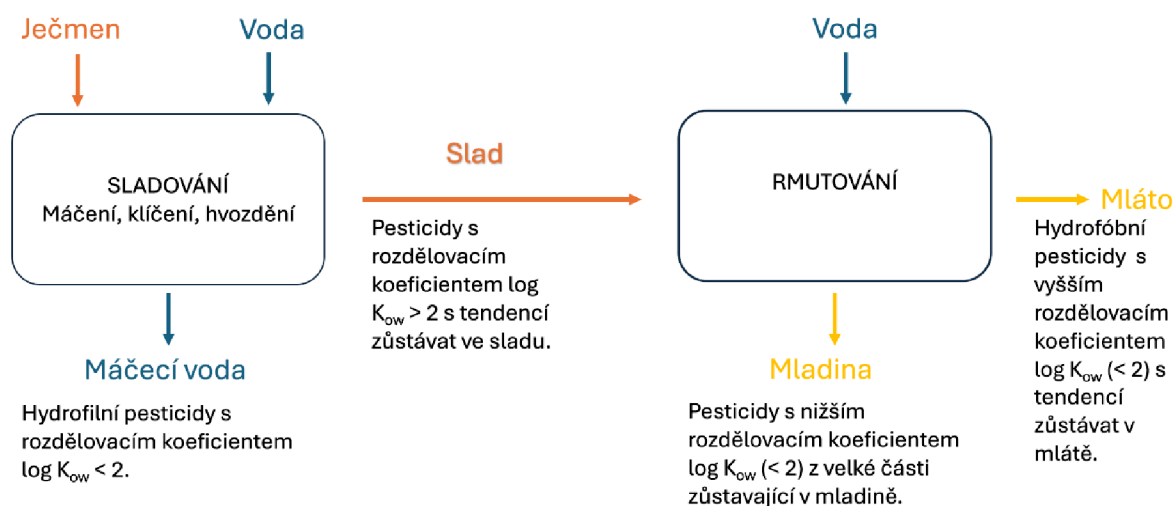
## **Pesticidy a mláto**

Jako mláto je označován produkt ze zpracovaného sladu vniklý na varně při vaření sladiny. Valná většina jednoduchých sacharidů je převedena do sladiny při procesu rmutování, ale zbylý substrát je stále bohatý na výživově hodnotné látky. Kromě vlákniny

z pluch je mláto bohaté na bílkoviny, tuky a minerální látky. Mláto si tak našlo své místo již v dřívějších dobách nejen v krmivářství, ale i v dalších odvětvích lidské činnosti (Vondráčková 2018).

Mláto se v omezené míře zkrmuje především prasatům a skotu. V dřívějších dobách se přidávalo mláto též do pečiva. I dnes existují pivovary, které mají své vlastní malé pekárny, kde zpracovávají mláto na chléb a drobné sladké a slané pečivo. Většina mláta však nalézá své uplatnění při výrobě energie, kde slouží jako biopalivo (Xi et al. 2014; Vondráčková 2018).

Vzniklé mláto však představuje stejné zdravotní riziko, jako pivo samotné. I zde jsou přítomny rezidua pesticidů, avšak v jiném složení (Dušek et al. 2021; Hakme et al. 2024). Obsah tuku v mlátu je vhodným prostředím pro pesticidní chemikálie s nepolárním charakterem. V mlátu je možné nalézt až 80 % původních pesticidů v různých koncentracích splňující ve všech případech legislativní normy nejen evropské komise, ale i českých orgánů (Dušek et al. 2021). Hakme et al. (2024) zjistili přenos fenpropimorphu a spiroxaminu do mláta až 90 % původní koncentrace pesticidů. Každý vzorek obsahoval alespoň jeden pesticid (Dušek et al. 2021; Hakme et al. 2024). Tento poměr je významným ukazatelem dekontaminačního procesu při výrobě piva, kdy hlavními body odstranění reziduí bylo máčení a chmelovar (Dušek et al. 2021; Peréz-Lucas et al. 2023). Snížení reziduí pesticidů lze vysvětlit nejen přechodem určité části do mláta při vazbě na zrno, ale i enzymatickou hydrolýzou některých pesticidů a částečnou pyrolýzou těkavějších složek pesticidních prostředků (Dušek et al. 2021). Odchod pesticidů lze vysvětlit též vazbou na terpenické složky substrátu, avšak tento jev byl zaznamenán spíše u chmelových produktů s terpenoidním charakterem – silic (Peréz-Lucas et al. 2023). Obrázek 4 shrnuje tyto poznatky.



**Obrázek 4: Schéma osudu pesticidů během sladovnického a varního procesu v závislosti na hodnotách rozdělovacího koeficientu**

*Zdroj: Upraveno podle Dušek et al. 2021*

### 3.3 Voda

Voda je nedílnou součástí veškerého potravinářského sektoru. Nejen, že je součástí mnoha vyráběných potravin, vstupních substrátů, ale slouží jako potřebný prostředek při sanitačních postupech. Protože voda v provozech přichází do kontaktu s potravinou, je legislativně dané v provozu užívat pouze vodu pitnou, která je zdravotně nezávadná. Pro sladařské a varní účely nelze užít kdejakou pitnou vodu z vodovodního řádu, ale jako každá surovina užívaná pro výrobu piva, má své jakostní parametry (Koza 2013; Písková 2015).

V dřívějších dobách měly pivovary a sladovny své vlastní zdroje pitné vody. Sloužily jim k tomu pivovarské rybníky a artézské studny. Pivovary byly koncentrovány okolo kvalitních zdrojů vody bez výrazných výkyvů v jakosti a s nízkými riziky kontaminací, díky čemuž jejich privátní zdroje vody měly zajištěnou určitou stabilitu po chemické, mikrobiologické a hygienické stránce (Russell & Stewart 2008). V současné době se vyskytují tyto zdroje jen ojediněle, neboť udržování takovýchto zdrojů vody je ekonomicky náročné a představuje zároveň riziko kontaminace vody. Současný vzrůstající trend pití piva zároveň nepokryje spotřebu pivovarů a sladoven. Mnoho minipivovarů i velkých pivovarů a sladoven proto přešla na vodu z městských vodovodních řádů. Tyto veřejné zdroje pitné vody zabezpečují i stálost kvality a nezávadnost pitné vody. Z hlediska zdrojů pitné vody rozlišujeme dva hlavní zdroje vody – spodní a povrchové vody (Balinova & Mondesky 1999; Písková 2015).

**Spodní vody** jsou podzemní vodní zdroje, které vznikly prosakováním srážek zeminou a horninou. Kvalita a chemické složení závisí na hornině. Uložení vody pod zem zároveň zamezuje kolísání kvality vody. Voda je prostá mikroorganismů a je označována za nejkvalitnější pitnou i varní vodu. K těmto zdrojům vody řadíme i vrtané artézské studny, které mohou být soukromým zdrojem pivovarů a sladoven. Je třeba ale provádět pravidelné kontroly a rozborů. V případě veřejných vodovodních zdrojů tyto kontroly provádí příslušné úřady na státní náklady. Provoz artézských studní je tedy nákladnější a za případná rizika zodpovídá provozovatel těchto studní. Běžně se kontrola podzemních zdrojů vody provádí 2x ročně (Balinova & Mondesky 1999; Písková 2015).

**Povrchové zdroje** vznikly táním sněhu a srážkami. Jedná se o jezera, potoky, vodní nádrže, řeky a rybníky. Znečištění je v tomto případě vyšší, jelikož voda je v přímém styku s povětrnostními podmínkami, zvířaty a dalšími vlivy. Povrchové zdroje jsou citlivé na každé výkyvy počasí a jejich kontrola je doporučována při každé výraznější změně počasí. Vodu je nutné přefiltrovat, jelikož nedochází k filtraci přes minerály jako u podzemních zdrojů, kde je nutnost přefiltrace jen v některých případech (Balinova & Mondesky 1999; Koza 2013; Písková 2015).

Ačkoliv je voda z veřejných zdrojů bezpečná pro pitné účely i užití v provozu, nemusí být vždy vhodná pro varní a sladovnické účely. Mnoho provozů si zadává chemické rozborů užívaných vod, aby zjistili, zda má správné technologické parametry. Mezi tyto parametry patří i rozbor vod na obsah reziduí pesticidů (Balinova & Mondesky 1999; Russel & Stewart 2008; Koza 2013).

### 3.3.1 *Technologické parametry varní vody*

**Tvrdość vody.** Jeden z nejdůležitějších parametrů pro produkci piva je tvrdość vody. Z tohoto pohledu je významný obsah iontů vápníku a hořčíku a uvádí se v jednotce mmol/l. Za velmi měkkou vodu se považuje voda s obsahem rozpuštěných iontů pod 0,7 mmol/l. Naopak tvrdá voda má hodnotu nad 3,75 mmol/l. Dále se rozděluje tvrdość na stálou, způsobenou chloridy, sírany a křemičitany, a přechodnou způsobenou hydrogenuhličitany. Hydrogenuhličitany se varem rozkládají za vzniku vody a oxidu uhličitého. Příznivý obsah vápníku se pohybuje ve vodě 50 mg/l a v hotovém pivě 60 až 80 mg/l (Koza 2013).

Tvrdość vody se dá upravit a některé velkopřmyslové pivovary svou vodu měkkí (Písková 2015). Pro pivovarské účely je lepší voda měkká, avšak určitý obsah vápenatých a hořečnatých iontů je nutný, jelikož reagují při rmutování s fosfáty ze sladu. Vzniklé látky snižují pH rmutu. Zároveň vápenaté ionty při rmutování aktivují enzymy sladu. Vápenaté ionty snižují nežádoucí hořkost a ve společném účinku s hořečnatými ionty podporují a chrání enzymatickou činnost při zvyšující se teplotě na varně. Vápník reaguje s oxaláty a jinými nežádoucími látkami, které nejsou schopny přecházet do mladiny, tím dochází k eliminaci některých zákalů a příznivému ovlivnění barvy. V neposlední řadě je vápník zodpovědný za podporu růstu kvasinek, čímž nepřímo ovlivňuje průběh kvašení (Russel & Stewart 2008).

### 3.3.2 *Jakost varní vody dle obsahu vybraných iontů*

Nejen celková tvrdość vody a obsah hořečnatých a vápenatých iontů ovlivňuje vlastnosti rmutů i piva. Důležitým parametrem je i obsah rozpuštěného sodíku, který způsobuje ve vyšších koncentracích slanou chuť hotového výrobku. Přípustný obsah sodíku ve rmutu je 75-100 mg/l, při koncentraci nad 250 mg/l sodík způsobuje ostrou až řezavou chuť výsledného piva. Příznivý obsah sodíku však způsobuje plnost a příjemnou měkkost na patře (Russell & Stewart 2008; Koza 2013).

Významné oblasti pivních stylů vznikaly především díky specifickým jakostním charakteristikám tamních vod. Plzeňská voda se vyznačuje přirozeně požadovanou měkkostí. Proto pro přípravu piva typu plzeňský ležák je vhodnější užít měkkou vodu, která napodobuje tamní varní vodu. Sládci z oblasti Burton ve Velké Británii jsou schopni uvařit ceněné pivo typu světlý silný ale. Voda z této oblasti je specifická na vysoký obsah rozpuštěných solí, obsah síranů převažuje nad obsahem uhličitánů, a nazývá se burtonská voda. Jedná se o tvrdou vodu. Zkušeni sládci jsou schopni tuto vodu napodobit pomocí sádrovce ( $\text{CaSO}_4$ ) nebo nejodizované kuchyňské soli. Obsah solí se přidává v závislosti na tvrdości použité varní vody. Pivo uvařené z této speciální vody má výraznou hořkost, ale pro české ležáky se takto upravená voda nehodí a obecně není velmi vyhledávaným způsobem pro vaření piva (Russell & Stewart 2008). Autoři této publikace popisují obsah solí i na konečných barevných vlastnostech hotového piva. Ležáky s vyšším obsahem uhličitánů získají tmavší odstíny než piva typu ale s převahou siřičitanů.

Nežádoucí je i obsah iontů železa a manganu, které se mají pohybovat pod koncentrací 0,5 mg/l. Oba tyto kovy snižují výslednou jakost piva, převážně ze sensorického hlediska.

Chuťově tvoří látky, jež na konzumenta působí svíravým dojmem. Obsah železa má za následek i zákal a dohněda zbarvenou pěnu. Při vaření zároveň zpomalují zcukření.

Stopové prvky, například zinek nebo již tolikrát zmiňovaný vápník, jsou potřebné k propagaci kvasinek po zakvácení mladiny. Jejich obsah nemá větší jakostní parametry, které by významně ovlivňovaly sensorické vlastnosti hotového piva (Russell & Stewart 2008).

Ačkoliv hydrogenuhličitanové a uhličitanové ionty působí negativně na tvrdost vody, působí i acidobazickou rovnováhu rmutu. Obsah těchto iontů je však bedlivě kontrolován a v případě nutnosti upravován. Zajímavá je voda z oblasti Plzně, která je význačná svou měkčostí (obsah iontů 0,29-1 mmol/l). Z obsažené tvrdosti jsou zastoupeny převážně ionty trvalé tvrdosti. Voda tamních parametrů je ideální pro vaření typických českých ležáků s příjemným aroma a charakteristickou chutí (Russell & Stewart 2008).

V neposlední řadě je hlídán i obsah dusitanů a dusičnanů. Ty působí nepříznivě při rozkvašení, pro kvasinky jsou kvasničnými jedy. Dusitany mají navíc schopnost redukovat se na aminy a nitrosaminy, které mohou ovlivňovat nejen proces výroby, ale i zdraví konzumentů. Nejzásadnějším zdrojem dusitanů ve vodě je zemědělství. V poslední době je i větší dohled nad rezidui pesticidů, které se do pitné vody dostávají převážně ze zemědělství a tento trend je sledován už od konce 80. let (Balinova & Mondesky 1999).

### **3.3.3 Voda a pesticidy**

Obecně lze pitnou vodu užívanou pro sladařské a varní účely brát jako zdravotně nezávadnou. Toto označení zahrnuje nejenže je vhodné k dlouhodobému užívání bez rizik vzniku onemocnění spojené s mikroorganismy, ale zároveň deklaruje, že neobsahuje látky, které ovlivňují zdraví konzumenta, a neohrožuje technologické procesy spjaté s výrobou potravin (Ministerstvo zdravotnictví 2004).

Obsah vody v pivě se pohybuje mezi 92 až 95 % (Russell & Stewart 2008). Voda proto nesmí být opomíjena, jelikož může být zdrojem kontaminace reziduí pesticidů jako ostatní suroviny pro výrobu piva (Navarro et al. 2007). Některá rezidua pesticidů byly potvrzeny v pitné vodě – například rezidua glyfosátu - a jejich dopad na lidské tělo je stále zkoumán (Balinova & Mondesky 1999; Bezpečnost potravin 2022). Obsah glyfosátu byl nalezen v podzemních zdrojích vody díky půdním pochodům a erozi. Kromě glyfosátu byly v podzemních zdrojích pitné vody nalezeny i metabolity glyfosátu (El-Nahhal & El-Nahhal 2021).

Rezidua pesticidů v pitné vodě jsou obsažena v obou zdrojích pitné vody – povrchové i podzemní. Koncentrace se ve všech případech pohybuje pod limitní hranici stanovené zákonem, tedy 0,1 – 0,5 µg/l, a nárůst je zaznamenán ve dvou ročních obdobích. Na jaře po tání sněhu a celkovému výkyvu povětrnostních podmínek a v létě (červen-červenec), kdy se agrochemikálie aplikují na polích v největší míře. Tyto výkyvy se dotýkají především povrchových zdrojů pitné vody (Balinova & Mondesky 1999).

Ačkoliv by se mohlo zdát, že pesticidy budou obsaženy více v povrchových zdrojích, protože podzemní zdroje mají určitý dekontaminační systém přes horniny, opak je pravdou. Autoři Balinova & Mondesky (1999) upozorňují, že ačkoliv půdní edafon má schopnost redukce určité části reziduí pesticidů, jejich obsah je v podzemní vodě vyšší. V povrchových

zdrojích vody našli autoři 4 pesticidní přípravky, v podzemních jich bylo až 15. Značný dopad by na tyto výsledky mohly mít stálost látek v půdě a celková mobilita vody v půdě (Balinova & Monesky 1999; Dušek et al. 2021). Například alachlor (dnes již nahrazen acetchlórem) byla látka dlouhodobě užívaná jako herbicid ze skupiny acetamidů. Koncentrace této látky v pitné vodě byla nižší než koncentrace atrazinu. Atrazin má větší schopnost perzistence v půdě až do 10 metrů (Balinova & Monesky 1999).

### 3.4 Pivovarské kvasnice

Pro zajištění správného průběhu fermentace při výrobě piva se užívají kvasinky rodu *Saccharomyces cerevisiae* (Navarro et al. 2007; Mašitová 2008; Russell & Stewart 2008; Becerra et al. 2023). Kvasinky se rozmnožují převážně nepohlavně a to dvěma způsoby – pučením a dělením, což způsobuje jejich elipsoidní tvar (Mašitová 2008). Obecně jsou schopny dobře prokvášet redukující cukry obsažené v mladině vzniklé zcukřením obilného škrobu. Ačkoliv kapitola o chmelu obsahovala informaci, že látky v chmelu působí mikrobistaticky a mikrobicidně, kvasinky získaly letitou kultivací schopnost adaptace na tyto látky (Russell & Stewart 2008).

Z jednoduchých sacharidů jsou schopny zkvašovat rafinózu, maltotriózu a hraniční dextriny na etanol, oxid uhličitý a jiné vedlejší látky jako glyceroly, estery či alkoholové cukry (Russell & Stewart 2008; Becerra et al. 2023). Zkvašování melibiózy je pak jedním ze znaků určující spodní a svrchní kvašení. Kvasinky spodního kvašení *Saccharomyces cerevisiae* subs. *uvarum* produkují enzym  $\alpha$ -galaktosidázu (taktéž nazývanou melibiázu) jež rozkládá melibiózu. Kvasinky svrchního kvašení mohou rozkládat melibiózu jen velmi omezeně (Russell & Stewart 2008). Mezi další rozdíly mezi kvasinkami svrchního a spodního kvašení patří teplota nebo sedimentace resp. flotace a tyto rozdíly jsou zaznamenány do tabulky č. 5.

Tabulka 5: Charakteristické znaky spodního a svrchního kvašení

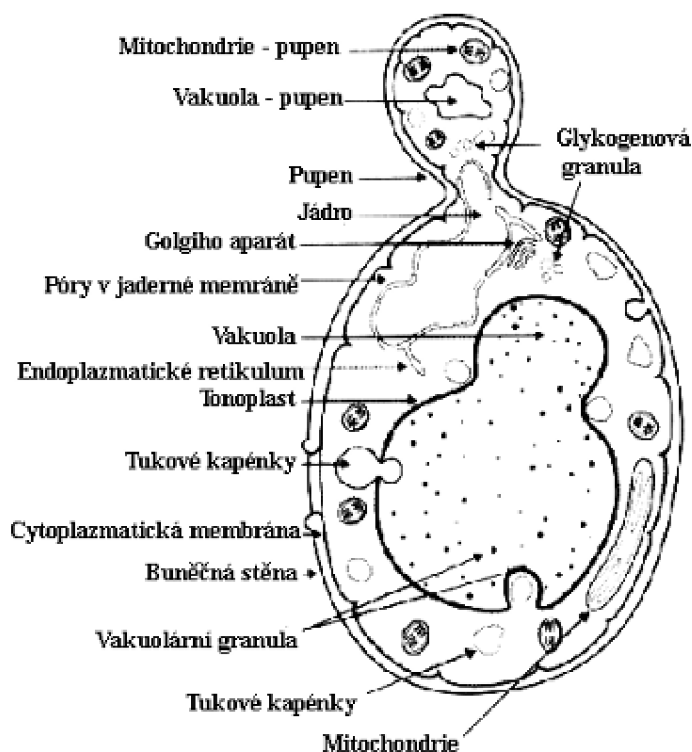
Typ kvašení	Spodní	Svrchní
Typ piva	ležák/lager	ale
Taxonomický název	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> subs. <i>uvarum</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> subs. <i>cerevisiae</i>
Kvasnice na konci kvašení	aglutinace a sedimentace	vazba na CO <sub>2</sub> a následná flotace
Teplota kvašení	7 až 15 °C	18 až 22 °C
Délka kvašení	7 až 12 dní	5-8 dnů
Délka zrání	6 měsíců	bez zrání
Schopnost synzéry melibiózy	Ano	omezeně

Zdroj: Upraveno podle Navarro et al. 2007; Mašitová 2008; Russell & Stewart 2008

Ačkoliv proces alkoholového kvašení probíhá anaerobně, při adaptaci kvasinek v novém prostředí je potřeba provzdušnění mladiny. Kyslík obsažený v mladině je potřebný pro nastartování syntézy lipidů a sterolů v těle kvasinky. Nenasycené mastné kyseliny (hlavně



kyselina olejová) a steroly (převážně ergosterol) je ukládán později do membrán kvasinek. Tato schopnost je procesem adaptace na zvýšené množství etanolu, který kvasinky později v anaerobní fázi kvašení produkují a slouží jako ochrana proti nepříznivému alkoholovému prostředí (Russell& Stewart 2008). Kyslík pomáhá i prvotnímu namnožení kvasinek v mladině (Russell& Stewart 2008; Koza 2013). Obrázek 5 vyobrazuje strukturu kvasnice:



Obrázek 5: Průřez buňkou kvasinky

Zdroj: Převzato od Mašitová 2008

### 3.4.1 Kvasnice a pesticidy

Užívání pesticidů nemá jen efekt na konečné zdraví konzumenta a zvířata konzumující vedlejší produkty výroby. Mnoho pivovarů po světě zaznamenalo potíže s fermentací zchlazené mladiny v důsledku obsahu reziduí. Nejpatrnější vliv mají fungicidy (Navarro et al. 2007; Becerra et al. 2023). Tito autoři postupovali obohacením každého pesticidu zvlášť na dávku na běžně se vyskytující úroveň reziduí v mladině.

Rezidua fenitrothionu, malathionu a trifluralinu působily potíže s rozkvašením mladiny (Navarro et al. 2007). Autoři Becerra et al. (2023) naproti tomu u kvašení vinného moštu při produkci vína nezaznamenali žádný účinek u malathionu ani fenitrothionu. Vinné kvasinky (*Saccharomyces ellipsoideus*) spadají do kvasinek alkoholového kvašení (*Sacch. cerevisiae*), ale metabolismem se trochu liší. Ve studii autorů Navarro et al. (2007) populace kvasinek vykazovala zpomalení růst a touto časovou prodlevou se celé kvašení proloužilo. Nejvýznamnější zpomalení bylo zaznamenáno ve fázi vysokých kroužků. Naproti tomu rezidua methidathionu a pendimethalinu vykazují zrychlení fermentace, které je nejvíce

patrné ve fázi nízkých a vysokých kroužků (Navarro et al. 2007). Autoři Peréz-Lucas et al. (2023) zaznamenali podobné výsledky, kdy rezidua propiconazolu fermentaci zcela zastavily, rezidua naurimolu a fenarimolu fermentaci zrychlily. K inhibici množení kultury dochází vlivem porušení integrity buněčné stěny kvasinek (Berecca et al. 2023). Bylo taktéž zaznamenáno zpomalení průběhu fermentace. Některá rezidua pesticidů prošla biotransformací skrze těla kvasinek a později vykazovaly vyšší toxicitu.

Zároveň autoři podtrhují zajímavý fenomén rozdílu kvašení spodním a svrchním způsobem. Spodní kvašení reagovalo na obsah pesticidů hůře než svrchní kvašení a obsahovalo většinu reziduí pesticidů s rozdělovacím koeficientem  $\log K_{ow} < 3,1$ . Byl zaznamenán i výskyt více sledovaného pesticidu glyfosátu. Svrchní kvašení mělo větší dekontaminační potenciál a odstraňování pesticidů bylo účinnější (Peréz-Lucas et al. 2023).

Tato studie zároveň vykazovala více zbytkových redukcí sacharidů – maltózy, fruktózy, glukózy a maltotriózy – u zkvašené mladiny obohacené fenitrothionem a trifluralinem (Navarro et al. 2007). Rezidua pesticidů se zároveň vážou na chitinovou buněčnou stěnu kvasinek. Při opakovaném užívání pivovarských kvasinek může docházet k nárůstu těchto reziduí (Peréz-Lucas et al. 2023). Tyto data jsou shruta v tabulce č. 6:

**Tabulka 6: Ovlivnění průběhu fermentace vlivem reziduí pesticidů**

Účinek	Zodpovědná rezidua pesticidů/rezidua přípravků
Zpomalení fermentace	Fenhexamid, Metrafenon
Zastavení fermentace	Anilinopyrimid, Benzimidazol, Propiconazol, Triazol
Zrychlení fermentace	Fenarimol, Methidathion, Nuarimol, Pendimethalin
Potíže rozkvášení	Fenitrothion, Malathion, Trifluralin
Pokles množení kvasinek	Folpet
Zvýšený obsah cukrů na konci kvašení	Fenitrothion, Trifluralin
Žádný účinek	Chlorpyrifos-methyl

*Zdroj: Upraveno podle Navarro et al. 2007; Becerra et al. 2023; Peréz-Lucas et al. 2023*

### 3.5 Vedlejší produkty pivovarské výroby

Mezi nejčastější odpadní produkty vzniklé při výrobě jsou mláto, chmelové kaly, stažkové kvasnice a sladový květ. Všechny tyto vedlejší produkty však nalezla uplatnění v mnohých potravinářských i průmyslových odvětvích. Kromě krmivářství se vedlejší produkty výroby piva dají použít pro výrobu nápojů, fortifikaci mouky, výroby náhražek masa nebo potravní doplňky (Hakme et al. 2024).

**Sladový květ.** Sladový květ je hojně užívaný ve farmacii i krmivářství. Mláto i stažkové kvasnice se taktéž účastní krmivářského zpracování, ale své místo mají i jako produkty pro lidskou výživu (Vondráčková 2018; Hakme et al. 2024).

**Mláto.** Mláto je bohatým zdrojem vlákniny,  $\beta$ -glukanů, vitaminů a fenolických sloučenin (Hakme et al. 2024). Již v dřívějších dobách se mláto využívalo nejen v krmivářství, ale i v pekárenském průmyslu (Vondráčková 2018). Současné trendy a technologie umožňují vyrobit ztekucené frakce z mláta a užít je jako fortifikační substráty

do sojových nápojů, které jsou následně fermentovány *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*. V neposlední řadě má mláto využití i v energetice budoucnosti – biopalivech (Vondráčková 2018; Jackowski et al. 2019; Xi et al. 2015; Hakme et al. 2024).

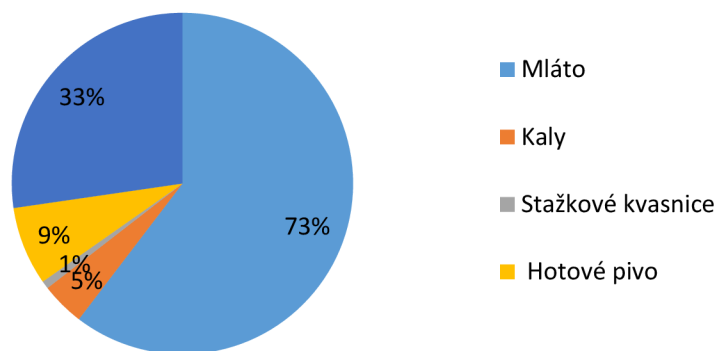
**Stažkové kvasnice.** Stažkové kvasnice jsou ve velkých průmyslových pivovarech znovu používány pomocí acidických výplachů až do jejich ztráty vitality. Poté jsou odstraněny a zpracovávány jiným způsobem (Hakme et al. 2024). Jsou významným zdrojem vitamínů a dusíkatých látek (Suruceanu et al. 2013). Jejich zpracování je buďto kyselou hydrolyzou nebo časově náročnější autolýzou. Kvasničné hydrolyzáty podléhají neutralizaci, filtraci a zahuštění. Mají vůni po kyselině glutámové a používají se jako ochucující složky potravin. Naproti tomu u kvasničných autolyzátů dochází k nativnímu enzymovému rozkladu, následné pasteraci, chlazení, filtrování a zahuštění. Kvasničné autolyzáty slouží jako fortifikační substráty nebo složka farmaceutických přípravků.

**Chmelové kaly.** Chmelové kaly jsou výrazné svou trpkostí a hořkostí a mnohdy žádné významné využití nenachází. Proto, po chmelovaru a chlazení na vířivé kádi, jsou kaly odstraněny sedimentací (Hakme et al. 2024).

### 3.5.1 Vedlejší produkty pivovarské výroby a rezidua pesticidů

Mezi nejčastější vstupy pesticidů do piva patří rezidui kontaminované suroviny – obiloviny a surogáty, voda a chmel (Hakme et al. 2024). Dle dostupných údajů je v Evropě 41 až 61 % všech obilovin s detekcí pesticidů. Hodnoty těchto pesticidů jsou pod limity stanovené evropskou legislativou (Dušek et al. 2018; Hakme et al. 2024). Současná praxe detekuje rezidua především v konečném produktu. Obsah původních pesticidů v surovinách se dopočítává zpětně, což představuje netransparentnost původních obsahů díky ne zcela jasným postupům a ztrátám během procesu výroby piva (Hakme et al. 2024).

Nejvyšší výskyt reziduí pesticidů zaznamenali autoři většiny studií v mlátě (např. Dušek et al. 2019; Pérez-Lucas et al. 2023), kdy koncentrace reziduí pesticidů dosahovala až 73 % z původního obsahu (Hakme et al. 2024). Až 24 % reziduí v mladině byla přiřazena mepiquatu a glyfosátu, jež jsou často diskutovány a sledovány díky vlivu na lidské zdraví (Pérez-Lucas et al. 2023). Chmelové kaly a zbytkový sedimentační materiál po zchlazení obsahovaly 5 % reziduí a ve stažkových kvasnicích byl zaznamenán obsah pod 1 % reziduí. Z výroby bylo v hotovém pivě nalezeno přibližně 9 % původní koncentrace reziduí pesticidů. 33 % nebylo detekováno a podobně jako Dušek et al. (2019) a Pérez-Lucas et al. (2023) i Hakme et al. (2024) zmiňují nejpravděpodobnější odchod těchto reziduí během chmelovaru, evaporací a degradací. Pro lepší přehlednost jsou výsledky shrnuty v obrázkuč. 6:



**Obrázek 6: Přehled reziduí pesticidů ve vedlejších produktech výroby piva a v pivě**

*Zdroj: Upraveno podle Hakme et al. 2024*

V závěru Hakme et al. (2024) shrnuje, že dle PFs (Processing factors – jednotka užívaná pro určení koncentrací reziduí pesticidů dle jejich fyzikálně chemických vlastností a jejich schopnosti degradace či uchování v substrátu) obsahuje mláto nejvíce reziduí. Hakme et al. (2024) svými výsledky potvrzuje též výsledky Duška et al. (2021), kdy obsah reziduí ve sladince byl nižší než v hotovém pivě. Dušek et al. (2021) ve svých výsledcích uváděl, že některé pesticidy díky aplikaci při intenzivním růstu plodin mají schopnost latentních forem. Rozdíl mezi obsahem PFs v mlátě a hotovém pivě naopak potvrzuje studie Duška et al. (2019) a Pérez-Lucas et al. (2023). Tyto výsledky jsou zaneseny do tabulky 7 níže:

**Tabulka 7: Obsah PFs v mlátě, sladince a pivě**

Substrát	Obsah PFs
Mláto	0,05-0,26
Sladina	0,01-0,07
Pivo	0,01-0,08

*Zdroj: Upraveno podle Hakme et al. 2024*

### 3.6 Vliv pesticidů na skladování a jakost piva

Po ukončení hlavního kvašení a zrání piva následuje převážně u velkých pivovarů krok filtrace. Pro menší pivovary není tento krok ekonomicky výhodný, protože představuje ztráty piva. Poté je možné provést pasteraci, avšak ani tento krok není nutný a menší pivovary ho taktéž vynechávají. Po filtraci a pasteraci následuje plnění do spotřebitelských obalů – skleněných a plastových lahví, keg sudů a plechovek. Autoři Pérez-Lucas et al. (2023) zkoumali v rámci své studie osud reziduí pesticidních přípravků i během skladování. Závěry této studie ukazují, že délka a způsob skladování má jen malý vliv na degradaci pesticidů a pohybuje se do maximálně 10 %.

Problematika reziduí pesticidů nebyla zaznamenána pouze ve spojení zdraví konzumenta nebo ve spojení s technologickými obtížemi. Vliv pesticidů byl zaznamenán i ve spojení s organoleptickými vlastnostmi. Navarro et al. (2007) zaznamenal změny barvy a pH u vzorku obohacených rezidui insekticidů a herbicidů oproti slepému vzorku.

V souvislosti s rezidui pesticidů byl také zjištěn pokles senzorycké kvality hotového piva v chuti. Výsledky autorů Pérez-Lucas et al. (2023) navazují na výsledky autorů Navarro et al. (2007), kteří upozornili na zvýšené množství redukujících cukrů. Pérez-Lucas et al. (2023) zjistili, že z cukrů kvasinky vytvářely i chuťově nepříznivé steroly namísto alkoholu a CO<sub>2</sub>.

### 3.7 Pesticidy – vlastnosti, zdravotní rizika a legislativa

Pesticidy zamezují ztrátám výnosu a zlepšují kvalitu surovin (Dušek et al. 2018; Tudi et al. 2022). Významné rozšíření užívání pesticidů bylo během 2. světové války. Rozvoj chemie napomohl výrobě syntetických pesticidních prostředků, které zaznamenaly svůj boom ve 40. letech 20. století. K roku 2023 bylo statisticky vyhodnoceno, že každý rok se na evropská pole a posklizňově na vyprodukovaný materiál užije až 140 000 tun pesticidů (Becerra et al. 2023). Velká část pesticidů je zkonsumována spolu s vyprodukovanými surovinami, část pesticidů ulpívá v půdě a představuje vstup do potravního řetězce spolu s následujícími vyprodukovanými plodinami. Degradace půdních složek a koloběh vody je další složkou vstupu pesticidů jako kontaminantem v potravním a pitném řetězci. Dle odhadů WHO je ročně zaznamenáno až 3 miliony lidí s podezřením na otravu pesticidními látkami, 200 000 lidí na otravu pesticidy ročně zemře. Tlak na potravinovou bezpečnost a současný environmentální tlak bude v příštích deseti letech stoupat a spolu s nimi i situace přenosu reziduí pesticidů. Mezi nejohroženější oblasti budou rozvojové země (Tudi et al. 2022).

Lidé nejsou vystaveni pouze příjmu reziduí pesticidních látek skrze potravní řetězec. Vstup reziduí je umožněn i skrze vzduch, vodu a půdu. Nejčastější vstupy reziduí do těla jsou ústy, kůží či respiračně. Nejohroženějšími by se mohli zdát chronicky nemocní lidé se slabším imunitním systémem. Nepracují-li v zemědělství, jsou tyto lidé až druhými nejohroženějšími hned za pracovníky v zemědělství a továrnách na výrobu pesticidů. Zatímco na konzumenty působí převážně rezidua pesticidů nepřímou cestou, lidé pracující s pesticidy mají působení přímé i nepřímé. Mohou se u nich vyskytovat akutní intoxikace. U konzumentů bylo zaznamenáno převážně chronické působení s dalekosáhlým účinkem, mezi něž patří rakovina, astma, cukrovka, Parkinsonova choroba, leukémie a snížené kognitivní funkce (Tudi et al. 2022). Dle délky působení jsou rozlišovány dvě základní intoxikace – akutní a chronická.

**Akutní intoxikace.** Chemická látka působí pár minut až pár hodin a expozici jsou vystaveni především pracovníci továren vyrábějící pesticidy nebo zemědělci při aplikaci agrochemikálií. Ovlivněna je především centrální nervová soustava. Byly zaznamenány též průjem, nauzea, zvracení nebo dezorientace. Při významnější expozici docházelo i k dočasné paralýze svalů. Ve vzácných případech byla zaznamenána i smrt jedince. Významný je i fakt, že pesticidní látky mohou při akutní intoxikaci působit na funkci jater a působit neurodegenerativní onemocnění. Dochází k postupné ztrátě struktury a funkčnosti a odumírání hepatocytů. Glyfosát a imidacloprid při koncentraci 0,023-0,025 mm vykazují cytotoxický účinek a oxidativní stres buněk lidského těla. Orgánosfosfátové sloučeniny mohou působit na činnost srdce i jater (Tudi et al. 2022).

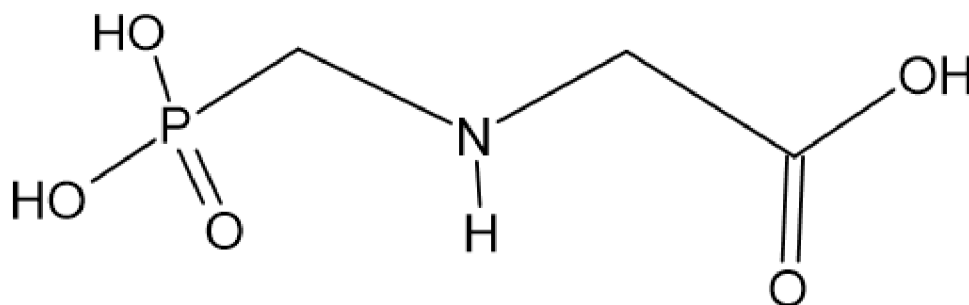
Při zkoumání krátkodobých environmentálních dopadů byly potvrzeny účinky na vodní ekosystémy. Docházelo k hystopatologickým změnám na žábřácích ryb. U sumce došlo

k významným biochemickým změnám na mozku vedoucím k dočasnému ovlivnění chování. Obecně pak byly zaznamenány zhoršené pohybové vlastnosti ryb. Pesticid užívaný též v českém prostředí thiamethoxam vykazuje účinky na modelovém senzitivním organismu raku již při koncentraci 8,95 mg/l ( $LC_{50}=8,95$  mg/l) (Tudi et al. 2022).

**Chronická intoxikace.** Zkoumání účinku pesticidních přípravků na dlouhodobé zdraví člověka podléhá rozsáhlejším výzkumům a obsahuje široké databáze studií převážně na modelových laboratorních zvířatech. Mezi hlavní prokázané účinky pesticidů při dlouhodobé expozici jsou rakovina, ovlivnění pohlavní soustavy, neplodnost, neuropatie, duševní poruchy a zhoršený imunitní systém s převážně kožní alergickou odpovědí těla. U neplodnosti bylo prokázáno poškození DNA samčích pohlavních buněk, poškození tvorby a abnormality samčích pohlavních buněk. Mnoho pesticidů působí bronchitické onemocnění a astma (Tudi et al. 2022). Tyto symptomy však nemusejí být při diagnostikování pacienta spojovány s dlouhodobým účinkem působení pesticidů.

Dlouhodobý účinek reziduí pesticidů je zaznamenáván již v nízkých koncentracích, jelikož mnoho pesticidů disponuje schopností kumulace. Mezi takové patří i glyfosát, jehož rezidua jsou obsažena i v pitné vodě. (Bezpečnost potravin 2022).

### 3.7.1 Glyfosát



Obrázek 7: Struktura herbicidu glyfosátu

Zdroj: Upraveno podle PubChem.com 2024

Herbicide glyfosát, jehož struktura je vyobrazena výše na obrázku 7, je derivátem glycinu a v agrochemických preparátech na bázi Roundupu (komerční název) je obsažen ze 40 až 50 %. Zbývající podíl připadá na látky usnadňující aplikaci postřiku, například povrchově aktivní látky. Tato agrochemikálie je povolenou látkou v Evropské unii i České republice (Bezpečnost potravin 2022).

Dle Tudi et al. (2022) působí glyfosát blokadou syntézy enzymů a funkčnosti mRNA. Účinek je specifický tím, že glyfosát je inhibítorem enzymu EPSPS (5-enolpyruvylšikimát-3-fosfátsyntáza). Tento enzym působí významnou roli v biosyntéze aromatických aminokyselin. Glyfosát blokuje syntézu tohoto enzymu a tím narušuje metabolismus bílkovin. Spektrum použití je zaměřeno na dřeviny s hlubším kořenovým systémem a na jednoleté i dvouleté

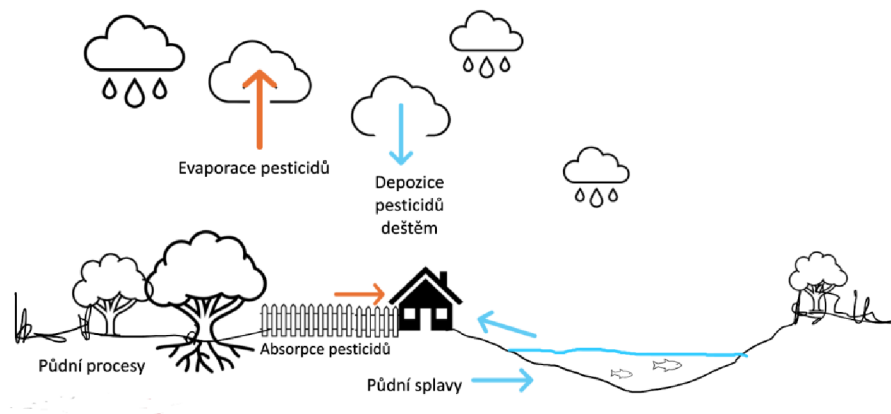
lipnicovité. Své uplatnění našel nejen v zemědělství ale i v lesnictví (Bezpečnost potravin 2022).

V posledních letech je užívání glyfosátu pod větším dohledem a bedlivě se pozorují a přezkoumávají jeho účinky. Z evropských úřadů jej přezkoumává například Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA z ang. org. European Food Safety Authority) nebo Evropská agentura pro chemické látky (ECHA z ang. org. European Chemicals Agency). Prodloužení užívání tohoto pesticidu bylo prodlouženo ke konci roku 2023 o deset let, poté musí dojít k přezkoumání účinků a po shledání možného užívání dojde k prodloužení možnosti aplikace o dalších 10 let (Bezpečnost potravin 2022; Evropská komise 2023). V zahraničí se užíváním pesticidních látek na zdraví člověka ale i vliv na ekosystémy zabývá například americký kontrolní orgán EPA (z ang. org. Environmental Protection Agency). Evropské a americké kontrolní orgány jsou významnými tvůrci regulí pro užívání chemických látek. Ostatní zahraniční země tyto normy často přejímají a užívají chemikálie podle platných evropských a amerických norem (Becerra et al. 2023)

Tento postup zavádí evropské kontrolní úřady především u látek, u nichž není zatím potvrzeno nebo vyvráceno tvrzení účinku na lidské zdraví a hlubokosáhlé účinky na mnohé ekosystémy. U glyfosátu a jeho derivátů však mnohé studie upozorňují na možné účinky na lidské zdraví, avšak tyto výsledky prozatím nebyly zcela jednoznačné. Suchozemští živočichové postrádají metabolickou dráhu syntézy určitých aminokyselin, jež účinkují na rostliny a z tohoto hlediska tedy není třeba obav účinků glyfosátu. Některé studie poukazují na působení na lymfatický systém. Karcinogenní a teratogenní vliv je dalším z často diskutovaných účinků (např. Pérez-Lucas et al. 2023), avšak ani zde zatím není názor jednotný. Potvrzené účinky byly popsány na vodní ekosystémy – s převahujícím účinkem na ryby, vodní bezobratlé a obojživelníky (Bezpečnost potravin 2022).

Glyfosát však porušuje integritu Sertoliho buněk vyrůstajících z povrchového epitelu pohlavních žláz. Díky tomu dochází k poklesu tvorby samičích pohlavních buněk. Po provedení testů na laboratorních myších s nedokončenou pohlavní soustavou byly prokázány účinky již v limitních koncentracích environmentálního působení – limity reziduí pesticidů. Účinky byly popsány na funkci mitochondrií, došlo ke ztrátě přirozené detoxikace buněk. V pár případech byl zaznamenán i úhyn laboratorního zvířete. Tudi et al. (2022) popisuje též širší účinek u látek na bázi glyfosátu – například glyfogan, který je povolen i u nás. Jiné zdroje také uvádějí, že toxický účinek mohou způsobovat pomocné látky obsažené v pesticidních přípravcích. Mezi takové látky patří například polypy-ethylamin (POEA) (Bezpečnost potravin 2022).

Glyfosát se v půdě, vodě a tělech rostlin a živočichů dobře rozkládá na aminomethylfosfonovou kyselinu (AMPA) a jiné metabolity, jejichž toxicita je také zkoumána (Bezpečnost potravin 2022). Obrázek 8 nastiňuje koloběh pesticidů v ekosystémech.



**Obrázek 8: Koloběh pesticidů v ekosystému**

*Zdroj: Upraveno podle Tudi et al.2022*

Obecně jsou nejzranitelnější na dlouhodobé účinky reziduí pesticidů děti, těhotné ženy a starší lidé. V neposlední řadě jsou nejnáchylnější lidé operující s pesticidy, jelikož jsou vystaveni chronické i akutní intoxikaci.

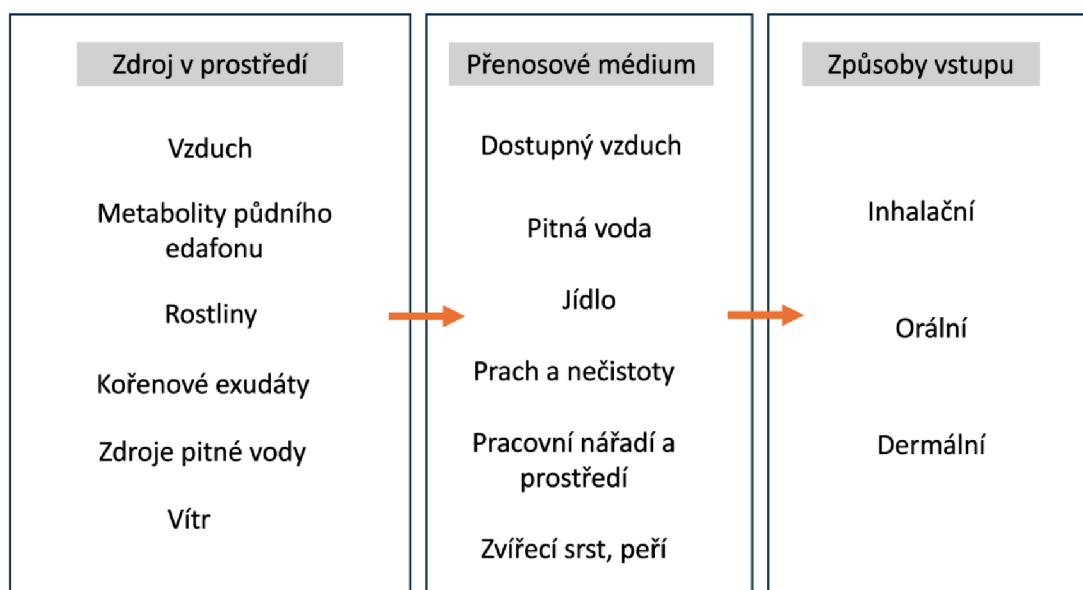
### 3.7.2 Vstupy reziduí pesticidů do lidského těla

**Dermální vstup.** Kožní působení a vstřebání je spojeno převážně s lidmi pracujícími s pesticidními přípravky. Každá pesticidní látka má jiné fyzikálně chemické vlastnosti a její schopnost absorpce kůží se liší. Tebuconazol, jež Dušek et al. (2021) popsali jako látku schopnou latentně se vázat na makromolekulární látky díky aplikaci v raných stádiích růstu a později rekontaminovat mladinu má při dermálním vstupu pramalé účinky. Naproti tomu carbofuran představuje významné a potvrzené riziko při kontaktu s kůží (Tudi et al. 2022).

**Orální vstup.** Cesta spojená s konzumací potravin představuje nejčastější vstup reziduí pesticidů do lidského těla. Zvýšené množství reziduí pesticidů nastává při nedostatečném omytí plodin konzumovaných bez dalších kulinářských úprav (Tudi et al. 2022). V mnoha případech však ani technologický postup výroby neodstraní veškerá rezidua těchto látek (Dušek et al. 2018; Dušek et al. 2021; Pérez-Lucas et al. 2023; Hakme et al. 2024).

**Respirační vstup.** I tato cesta je spojená především s lidmi pracujícími s agrochemikáliemi. Zasaženy jsou nejvíce nos, jícen a plíce. Přitom přenos nemusí být nutně jen ze vzduchu, ale i z vody a zeminy. Částečně může být zasažen i zbytek populace díky absorpci do následné sklizně, výplavům agrochemikálií na jiná pole nebo průsakem do podzemních vod (Tudi et al. 2022). Tyto vstupy jsou schématicky znázorněny v obrázku 9.





**Obrázek 9: Vstupy pesticidů do organismu**

*Zdroj: Upraveno podle Tudi et al. 2022*

### 3.7.3 Metody aplikace pesticidů

Samotná forma aplikace významně ovlivňuje následné riziko kontaminace půd a dalších plodin. Správně seřízené a užití zařízení pro aplikaci pesticidů minimalizuje ztráty. Metody aplikace jsou:

- Aplikace postřiků na celé pole (z ang. org. Band spraying) – vhodné pro plodiny pěstované v řádcích, jelikož dochází k zamezení ztrát,
- Aplikace postřiků na celé pole (z ang. org. Broadcast spraying) – rozprášení přípravku na celé pole, což působí značné ztráty přípravku, aplikace je prováděna pozemní cestou, nejčastější metoda u obilovin,
- Aplikace za mokra (z ang. org. Drench) – aplikace přípravku roztokem do vlahé půdy,
- Foliární aplikace (z ang. org. Foliar) – aplikace přípravku na listy,
- Půdní injekce – aplikace přípravku striktně do půdy,
- Aerosolová aplikace (z ang. org. Space treatment) – aplikace přípravku je zajištěna přístrojem, který vytváří aerosol, který je aplikován v bezprostřední blízkosti plodin, tato metoda je nejčastější u skleníkových plodin,
- Bodové aplikace sprejem (z ang. org. Spot treatment) – aplikace přípravku na konkrétní místo, výhodou je minimalizace užití pesticidních přípravků,
- Aplikace na napadená místa (z ang. org. Direct spray) – aplikace postřikem na konkrétní jednotlivé plevele a choroby, i tento proces vede k maximální minimalizaci ztrát postřiků (Popenue 2018; Tudi et al. 2022).

Přenos pesticidů do sladu je různý, v závislosti nejen na rozdělovacím koeficientu, ale i jiných fyzikálně chemických aspektech, například rozpustnost látek, polární charakter či pH půdy při aplikaci (Dušek et al. 2021). Mnoho studií zkoumalo přechod pesticidů

z ječmene na slad a dále do mladiny v laboratorních podmínkách za použití standardů s přesnou koncentrací pesticidů. Dle stejných autorů, kteří pro svou analýzu použili ječmen vyrobený v konvenčním zemědělství, je však rozdělovací koeficient pouze predikčním prostředkem v chování pesticidů a zároveň důsledkem fyzikálně chemických faktorů. Je popsáno, že hydrofilní pesticidy odcházejí spolu s máčecí vodou a hydrofobní zůstávají. Při varném procesu naopak přecházejí do sladiny hydrofilní pesticidy a hydrofobní ulpívají v mlátě (Dušek et al. 2021; Peréz-Lucas et al. 2023).

V mnoha studiích byl výsledek podobný. Tedy že rozdělovací koeficient reziduí pesticidů  $\log K_{ow} > 2$  má tendence přecházet do sladu (Navarro et al. 2007; Dušek et al. 2021). Dušek et al. (2021) poukazuje na zavádějící skutečnost, že pesticidy s rozdělovacím koeficientem  $\log K_{ow} = 2-3$  lépe přecházejí do mladiny ze sladu i výsledkem, kdy azoxystrobin ( $\log K_{ow} = 2,5$ ) a chloranthraniliprolin ( $\log K_{ow} = 2,86$ ) nebyly zjištěny vůbec. Tento výsledek přesně ukazuje, že rozdělovací koeficient je opravdu jen důsledkem, nikoliv příčinou.

Mezi hlavní faktory ovlivňující přenos pesticidů do mladiny patří:

- Tepelná stabilita chemické látky,
- Hydrolizovatelnost,
- Rozpustnost ve vodě,
- Biorozložitelnost,
- Rozdělovací koeficient (Dušek et al. 2021).

## 4 Závěr

Pesticidy hrají významnou roli ve splňování cílů potravinové bezpečnosti, zajištění vysoké kvality potravin a napomáhají zajistit potravinovou nezávadnost. Současný tlak na stálost a kvalitu výnosů nutí zemědělce k užívání těchto látek, zároveň nutí producenty agrochemikálií k tvorbě nových funkčních směsí, jež mohou mít nové, dosud ne zcela jasné účinky na naše zdraví a vitalitu našich ekosystémů. Poslední studie ukazovaly, že některé pesticidy ztrácejí na účinnosti a zkoušejí se nové kombinace současných pesticidů.

Tlak na produkci a její kvalitu může mnohé zemědělce pokoušet k nesprávné zemědělské praxi aplikace pesticidů. Sladovny a pivovary můžou ekonomické tlaky pokoušet k nákupu neatestovaných surovin. V takovém případě nesou sladovny a pivovary zodpovědnost za užití surovin a jsou nuceni atestaci surovin provést sami. Při důsledném vymáhání dodržování legislativních norem během užívání pesticidů není větší důvod k obavám.

Současný legislativní rámec České republiky i Evropské unie je přehledně a dobře nastaven. Mnohé státy se řídí evropskými regulacemi a regulacemi ze Spojených států amerických a přijímají je za své standardy, aby mohly lépe proniknout na tyto významné trhy. Schvalování současných i nových pesticidních přípravků prochází transparentními postupy schvalování a mnohé současně užívané látky jsou schváleny na dobu určitou. Po tuto dobu dochází k důkladnému zkoumání mezinárodními orgány pro kontrolu chemických látek a jejich závěry rozhodují o dalším postupu užívání pesticidů. Tento proces se týká především látek s nedostatečně vyvráceným negativním účinkem. Mezi ně se řadí široké spektrum pesticidů a účinky jsou zkoumány i v limitních koncentracích reziduí.

Přechod reziduí pesticidů do mladiny a hotového piva je určován na základě polarity látek, teplotní stability, hydrolýzy při varném postupu, vlastností *transfer rate* a hodnotě rozdělovacího koeficientu. Bylo ale potvrzeno, že rozdělovací koeficient ( $\log K_{ow}$ ) je pouze důsledkem polarity a chemické struktury dané látky. Pro orientaci přechodu do mladiny nebyl zcela přesný, ale jako predikční činidlo sloužil dobře a v mnoha případech reziduí pesticidů byl aplikovatelný.

**Chmel.** Rezidua pesticidů s  $\log K_{ow} > 5$  měly tendenci adheze ke chmelovým kalům a v mladině nezůstávaly. Rezidua pesticidů s  $\log K_{ow} < 3$  měly extrahovatelnost až 70 % a u reziduí pesticidů s hodnotou  $\log K_{ow} < 2$  byla zaznamenána až 100% extrahovatelnost. Chmelení za studena je rizikovým prvkem výroby piva jak z mikrobiologického pohledu, tak z pohledu rekontaminace lipofilních reziduí pesticidů, které by jinak přešly do mláta, nebo reziduí pesticidů, jež jsou termolabilní. Mnoho českých i zahraničních zdrojů dokládalo, že evropské chmely měly výsledky reziduí pesticidů pod legislativním limitem Evropské unie.

**Slad.** Bylo zjištěno, že 41 až 61 % veškerých obilovin vyprodukovaných v Evropě bylo s detekcí reziduí pesticidů. Pesticidy jsou pro rentabilní výnosy a bezpečnou produkci u obilovin zásadní, jelikož v době vegetačního růstu investuje rostlina veškerou energii do tvorby aminokyselin, škrobu a jiných důležitých látek. Rostlina je v této době náchylná na onemocnění a škůdce. Zároveň se užitím pesticidů minimalizuje tvorba vady piva zvaná *gushing*, jež vzniká obsahem sekundárních metabolitů plísně rodu *Fusarium* spp. v pivě.

Rezidua s hodnotou  $\log K_{ow} > 2$  měly tendence přechodu na slad. Sladovací postup vykazoval dekontaminační kroky, kdy máčením bylo odstraněno 52 % reziduí pesticidů, klíčením 25 % a hvozděním 23 %, kdy u máčení měl největší vliv hydrofilní charakter reziduí a u hvozdění stálost vůči vysokým teplotám. Skladováním sladu byl pozorován minimální úbytek reziduí. Celkový obsah všech reziduí pesticidů ve sladu se pohyboval pod 11 %.

Významný byl nárůst reziduí pesticidů tebuconazolu a pyraclostrobinu během vaření sladiny. Tyto pesticidy vykazovaly pokles během sladovnického procesu. Jejich aplikace v období sloupkování – metání napomáhala pronikání do zrn přes cévní svazky, kde se vážala v latentní formě na makromolekulární látky. Během rmutování docházelo k jejich opětovnému uvolnění z této formy vlivem hydrolytických enzymů sladu.

**Voda.** Mnohdy opomíjená voda byla dalším substrátem přenosu reziduí pesticidů. Studie potvrzovaly, že obsah těchto pesticidů byl v normě s českými i evropskými regulemi. Zajímavé bylo, že obsah reziduí byl naměřen ve větší míře v podzemních zdrojích vody (15 detekovaných reziduí) než v povrchových zdrojích (4 detekovaná rezidua). Na obsah reziduí v povrchových zdrojích vod měla vliv především dvě roční období – jaro (a spolu s ním tající sníh) a léto (jako období největšího užívání pesticidů). Obsah pesticidů s podzemními zdroji vod byl spojován s půdními pochody a perzistencí látek v půdě.

**Pivovarské kvasnice.** Ve spojení s fermentací mladiny byla nejvíce problematická rezidua fungicidů. Bylo zaznamenáno zrychlení, zpomalení i zastavení fermentace. Detekován byl i zvýšený obsah původních redukujících sacharidů – převážně maltóza, maltotrióza, fruktóza a glukóza. Zajímavý byl i rozdíl mezi svrchním a spodním kvašením. Svrchní kvašení obecně vykazovalo lepší výsledky – obsah reziduí se snížil. Naproti tomu u spodního kvašení se vyskytly vady fermentace ve větší míře.

**Vedlejší produkty výroby.** Mnoho vedlejších produktů vzniklých při výrobě piva nachází své využití v dalších potravinářských i nepotravinářských odvětvích. Až 73 % obsahu původních hydrofobních pesticidů zůstávalo v mlátu, jež je zkrmováno, a putuje dál do potravního řetězce, kde může ovlivnit zdraví zvířat a výtěžnost živočišných produktů.

Z této práce vyplynulo, že mnoho reziduí pesticidů odcházelo při procesu výroby piva pryč a konečné koncentrace nebyly pro naše zdraví závažné. Na lidské zdraví působí pravděpodobně více škodlivým způsobem obsah alkoholu v pivě a WHO dlouhodobě nabádá spotřebitele před umírněným pitím alkoholu. Bylo také vytyčeno, že vedlejší produkty výroby, do nichž mnohá rezidua přecházela, podléhá dalšímu zpracování a náš potravní řetězec neopouští. Tím může docházet k navýšení reziduí pesticidů ve stravě.

Vyplynulo také jedno zásadní doporučení. Jednou z cest snižování rizik spojených s rezidui pesticidů je zaměření se na rizikové kombinace a metabolity pesticidů. Při vývoji nových pesticidních přípravků je možnost kombinace takových pesticidů, jež dobře opouští proces výroby piva díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem a biorozložitelnosti v koloběhu přírody.

Mezi faktory ovlivňující rezidua v surovinách bude v budoucí době životní styl populace a jejich konzumace piva, zemědělská praxe, legislativní postupy a v neposlední řadě i změna klimatických podmínek. Konzumace piva má v současné době mírně rostoucí trend. Se změnou klimatických podmínek dochází k větší rozmanitosti chorob a škůdců obilí i chmele. Pesticidy proto budou stále nutností. Ovšem při současném fungování legislativních postupů se riziko minimalizuje.

## 5 Literatura

- Afonso S, Arrobas M, Rodrigues M Â. 2020. Soil and Plant Analyses to Diagnose Hop Fields Irregular Growth. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. DOI: 10.1007/s42729-020-00270-6.
- Baik B K, Ullrich S E. 2008. Barley for food: Characteristics, improvement, and renewed interest. *Journal of Cereal Science* **48**:233-242.
- Balinova A M, Mondesky M. 1999. Pesticide contamination of grand and surface water in Bulgarian Danube plain. *Journal of Enviromental Science and Health* **34**:33-46.
- Becerra K, Ghosh S, Godoy L. 2023. Pesticide and Yeast Interaction in Alcoholic fermentation: A mini-Review. *Fermentation* **9**:2-13.
- Bezpečnost potravin. 2022. Glyfosát. Informační centrum bezpečnosti potravin, Ministerstvo zemědělství, Těšnov. Available from <https://bezpecnostpotravin.cz/termin/glyfosat/> (Accessed 6. April 2024).
- Biendl M. 1996. Aktuální vlastnosti etanolových extraktů chmele ve srovnání s CO<sub>2</sub> extrakty. *Kvasný průmysl* **10**:310-314.
- Castro P, Luz E, Moreira G. 2021. Dataset for Hop varieties classification. Data in Brief, **38**. DOI: 10.1016/j.dib.2021.107312
- Čepička J, Šrogl J, Škach J. 1993. Samovolné přepěňování piva – gushing. *Kvasný průmysl* **39**:98-102.
- Černý L, Vašák J, Křováček J, Hájek M. 2007. Jarní sladovnický ječmen - Pěstitelský rádce. Metodika. Katedra rostlin výroby, FAPPZ, ČZU v Praze. Praha. [elektronická monografie].
- Dušek M, Běláková S, Piacentini K C, Jandovská V. 2021. Fate and Behavior of Field-Applied Pesticides during Malting and Mashing Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **69**:8649-8659.
- Dušek M, Jandovská V, Kalachová K, Mikyška A, Olšovská J. 2019. Výsledky monitoringu reziduí přípravků na ochranu rostlin ve chmelu sklizeném v České republice v roce 2018 a jejich interpretace. *Kvasný průmysl* **6**:2-8.
- Dušek M, Jandovská V, Mikyška A, Olšovská J. 2019. Rezidua pesticidů v chmelu, jejich přenos do mladiny během chmelovaru a další osud během kvašení a ležení piva. *Kvasný průmysl* **4**:4-6.
- Dušek M, Jandovská V, Olšovská J. 2018. Analysis of multiresidue pesticides in dried hops by LC-MS/MS using QuEChERS extraction together with dupe clean-up. *Journal of the Institute of Brewing* **3**:222-229.
- El-Nahhal I, El-Nahhal Y. 2021. Pesticide residues in drinking water, their potential risks to human health and removal options. *Journal of Enviromental Management* **299**. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.113611
- European Commission. 2023. Hop report 2022. Agriculture and rural developement – European Commission, Brussels. Available from [https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2023-06/hop-report-2022\\_en.pdf](https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2023-06/hop-report-2022_en.pdf) (Accessed 12. June 2023)
- Evropská komise. 2023. Prováděcí nařízení komise (EU) 2023/2660 ze dne 28. listopadu 2023, kterým se v souladu s nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1107/2009 obnovuje schválení účinné látky glyfosát a mění prováděcí nařízení Komise (EU) č. 540/2011. Brussels. 2023/2660.
- Fritz W, Uhde W J. 1982. K určování nitrosaminů ve sladu a pivě. *Kvasný průmysl* **28**:149-152.
- Hakme E, Nielsen J K, Madsen J F, Storkehaven L M, Pedersen M S E, Schulz B L, Poulsen M E, Hobbey T J, Duedahl-Olsen L. 2024. Fate of pesticide residues in beer and its by-products. *Food Additives and Contaminants* **41**:45-59.

- Hengel M J, Miller M. 2008. Analysis of Pesticides in Dried Hops by Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56**:6851-6856.
- Hough J S. 1991. *The Biotechnology of Malting and Brewing*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Inoue T, Nagatomi Y, Suga K, Uyama A, Mochizuki N. 2011. Fate of Pesticides during Beer Brewing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**:3857–3868.
- Jackowski, M, Semba, D, Trusek, A, Wnukowski, M, Niedzwiecki, L, Baranowski, M, Krochmalny, K, & Pawlak-Kruczek, H. 2019. Hydrothermal Carbonization of Brewery's Spent Grains for the Production of Solid Biofuels. *Beverages* **5**. DOI:10.3390/beverages5010012
- Jeliazkova E, Zheljazkov, V D, Kačániova M, Astatkie T, & Tekwani L B. 2018. Sequential Elution of Essential Oil Constituents during Steam Distillation of Hops (*Humulus lupulus* L.) and Influence on Oil Yield and Antimicrobial Activity. *Journal of Oleo Science* **67**:871–883.
- Jelínek L, Mullerová J, Karabín M, Dostálek P. 2018. Tajemství výroby studeně chmelených piv – přehled. *Kvasný průmysl* **64**:287-296.
- Kobus-Cisowska J, Szymanowska-Powalowska D, Szczepaniak O, Kmiecik D, Przeor M, Gramza-Michałowska A, Szulc P. 2019. Composition and In Vitro Effects of Cultivars of *Humulus lupulus* L. Hops on Cholinesterase Activity and Microbial Growth. *Nutrients*. DOI: 10.3390/nu11061377
- Koza O. 2012. *Technologie výroby sladu*. VOŠES a SPŠPT Podskalská, Praha.
- Koza O. 2013. *Technologie výroby piva*. 1. část: Výroba mladiny. VOŠES a SPŠPT Podskalská, Praha.
- Krofta K, Ježek J, Klapal I, Křivánek J, Pokorný J, Pilkrábek J, Vostřel J. 2012. Integrovaný systém pěstování chmele. *Metodika pro praxi 02/2012*. Chmelařský institut, s. r. o. [elektronická monografie].
- Krofta K, Mikyška A, Hašková D. 2007. Antioxidační vlastnosti chmele a chmelových výrobků. Publikace *Český chmel*: 16-21. Žatec: Chmelařský institut, s. r. o.
- Krofta K, Mikyška A. 2014. Beta kyseliny chmele, význam a využití. *Kvasný průmysl* **4**:96-105.
- Krofta K. 2008. Hodnocení kvality chmele. *Metodika pro praxi 4/08*. Chmelařský institut, s. r. o. Žatec. [elektronická monografie].
- Kunze W. 2010. *Technology brewing & malting*. VLB, Berlin.
- Mašitová L. 2008. Taxonomické zařazení kvasinek rodu *Saccharomyces* z vybraných matric. [MSc. Thesis.]. Vysoké učení technické v Brně, Brno.
- Ministerstvo zdravotnictví. 2004. Vyhláška č. 252 ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Pages 946-973 in *Sbírka zákonů České republiky, 2004, částka 82*. Česká republika.
- Ministerstvo zemědělství. 2018. Vyhláška č. 248 ze dne 31. října 2018, o požadavcích na nápoje, kvasný ocet a droždí. Pages 4274-4312 in *Sbírka zákonů České republiky, 2018, částka 125*. Česká republika.
- Miyake Y, Hashimoto K, Matsuki H, Ono M, Tajima R. 2002. Fate of Insecticide and Fungicide Residues on Barley during Storage and Malting. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* **3**:110-115.
- Navarro S, Pérez G, Navarro G, Mena L, Vela N. 2007. Variability in the fermentation rate and colour of young lager beer as influenced by insecticide and herbicide residues. *Food Chemistry* **105**:1495-1503.
- Navarro S, Pérez G, Vela N. 2007. Decline of pesticide residues from barley to malt. *Food Additives & Contaminants* **24**:851-859.
- Nesvadba V, Krofta K, Patzak J. 2022. *Atlas českých odrůd chmele*. Chmelařský institut s. r. o., Žatec. [elektronická monografie].

- Pérez-Lucas G, Navarro G, Navarro S. 2023. Comprehensive Review on Monitoring, Behavior, and Impact of Pesticide Residues during Beer-Making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **71**:1820-1836.
- Písková V. 2015. Možnosti aplikace vybraných odrůd chmele při výrobě piva. [BSc. Thesis.]. Mendelova univerzita v Brně, Brno.
- Popenoe J. 2018. Pesticide application methods. University of Florida. *Citrus Industry* **2018**:20-23.
- PubChem. 2024. PubChem Compound Summary for CID 3496, Glyphosate. National Center for Biotechnology Information. Available from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glyphosate>. (Accessed 8. April 2024)
- Rosa Z. 2007. Úvod. Publikace Český chmel: 1. Žatec: Chmelařský institut, s. r. o. Žatec. [elektronická monografie].
- Russell I, Stewart G G. 2008. Brewing. *Biotechnology Secound* **11**:419-462.
- Shahbandeh M. 2024. Major barley producers worldwide in 2023/2024, by country. Statista. Available from <https://www.statista.com/statistics/272760/barley-harvest-forecast/> (Accessed 31. January 2024)
- Suchánek J. 2023. Fungicidní ochrana obilovin inspirována praxí. Bayer s. r. o. Available from <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/ochrana-rostlin-a-pestovani/choroby/fungicidni-ochrana-obilnin-inspirovana-praxi>. (Accessed March 2024)
- Suruceanu N, Socaci S, Coldea T, Mudura E. 2013. Revaluation of Waste Yeast from Beer Production. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology* **70**:118-123.
- Šavel J, Košin P, Brož A. 2013. Samovolný únik oxidu uhličitého z piva a gushing. *Kvasný průmysl* **59**:33-40.
- Škoda J, Gabriel P, Diensbier M. 2016. Světelná degradace piva a tvorba letinkové příchuti. *Chemické listy* **110**:112-117.
- The Brewers of Europe. 2023. European Beer Trends Statistics Report 2023 Edition. The Brewers of Europe, Brussels. Available from <https://brewersofeurope.eu/wp-content/uploads/2023/11/european-beer-trends-2023-web.pdf> (Accessed 30. November 2023)
- Tudi M, Li H, Li H, Wang L, Lyu J, Yang L, Tong S, Yu Q J, Ruan H D, Atabila A, Phung D T, Sadler R, Connell D. 2022. Exposure Routes and Health Risks Associated with Pesticides Application. *Toxics* **2022**. DOI: 10.3390/toxics10060335.
- Van Cleemput M, Cattoor K, De Bosscher K, Haegeman G, De Keukeleire D, Heyerick A. 2009. Hop (*Humulus lupulus*)-Derived Bitter Acids as Multipotent Bioactive Compounds. *Journal of Natural Products* **72**:1220–1230.
- Váško T. 2022. Observační studie dusíkatých látek vzniklých interakcí nitrosacnic činidel s látkami ve sladu. [MSc. Thesis]. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
- Vondráčková H. 2018. Jak využít pivovarské mláto v potravinářství. Výzkumný ústav potravinářský Praha. Available from <https://www.vupp.cz/cs/jak-vyuzit-potravinarske-mlato-v-potravinarstvi/>. (Accessed April 2018).
- Wallenfeldt J. 2024. Agricultural revolution. *Encyclopedia Britannica*. Available from <https://www.britannica.com/topic/agricultural-revolution>. (Accessed 12. April 2024)
- Xi, X, G, Yan, J L, Quan, G X, & Cui, L Q. 2014. Removal of the Pesticide Pymetrozine from Aqueous Solution by Biochar Produced from Brewer's Spent Grain at Different Pyrolytic Temperatures. *Biosource* **9**:7696-7709.

## 6 Seznam obrázků a tabulek

### Seznam obrázků

Obrázek 1: Rozdělení pesticidů podle jejich hodnot rozdělovacích koeficientů.....	15
Obrázek 2: Anatomie ječné obilky .....	18
Obrázek 3: Schéma technologie výroby sladu.....	22
Obrázek 4: Schéma osudu pesticidů během sladovnického a varního procesu v závislosti na hodnotách rozdělovacího koeficientu .....	28
Obrázek 5: Průřez buňkou kvasinky .....	33
Obrázek 6: Přehled reziduí pesticidů ve vedlejších produktech výroby piva a v pivě .....	36
Obrázek 7: Struktura herbicidu glyfosátu.....	38
Obrázek 8: Koloběh pesticidů v ekosystému.....	40
Obrázek 9: Vstupy pesticidů do organismu.....	41

### Seznam tabulek

Tabulka 1: Procenuální obsah základních složek v šišťici chmele .....	10
Tabulka 2: Přehled užívaných pesticidů na chmel .....	14
Tabulka 3: Chemické zastoupení základních látek v ječné obilce .....	18
Tabulka 4: Konečné hodnoty pesticidů naměřené po máčení .....	26
Tabulka 5: Charakteristické znaky spodního a svrchního kvašení .....	32
Tabulka 6: Ovlivnění průběhu fermentace vlivem reziduí pesticidů.....	34
Tabulka 7: Obsah PFs v mlátě, sladině a pivě.....	36