

ODBORNÝ ČASOPIS PRO VÝROBU NÁPOJŮ A BIOCHEMICKÉ TECHNOLOGIE  
VYDÁVÁJÍ PIVOVARY A SLADOVNY, státní podnik vědeckotechnických a obchodních služeb, Praha  
SPOFA, s.p. a KOOSPOL, akciová společnost

## Z výzkumu a praxe

### Těkavé N-nitrosaminy ve sladu

663.434.3

#### II. Vliv základních technologických podmínek hvozdní na obsah N-nitrosodimethylaminu ve sladu

Ing. JIŘÍ ČULÍK, CSc., Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. BOHUMIL ŠPINAR, CSc., Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

Ing. FRANTIŠEK ILČÍK, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský Praha, pracoviště Brno

Prof. Ing. GABRIELA BASAŘOVÁ, DrSc., Vysoká škola chemickotechnologická, katedra kvasné chemie a bioinženýrství, Praha

**Klíčová slova:** N-nitrosaminy, NDMA, slad, optimalizace hvozdní

#### OVOD

Vznik N-nitrosodimethylaminu (NDMA) ve sladu je v převážné míře vázán na průběh nitrosací reakcí během hvozdní, kdy nastávají příznivé podmínky pro jeho tvorbu. Proto byl studován vliv základních technologických podmínek při hvozdní na změny obsahu NDMA ve sladu. Přitom je třeba respektovat fakt, že jak z hlediska samotného zrna, tak i nastřené vrstvy sladu se jedná o nehomogenní útvary. Dislokace vlastních přirozených prekurzorů NDMA v zrně je značně nepravidelná a obdobně je tomu i u vznikajícího NDMA. Obsah přirozených prekurzorů u zeleného sladu je nejvyšší v zárodku a kořncích. Obsah NDMA v hotovém sladu je nejvyšší v zárodku, kořncích a pluše, nejnížší naopak v endospermu [1].

Různorodost chemického složení ječmene, resp. sladu dále silně ovlivňuje chování zeleného sladu během hvozdní. Difúze vody směrem k povrchu zrna při sušení silně závisí na fyzikálních a chemických změnách stavebních složek zrna (denaturace bílkovin, kondenzační reakce apod.) [2]. Lze předpokládat, že přítomnost nevázané vlhkosti, tj. mikroskopické vrstvičky vody na povrchu zrna, přítomné pouze před dosažením bodu kritické vlhkosti, může podstatně ovlivnit vznik NDMA. Podstatné změny v hodnotách kritické vlhkosti mohou způsobit značné rozdíly v reakčních podmínkách nitrosací reakcí (změny pH, vznik dimeru  $N_2O_4$ , apod.) podílejících se na vzniku NDMA.

Na hvozdní sladu je třeba pohlížet jako na komplex mnoha vlivů základních technologických veličin, tj. teploty sladu, teploty hvozdicího vzduchu, vlhkosti sladu, množství sušícího vzduchu procházejícího hvozdem, obsahu oxidů dusíku ( $NO_x$ ) ve spalínách apod.

Většina prací zabývajících se otázkou vzniku NDMA ve sladu pohlíží na nastřenou vrstvu sladu na hvozdu jako na homogenní útvar [1, 3]. Proto výsledky publiko-

vané autory těchto prací vyjadřují průměrné obsahy NDMA v celkovém objemu nastřené sladu v daném čase.

Je zřejmé, že jde o podstatné zjednodušení skutečné situace. Vlastní průběh hvozdní je charakterizován opak postupnými změnami vlhkosti a teploty hvozdního sladu. Proto bylo naším cílem sledovat závislost obsahu NDMA na technologických podmínkách hvozdní formou modelových pokusů koncipovaných tak, aby došlo k rozdílné tvorbě NDMA v jednotlivých vrstvách nastřené zeleného sladu. Získané výsledky měly prohloubit naše znalosti o chování jednotlivých vrstev během hvozdní (změny teploty a vlhkosti sladu v závislosti na teplotě sušícího vzduchu apod.) a poskytnout tak nejen základ pro další etapy této práce, ale i případně vodítko pro návrh technologických zásahů při hvozdní, jež by vedly ke snížení obsahu NDMA ve sladu.

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Provozní zkoušky probíhaly na jednolískovém hvozdu provozní sladovny s přímým otopem zemním plynem. Zvýšený obsah  $NO_x$  ve spalínách a tím i v sušícím vzduchu byl zárukou zvýšeného obsahu NDMA v hotovém sladu a umožnil lépe sledovat vliv navržených technologických zásahů na množství vznikajícího NDMA.

U nastřené sladu byly srovnávány údaje ze spodní vrstvy na lísce, střední vrstvy a dále horní (povrchové) vrstvy sladu. Celková výška vrstvy nastřené sladu na lísce činila asi 70 cm při kolísání zatížení hvozdu 220 až 250  $kg \cdot m^{-2}$ . Výška jednotlivých sledovaných vrstev byla 10 cm. Současně byly do těchto vrstev umístěny odporové teploměry umožňující průběžnou registraci teplot sladu. Průběžně byl sledován obsah  $NO_x$  v sušícím vzduchu a dále objem sušícího vzduchu procházejícího hvozdem.



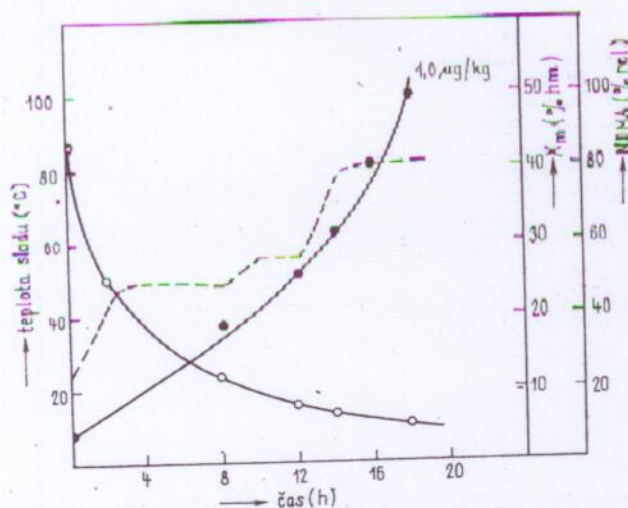
Záměrně bylo zvoleno několik rozdílných režimů hvozdění, tj. časových programů nárůstu teplot sušícího vzduchu, vedoucích k rozdílnému průběhu teplot v jednotlivých vrstvách nastřené sladu při jeho rozdílných vlhkostech. S ohledem na výsledky celé řady předběžných pokusů byla věnována zvýšená pozornost zejména studiu změn obsahu NDMA v rozmezí teplot 40 až 50 °C.

Sledované zkušební vzorky sladu byly uloženy do jednotlivých vrstev nastřené sladu v sáčcích ze silonového pletiva, které umožňovalo dokonalý průstup vzduchu vzorkem. V předem zvolených časových intervalech byly sáčky během pokusů vyjímány a slady podrobeny analýze. Vlhkost sladu byla stanovena vázkově, obsah  $\text{NO}_x$  v sušicím vzduchu byl stanoven po zachycení v roztoku guajakolu kolorimetricky na přístroji Technicon na specializovaném pracovišti Chemoprojektu Praha [4]. Obsah NDMA ve sladu byl stanoven metodou založenou na vakuové destilaci a detekci na přístrojovém spojení plynový chromatograf — chemiluminiscenční detektor (TEA), uvedenou v předchozí práci autorů [5].

## VÝSLEDKY A DISKUSE

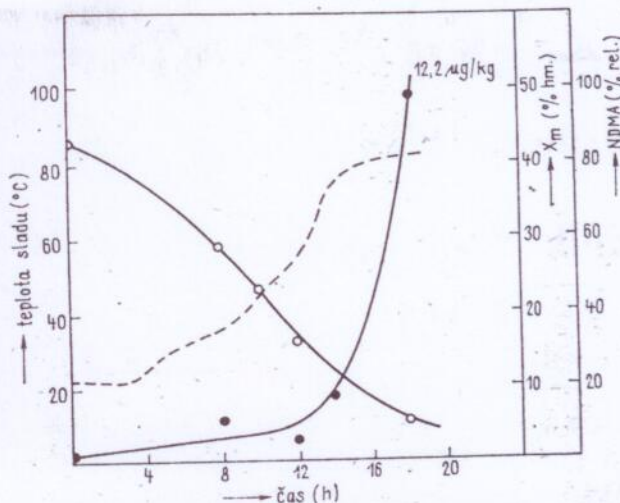
V první sérii pokusů byl prostřednictvím regulace teploty vzduchu modelován nárůst teplot sladu tak, aby bylo docíleno maximálního snížení vlhkosti sladu před překročením teplotního rozmezí 40 až 50 °C. Na obrázcích 1, 2 a 3 je zachycen průběh sledovaných veličin. Průměrný obsah NDMA v celé sbírce sladu činil  $8,8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , přičemž nejnižší obsah vykazovala spodní vrstva nastřené sladu. Nejvyšší obsah NDMA byl stanoven ve střední vrstvě, kde zřejmě nastaly nejpriznivější podmínky pro průběh nitrosací reakcí. U spodní vrstvy nastřené sladu nenastaly v tomto případě tak příznivé podmínky pro nitrosaci z důvodu rychlého odsušení, u horní vrstvy naopak z důvodu nízké reakční teploty.

V druhé sérii pokusů byl obdobným způsobem modelován středně rychlý nárůst teplot nastřené sladu tak, jak je v mnohých sladovnářích s určitými obměnami často aplikován. Jde v zásadě o kompromisní postup zajišťující poměrně rychlé a rovnoměrné odsušení sladu za podmínek pohybujících se na hranici oblasti teplot a vlhkosti sladu vhodných pro vznik NDMA. Typický průběh sledovaných veličin je zachycen na obr. 4 až 6. Jak je patrné z obr. 5, došlo k předčasnému překročení teplot-

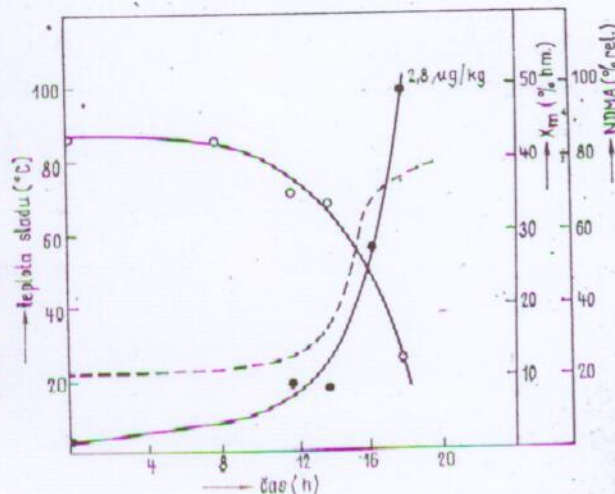


Obr. 1. Závislost relativního obsahu NDMA ve spodní vrstvě nastřené sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění s pomalým nárůstem teplot sušícího vzduchu.

NDMA — relativní obsah NDMA v nastřené vrstvě sladu vzhledem ke konečnému obsahu NDMA v této vrstvě (%)  
 $X_m$  — obsah vody ve sladu (% hm.)  
— — — — — průběh teplot sladu ve vrstvě



Obr. 2. Závislost relativního obsahu NDMA ve střední vrstvě nastřené sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění s pomalým nárůstem teplot sušícího vzduchu.



Obr. 3. Závislost relativního obsahu NDMA v horní vrstvě nastřené sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění s pomalým nárůstem teplot sušícího vzduchu.

ního rozmezí 40 až 50 °C zejména u střední vrstvy sladu, což znamenalo okamžitý nárůst obsahu NDMA. Průměrný obsah NDMA ve sbírce zde činil  $7,8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Ve třetí sérii pokusů (obr. 7 až 9) byl studován vliv zvýšené teploty sladu na obsah NDMA v nedostatečně odsušeném sladu. Průměrný obsah NDMA ve sbírce  $9,4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  v tomto případě převýšil průměrné hodnoty z předchozích pokusů.

Výsledky experimentálních zkoušek tří různých technologických postupů hvozdění potvrdily skutečnost, že vznik NDMA, kromě známých účinků  $\text{NO}_x$  v sušicím vzduchu, silně ovlivňuje teplota a vlhkost sladu v jednotlivých fázích hvozdění, přičemž se tyto veličiny podstatně liší v různých vrstvách nastřené sladu. Z uvedených skutečností vyplývají dva důležité poznatky:

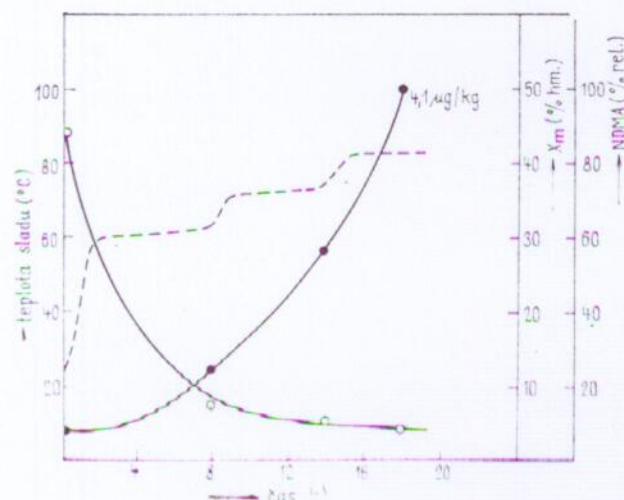
- Pokud je nedostatečně odsušený slad (vlhkost přesahuje 15 až 20 %) vystaven teplotám vyšším než teplotní rozmezí 40 až 50 °C, dochází ke zvýšené tvorbě NDMA,
- překročí-li teplota sladu toto teplotní rozmezí, avšak vlhkost sladu je v daném okamžiku již nižší než 15 %, je vznik NDMA podstatně omezen.



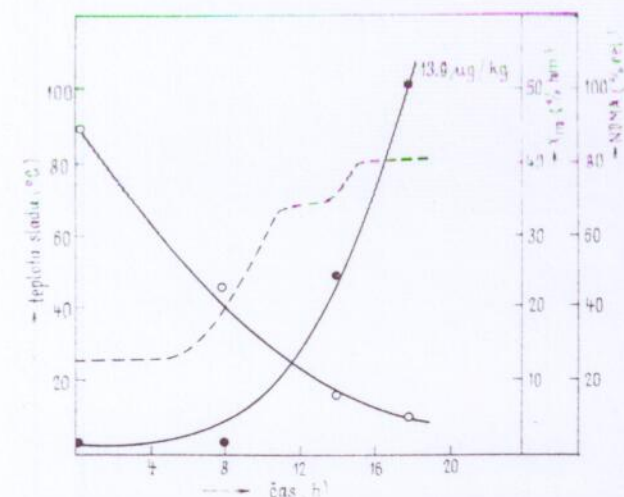
Uvedené poznatky poskytují vysvětlení, proč je absolutní obsah NDMA ve spodní vrstvě sladu vždy podstatně nižší než obsahy NDMA ve střední nebo horní vrstvě, i když by zde měly být, zejména na počátku hvozdění příznivější podmínky pro vznik NDMA. Zdánlivý rozpor lze vysvětlit nutnou součinností faktorů teploty a vlhkosti sladu. Protože u spodní vrstvy sladu dojde k rychlému poklesu vlhkosti pod kritické rozmezí 15 až 20 % během velmi krátkého časového intervalu, je zde obsah NDMA na konci hvozdění vždy nižší než u střední, resp. horní vrstvy.

Z grafických záznamů změn veličin charakterizujících průběh nitrosačních reakcí je u spodní vrstvy patrný nárůst obsahu NDMA již v raných fázích hvozdění. U střední a horní vrstvy vzniká NDMA až později, v okamžiku, kdy teplota sladu překročí rozmezí 40 až 50 °C.

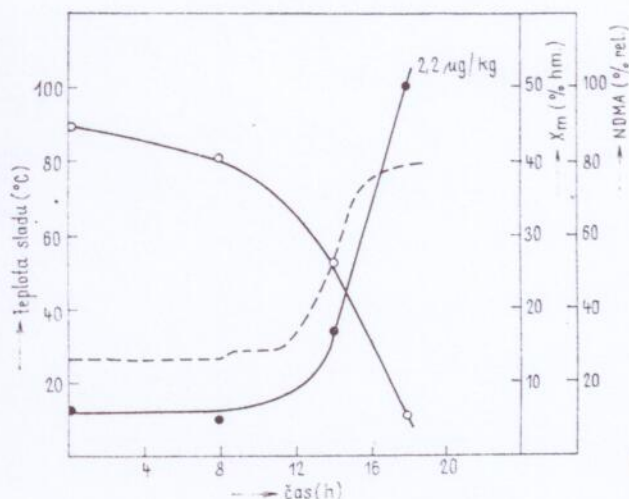
Ze získaných výsledků nicméně vyplývá i ta skutečnost, že NDMA vzniká při teplotách přesahujících uvedené teplotní rozmezí, i když je vlhkost sladu nižší než 15 %. Čím dříve však vlhkost sladu poklesne pod 15 %, tím méně NDMA (bráno absolutně) bude obsahovat finální slad. Takto vznikající NDMA lze považovat za pro-



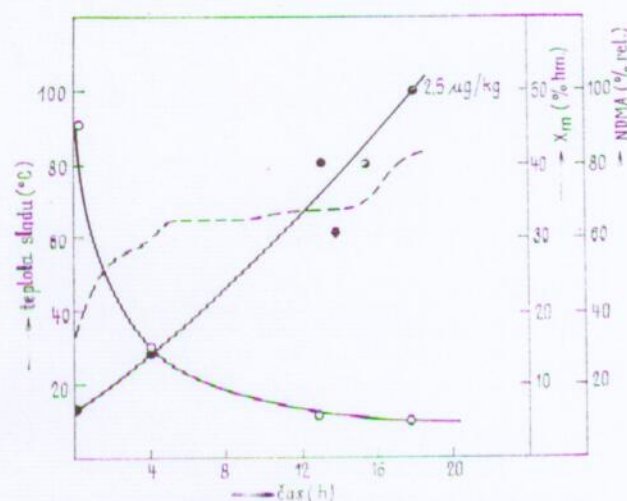
Obr. 4. Závislost relativního obsahu NDMA ve spodní vrstvě nastřeného sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění se středně rychlým nárůstem teplot sušícího vzduchu.



Obr. 5. Závislost relativního obsahu NDMA ve střední vrstvě nastřeného sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění se středně rychlým nárůstem teplot sušícího vzduchu.



Obr. 6. Závislost relativního obsahu NDMA v horní vrstvě nastřeného sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění se středně rychlým nárůstem teplot sušícího vzduchu.



Obr. 7. Závislost relativního obsahu NDMA ve spodní vrstvě nastřeného sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění se zrychleným nárůstem teplot sušícího vzduchu.

dukt termického štěpení nitrosovaných prekurzorů, které již vznikly v raných fázích hvozdění.

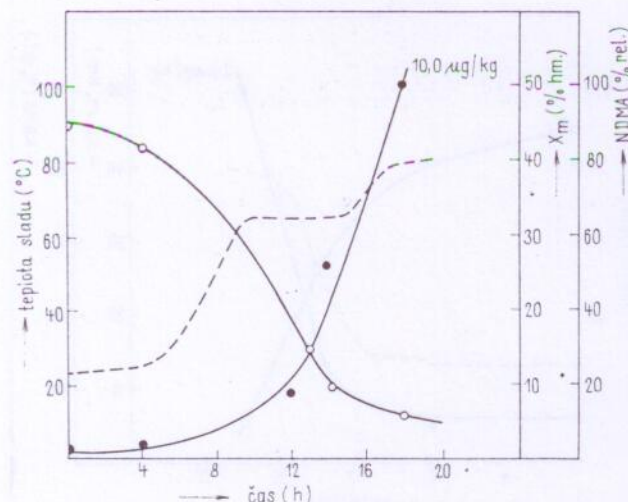
Jednoznačně se potvrdilo, že u všech technologických variant sušení vzniká NDMA zejména v konečných fázích hvozdění, a že tento nárůst pozorovaný u střední a horní vrstvy je rozhodující pro konečný obsah NDMA v hotové partii sladu.

Na druhé straně výsledky naznačují možnost vzniku nitrosovaných prekurzorů NDMA v raných fázích hvozdění (obr. 1, 4, 7). Získané výsledky jsou v souladu se závěry CHAPPELA et al. [1] a W. J. W. LLOYDA et al. [6]. Navíc přineslo podrobné studium chování jednotlivých vrstev nastřeného sladu během hvozdění řadu poznatků, které bude možno využít v budoucnu při studiu mechanismu vzniku NDMA a jeho prekurzorů.

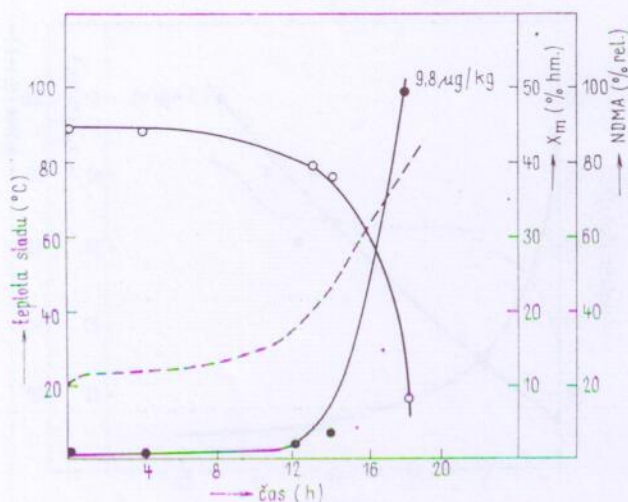
Regulací teplot sušícího vzduchu v závislosti na průběhu sušení se podařilo, kromě snížení obsahu NDMA, docílit v některých případech až 8 % úspory spotřeby zemního plynu.

Za naprosto nezbytné je nutno považovat opatření doporučené zahraničními autory, tj. snížit obsah  $\text{NO}_x$  v sušícím vzduchu pod hranici  $0,07 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  [7, 8]. Toho lze





Obr. 8. Závislost relativního obsahu NDMA ve střední vrstvě nastřené sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění se zrychleným nárůstem teplot sušicího vzduchu.



Obr. 9. Závislost relativního obsahu NDMA v horní vrstvě nastřené sladu na teplotě a vlhkosti sladu při technologii hvozdění se zrychleným nárůstem teplot sušicího vzduchu.

ve většině případů docílit důsledným zaváděním nepřímého vytápěných hvozdů. Pokud však zatížení venkovního vzduchu  $\text{NO}_x$  přesahuje tuto mez, je nutno uvažovat o dalších opatřeních, např. o sítěni.

## ZÁVĚR

Ze získaných výsledků provozních pokusů vyplývají následující požadavky na technologický postup hvozdění vedoucí k výrobě sladu se sníženým obsahem NDMA.

Proces hvozdění by měl být řízen tak, aby byla většina sladu odsušena na vlhkost 15 až 20 % při teplotě nepřesahující 40 až 50 °C. Důslednou regulací teplot a množství sušicího vzduchu na hvozdu v závislosti na průběhu sušení je možno docílit kromě snížení obsahu NDMA ve sladu i značných energetických úspor.

Závěrem je nutno zdůraznit, že se na celkovém obsahu NDMA ve sladu kromě hvozdění podílí též i ostatní fáze výroby sladu a to zejména technologický postup výroby zeleného sladu. Této otázce bude věnován následující článek.

## LITERATURA

- [1] CHAPPEL, C.: Current Research on Nitrosamines in Beer, Toxicology Forum Arlington, Virginia, USA, 1980
- [2] KELLNER, V., PROKES, J.: Technologická studie možnosti snížení cizorodých látek ve sladu a pivu [Zpráva], Praha, VÚPS, 1985
- [3] LADISH, W. J.: MBAA Tech. Quarter. 17, 1981, s. 96
- [4] SÄGNER, P., KACELE, L.: Ochrana životního prostředí 15 (2), 1983, s. 27
- [5] ČULÍK, J. et al.: Kvas. prům. 10, 1989, s. 291
- [6] LLOYD, W. J. W., HUTCHINGS, S. J.: Proc. 19th. Congr. EBC, London, 1983, s. 55
- [7] ALTEMARK, D., HESS, R., SOMMERS, H.: Mschr. Brau. 33, 1980, s. 415
- [8] KUNZ, F. J., WEITH, L.: Ernährung 6 (12), 1982, s. 608

Lektoroval Doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc.

Čulík, J. - Kellner, V. - Špinar, B. - Ilčík, F. - Basařová, G.: Těkavé N-nitrosaminy ve sladu. II. Vliv základních technologických podmínek hvozdění na obsah N-nitrosodimethylaminu ve sladu. Kvas. prům., 35, 1989, č. 12, s. 353–356.

Autoři sledovali v provozních podmínkách vliv rozdílných režimů hvozdění na vznik NDMA. Studium vzniku NDMA v závislosti na teplotě a vlhkosti sladu v různých vrstvách nastřené sladu poskytlo podrobné informace o tvorbě NDMA v jednotlivých vrstvách během hvozdění a umožnilo formulovat obecná pravidla, kterými by se měl řídit technologický postup výroby sladu se sníženým obsahem NDMA.

Чулик, И. - Келлер, В. - Шпинар, В. - Ильчик, Ф. - Басаржова, Г.: Летучие N-нитрозамины в солоде. II. Влияние основных технологических условий сушки солода на содержание N-нитрозодиметиламина в солоде. Квас. прум., 35, 1989, № 12, стр. 353–356.

Авторы исследовали в эксплуатационных условиях влияние разных режимов сушки солода на возникновение NDMA. Изучение образования NDMA в зависимости от температуры и влажности солода предоставило подробные сведения о поведении отдельных слоев солода в течение сушки и позволило формулировать общие правила, по которым можно управлять технологическим способом производства солода с пониженным содержанием NDMA.

Čulík, J. - Kellner, V. - Špinar, B. - Ilčík, F. - Basařová, G.: Volatile N-Nitrosamines in Malt. II. Effect of Basic Technological Conditions of Kilning on the Content of N-Nitrosodimethylamine in Malt. Kvas. prům., 35, 1989, No 12, pp. 353–356.

The formation of NDMA has been observed under different regimes of kilning on a plant scale. The observation of a temperature and a moisture of malt in individual malt layers on the formation of NDMA permitted to achieve information about the behaviour of the individual layers during kilning. The results makes possible to formulate general rules for the kilning procedure with the aim to obtain malt with the reduced content of NDMA.

Čulík, J. - Kellner, V. - Špinar, B. - Ilčík, F. - Basařová, G.: Flüchtige N-Nitrosamine im Malz. II. Einfluß der technologischen Grundbedingungen des Darrens auf den Gehalt des N-nitrosodimethylamins im Malz. Kvas. prům., 35, 1989, Nr. 12, S. 353–356.

Die Autoren verfolgten in Betriebsbedingungen den Einfluß verschiedener Darr-Regime auf die NDMA-Bildung. Das Studium der Bildung des NDMA in den einzelnen Darrgut-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur und Feuchtigkeit des Malzes lieferte Detailinformationen über die in den einzelnen Schichten verlaufenden Prozesse während des Darrens und ermöglichte auch die Formulierung der Grundregel, nach denen sich das technologische Verfahren zur Herstellung NDMA-reduzierter Malze richten sollte.