

# CHOVÁNÍ TOXICKÝCH KOVŮ V PIVOVARSKÉM PROCESU

## THE BEHAVIOUR OF TOXIC METALS IN THE BREWING PROCESS

PAVEL ČEJKA, JOSEF DVOŘÁK, JIŘÍ ČULÍK, MARIE JURKOVÁ, TOMÁŠ HORÁK, VLADIMÍR KELLNER – Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., Pivovarský ústav Praha, Lípová 15, 120 44 Praha 2/Research Institute of Brewing and Malting, plc., Brewing Institute, Praha, Lípová 15, 120 44 Praha 2, e-mail: cejka@beerresearch.cz

Čejka, P. – Dvořák, J. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Kellner, V.: Chování toxických kovů v pivovarském procesu. Kvasný Prum. 55, 2009, č. 4, s. 100–105.

Ošetření chmele vysokou dávkou pesticidů s obsahem Cu a Al se projeví ve velmi mírném zvýšení jejich obsahu v pivu (pouze o několik setin nebo tisícín mg/l). V poloprovozních podmínkách byla podrobně sledována distribuce vybraných toxických kovů (Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, As a Se) do piva a odpadů (mláta, kalů a kvasnic). Kromě As, kterého přechází do piva asi polovina, z ostatních kovů přešel do piva jen nepatrný zlomek. V dalším poloprovozním pokusu byly do varní vody přidány příslušné toxické kovy v koncentracích 0,1–0,5 mg/l a bylo sledováno, jak se tento přebytek projeví v průběhu celého technologického procesu. Bylo zjištěno, že nejvíce kovů zůstalo v mlátě (hlavně Hg a Pb, nejméně v případě As), část kovů byla rovněž absorbována kvasnicemi (hlavně Ni, As, Se). Z přidaného množství nejvíce přešlo do piva As (asi dvě třetiny). Kromě As zůstal obsah i po takto vysokém přidavku toxických kovů do varní vody pod povolenou mezí.

Čejka, P. – Dvořák, J. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Kellner, V.: The Behaviour of Toxic Metals in The Brewing Process. Kvasný Prum. 55, 2009, No. 4, p. 100–105.

Treating hops with a high dose of pesticides containing Cu and Al results in a very slight increase of their content in beer (only by a few hundredths or thousandths of mg/l). The distribution of selected toxic metals (Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, As and Se) into beer and brewing residuals (spent grain, trub and yeast) was observed in pilot plant scale conditions. Except As, of which about half passes into beer, only a negligible fraction of the other metals passed in the beer. In another pilot plant scale experiment, the corresponding toxic metals were added into the brewing water in concentrations of 0.1–0.5 mg/l and it was observed how this excess would appear throughout the entire technological process. It was found that the majority of metals was absorbed by spent grain (primarily Hg and Pb, the least in the case of As), a part of the metals was also absorbed by the yeast (primarily Ni, As, Se). The most of the added amount that passed into beer was As (about 2/3). Except for As, the content remained below the allowed limit even after such a large addition of toxic metals into the brewing water.

Čejka, P. – Dvořák, J. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Kellner, V.: Das Verhalten von den toxischen Metalls in der Brauindustrie. Kvasný Prum. 55, 2009, Nr. 4, S. 100–105.

Die Hopfenbehandlung mit einer hohen Pestiziddose mit Cu und Al Gehalts wirkt sich in einer milden Gehaltserhöhung von diesen Metalls im Bier (nur ein paar Hundertstel oder Tausendstel von mg/l) aus. Unter Halbindustriebedingungen wurde eine ausführliche Verfolgung der Distribution von ausgesuchten toxischen Metalls (Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, As a Se) im Bier und in den Abfällen (Treber, Schlamm, Hefe) durchgeführt. Mit einer Ausnahme von As (50% von As geht ins Bier) wurde bei den anderen Metalls nur ein sehr geringer Übergang ins Bier festgestellt. In einem Halbindustrierversuch wurden betreffende toxische Metalls im Sudhaus ins Wasser in den Konzentrationen 0,1–0,5 mg/l zugegeben und es wurde verfolgt, wie wirkt sich dieser Überschuss im Laufe des technologischen Prozesses aus. Es wurde festgestellt, dass am meisten sind die Metalls in den Trebern geblieben (insbesondere Hg und Pb, wenig As), die Metalls wurden teilweise auch in der Hefe absorbiert (insbesondere Ni, As, Se). Von allen zugegebenen Metalls wurde der größte Übergang von As ins Bier festgestellt (etwa 2/3). Mit einer Ausnahme von As blieb der Gehalt vom anderen Metalls auch nach so hoher ihrer Zugabe unter genehmigter Grenze.

**Klíčová slova:** kovy, suroviny, výroba piva, pivo, AAS

### 1 ÚVOD

Cílem přípravy mladiny je převést extraktivní látky sladu a hořké látky chmele do roztoku. Nezanedbatelnou součástí extraktu sladu tvoří minerální látky, jejichž celkový obsah v sušině je asi 2–3 %. Tzv. stopové prvky ale tvoří jen asi 0,02 % extraktu sladu. To se týká i toxických kovů, které jsou distribuovány ze surovin do hotového piva i odpadů. Koncentrace kovů v meziproduktech, tj. sladině a mladině, závisí nejen na jejich obsahu v surovinách (sladu, chmelu a vodě [1–7]), ale také na jejich schopnosti přecházet do roztoku v průběhu varního procesu [4–11]. Tato schopnost je ovlivněna chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků a fyzikálně-chemickými faktory, jako je teplota, koncentrace extraktu, pH a další, které působí při rmutování, chmelovaru a při chlazení mladiny. K dalšímu úbytku dochází při kvašení. Obsah kovů v pivu je všeobecně velmi nízký, a proto je pivo považováno z tohoto hlediska za jednu z nejčistších potravin [12–17].

Záměrem této práce bylo zjistit distribuci vybraných kovů v průběhu výrobního procesu. V první části práce byly vybrány následující kovy: Cu a Al, u kterých byla zkoumána zvýšená koncentrace vzhledem k jejich možnému výskytu v některých pesticidech, používaných k ošetření chmele. Ve druhé části práce byla simulována možnost kontaminace přídavkem toxických kovů do varní vody a zjišťováno, zda se tato kontaminace projeví zvýšenou koncentrací v pivu nebo zda se příslušný kov vyloučí již během procesu (např. v mlátě, ka-lech, při kvašení atd.).

**Keywords:** metals, raw materials, brewing process, beer, AAS

### 1 INTRODUCTION

The purpose of preparing hopped wort is to transfer extractive substances from the malt and bitter substances from the hops to the solution. An indispensable part of malt extract is formed by minerals, whose total content in the dry matter is about 2–3 %. However, so-called trace elements form just about 0.02 % of malt extract. This also applies to toxic metals, which are distributed from the raw materials to the finished beer and brewing residuals. The concentration of metals in the intermediate stages, i.e. in sweet wort and hopped wort, depends not only on their content in the raw materials (malt, hops and water [1–7]), but also on their ability to transfer into solution during the brewing process [4–11]. This ability is affected by chemical properties of the specific elements and physical-chemical factors, such as temperature, extract concentration, pH and others which act during mashing, wort boiling and during wort cooling. Another decrease occurs during fermentation. The content of metals in beer is generally very low thus, in these terms, beer is considered one of the cleanest foods [12–17].

The purpose of this study was to determine the distribution of selected metals throughout the production process. In the first part of the work, Cu and Al were selected. Increased concentration was studied for these two metals due to their possible presence in some pesticides used to treat hops. The second part simulated the possibility of contamination by toxic metals added to brewing water. It was determined whether this contamination would cause an increased con-

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použitá technologie

Várky byly prováděny na měděné čtyřnádobové varně s přímým plynovým otopem, s objemem vyrážené mladiny 38 l. Při výrobě byla použita klasická technologie pro piva českého typu, tj. dvouřmutový varní postup s vystírkou 37 °C a zapáčkou 52 °C. Prodleva při 63 °C byla 10 min, doba zcukření u obou řmutů 15 min a doba po-vařování řmutů 20 min. Jako výstřelkové vody bylo použito vody destilované. Všechny várky byly vařeny jako celosladové o koncentraci extraktu v mladině 10 %, byly chmeleny granulovaným chmelem a byly dovedeny až do hotového piva. Chmelovar trval 90 min, chmelení várky bylo 12 g  $\alpha$ -hořkých kyselin na 1 hl mladiny při poměru granulátu ZPČ a extraktu 50 na 50 %.

Hlavní kvašení probíhalo v nerezovém kvasném válci v samostatné prostorově chlazené lednici. Studená mladina byla zakvašena při 8 °C kvasnicemi první provozní generace W 95 dle sbírky VÚPS. Základná dávka byla 0,6 l hustých kvasnic na 1 hl mladiny. Průběh hlavního kvašení byl regulován tak, aby teplota nepřekročila 11 °C. Celková doba hlavního kvašení byla 8 dní, mladé pivo bylo sudováno při zdánlivém prokvašení cca 71 %.

Mladá piva dokvašovala v upravených 30 l KEG sudech při teplotě 1–2 °C po dobu 5 týdnů. Hotová piva byla přefiltrována přes čtvrtprovozní deskový filtr a stočena na čtvrtprovozní stáček lince pod ochranou CO<sub>2</sub> s dvojistou evakuací lahví.

### 2.2 Použitá metodika

Al, Cu, Fe, Mn, Zn byly stanovovány plamenovou atomovou absorpční spektrometrií (AAS), zatímco Cd, Pb, Ni, Cr, As, Se bezplamenovou AAS (ETA) na přístroji Varian 240 FS (2005) [12, 13]. Hg byla stanovována na přístroji TMA 254 [8].

### 2.3 Místa odběru vzorků

Vzorky byly odebírány v následujících stádiích výroby: slad, chmel, varní voda, vystírka, předeek, sladina pohromadě, mláto, studená mladina, kvasnice před a po kvašení, mladé pivo, hotové pivo.

### 2.4 Hmotnostní bilance kovů

Hmotnostní bilance kovů byly počítány z následujících vztahů:

- slad + voda = sladina pohromadě + mláto
- sladina pohromadě = předeek + výstřelky
- horká mladina = sladina pohromadě + chmel
- studená mladina = horká mladina – kaly
- studená mladina + násadní kvasnice = mladé pivo + sebrané kvasnice.

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 3.1 Studium distribuce kovů po přidavku chmele s obsahem pesticidů obsahujících kovy

Hospodářsky nejvýznamnější chorobou chmele je plíseň chmelová. Patogen napadá listy i hlávky, může však napadnout i celou rostlinu. K šíření dochází především za deštivého počasí, kdy může významně poškodit i zničit úrodu. K ochraně proti plísni chmelové jsou stále ve velkém rozsahu používány mědnaté fungicidy, které působí kontaktně a preventivně. Jednou z dalších významných účinných látek používaných proti plísni chmelové je fosetyl hliníku. Vyznačuje se především systematickým a dlouhodobým působením. Přítomné kovy z těchto fungicidů se dostávají přímo do pivovarského procesu.

Jako pokusná byla provedena várka s přidavkem Cu a Al do mladiny, jako srovnávací bylo využito běžné várky. Při stanovení výše pří-  
davku se vyšlo z konkrétních koncentrací reziduí pesticidů ve chmelu (tab. 1). Jako výše pří-  
davku byl zvolen cca trojnásobek vyšší koncentrace (aby byly zahrnuty i případné extrémní) obsahu Cu a Al ve chmelu. Ten činí cca 600 mg Cu/kg a 200 mg Al/kg. Běžná dávka chmelení je cca 3 g/l mladiny, z toho vychází výše pří-  
davku 5 ppm Cu a 2 ppm Al. Oba tyto kovy byly přidány do mladiny ve formě síranu.

Základní analytické znaky sladu a chmele včetně obsahu Cu a Al jsou uvedeny v tab. 2. Naměřené koncentrace kovů v jednotlivých stádiích procesu prezentuje tab. 3.

Z výsledků je patrné, že jak v případě Cu, tak Al, ošetření chmele vysokou dávkou pesticidů s obsahem těchto kovů se projeví sice v mírném, ale přesto významném zvýšení jejich obsahu v pivu. Je však třeba si uvědomit, že v praxi běžně používaná dávka je asi třetinová, takže nárůst koncentrace obou těchto kovů v pivu bude pouze ně-

centration in beer or whether the metal would be separated during the process (for example in spent grain, trub, during fermentation etc.).

## 2 EXPERIMENTAL PART

### 2.1 Technology used

The brews were brewed in a copper four-vessel brewhouse with direct fire gas burner with cast out wort volume of 38 l. The classical method for beer of Czech type, that is, double mash brewing procedure with a mash-in at 37 °C and an ascend with a boiling water addition to 52 °C was used in the production. The break at 63 °C was 10 min, the saccharification rest for both mashes was 15 min and the mash boil time was 20 min. Distilled water was used as the sparging water. All the brews were prepared as all malt with the wort original extract 10% (°P) they were hopped with hop pellets and were completely matured. Wort boil time was 90 min, the brew was hopped with 12 g of alpha acids per 1 hl of wort with Saazer Saaz pellets and hop extract 50 to 50% ratio.

The primary fermentation took place in a stainless fermentation cylinder in a separately cooled refrigerator. Cold wort was fermented at 8°C with first generation of yeast strain W 95 according to VUPS collection. Pitching rate was 0.6 l of thick yeast slurry per 1 hl of wort. The course of the primary fermentation was controlled so that the temperature would not exceed 11 °C. The total duration of the primary fermentation was 8 days, green beer started maturation at the apparent degree of fermentation approximately 71%.

Green beers were matured in modified 30 l KEG barrels at 1–2 °C for a period of 5 weeks. Finished beer was filtered on pilot plant plate and frame filter and bottled on a pilot plant bottling line under a CO<sub>2</sub> atmosphere with a bottle double pre-evacuation.

### 2.2 Analytical procedures used

Al, Cu, Fe, Mn, Zn were determined by flame atomic absorption spectroscopy (AAS), while Cd, Pb, Ni, Cr, As, Se by flameless AAS (ETA) on Varian 240 FS (2005) instrument [12, 13]. Hg was determined on TMA 254 instrument [8].

### 2.3 Sample take-off points

The samples were taken in the following stages of production: malt, hops, brewing water, mash in, first wort, kettle up, spent grain, cold (hopped) wort, yeast before and after fermentation, green beer, finished beer.

### 2.4 Mass balances of metals

Mass balances of metals were calculated from the following relations:

- malt + water = kettle up + spent grain
- kettle up = first wort + runnings
- wort = kettle up + hops
- cold wort = wort – trub
- cold wort + pitching yeast = green beer + collected yeast

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Study of the distribution of metals after the addition of hops with pesticides containing metals

Economically, the most significant disease of hops is *Pseudoperonospora humuli*. The pathogen attacks the leaves and cones however, it can also attack the whole plant. It spreads especially during rainy weather, when it can significantly damage or destroy the crops. Copper fungicides, which work on contact and preventively, are still widely used for protection against *Pseudoperonospora humuli*. Another of the significant effective substances used against *Pseudoperonospora humuli* is fosetyl aluminum. It is characterized by a systematic and long-term effect. The metals present in these fungicides pass directly into the brewing process.

Cu and Al were added to the (hopped) wort of the experimental brew, a regular brew was the comparative. The amount to be added was based on specific concentrations of pesticide residue in hops (Tab. 1). The amount to be added was decided to be approximately three times the higher concentration (so that extreme cases would be included) of Cu and Al contents in hops. That concentration is approximately 600 mg Cu/kg and 200 mg Al/kg. A regular dose of hops is approximately 3 g/l of (hopped) wort. Therefore, the amount added is 5 ppm Cu and 2 ppm Al. Both these metals were added into the (hopped) wort in the form of a sulphate.

The primary analytical characteristics of malt and hops inclu-

Tab. 1 Pesticidy s obsahem těžkých kovů používané při ošetření chmele a povolené v r. 2008/ *Pesticides containing heavy metals used for treating hops and allowed in year 2008*

Obchodní název přípravku/ <i>Commercial name of treatment</i>	Účinná látka/ <i>Effective substance</i>	Obsah účinné látky/ <i>Effective substance content</i>	Aplikační koncentrace/ <i>Concentration applied</i>	Choroba/ <i>Disease</i>
Cuproxat SC	síran měďnatý zásaditý/ <i>Basic copper sulphate</i>	345 g/l	0,5–0,75 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Champion 50 WP	hydroxid měďnatý/ <i>Copper hydroxide</i>	77 %	0,75 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Ridomil Gold Plus 42,5	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	400 g/kg	0,35–0,4 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
	metalaxyl-M	25 g/kg		
Curzate K	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	77,30 %	0,30 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
	cymoxanil	4,00 %		
Kuprikol 50	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	840 g/kg	0,5–0,75 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Kuprikol 250 SC	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	420 g/l	0,8–1,2 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Aliette Bordeaux	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	250 g/kg	0,4–0,5 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
	fosetyl-Al	420 g/kg		
Aliette 80 WG	fosetyl-Al	800 g/kg	0,3 % (2,4–4,5 kg/ha)	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Curenox	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	877 g/kg	0,75 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Funguran-OH 50 WP	hydroxid měďnatý/ <i>Copper hydroxide</i>	77 %	0,5–0,75 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Cuprocaffaro	oxychlorid mědi/ <i>Copper oxychloride</i>	869,6 g/kg	0,75 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
Kocide 2000	hydroxid měďnatý/ <i>Copper hydroxide</i>	53,8 %	0,42–0,56 %	plíseň chmelová/ <i>Pseudoperonospora humuli</i>
aplikační dávka na ha je 700–2000 l/ <i>Application dose per hectare is 700–2000 l</i>				

kolik setin ppm. V případě Cu jde o technologicky mírně významný, ale zdravotně nevýznamný nárůst, u Al je nárůst zcela nedůležitý. Velká část obou kovů ale odchází v kalech, což může zatěžovat životní prostředí.

### 3.2 Studium distribuce toxických kovů během pivovarské výroby

V této části práce byla studována distribuce kovů z ječmene do sladu a sladového květu, dále sledováno chování těžkých kovů (Cd, Pb, Ni, Cr, As, Se a Hg) v průběhu pivovarského procesu a jejich distribuci mezi hotové pivo a pivovarské odpady.

Těžké kovy mají tendenci se hromadit ve sladovém květu (tab. 4), což může být problémem při jeho zemědělském nebo průmyslovém využití.

Chování toxických kovů během výroby bylo

ding Cu and Al contents are listed in Tab. 2. Tab. 3 presents the metal concentrations measured in the individual stages of the process.

It is apparent from the results that in the case of both Cu and Al, treating hops with a high dose of pesticides containing these metals will cause a slight, yet significant, increase of their content in beer. However, it is important to note that the dose normally used in production is about a third, so the increase of the concentration of both these metals in beer would be only a few hundredths ppm. The increase of Cu concentration is technologically slightly significant, but insignificant health-wise. That of Al is completely unimportant. A large part of both metals leaves in trub, which can put a strain on the environment.

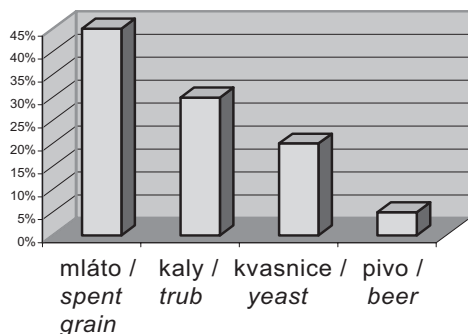
Tab. 2 Vybrané analytické znaky a obsah Cu a Al ve sladu a chmelu/ *Selected analytical characteristics and content of Cu and Al in malt and hops*

	Slad/Malt	Chmel/Hops
Extrakt/Extract (%)	80,6	–
Bílkoviny/Proteins (%)	10,8	–
Hořké látky/ Bitter matters (%)	–	14,2
Cu (mg/kg)	3,5	275
Al (mg/kg)	16	122

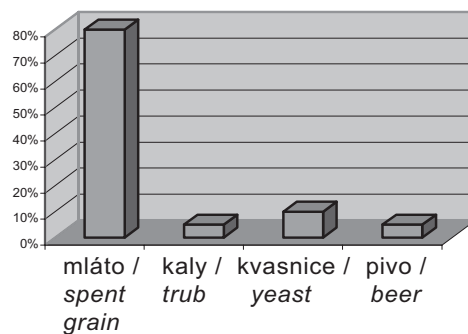
Tab. 3 Změny obsahu kovů během výrobního procesu a po přidavku Cu a Al do mladiny/ *Changes in the metal content during the production process and after the Cu and Al addition to wort* (mg/kg, mg/l)

Vzorek/Sample	srovn. / orig.	+ 5 ppm Cu	srovn. / orig.	+ 2 ppm Al
Vystírací voda/Mash in water	0	0	0	0
Vystírka/Mash in	0,20	0,22	0,82	0,78
1. rmut/First mash	0,06	0,07	0,70	0,66
2. rmut/Second mash	0,06	0,06	0,76	0,78
Odrmutováno/Mash out	0,15	0,18	1,22	1,36
Předek/First wort	0,40 (0,27)	0,42 (0,28)	1,86 (1,23)	2,02 (1,3)
Poslední výstřelek/Last runnings	0,18 (1,14)	0,19 (1,20)	0,40 (3,2)	0,46 (3,7)
Pohromadě (10% sladina)/Kettle up (10% wort)	0,46 (0,47)	0,48 (0,47)	0,82 (0,80)	0,84 (0,82)
Mláto/Spent grain	20	22	45	51
Horká mladina filtrovaná/ Filtered hot (hopped) wort	0,70	2,8	1,6	3,2
Horká mladina s kaly/Hot (hopped) wort with trub	1,5	5,5	2,9	4,8
Kaly/Trub	450	1850	680	1320
Studená mladina/Cold (hopped) wort	0,10	1,2	0,32	0,62
Hotové pivo/Finished beer	0,06	0,18	<0,20	0,36
Hodnoty v závorce jsou přepočtem na 10% extrakt The values in parentheses are converted to 10% extract				

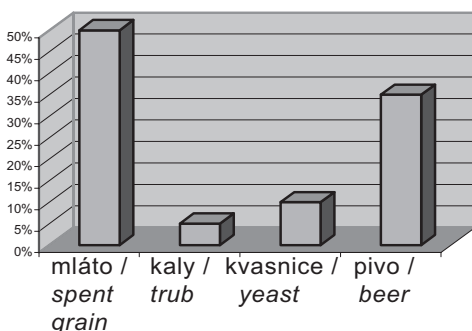
**Bilance Cd / Balance of Cd**



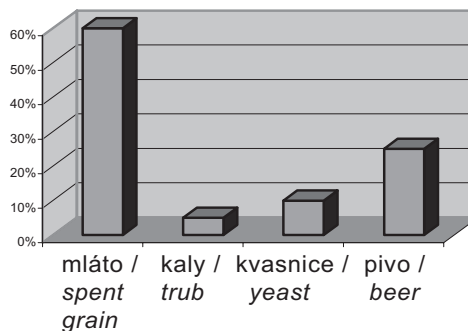
**Bilance Pb / Balance of Pb**



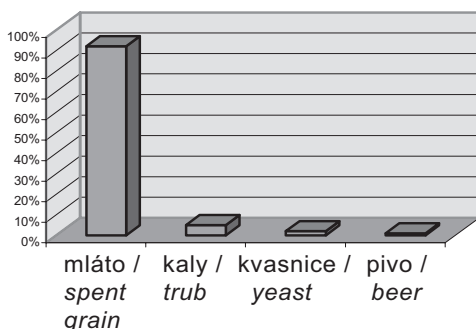
**Bilance Ni / Balance of Ni**



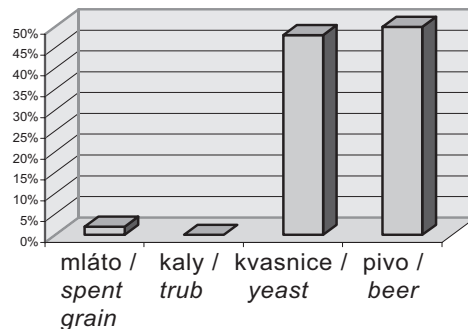
**Bilance Cr / Balance of Cr**



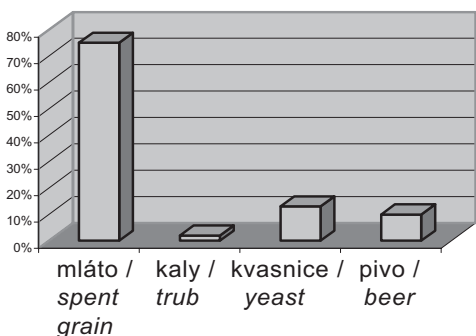
**Bilance Hg / Balance of Hg**



**Bilance As / Balance of As**

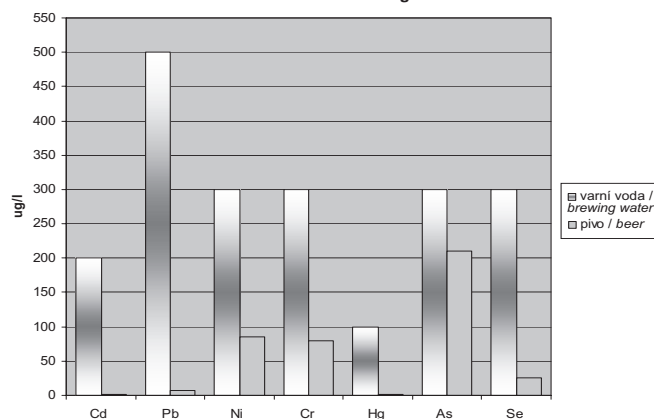


**Bilance Se / Balance of Se**



Obr. 1 Distribuce toxických kovů ze surovin do pivovarských odpadů a piva, celkové množství jednotlivých kovů v surovinách je 100 % / Fig. 1 Distribution of toxic metals from raw materials into brewing wastes and beer, total amount of individual metals in raw materials is 100 %

**Přechod toxických kovů z varní vody do piva / Toxic metals transition from brewing water to beer**



Obr. 2 Množství kovů, které přešly z varní vody do piva po jejich přidavku do varní vody / Fig. 2 Amount of metals which passed from brewing water into beer after their addition to brewing water



Tab. 4 Koncentrace kovů ve sladovém květu a jejich poměr ke koncentraci ve sladu / *Concentration of metals in malt rootlets (coombs) and their ratio to the concentration to malt*

Kov / <i>Metal</i>	Obsah / <i>Content</i> (mg/kg) (suš.)	Poměr obsahu v květu k obsahu ve sladu / <i>Ratio of content in malt rootlets to malt</i>
Cu	17–34	~ 5
Fe	52–110	~ 3
Zn	72–99	~ 3
Mn	20–27	~ 2
Cd	0,04–0,12	~ 6
Pb	0,2–0,9	~ 5
Ni	0,6–1,2	~ 2
Cr	0,9–1,4	~ 6
As	0,04–0,10	~ 3
Se	0,06–0,10	~ 2
Hg	0,008–0,012	~ 4

Tab. 5 Přidavek toxických kovů do varní vody/*Addition of toxic metals to brewing water*

Kov / <i>Metal</i>	Přidavek / <i>Addition</i>
Cd	200 µg/l
Pb	500 µg/l
Ni	300 µg/l
Cr	300 µg/l
Hg	100 µg/l
As	300 µg/l
Se	300 µg/l

podrobně studováno z běžné várky. Obsahy kovů v použitém sladu a chmelu jsou uvedeny v tab. 6. Z várky byly odebrány vzorky (viz kap. 2.3) a podle hmotnostních bilancí (viz kap. 2.4) byla vypočítána distribuce kovů ze surovin (celkový obsah 100 %) do mláta, kalů, kvasnic a piva (obr. 1). Potvrdilo se, že toxické kovy většinou přecházejí do odpadů (mláta, kalů, kvasnic), takže do piva jich přechází jen nepatrný zlomek (kromě As, kterého přechází do piva asi polovina). Tyto výsledky v podstatě odpovídají zjištěním uvedeným v literatuře [4–6, 9, 10, 15].

### 3.3 Studium distribuce toxických kovů přidávaných do varní vody

Dále byla simulována možná kontaminace přísadkami toxických kovů (tab. 5) do procesu a zjišťováno, zda se tato kontaminace projeví zvýšenou koncentrací v pivu nebo zda se příslušný kov vyloučí již během procesu (např. v mlátě, kalech, při kvašení atd.).

Výsledky jsou uvedeny v tab. 6; množství kovu, který přešel až do piva, je graficky znázorněno na obr. 2. Je patrné, že z přidaného množství relativně nejvíce přejde do piva As (asi dvě třetiny), a dále Ni a Cr (asi čtvrtina). Z hmotnostních bilancí byla dále odhadnuta absolutní množství přidávaných kovů absorbovaných mlátem a kvasnicemi. Z výsledků vyplývá, že největší afinitu k mlátu má Hg a Pb, nejnižší As. Naopak v kvasnicích se nejvíce hromadí Ni a dále As a Se. Důležité je zjištění, že ani v případě vysoké kontaminace surovin těžkými kovy se jejich zvýšený obsah v pivu neprojeví (kromě As) a jejich hladina stále leží pod povoleným limitem.

## 4 ZÁVĚR

Na základě poloprovozních pokusů byla sledována distribuce vybraných těžkých kovů během celého technologického procesu. Ošetření chmele vysokou dávkou pesticidů s obsahem Cu a Al se projevílo v mírném zvýšení jejich obsahu v pivu, nárůst koncentrace obou těchto kovů v pivu však činí pouze několik setin nebo tisícín mg/l. V případě Cu jde o technologicky mírně významný, ale zdravotně nevýznamný nárůst, u Al je nárůst zcela nedůležitý.

Toxické kovy, které se dostávají do piva hlavně ze surovin, se během pivovarského procesu většinou distribují do odpadů (mláta, kalů, kvasnic), takže do piva jich přechází jen nepatrný zlomek (kromě As, kterého přechází do piva asi polovina).

Případné zvýšení nějakého toxického kovu na začátku pivovarského procesu se projeví v pivu pouze v případě As, ostatní toxické kovy se z velké většiny odstraní s mlátem, dále kaly nebo kvasnicemi. I po relativně vysokém přidávku toxických kovů do varní vody zůstal jejich obsah ve finálním pivu pod povolenou mezí (kromě As).

Tab. 6 Obsah kovů po přidávku toxických kovů do varní vody (µg/kg, µg/l)/*Metal content in raw materials, intermediate products and beer after adding toxic metals to brewing water* (µg/kg, µg/l)

Surovina, meziprodukt, pivo / <i>Raw materials, intermediate products, beer</i>	Cd	Pb	Ni	Cr	Hg	As	Se
slad (pův.) / <i>malt (orig.)</i>	15	41	640	120	2	22	30
chmel (pův.) / <i>hops (orig.)</i>	30	295	1110	880	11	60	50
voda / <i>water</i>	200	500	300	300	100	300	300
mláto srovnávací (suš.) / <i>spent grain orig. (dry matter)</i>	40	80	910	278	5	69	78
mláto pokusné (suš.) / <i>spent grain (dry matter)</i>	3050	8330	3030	2760	1700	950	3320
% celk. množství v mlátě / <i>% total amount in spent grain</i>	76	95	54	63	96	22	82
kvasnice násadní (suš.) / <i>yeast orig. (dry matter)</i>	19	55	3500	64	16	390	1400
kvasnice pokusné (suš.) / <i>yeast (dry matter)</i>	680	480	15100	770	850	8170	8400
% celk. množství v kvasnicích / <i>% total amount in yeast</i>	1	0,2	11	1	2	7	6
finální pivo / <i>finished beer</i>	> 1	9	85	80	> 1	210	25

### 3.2 Study of the distribution of toxic metals during beer production

This part of the study focused on the distribution of metals from barley to malt and the green malt rootlets (the coombs), the behaviour of heavy metals (Cd, Pb, Ni, Cr, As, Se and Hg) during the course of the brewing process and their distribution between finished beer and brewing residuals.

Heavy metals have the tendency to cumulate in the green malt rootlets (the coombs) (Tab. 4), which can cause problems in its agricultural or industrial use.

The behaviour of toxic metals during production was studied in detail in a regular brew. The metal contents in used malt and hops are listed in Tab. 6. Samples were taken from the brew (see chap. 2.3) and according to the mass balances (see chap. 2.4), the distribution of the metals from the raw materials (total content 100 %) into spent grain, trub, yeast and beer (Fig. 1) was calculated. It was confirmed that toxic metals mostly pass into the residuals (spent grain, trub and yeast), so only a negligible fraction of them pass into beer (except As, of which about half passes into beer). These results essentially correspond with the findings stated in the literature [4 – 6, 9, 10, 15].

### 3.3 Study of the distribution of toxic metals added to brewing water

A possible contamination by added toxic metals to the process (Tab. 4) was simulated and it was determined whether this contamination would cause an increased concentration in beer or whether the metal would be separated during the process (for ex. in spent grain, trub, during fermentation etc.).

The results are listed in Tab. 6; the amount of metal which passed into beer is graphically represented in Fig. 2. It is apparent that, relatively most of the added amount passes into beer in the case of As (about two thirds) and then for Ni and Cr (about a quarter). Absolute amounts of added metals absorbed by spent grain and yeast were estimated from the mass balances. The results suggest that Hg and Pb have the strongest affinity to spent grain As the weakest. On the other hand, what cumulates the most in yeast is Ni and then As and Se. An important finding is that even in the case of high contamination of raw materials by toxic metals, their increased content in beer will not be observable (except As) and their level will still be below the allowed limit.

## 4 CONCLUSION

Based on pilot plant experiments, the distribution of selected heavy metals during the whole technological process was observed. Treating hops with a high dose of pesticides containing Cu and Al caused a slight increase in their content in beer. However, the increase in concentration of both these metals in beer accounts to only a few hundredths or thousandths mg/l. The increase of the Cu concentration is technologically slightly significant, but insignificant health-wise. That of Al is completely unimportant.

Toxic metals, which pass into beer primarily from raw materials, distribute themselves into the residuals (spent grain, trub, yeast) during the brewing process most of the time. Therefore, only a negligible fraction of them passes into beer (except As, of which about a half passes into beer).

A possible increase of a toxic metal at the beginning of the brewing process will affect the beer only in the case of As other toxic metals are mostly removed with spent grain and also with trub and yeast. Even after a relatively large addition of toxic metals to brewing water, their content in finished beer remained below the allowed limit (except As).

#### Literatura/References

1. Kieniger, H., Boeck, D.: Einige Spurenelemente in Malzen unterschiedlicher Herstellungsweise. *Brauwissenschaft* **32**, 1979, 316–320.
2. Schmidt, R., Anderreg, P., Brendl, M.: Environmental contaminants in hops. *Brauwelt Int.* **24**, 2004, 302–305.
3. Kjer, I., Kastel, A., Meier-Ploeger, A., Wogtmann, H.: Hopfen und Gerste aus dem ökologischen Anbau. *Brauwelt*, 1994, 462–468.
4. Leubolt, R., Urban, A., Berchtold, M., Peter, M., Püspöck, J.: Schwermetalle in Brauprozess. Teil I. *Mitt. Öster. Getränke Int.* **45**, 1991, 133–139.
5. Leubolt, R., Urban, A., Berchtold, M., Peter, M., Püspöck, J.: Schwermetalle in Brauprozess. Teil II. *Mitt. Öster. Getränke Int.* **46**, 1992, 80–83.
6. Donhauser, S., Jacob, F.: Why is beer regarded as one of the purest foodstuff? *Brauwelt Int.* **9**, 1989, 259–270.
7. Donhauser, S., Wagner, D., Jakob, F.: Kritische Spurenelemente in der Brauereitechnologie. Teil I. *Monatsschr. Brauwiss.* **40**, 1987, 247–256.
8. Čejka, P.: Význam kovových iontů v pivo-varsko-sladařském procesu. Kandidátská disertační práce, MBÚ ČSAV, 1987.
9. Mäder, C., Sommer, G., Thurl, S.: Veränderung der Gehalte der Spurenelemente Blei, Kadmium, Kupfer und Zink während der Bierherstellung. *Monatsschr. Brauwiss.* **50**, 1997, 138–141.
10. Thalacker, R., Lich, A., Stalz, A., Taschan, H.: Cadmium content of beer and its evaluation. *Brauwelt Int.* **17**, 1997, 328–331.
11. Sharp, R., Williams, D.R.: Content, chemical specification and significance of aluminium in beer. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **53**, 1995, 85–92.
12. Kellner, V., Čejka, P., Frantík, F.: Problematika kovů v nápojích – Be, Cr, Ni. *Sr. Kvasny Prum.* **29**, 1983, 145–147.
13. Kellner, V., Čejka, P., Frantík, F.: Problematika kovů v nápojích – Al, As, Cd, Pb. *Kvasny Prum.* **30**, 1984, 121–123.
14. Dostálek, P. et al.: Pivo jako nápoj s nejnižším obsahem těžkých kovů. *Kvasny Prum.* **47**, 2001, 327–330.
15. Donhauser, S., Wagner, D., Jakob, F.: Kritische Spurenelemente in der Brauereitechnologie. Teil II. *Monatsschr. Brauwiss.* **40**, 1987, 328–33.
16. Matusiewicz H., Mikolajczak, M.: Determination of As, Sb, Se, Sn and Hg in beer and wort by direct hydride generation sample introduction – electrothermal AAS. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 2001, 652–657.
17. Wyrzykowska, B., Szymczyk, K., Ichchashi, H., Falandysz, J., Skwarzec, B., Yamasaki, S.: Application of ICP Sector field MS and Principal component analysis for studying interdependences among 23 trace elements in Polish beers. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 2001, 3425–3431.

*Lektoroval:*  
doc. Ing. Pavel Dostálek, CSc.

Do redakce došlo 11. února 2009

Translated by Marek Mikunda

## JEČMENÁŘSKÁ ROČENKA

vyjde 15. května 2009

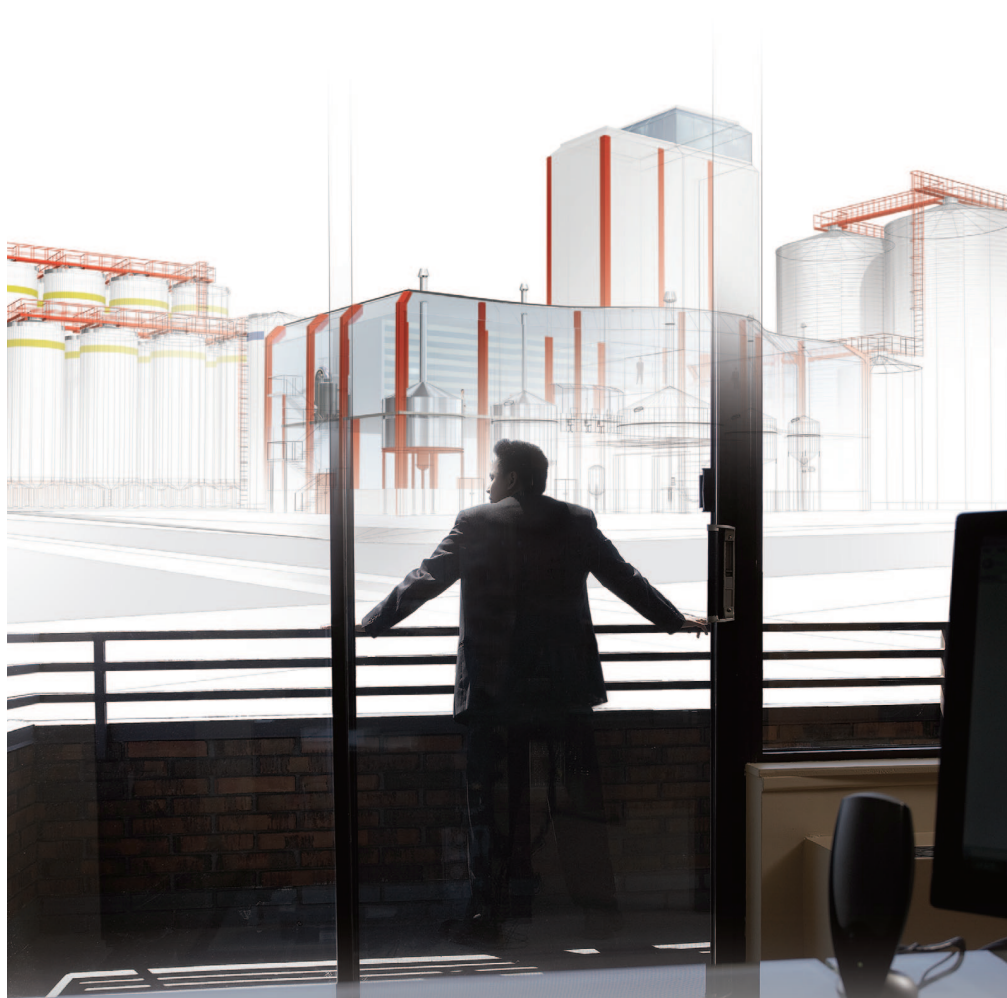
XI. ročník publikace si lze objednat na adrese:

VÚPS, a. s., Lípová 15, 120 44 Praha 2

kontakt: Irena Boudová

boudova@beerresearch.cz

tel.: 224 900 146



Together we realize your visions  
Consulting – Engineering – Global Manufacturing

Navštivte nás!  
BEER, Sochi/Russia  
19. - 22.05.2009