

## Obsah kovů ve sladu a jejich bilance při sladování

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSC., Ing. PAVEL ČEJKA, FRANTIŠEK FRANTÍK, prom. chemik, Výzkumný ústav pivovar-  
ský a sladařský, 120 44 Praha 2

**Klíčová slova:** ječmen, slad, sladování, složení, kovy.

### 1. ÚVOD

Po vyhodnocení použitelnosti různých metod přípravy vzorků sladů k analýze metodou AAS [1] byly v této práci stanoveny některé kovy ve sladech čs. provincie a konečné bilance obsahu těchto kovů ve vzorcích ječmene, z něho vyrobeného sladů a odpadu — sladového květu, který je využíván jako krmivo, a je tedy určité riziko, že nahromadění některých toxických prvků v tomto produktu může mít nepříznivý vliv na zdraví člověka.

### 2. PŘÍSTROJE A METODY

#### 2.1 Výběr vzorků a měření kovů

K proměření obsahů kovů v čs. sladech bylo vybráno 13 vzorků z těchto sladoven: Olomouc-Holice, Olomouc-Nová ulice, Olomouc-Bělidla, Hodonice, Brodek u Přerova, Prostějov-Blahoslavova, Prostějov-Fučíkova, Chrudim, Ivanovice n. H., Litovel a Zábřeh. Šlo tedy vesměs o exportní sladovny. Ve sladech byly měřeny tyto kovy: Al, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, F, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn.

Ke zkoumání látkové bilance bylo použito 5 sad vzorků ječmen-sladových květ z VÚPS Brno a sledovány tyto kovy: Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr a Zn.

#### 2.2 Příprava vzorků

Vzorky byly připraveny mineralizací na suché i mokré cestě (vždy 2X paralelně) a k měření použity vždy vhodující metody nebo obě současně, stejně jako u Be a Cr, které nebyly v práci [1] z tohoto hlediska zkoumány. Pro Al a Pb byly použity vzorky připravené na suché cestě, které poskytovaly vyšší hodnoty. Přesný popis postupu byl publikován v [1].

#### 2.3 Přístrojová technika

Stanovení všech kovů bylo prováděno na AA spektrometru Varian-Techtron, model AA 475 ABD. Technika měření a základní přístrojové parametry jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1. Podmínky měření na AAS

Kov	Technika měření	Spektrální čára	Dolní hranice rozsahu měřitelnosti (mg/kg)
Al	PLAMEN $N_2O/C_2H_2$	242,8	0,2
Be	WETA ( $T_{at} = 2500\text{ }^{\circ}C$ )	234,9	0,001
Ca	PLAMEN $N_2O/C_2H_2$	422,7	0,01, 0,1 a
Cr	WETA ( $T_{at} = 2300\text{ }^{\circ}C$ )	357,9	0,001
Cu	PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	324,8	0,01
Fe	PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	248,3	0,03
K	PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	766,5	0,03
		404,4	10
Li	AES, PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	670,8	0,001
Mg	PLAMEN $N_2O/C_2H_2$	202,6	5,50 a
Mn	PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	279,5	0,01
Na	PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	589,6	0,5, 5 a
Ni	WETA ( $T_{at} = 2500\text{ }^{\circ}C$ )	232,0	0,005
Pb	WETA ( $T_{at} = 1900\text{ }^{\circ}C$ )	217,0	0,001
Sr	PLAMEN $N_2O/C_2H_2$	460,7	0,01
Zn	PLAMEN vzduch/ $C_2H_2$	213,9	0,005, 0,05 a

VYSVĚTLIVKY: WETA — elektrotermický atomizátor WETA-80 [wolframový]  
AES — atomová emisní spektrometrie  
 $T_{at}$  — teplota atomizace  
a — hořák otočen o  $90^{\circ}$

## 3. OBSAH KOVŮ VE SLADECH

### 3.1 Úvod

Měření kovů ve sladech prováděla v zahraničí řada autorů, v novější době zejména Mändl *et. al.* [1973] [2] a Helin [1975] [3]. Hodnoty koncentrací pro jednotlivé kovy jsou uvedeny spolu s výsledky získanými v této práci v tab. 2.

Pro srovnání jsou dále uvedeny koncentrace kovů v ječmenu, získané měřením 47 vzorků finskými autory [4] (údaje v mg/kg): Al — 4–220 (průměr 22,4); Ca — 270–480 (průměr 346); Cd — 0,004–0,037 (0,025); Cr —



Tab. 2. Obsahy kovů v čs. sladech a porovnání s literárními údaji

Kov	Čs. slady c [mg/kg] rozsah c		Literární údaje c [mg/kg] rozsah c		Od- kaz
Al	2,36	2,0 — 2,8	5,5	2 — 9	(6)
Be	pod 0,01	—	nebyly nalezeny		
Ca	542,8	467 — 675	697	616 — 820	(2)
			291	— 408	(3)
Cr	0,06	0,03 — 0,13	nebyly nalezeny		
Cu	4,97	4,0 — 7,8	5,6	4,4 — 7,7	(2)
			4,1	— 9,0	(3)
Fe	38,35	30,2 — 43,2	47	32,4 — 79,9	(2)
			43,1	— 47,7	(3)
K	3024	2805 — 3319	3477	3020 — 4230	(2)
Li	0,11	0,03 — 0,23	nebyly nalezeny		
Mg	1253	1042 — 1685	1250	1180 — 1400	(2)
			911	— 1435	(3)
			1162	1032 — 1255	(7)
Mn	11,57	8,4 — 16,7	13,6	7,6 — 19,5	(2)
			4,3	— 13,3	(3)
Na	41,85	29,4 — 80	32,1	21,7 — 54,2	(2)
Ni	0,26 pod	0,01 — 0,9	0,39	0,09 — 0,9	(8)
			0,2	—	(3)
Pb	0,07 pod	0,01 — 0,12	0,2	—	(3)
Sr	2,53	1,86 — 4,67	nebyly nalezeny		
Zn	27,13	25,3 — 34,5	35,4	25,4 — 53,2	(2)
			15,9	13,5 — 18,5	(5)
			10,5	— 33,6	(3)

0,008—0,133 (0,032); Cu — 4,7—9,1 (6,5); Fe — 43—130 (56,4); K — 3900—7000 (5100); Mg — 1100—1400 (1150); Mn — 16—34 (21,6); Ni — 0,03—0,4 (0,2); Pb — 0,02—0,15 (0,07); Zn — 26—44.

### 3.2 Diskuse výsledků

V porovnání s publikovanými údaji bylo velmi dobré shody dosaženo u Cu, Mg, Mn a Ni; u Al, Ca, Fe a K byly naše hodnoty podstatně nižší, naopak vyšší koncentrace jsme našli u Na. V případě Zn leží naše hodnoty mezi údaji prací [2] a [5]. Pro zbylé prvky nebylo nalezeno v literatuře srovnání.

V zásadě lze říci, že z hlediska obsahu kovů není zásadního rozdílu mezi našimi a zahraničními slady.

## 4. BILANCE KOVŮ BĚHEM SLADOVÁNÍ

### 4.1 Úvod

Proces sladování lze zhruba rozdělit na 3 základní fáze: máčení, klíčení a hvozďení. Z hlediska změn obsahu kovů je v první fázi (máčení) možný úbytek obsahu kovů vyluhováním do máčecí vody nebo naopak absorpcí kovů obsažených ve vodě může obsah kovů stoupnout. Všechny tyto změny koncentrací mohou připadat v úvahu především u K, Na, Ca, Mg, které jsou v zrnu obsaženy v největších množstvích. Ca a Mg tvoří podstatný podíl kationtů v běžných vodách. V průběhu klíčení by se teoreticky obsah kovů neměl měnit, v úvahu připadá pouze ztráta celkové hmotnosti zrna prodýcháním. Ve stadiu hvozďení mohou vzniknout ztráty vytěkáním některých kovů vlivem zvýšené teploty (např. Cd [9]), současně však nastala kontaminace různými stopovými prvky obsaženými ve vzduchu, resp. ve spalínách zařízení vytápějícího hvozď (tuto možnost nelze opominout ani u nepřímo vytápěných hvozďů).

Závažné změny obsahu kovů v zrnu vznikají při odkličování, kdy část prvků přejde do sladového květu (a odpadů), část zůstává v konečném produktu — sladu. Celková hmotnostní bilance ječmen-slad-sladový květ vyjádřená na 100 dílů sušiny je takováto: 88 dílů připadá na slad, 4 díly na sladový květ, zbytek se prodýchává (organické látky přeměněné na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O).

Již při studiu jiných cizorodých látek (N-nitrosaminy [10]) se prokázalo, že tyto kontaminanty se hromadí převážně ve sladovém květu a jedním z cílů této práce bylo zjistit, zda stejný jev nastává i u kovů, zvláště toxických.

### 4.2 Metodika vyhodnocování výsledků

U každého vzorku byla změřena vlhkost a naměřené hodnoty koncentrací získané metodou AAS byly propoč-

teny na sušinu. Hodnoty vlhkosti všech vzorků jsou uvedeny v tab. 3. Distribuce původního obsahu kovů v ječmenu do sladu a sladového květu je pak uvedena v % spolu s naměřenými a přepočtenými hodnotami v tab. 4.

Tab. 3. Vlhkosti vzorků ječmene, sladu a sladového květu (%)

Vzorek	Ječmen	Slad	Sladový květ
1	11,1	5,7	7,6
2	11,2	5,5	7,7
3	10,8	5,4	7,3
4	11,1	5,3	7,5
5	10,8	5,2	7,3

Tab. 4. Koncentrace kovů v ječmenu, sladu a sladovém květu přepočtená na sušinu (mg/kg) a její poměr k obsahu v původním ječmenu vyjádřený v %

	Ječmen c	Slad c	Δ	Sladový květ c	Δ
VÁPŇÍK					
1	483	716	148	1310	271
2	389	651	167	1051	270
3	417	596	143	769	184
4	334	530	159	723	217
5	325	486	150	728	224
průměr			153,4		233,2
CHROM					
3	0,22	0,44	200	0,60	272
4	0,63	0,79	125	1,08	171
5	0,81	0,82	101	1,18	146
průměr			142		196,3
MĚD					
1	6,3	7,2	114	23,5	373
2	7,8	7,8	100	31,5	404
3	6,3	6,5	103	20,1	319
4	7,0	8,0	114	25,1	359
5	7,4	6,8	92	28,0	378
průměr			104,6		366,6
ŽELEZO					
1	27,0	38,5	143	96,3	385
2	32,3	39,6	124	122	377
3	26,9	33,5	125	74,4	277
4	27,7	35,7	129	78,5	273
5	25,1	28,9	115	59,0	235
průměr			127,2		311,4
DRASLÍK					
1	4691	2980	63,5	14070	300
2	3998	2931	73,3	13430	336
3	4652	2500	53,7	18190	391
4	3858	3180	82,4	17215	446
5	3206	1688	52,7	3970	124
průměr			65,1		319,4
HÖRČÍK					
1	1389	1410	102	1510	109
2	1284	1354	105	1192	93
3	1317	1295	98	1206	91
4	1327	1367	103	1205	90
5	1267	1044	82	1122	89
průměr			98,0		94,4
MANGAN					
1	9,2	8,9	96	20,2	220
2	10,4	9,7	93	24,6	237
3	11,2	10,3	92	21,6	193
4	12,8	11,2	86	26,9	210
5	10,3	9,5	92	21,9	213
průměr			92,3		214,6
SODÍK					
1	73	42	58	132	181
2	38	33	87	112	295
3	43	14	32	58	135
4	24	18	75	63	263
5	24	13	54	65	211
průměr			61,2		217,0
STRONCIUM					
1	1,98	2,25	114	3,86	195
2	1,69	1,99	118	3,09	183
3	1,79	2,06	116	3,32	185
4	1,82	1,90	104	2,97	163
5	1,68	2,01	120	3,06	182
průměr			114,4		181,6
ZINEK					
1	31,9	41,3	129	98	307
2	31,9	36,6	115	104	326
3	30,9	33,0	107	74	239
4	29,8	37,0	124	73	246
5	27,7	31,8	115	78	281
průměr			118,0		279,9



Úhrnná bilance jednotlivých kovů byla vypočtena podle rovnice  $100 c_j = 4 c_{sk} + 88 c_s$ , kde číselné konstanty vyjadřují hmotnostní poměry a  $c$  koncentrace kovů v ječmenu ( $j$ ), sladovém květu ( $sk$ ) a sladu ( $s$ ). Poměr pravé strany rovnice k levé je pak pro jednotlivé kovy uveden v tab. 5.

Tab. 5. Bilance produktů sladování (slad, sladový květ) v poměru k ječmenu (hodnoty jsou uvedeny v %)

Vzorek	1	2	3	4	5	Průměr
Ca	141,3	158,1	133,2	148,3	140,6	144,3
Cr	—	—	206,3	117,0	94,7	139,3
Fe	140,9	123,0	120,7	124,8	110,7	124,0
Zn	126,2	114,0	103,5	119,1	112,2	115,0
Sr	107,8	110,9	108,7	98,4	112,6	107,7
Cu	115,4	104,1	103,5	114,8	96,0	106,8
Mn	93,9	91,5	88,5	85,5	89,7	89,8
Mg	88,6	96,5	90,2	94,3	75,8	89,0
K	67,9	78,0	62,9	90,4	51,3	70,1
Na	57,9	88,2	34,1	76,5	58,5	63,0

### 4.3 Diskuse výsledků

Při vyhodnocování výsledků je v první řadě třeba uvažovat některé faktory limitující realitu získaných čísel:

— **chyba měření:** koncentrace kovů byly měřeny ve zředění 1:10, což v některých případech nutilo k práci na dolním okraji měřitelných rozsahů. Určité ztráty vzrůstají i v průběhu samotné přípravy vzorku (viz [1]). Pro větší počet vzorků by však průměrné hodnoty měly tyto chyby z větší části eliminovat.

— **ztráty a kontaminace během sladování:** část kovů se může ztratit při odklívání ve formě prachu, a tím je úhrnná bilance poněkud (lze však předpokládat, že nepodstatně) zkreslena. Nelze vyloučit ani sekundární kontaminaci vzorků během přípravy a skladování ještě před vlastní přípravou k analýze. Tyto jevy jsou však náhodné a neměly by se ve stejné míře projevit u většího počtu vzorků současně, navíc kontaminace celkového povrchu vzorku, z něhož byly odebrány dvě navážky (pro některé kovy čtyři), by se musela projevit v podstatně nižší reprodukovatelnosti výsledků.

Přes uvedené výhrady lze na základě shody hodnot u většiny vzorků pokládat bilanci kovů za odpovídající realitě.

V zásadě se prokázalo, že prakticky všechny kovy (s výjimkou Mg) se zakoncentrují ve sladovém květu (v průměru více než dvojnásobně). Přestože naše experimenty nebyly prováděny s kovy uváděnými vysloveně jako toxické, nedá se očekávat, že by situace u těchto kovů byla v zásadě odlišná. Míra zakoncentrování je však odlišná. Největších hodnot bylo dosaženo u mědi (366 %), draslíku (319 %) a železa (311 %). Kromě Mg, jehož koncentrace ve sladovém květu byla nižší než v ječmenu (94 %) se uvedený jev vyskytl v nejnižší míře u Sr (181 %) a Cr (196 %).

V hotovém sladu byla koncentrace v 5 případech nižší nebo stejná, v 5 vyšší než v původním ječmenu. Nejvíce se zvýšil obsah Ca (153 %) a nejvíce ubylo alkalických kovů (61 % — Na a 65 % — K, což je zajímavé vzhledem k vysokému stupni zakoncentrování tohoto kovu ve sladovém květu).

Srovnání obsahu kovů ve sladu a sladovém květu vzhledem k jejich koncentraci v původním ječmenu vychází takto:

Obsah 4 kovů (Ca, Cr, Fe a Zn) se v produktech statisticky významně zvýšil. V případě Cr jde pravděpodobně o náhodnou sekundární kontaminaci (u 3 měřených vzorků byl poměr v rozmezí 84,7—206,3 %). U vápníku by mohlo jít o absorpci tohoto kovu během máčení, což by si vyžádalo další experimenty s touto fází sladování, u Zn a Fe se však toto předpokládá nedá, zde se patrně jedná o kontaminaci až v dalších fázích technologického procesu.

S přihlédnutím k různým faktorům omezujícím přesnost měření lze obsah stroncia a mědi pokládat za přibližně konstantní. U mědi je, jak už bylo výše uvedeno, významné zakoncentrování do sladového květu.

Obsah zbylých 4 kovů (Mn, Mg, K, Na) se v produktech sladování snížil, v případě sodíku na 63 %. Jedná se (s výjimkou Mn) vesměs o kovy, které tvoří snadno rozpustné sloučeniny a mohou být proto vyluhovány do máčecí vody. U K a Na lze také do jisté míry předpokládat částečné ztráty vytěkáním při hvozdění. Zatímco u K, Na a Mn zůstává vysoký podíl ve sladovém květu, hořčík je podle všeho distribuován rovnoměrně v celém zrna.

### 5. ZÁVĚR

Tato práce si kromě získání orientačního přehledu o obsahu kovů ve sladech kladla za cíl především odbrat dostatek experimentálních údajů o chování běžných kovů na počátku a na konci procesu sladování. Na základě těchto údajů bude nyní možno provádět modelové pokusy se snahou objasnit příčiny ztrát a hlavně kontaminaci sladu a sladového květu různými kovy. Nahromadění těžkých, zejména toxických kovů ve sladovém květu je vzhledem k využití tohoto odpadu ke krmeným účelům varující skutečností, kterou vzhledem k možnému negativnímu dopadu na obsah cizorodých kovů v masě a masných výrobcích nelze přehlížet.

### 6. Literatura

- [1] KELLNER V., ČEJKA P., FRANTIČ F.: Kvas. prům. 32, 1986, s. 26.
- [2] MANDL B., HOPULELE T., PIENDL A.: Brauwissenschaft 26, 1973, s. 307.
- [3] HELIN T. R. M.: Metal Ions in Brewing, Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, 1975.
- [4] Acta Agriculturae Scandinavica, Suppl. 22: Mineral Element Composition of Finnish Foods, Stockholm 1980.
- [5] JOPPIEN P. H., MEINE W., MAHAHRENS W.: Mschr. Brau. 13, 1930, s. 133.
- [6] HUDSON J. R.: J. Inst. Brew. 61, 1955, s. 127.
- [7] KOLBACH P., RINKE W.: Mschr. Brau. 16, 1963, s. 11.
- [8] STONE I. M.: U. S. Patent 3, 1964, 472, Jan 25th 1955, Cit. podle [3].
- [9] HEYSE K. U., DONHAUSER S.: Proc. EBC, Copenhagen 1981, s. 249.

**Kellner V. - Čejka P. - Frantič F.: Kovy ve sladu II. Obsah kovů ve sladu a jejich bilance při sladování.** Kvas. prům. 32, 1986, č. 4, s. 73—76.

V první části práce bylo provedeno proměření obsahu 15 kovů ve výrobcích exportních sladoven ČSR. Koncentrace se pohybovaly v běžně publikovaných rozmezích, v některých případech (Al, Ca, Fe, K) byly nižší, v případě Na vyšší, než uvádějí zahraniční práce. Studium hmotnosti bilance kovů při sladování potvrdilo, že dochází k značnému hromadění většiny kovů ve sladovém květu (s výjimkou Mg), přičemž nejvíce se tato skutečnost projevila u mědi (nárůst na 366,6 %). Celkově vzrostl u 4 kovů obsah v produktech oproti ječmenu (Ca, Cr, Fe, Zn), a u 2 (Sr a Cu) se celkový obsah výrazně nezměnil, u Mn, Mg, K, Na došlo naopak k poklesu (u Na až na 63,0 %). Objasnění těchto jevů si vyžádá další studium pomocí modelových pokusů.

**Келлер, В., Чейка, П., Франтик, Ф.: Металлы в солоде II. Содержание металлов в солоде и их балансирование в процессе солодоращения.** Квас. прум. 32, 1986, № 4, стр. 73—76.

В первой части работы было проведено измерение содержания пятнадцати металлов в продуктах заводов производства солода, проводящих его вывоз, ЧСР. Концентрации их колебались в обычно публикуемых пределах, в некоторых случаях (алюминий, кальций, железо, калий) были ниже, чем приводятся в зарубежных работах, для натрия выше. Изучение массового баланса металлов при исследовании подтвердило, что происходит значительное накопление большинства металлов в солодовых ростках (за исключением магния), причем наиболее этот факт проявился в случае меди (прирост до 366,6 %). Суммарно для четырех металлов содержание в солоде по сравнению с ячменем повысилось (кальций, хром, железо, цинк), содержание двух (стронций, медь) выразительно не изменилось и в случае марганца, магния, калия, наоборот, привело к понижению



(натрия до 63,0 %). Объяснение причин этих явлений будет требовать дальнейшего исследования при помощи экспериментов-моделей.

**Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Metals in Malt II. Quantity of Metals in Malt and Their Balance During Malting.** Kvas. prům. 32, 1986, No. 4, pp. 73—76.

The contents of 15 metals in products of Czechoslovak Malting-Houses that exports malt were determined in the first part of the study. The concentrations were in usually published extents, in the case of Al, Ca, Fe, K were lower with Na higher than those found in the foreign studies. The study of the mass balance of metals during malting showed that a significant accumulation of the majority of metals is in the buds (with the exception of Mg). The highest accumulation was observed with Cu (an increase to 366.6 %). Comparing barley with the final product the contents of 4 metals (Ca, Cr, Fe, Zn) increased, with 2 metals (Sr, Cu) remained unchanged and with Mn, Mg, K, Na decreased (with Na to 63 %). An explanation of reasons of these phenomenons needs further studies with model experiments.

**Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Metalle im Malz II. Gehalt der Metalle im Malz und ihre Bilanz beim Mälzen.** Kvas. prům. 32, 1986, Nr. 4, S. 73—76.

In dem 1. Teil der Arbeit wurde in den Erzeugnissen der Exportmälzereien der ČSR der Gehalt von 15 Metallen festgestellt. Die Konzentrationen der Metalle bewegten sich meist innerhalb der geläufig veröffentlichten Bereiche, in einigen Fällen waren die ermittelten Konzentrationen niedriger (Al, Ca, Fe, K), bei Na höher als die in den ausländischen Arbeiten angeführten Werte. Das Studium der Massebilanz der Metalle beim Mälzen bestätigte, daß es zu einer beträchtlichen Anhäufung der meisten Metalle (mit Ausnahme von Mg) in den Malzkeimen kommt, und zwar am markantesten bei Kupfer (Anstieg auf 366,6 %). In der Gesamtübersicht wurde bei 4 Metallen die Steigerung des Gehalts in den Produkten gegenüber der Gerste festgestellt (Ca, Cr, Fe, Zn), bei 2 Metallen (Sr, Cu) kam es zu keiner wesentlicher Änderung, bei Mn, Mg, K, Na wurde das Absinken des Gehalts ermittelt (bei Na bis auf 63 %). Die Aufklärung der Ursachen dieser Erscheinungen erfordert ein weiteres Studium mit der Applikation von Modellversuchen.