

## Těkavé N-nitrosaminy ve sladu, věc již dávno minulé?

## Volatile N-Nitrosamines in Malt, Thing of the Past?

JIRÍ ČULÍK, MARIE JURKOVÁ, TOMÁŠ HORÁK, PAVEL ČEJKA, JOSEF DVOŘÁK, JANA OLŠOVSKÁ  
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a. s., Analytická zkušební laboratoř, Pivovarský ústav Praha, Lípová 15, 120 44  
Praha 2 / Research Institute of Brewing and Malting Plc., Laboratory for Analytical Research, Beer Institute Prague, 15,  
Lipova, 120 44 Prague  
culik@beerresearch.cz

Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Čejka, P. – Dvořák, J. – Olšovská, J.: Těkavé N-nitrosaminy ve sladu, věc již dávno minulé? Kvasny Prum. 57, 2011, č. 11–12, s. 413–416.

V článku jsou stručně shrnuty současné poznatky týkající se vzniku těkavých N-nitrosaminů ve sladu. Jsou zde publikovány výsledky dlouholetého sledování obsahu těchto kancerogenních látek v běžných sladech plzeňského typu i ve sladech speciálních.

Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Čejka, P. – Dvořák, J. – Olšovská, J.: Volatile N-nitrosamines in malt, thing of the past? Kvasny Prum. 57, 2011, No. 11–12, p. 413–416.

In this article, new findings concerning the arising of volatile N-nitrosamines in malt are summarized. There are published results of longstanding monitoring of these cancerogenic compounds present at malts of pilsner type and special malts.

Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Čejka, P. – Dvořák, J. – Olšovská, J.: Flüchtige N-Nitrosamine im Malz, ist die Geschichte schon lange Zeit vorbei? Kvasny Prum. 57, 2011, Nr. 11–12, S. 413–416.

Alle gegenwärtigen Erkenntnisse zum Entstehen von den flüchtigen N-Nitrosaminen im Malz werden in diesem Artikel zusammengefasst. Die Resultate der langjährigen Verfolgung des Gehalts an diese krebserzeugenden Stoffe in zwei Typen vom Malz, laufendes und spezielles Malt, werden im Artikel abgedruckt.

**Klíčová slova:** N-nitrosodimethylamin, NDMA, N-nitrosopyrrolidin, NPYR, nitrosaminy, pivo, slad

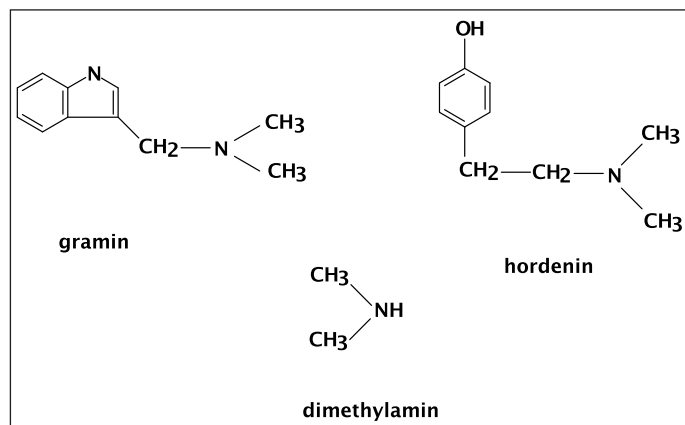
**Keywords:** N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosopyrrolidine (NPYR), nitrosamines, beer, malt

## 1 ÚVOD

Problematické N-nitrosaminy se náš kolektiv AZL-PÚ Praha věnuje již více než 30 let, což dokazuje výčet publikací [1–11], ve kterých lze nalézt detailní informace týkající se mechanismu vzniku a přítomnosti těkavých N-nitrosaminů ve sladu a pivu.

Stručně lze říci, že se na vzniku N-nitrosodimethylaminu (NDMA) podílí zejména aminy hordenin, gramin a dimethylamin, které jsou přirozeně přítomné v zeleném sladu (obr. 1). Prostřednictvím poměrně komplikovaných nitrosačních reakcí vzniká z těchto přirozených prekurzorů kancerogenní NDMA [11].

Obr. 1 Přirozené prekurzory NDMA v zeleném sladu / Fig.1 The natural precursors of NDMA in green malt



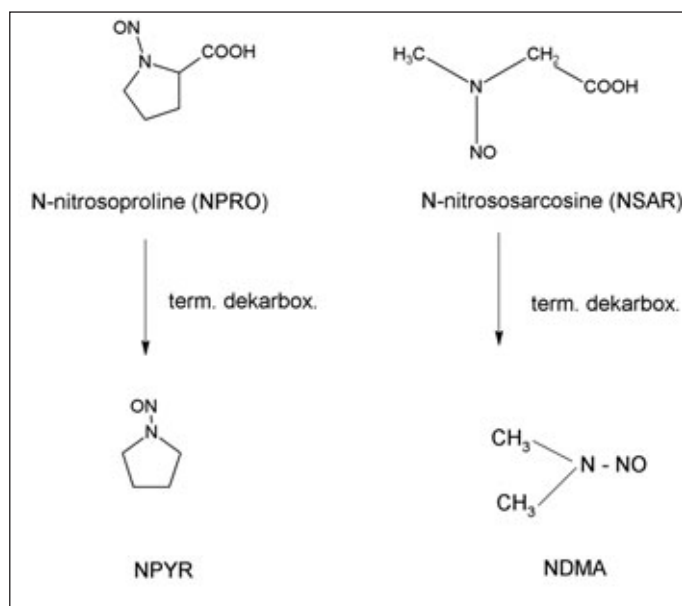
Toto však není jediný možný způsob vzniku těkavých N-nitrosaminů. Termickým štěpením netěkavých nitrosoaminokyselin N-nitrosoprolinu a N-nitrososarkosinu lze totiž obdobně vysvětlit vznik N-nitrosopyrrolidinu (NPYR) a N-nitrosodimethylaminu (NDMA) v některých speciálních sladech.

## 1 INTRODUCTION

The Analytical Testing Laboratory which is part of the Research Institute of Brewing and Malting in Prague has already followed the issue of N-nitrosamines for more than 30 years. During this time a number of studies with detailed information about the origin, the formation mechanism and the presence of N-nitrosamines in malt and beer were published [1 – 11].

Specifically amines such as hordenine, gramine and dimethylamine which are naturally present in green malt take part in the formation of the cancerous N-nitrosodimethylamine (NDMA) (Fig. 1). It develops from these natural precursors by means of relatively complicated nitrosation reactions [11]. Nitrosation reactions however are not the only

Obr. 2 Schéma termického štěpení netěkavých N-nitrosaminů přítomných ve sladu / Fig.2 The mechanism of the thermal cleavage process for non-volatile N-nitrosamines present in malts



Zdálo by se tedy, že naše detailní znalost mechanismu vzniku NDMA ve sladu automaticky znamená vyřešení tohoto, pro sladovníky velmi nepřijemného, problému. Obsah NDMA ve sladu je, s ohledem na jeho zdravotní nebezpečnost, státními kontrolními orgány ostře sledován. V Německu je například obsah NDMA ve sladu omezen technickou směrnoú hodnotou (Technische Richtwert) na 2,5 µg/kg a v pivu na 0,5 µg/kg [12]. V ČR je obsah NDMA v pivu omezen nejvyšší přípustnou hodnotou (NPM) 0,5 µg/kg NDMA a 1,5 µg/kg pro sumu všech těkavých N-nitrosaminů včetně NDMA. V případě sladu není současnou legislativou nejvyšší přípustné množství pro NDMA a sumu těkavých N-nitrosaminů stanoveno. ČSPS doporučuje u sladu nepřekračovat hodnotu obsahu NDMA 1 µg/kg a celkové sumy všech těkavých N-nitrosaminů 10 µg/kg, což je zejména v případě NDMA, poměrně přísný požadavek.

Jak vyplývá z výsledků zahraničního výzkumu i výsledků mnohaletého screeningu prováděného naším oddělením, problém přítomnosti NDMA ve sladu není ještě zdaleka vyřešen. Hlavními příčinami přítomnosti těchto karcinogenních sloučenin ve sladu jsou zejména znečištění ovzduší oxidy dusíku  $N_2O_3$  a  $N_2O_4$ , sumárně označované jako  $NO_x$ , a dále je to nedodržování správného postupu hvozdění [9–10]. Poměrně často se setkáváme s případy, kdy u sladovny vykazující dlouhodobě uspokojivé výsledky náhle dojde k markantnímu zvýšení obsahu NDMA. Tato odchylka bývá většinou způsobena netěsností výměníků horkého hvozdícího vzduchu, u kterých může někdy dojít následkem nedostatečné údržby k jejich propálení. Ve své praxi jsme se setkali i s poměrně kuriózními případy, kdy například došlo ke kontaminaci hvozdícího vzduchu  $NO_x$  chybou orientací nasávacích otvorů pro vzduch určený k ohřevu hvozdů nebo zvýšeným provozem nákladních vozů v areálu sladovny v době teplotní inverze. Poměrně častou chybou je i neuvážené zazdění studených tahů hvozdů ve snaze zlepšit jeho tepelnou bilanci.

Tento článek podává přehled o současném stavu v oblasti výskytu těkavých N-nitrosaminů v různých druzích sladů tuzemské i zahraniční provenience.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Těkavé N-nitrosaminy byly z komerčních vzorků sladů izolovány vakuumovou destilační metodou [8], a následně byl jejich obsah stanoven na přístrojovém spojení GC-TEA s využitím křemenné kapilární kolony Chromapack CP-WAX o délce 60 m, vnitřním průměru 0,53 mm a tloušťce filmu 1 µm. Podmínky plynové chromatografie byly následující:

teplota nástřiku 210 °C, wide bore liner (P/N 453 00310) s vložkou ze skelné vaty  
teplota pece programovaná 85 °C (2 min) – 8 °C/min – 170 °C (2 min) – 79 °C/min – vyhřátí na 210 °C (3 min)  
teplota spojení GC-TEA 230 °C  
elektronicky řízený průtok nosného plynu (argon) 6,0 ml/min  
objem nástřiku na kolonu 5 µl metodou splitless (50 s).

## 3 DISKUSE VÝSLEDKŮ

V průběhu uplynulých 6 let (2005 až 2010) byla v naší laboratoři změřena řada vzorků sladů, a to jak tuzemské, tak zahraniční výroby.

method for the development of volatile N-nitrosamines. The thermal cleavage of non-volatile nitrosoaminoacids, N-nitrosoproline and N-nitrososarcosine can result in the formation of N-nitrosopyrrolidine (NPYR) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) in some special malts. Fig. 2 shows the thermal cleavage process for non-volatile N-nitrosamines present in malts.

Detailed knowledge of the formation mechanism of NDMA in malts however does not necessarily bring the resolution of this very unpleasant problem for the maltster.

Despite results from foreign research and from results of long-term screening by our department the problem of the presence of NDMA in malt is by far not solved. The main reason for the presence of these cancerous compounds in malt is specifically the atmospheric pollution by nitrogen oxides  $N_2O_3$  and  $N_2O_4$  called in summary  $NO_x$  and an incorrect procedure during kilning [9–10]. Quite frequently malt houses which have not yet had any problem with the NDMA presence in malt suddenly register a substantial increase in its content. The reason for this is often a seal leakage in the hot air exchanger during kilning. That could happen due to inadequate maintenance. Another rather unusual reason for the contamination of the kiln air with  $NO_x$  was the wrong direction of suction inlets for air intended to heat the kiln or increased traffic in the malt house area during thermal inversion. A quite frequent reason is a hasty enclosure against cold draughts in an effort to improve the thermal balance.

With regards to health concerns, the content of NDMA in malt is sharply observed by inspection bodies. For example, in Germany the allowed content of NDMA is restricted by a technical guideline (Technischer Richtwert) to 2.5 µg/kg in malt and to 0.5 µg/kg in beer [12]. In the Czech Republic the highest allowed content of NDMA in beer is restricted to 0.5 µg/kg and the amount of all volatile N-nitrosamines including NDMA to 1.5 µg/kg. Currently no restriction exists in the Czech Legislation regarding the content of NDMA or the amount of all volatile N-nitrosamines in malt. The Czech Beer & Malt Association (CBMA) recommends that the content of NDMA in malt should not exceed the value of 1 µg/kg and the sum of all volatile N-nitrosamines should not exceed the value of 10 µg/kg. Particularly for the NDMA content this is a rather rigorous demand.

This study gives an overview about the current state in the field of the presence of volatile N-nitrosamines in different sorts of Czech and foreign malts.

## 2 MATERIAL AND METHODS

For the extraction of the volatile N-nitrosamines from the commercial malt samples a vacuum distillation method was used [8]. Their content was determined by means of a gas chromatograph equipped with a TEA detector. The separation was accomplished on a silica capillary column Chromapack CP-WAX with a length of 60 m, an inner diameter of 0.53 mm and a film thickness of 1 µm.

The operating conditions were: electronically controlled carrier gas (argon) at 6.0 ml/min., the temperature of the injection port equipped with a wide bore liner (P/N 453 00310) and a fiberglass insert was 210 °C, the temperature of the connection GC – TEA was 230 °C. The initial oven temperature of 85 °C was held for 2 min., then increased up to 170 °C at a rate of 8 °C/min, held for 2 min, then increased again up to 210 °C at a rate of 79 °C/min and held for 3 min

Tab. 1 Obsahy těkavých N-nitrosaminů ve vzorcích světlých sladů tuzemské i zahraniční provenience v letech 2005 až 2010 / Contents of volatile N-nitrosamines in the samples of pale domestic and foreign malts for the years 2005–2010

Rok/Year	Počet vzorků/ Number of samples	NDMA				Počet vzorků/ Number of samples	NPYR			
		Minimum	Maximum	Průměr/ Average	Medián/ Median		Minimum	Maximum	Průměr/ Average	Medián/ Median
2005	61	< 0.2	53.5	2.0	0.9	5	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
2006	289	< 0.2	11.9	1.5	1.2	60	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
2007	381	< 0.2	9.4	1.2	0.8	12	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
2008	322	< 0.2	7.7	1.1	0.7	12	< 0.2	0.4	0.2	0.2
2009	344	0.2	6.0	1.3	0.9	9	< 0.2	0.6	0.2	0.2
2010	297	< 0.2	7.8	1.1	0.8	16	0.1	0.3	0.1	0.1
2011 (I. a II. Q.)	123	< 0.2	5.4	1.1	0.9	6	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2

Tab. 2 Porovnání obsahu těkavých N-nitrosaminů ve vzorcích světlých sladů u vzorků tuzemské a zahraniční provenience / Comparison of the contents of volatile N-nitrosamines in the samples of pale domestic and foreign malts

Rok/Year	Slady ČR/Czech malts									
	NDMA					NPYR				
	Počet vzorků/ Number of samples	Minimum	Maximum	Průměr/ Average	Medián/ Median	Počet vzorků/ Number of samples	Minimum	Maximum	Průměr/ Average	Medián/ Median
2009	335	0.2	6.0	1.3	0.9	9	< 0.2	0.6	0.2	0.2
2010	242	< 0.2	7.8	1.0	0.7	9	< 0.2	< 0.2	0.2	0.2
2011 (I. a II. Q.)	65	< 0.2	5.0	1.0	0.7	4	< 0.2	< 0.2	0.2	0.2
Rok/Year	Zahraniční slady/Foreign malts									
	NDMA					NPYR				
	Počet vzorků/ Number of samples	Minimum	Maximum	Průměr/ Average	Medián/ Median	Počet vzorků/ Number of samples	Minimum	Maximum	Průměr/ Average	Medián/ Median
2009	9	0.6	1.6	1.0	1.0	0	–	–	–	–
2010	55	< 0.2	5.3	1.3	1.2	7	< 0.2	0.4	0.2	0.2
2011 (I. a II. Q.)	58	< 0.2	2.5	1.1	1.0	2	< 0.2	< 0.2	0.2	0.2

Jednalo se o světlé slady pšenišského typu, slady mnichovského typu, a dále slady karamelové a barvicí. Ze získaných naměřených hodnot byl prováděn po zmíněné období monitoring, z něhož vyplynuly následující informace.

V tab. 1 jsou uvedeny výsledky obsahu těkavých N-nitrosaminů NDMA a N-nitrosopyrrolidinu (NPYR) ve vzorcích světlého sladu pšenišského typu v letech 2005 až 2010 původem z ČR i zahraničí. Z těchto hodnot je zřejmé, že sice došlo v průběhu posledních pěti let ke snížení počtu vzorků vykazujících extrémní obsah NDMA, nicméně průměr respektive medián výsledků se pohybuje již dlouhodobě okolo hodnoty 1,1 µg/kg. Dále lze konstatovat, že obsah NPYR ve vzorcích světlých sladů pšenišského typu je zanedbatelný a pohybuje se až na drobné výjimky pod mezí stanovitelnosti metody, tedy pod hodnotou 0,2 µg/kg.

Porovnání obsahu těkavých N-nitrosaminů v tuzemských a zahraničních vzorcích světlého sladu pšenišského typu v průběhu posledních dvou let uvádí tabulka 2. Jak vyplývá z těchto výsledků, průměrné obsahy i medián byly u tuzemských piv nepatrně nižší v porovnání s pivy zahraničními. Na druhé straně se však mezi tuzemskými slady vyskytly případy s vyšším obsahem NDMA v porovnání se vzorky zahraničními, například maximální naměřená hodnota u jednoho z českých sladů v roce 2010 byla 7,8 µg/kg.

Rozdíly v obsahu těkavých N-nitrosaminů ve vzorcích speciálních sladů sumarizuje tabulka 3. Naměřené koncentrace NDMA a NPYR v různých druzích speciálních sladů potvrzují námi dříve publikované závěry [9,10], stejně jako fakt, že jiné těkavé N-nitrosaminy nebyly ve všech analyzovaných vzorcích sladů nalezeny. Z výsledků je zřejmé, že technologie výroby mnichovského sladu podporuje vznik zejména NDMA, maximální naměřená hodnota v roce 2006 byla například 11,0 µg/kg. I v ostatních letech jsou hodnoty NDMA značně vysoké. Zvýšení teploty při výrobě karamelového sladu vede k mírnému

at this temperature. The sample volume of 5 µl was introduced by splitless injection (50 s).

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

During the last 6 years (2005–2010) a number of domestic and foreign malt samples were tested in our laboratory. The samples came from pale Pilsner malts, Munich malts, caramel malts and black malts. The test results were analyzed and the information acquired is given below.

Tab. 1 summarizes contents of volatile N-nitrosamines NDMA and NPYR in samples of domestic and foreign pale Pilsner malts from 2005 to 2010. It is evident that during the last five years the number of samples with an extreme content of NDMA decreased. However, both the averages and the medians indicate long-term values of about 1.1 µg/kg. The contents of NPYR in the pale Pilsner malts are negligible and remain mostly under the detection limit of 0.2 µg/kg.

The comparison of volatile N-nitrosamines in domestic and foreign pale Pilsner malts during the last two years is shown in Tab.2. The average and median values for NDMA content in the domestic malts were slightly lower. Nevertheless, some samples of the domestic pale Pilsner malts have substantially higher contents of NDMA than the foreign malts. For example, the highest value of 7.8 µg/kg was determined by one Czech malt from 2010.

The differences in the content of volatile N-nitrosamines in the samples of special malts are summarized in Tab. 3. The determined concentrations of NDMA and NPYR coincided with the values in our studies published previously [9, 10] and also confirmed the absence of other volatile N-nitrosamines. The results indicate that the production technology for the Munich malt especially enhances the development

Tab. 3 Porovnání obsahu těkavých N-nitrosaminů u různých typů speciálních sladů / Comparison of the contents of volatile N-nitrosamines in the samples of special malts

Rok/Year	NDMA (µg/kg)			NPYR (µg/kg)		
	Mnichovský slad/ Munich malt	Karamelový slad/ Caramel malt	Barvicí slad/ Black malt	Mnichovský slad/ Munich malt	Karamelový slad/ Caramel malt	Barvicí slad/ Black malt
2005	0.5–9.6 (2.5)	< 0.2–7.6 (1.3)	< 0.2	< 0.2	< 0.2–1.2 (0.3)	< 0.2
2006	0.4–11 (2.8)	0.2–0.5 (0.4)	< 0.2	< 0.2	< 0.2–1.0 (0.2)	< 0.2
2007	0.7–0.7 (0.7)	0.2–0.7 (0.4)	< 0.2	< 0.2	< 0.2–0.5 (0.3)	< 0.2
2008	3.8–5.0 (4.3)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2–1.0 (0.3)	< 0.2
2009	–	< 0.2–0.3 (0.2)	< 0.2	< 0.2	< 0.2–0.9 (0.5)	< 0.2
2010	0.8–6.1 (3.5)	< 0.2–7.6 (0.8)	< 0.2	< 0.2	< 0.2–1.1 (0.3)	< 0.2
2011 (i. a II. Q.)	0.4–2.1 (1.0)	–	–	< 0.2	–	–

vzestupu obsahu obou vznikajících N-nitrosaminů, tedy jak NDMA tak i NPYR, naměřené koncentrace však zdaleka nedosahují takových hodnot jako u sladu mnichovského. Pražící teploty při výrobě barvícího sladu naopak vedou k významnému snížení jejich obsahu. K tomuto faktu přispívá značná těkavost NDMA a NPYR.

Je zřejmé, že doporučená hodnota obsahu NDMA 1,0 µg/kg je pro mnichovské slady zbytečně přísná, neboť jejich podíl v celkovém objemu sypání při výrobě piva není zdaleka dominantní. Na druhou stranu však získané výsledky potvrzují nutnost pečlivého dodržování správného technologického postupu výroby sladu a neustálou pravidelnou kontrolu vyráběných sladů na obsah těkavých N-nitrosaminů. Vzhledem k finanční náročnosti této analýzy je bohužel tato kontrola u některých menších sladoven podceňována. Toto tvrzení potvrzuje i nedávno uveřejněný článek publikovaný v Brauweltu [15], kdy byl v Německu odhalen slad s alarmujícím obsahem NDMA 25 µg/kg.

S ohledem na výše zmíněné skutečnosti by zřejmě stálo za úvahu zvýšit doporučený limit ČSPS pro obsah NDMA ve světých sladech na 2,5 µg/kg tak, jak je tomu například v Německu. U mnichovských sladů by mohla být tato hodnota v případě NDMA zvýšena na 5,0 µg/kg, neboť ostatní těkavé N-nitrosaminy se ve sladu běžně nevyskytují.

## 4 ZÁVĚR

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že problém zvýšeného obsahu NDMA a NPYR v tuzemských i zahraničních sladech tak, jak jsme se s ním setkávali v minulosti, byl sice zavedením moderních technologií hvozďení a správných výrobních postupů v zásadě vyřešen, nicméně některé znepokojující výsledky potvrzují neustálou nutnost pravidelné kontroly zdravotní nezávadnosti vyráběného sladu, aby se tak včas upozornilo na možnou technologickou odchylku. Zvýšenou pozornost vyžadují zejména slady speciální, jmenovitě mnichovské slady a slady karamelové. Klesající počet analyzovaných vzorků na obsah NDMA a NPYR však tomuto požadavku neodpovídá a může přinést některým výrobcům piva v budoucnu i nezanedbatelné finanční ztráty, způsobené nutností stáhnout výrobky z trhu z důvodu překročení povoleného obsahu těkavých N-nitrosaminů.

### Poděkování:

Tato práce je součástí Výzkumného záměru MSM 6019369701. Autoři dále děkují subjektům sdruženým v ČSPS za podporu při řešení tohoto úkolu. Zvláštní dík náleží našim kolegům z AZL, bez jejichž pomoci a poskytnutých cenných rad by tato práce nemohla vzniknout.

## Literatura / References

1. Kellner, V., Čulík, J., Basařová, G.: Problematika N-nitrosaminů – vznik a vlastnosti. *Kvasny Prum.* **28**, 1982, 7.
2. Kellner, V., Čulík, J., Basařová, G.: Analytika N-nitrosaminů. *Kvasny Prum.* **28**, 1982, 99.
3. Kellner, V., Čulík, J., Basařová, G.: N-nitrosaminy ve sladu – vznik a odstraňování. *Kvasny Prum.* **29**, 1983, 29.
4. Špinar, B., Kellner, V., Čulík, J.: Problematika pesticidů I. Rozdělení pesticidů a jejich aplikace v zemědělství. *Kvasny Prum.* **29**, 1983, 217.
5. Špinar, B., Kellner, V., Čulík, J.: Problematika pesticidů II. Analýza reziduí pesticidů v zemědělských produktech. *Kvasny Prum.* **29**, 1983, 242.
6. Špinar, B., Kellner, V., Čulík, J.: Problematika pesticidů III. Pesticidy v pivovarství. *Kvasny Prum.* **29**, 1983, 265.
7. Kellner, V., Špinar, B., Čulík, J., Frantík, F.: Pesticidy jako možné prekurzory N-nitrosaminů. *Kvasny Prum.* **30**, 1984, 145.
8. Čulík, J., Kellner, V., Špinar, B., Prokeš, J., Basařová, G.: Těkavé N-nitrosaminy ve sladu. I. Vliv aplikace pesticidů a dusíkatých hnojiv ve vegetačním období na obsah těkavých N-nitrosaminů v ječmeni a sladu. *Kvasny Prum.* **35**, 1989, 289.
9. Čulík, J., Kellner, V., Špinar, B., Ilčík, F., Basařová, G.: Těkavé N-nitrosaminy ve sladu. II. Vliv základních technologických podmínek hvozďení na obsah N-nitrosodimethylaminu ve sladu. *Kvasny Prum.* **35**, 1989, 353.
10. Čulík, J., Kellner, V., Špinar, B., Prokeš, J., Basařová, G.: Těkavé N-nitrosaminy ve sladu. III. Vliv technologie klíčení ječmene a vznik prekurzorů N-nitrosodimethylaminu v zeleném sladu a obsah N-nitrosodimethylaminu v hotovém sladu. *Kvasny Prum.* **36**, 1990, 162.
11. Čulík, J., Kellner, V.: Toxic Compounds Arising by Interaction of Food Constituents with Food Additives – Part A Nitroso Compounds. V knize *Natural Toxic Compounds of Foods. Formation and Changes During Food Processing and Storage*. Ed. Jiří Daviděk, CRC Press, Boca Raton FL, USA, 1995, 229–249.
12. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Lebensmittel, Rückstände, Nitrosamine (<http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/rueckstaende/nitrosamine>)
13. Zákon o potravinách č. 110/1997 Sb. v úplném znění č. 224/2008
14. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 305/2004 Sb., kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách
15. An. Aufruf zum NDMA-Monitoring, *Brauwelt* **23**, 2011, 691.

of NDMA. For example, the highest measured value in the year 2006 was 11.0 µg/kg. Also in other years rather high values for the NDMA contents were found. The increased temperature needed for the production of caramel malts promotes the development of the both volatile N-nitrosamines, NDMA and NPYR but the concentrations found were by far not as high as for the Munich malt. On the contrary, because of their considerable volatility the higher roasting temperature in the production of black malt causes a substantial decrease in the content of these components.

It is obvious that the recommended value for the NDMA content of 1.0 µg/kg is too rigorous for the Munich malts, since their share in the total volume of grist in the beer production is by no means dominant. Nevertheless, the results found confirm the need for careful monitoring of the correct technological approach in malt production and a permanent regular control of the content of volatile N-nitrosamines. Unfortunately, due to the high cost of these analyses this control is often neglect by some smaller malt-houses. This fact is also confirmed by a study recently published in *Journal Brauwelt* [15] which revealed malt produced in Germany with an alarming NDMA content of 25 µg/kg.

In view of the facts mentioned above, consideration should be given to raising the limit for NDMA content in pale malts recommended by CBMA to the value of 2.5 µg/kg as is the case in Germany. A value of 5 µg/kg could be suggested for the NDMA content in Munich malts since no other volatile N-nitrosamines are normally present.

## 4 CONCLUSIONS

The results obtained lead to the conclusion that in the past the very common problem with increased contents of NDMA and NPYR in domestic and foreign malts was resolved by the introduction of modern kilning processes and optimal production approaches.

Nevertheless, some alarming results support the necessity of a regular control of the health risks for the malt produced. Hereby, a possible technological error could be detected. An increased attention should be focused on special malts, particularly on Munich malts and caramel malts. The decreasing number of samples analyzed for NDMA and NPYR contents does not reflect this demand. It could cause substantial financial losses to some producers in the future as products with a content of volatile N-nitrosamines over the allowed limit could be recalled.

*Translated by Ing. Eva Paterson*

*Recenzovaný článek / Reviewed paper*

*Do redakce došlo / Manuscript received: 2. 9. 2011*

*Přijato k publikování / Accepted for publication: 9. 10. 2011*