

(72) ZIMMERMANN, Didier, FR

(72) GENDRE, François, FR

(72) CARNIELO, Michel, FR

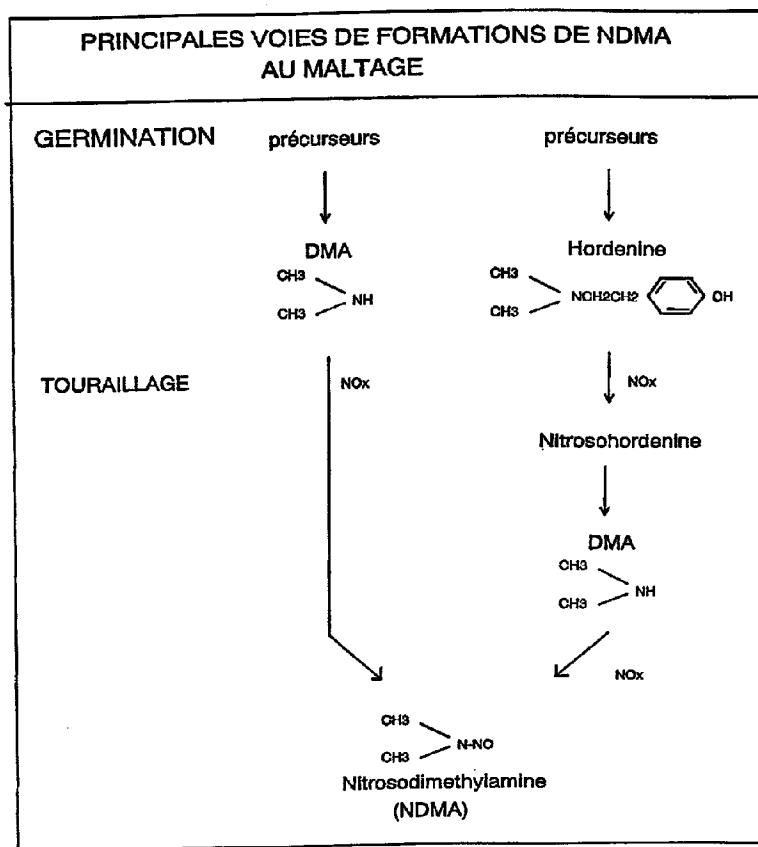
(71) BRASSERIES KRONENBOURG BK S.A., FR

(51) Int.Cl.⁶ C12C 1/00

(30) 1995/05/16 (95/05765) FR

(54) **METHOD FOR MALTING BARLEY AND IMPROVED MALT
THUS OBTAINED**

(54) **PROCEDE DE MALTAGE D'ORGE ET MALT AMELIORE
AINSI OBTENU**



(57) La présente invention a pour objet un procédé de maltage d'orge, comportant une étape de trempage, une étape de germination et une étape de touraillage. Pour obtenir un faible taux de nitrosodiméthylamine (NDMA) dans le malt après touraillage, tout en évitant l'addition de soufre au touraillage, l'orge en trempage est acidifiée à

(57) The object of the invention is a method for malting barley, including a mashing step, a germinating step and a kiln drying step. In order to obtain a low level of nitrosodimethylamine (NDMA) in the malt after the kiln drying step, while avoiding the addition of sulphur during said step, the mashed barley is acidified at a pH



(21) (A1) **2,221,052**
(86) 1996/05/10
(87) 1996/11/21

stabilisé compris entre 3,5 et 4,6 au cours d'au moins une sous-étape de trempage. Le mécanisme mis en oeuvre est la réduction dans le malt vert de la Diméthylamine (DMA), ce qui limite la production ultérieure de nitrosamines dans le malt. L'invention concerne également un malt amélioré comprenant entre 81 % et 82 % d'extrait, un taux de protéines solubles compris entre 4 % et 5 %, une viscosité comprise entre 1,4 et 1,5 mPas, une homogénéité de modification > 72 % et un taux de NDMA < 1 %, et un taux de .beta.-glucanes solubles < 200 mg.

stabilized pH of 3.5 to 4.6 during at least one mashing sub-step. The technique used includes reducing the dimethylamine (DMA) in the green malt, which limits the subsequent production of nitrosamines in the malt. An improved malt is further described, which contains 81-82 % of extract and 4-5 % of soluble proteins and has a viscosity of 1.4-1.5 mPas, a mellowness homogeneity > 72 %, an NMDA content < 1 % and a soluble .beta.-glucan content < 200 mg.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :**C21C 1/02****A1**

(11) Numéro de publication internationale:

WO 96/36740

(43) Date de publication internationale: 21 novembre 1996 (21.11.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00713

(22) Date de dépôt international: 10 mai 1996 (10.05.96)

(30) Données relatives à la priorité:

95/05765

16 mai 1995 (16.05.95)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): BRASSERIES KRONENBOURG BK S.A. [FR/FR]; 68, route d'Obershausbergen, F-67037 Strasbourg Cédex 2 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ZIMMERMANN, Didier [FR/FR]; 14, rue de l'Yser, F-67000 Strasbourg (FR). GENDRE, François [FR/FR]; 24, boulevard d'Anvers, F-67000 Strasbourg (FR). CARNIELO, Michel [FR/FR]; 25, rue Baudelaire, F-67370 Griesheim-sur-Souffel (FR).

(74) Mandataires: JACQUARD, Philippe etc.; Cabinet Ores, 6, avenue de Messine, F-75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AU, CA, CN, CZ, JP, NO, PL, SK, US.

Publiée*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.*

(54) Title: METHOD FOR MALTING BARLEY AND IMPROVED MALT THUS OBTAINED

(54) Titre: PROCEDE DE MALTAGE D'ORGE ET MALT AMELIORE AINSI OBTENU

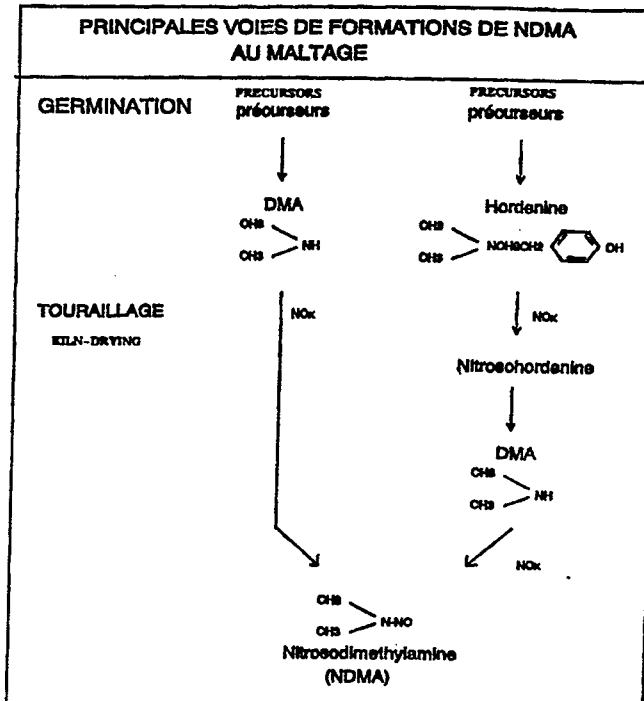
(57) Abstract

The object of the invention is a method for malting barley, including a mashing step, a germinating step and a kiln drying step. In order to obtain a low level of nitrosodimethylamine (NDMA) in the malt after the kiln drying step, while avoiding the addition of sulphur during said step, the mashed barley is acidified at a stabilised pH of 3.5 to 4.6 during at least one mashing sub-step. The technique used includes reducing the dimethylamine (DMA) in the green malt, which limits the subsequent production of nitrosamines in the malt. An improved malt is further described, which contains 81-82 % of extract and 4-5 % of soluble proteins and has a viscosity of 1.4-1.5 mPas, a mellowness homogeneity > 72 %, an NDMA content < 1 % and a soluble β -glucan content < 200 mg.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet un procédé de maltage d'orge, comportant une étape de trempage, une étape de germination et une étape de touraillage. Pour obtenir un faible taux de nitrosodiméthylamine (NDMA) dans le malt après touraillage, tout en évitant l'addition de soufre au touraillage, l'orge en trempage est acidifiée à un pH stabilisé compris entre 3,5 et 4,6 au cours d'au moins une sous-étape de trempage. Le mécanisme mis en œuvre est la réduction dans le malt vert de la Diméthylamine (DMA), ce qui limite la production ultérieure de nitrosamines dans le malt. L'invention concerne également un malt amélioré comprenant entre 81 % et 82 % d'extract, un taux de protéines solubles compris entre 4 % et 5 %, une viscosité comprise entre 1,4 et 1,5 mPas, une homogénéité de modification > 72 % et un taux de NDMA < 1 %, et un taux de β -glucanes solubles < 200 mg.

PRIMARY NDMA FORMATION PATHWAYS DURING MALTING

PRINCIPALES VOIES DE FORMATIONS DE NDMA AU MALTAGE

1

PROCEDE DE MALTAGE D'ORGE ET MALT AMELIORE AINSI OBTENU

La présente invention a pour objet un procédé de maltage d'orge, c'est-à-dire un procédé comportant une étape de trempe, une étape de germination et une étape de touraillage, permettant d'obtenir une faible teneur en Nitrosodiméthylamine (NDMA).

Au cours des années 80, les brasseurs ont pris en compte la présence dans la bière de NDMA, une substance présumée cancérigène et mutagène pour l'homme. Le NDMA, présent dans le malt, semble provenir de la réaction d'amines secondaires et tertiaires synthétisées par l'orge au cours du maltage avec des formes d'oxydes d'azote (NOx) présent dans l'air ambiant .

Selon les auteurs, différents types d'amines seraient les précurseurs majeurs du NDMA.

T. WAINWRIGHT et al, en 1986, à la suite de nombreux travaux antérieurs et dans un article de synthèse intitulé "The chemistry of nitrosamine formation : relevance to malting and brewing" dans JOURNAL INST. BREW. , Janv.-Fev 1986, vol.92, p.61, suggère que l'hordenine est le précurseur majeur du NDMA et attribue un rôle secondaire aux autres amines de type Diméthylamine (DMA), Sarcosine et Gramine.

En 1985, des travaux publiés par M.M. MANGINO & R.S. SCANLAN et intitulés "Nitrosation of the Alkanoïds Hordenine and Gramine, Potential precursors of N-Nitrosodimethylamine in Barley Malt" dans JOURNAL AGRIC. FOOD CHEM. 1985, vol.33, p.705, mettent en évidence le rôle important de la Gramine du malt dans les phénomènes de formation de NDMA en raison de sa très grande susceptibilité à être nitrosé par les agents NO_x de l'air.

Enfin, plusieurs auteurs suggèrent que le principal précurseur du NDMA du malt est le Diméthylamine (DMA), une amine secondaire synthétisée dans les radicules de l'orge pendant le maltage. Des travaux

publiés en 1981 par S. SAKUMA et al dans un article intitulé "Formation of N-Nitrosodimethylamine during malt kilning" publié dans REPORTS RES. LAB. KIRIN BREWERY CO de 1981, vol.24, p.20, indiquent qu'il existe une relation directe entre la quantité de NDMA produit dans le malt et la quantité de DMA du malt vert et de NO_x de l'air. Plus récemment, L. J. YOO dans un article de 1992 intitulé "Precursors of Nitrosodimethylamine in Malted Barley. Determination of Dimethylamine " dans JOURNAL AGRIC. FOOD CHEM., vol.40, p.2224, confirme, sur la base des quantités d'amines mesurées sur malt et la production de NDMA après nitrosation, que le DMA est le principal précurseur du NDMA et que sa concentration dans le malt vert permet de déduire la quantité de NDMA potentiellement produite au touraillage. Parallèlement, dans cet article et dans un article attendant à celui-ci, de B. POOCHAROEN et al, intitulé "Precursors of Nitrosodimethylamine in Malted Barley. Determination of Hordenine and Gramine " publié dans Journal AGRIC. FOOD CHEM., vol.40, p.2220, certains de ces auteurs mettent fortement en doute le rôle de l'Hordénine et de la Gramine dans la production de NDMA dans le malt , ce qui suggère, d'après les données les plus récentes, que le principal précurseur du NDMA est le Diméthylamine (DMA) produit dans les radicelles au cours de la germination de l'orge.

Actuellement, le procédé de réduction du taux de NDMA couramment utilisé à l'échelle industrielle repose sur l'addition de soufre au touraillage, ainsi que sur la mise en oeuvre de brûleurs à faible taux de NO₂ ou bien de brûleurs à chauffage indirect, différentes options explicitées dans un article de W. FLAD intitulé "Minimizing nitrosamine formation during malt kilning" paru dans le numéro de Novembre 1989 de BRAUWELT INTERNATIONAL.

Cependant, un tel procédé, outre le fait qu'il ne donne pas satisfaction dans tous les cas, en ce sens que certains lots industriels de malt traités par ce procédé contiennent encore des doses inacceptables de NDMA, est également sujet à caution en raison du fait que l'emploi de soufre entraîne l'émission d'oxyde de soufre lors de sa combustion. L'emploi de soufre en malterie pourrait être remis en question à moyen terme en raison de l'évolution des normes de protection de l'environnement.

Or, dans l'état actuel des connaissances, il n'existe pas de procédé utilisable industriellement qui permette d'éviter l'emploi de soufre et qui puisse conduire à un faible taux de NDMA sans présenter par ailleurs d'inconvénient important quant à la qualité du malt obtenu et/ou quant à la mise en oeuvre industrielle proprement dite et/ou quant au rendement.

Certains procédés ont été proposés, qui mettent en oeuvre une addition d'un composé, en général un acide, après la germination, et immédiatement avant le touraillage, ou bien pendant le touraillage.

L'article de William J. OLSON intitulé "Control of Malt N-Nitrosodimethylamine in Direct Kilning Without Use of Sulfur Oxides" publié dans le "MBAA TECHNICAL QUARTERLY", vol. 19, No.2, 1982 (p.63 à 67) envisage l'addition d'acide phosphorique et de sucre (dextrose ou fructose) avant touraillage, ceci conduisant à des taux de NDMA qui restent de l'ordre de 2 à 3 µg/kg, étant entendu que l'addition d'H₂PO₃ seul conduit à des malts présentant des taux de NDMA de 20 à 30 µg/kg, et l'addition de sucre seul conduit à des malts présentant des taux de NDMA de 5 à 8 µg/kg. Ce procédé donne des résultats variables ainsi que le montre l'article de W.J.W. LLOYD et S.J. HUTCHINGS, intitulé "Suppression of NDMA formation in malt" et paru dans le compte-rendu de l'EBC Congress 1983 (p.55-62). Enfin, l'addition d'acide

phosphorique avant touraillage génère de mauvaises odeurs lors du touraillage qui rendent très problématique l'utilisation industrielle du procédé.

5 Un autre procédé d'acidification immédiatement avant touraillage est décrit dans l'article de W.A. HARDWICK et al intitulé "N-Nitrosodimethylamine in Malt Beverages - Anticipatory Action by the Brewing Industry" publié dans "Regulatory Toxicology and Pharmacology 2 (p. 38 à 66), Academic Press Inc. 1982. Il consiste en 10 une acidification de la surface du grain à un pH de l'ordre de 2,5 (p.54), de manière à diminuer la quantité de NDMA. Le phénomène mis en oeuvre consiste à "geler" l'hordénine, un des précurseurs potentiels du NDMA, qui est dans ces conditions sous sa forme protonée 15 insusceptible ou peu susceptible de donner lieu à formation de NDMA en présence de NO_x. Cette technique n'a, semble-t-il, pas donné lieu à des applications industrielles, pour les raisons exposées dans l'article de P.A. BROOKES, intitulé "The effects of 20 Nitrosodimethylamine Palliatives on Malt Properties" et publié dans le Journal of Inst. Brew., 1982, vol. 88, p.256-260, à savoir de problèmes importants de manipulation et de sécurité que poserait une utilisation à l'échelle industrielle.

25 Un autre moyen connu de diminuer la quantité d'hordénine est de ralentir la germination.

Un tel ralentissement peut être obtenu, selon l'Art antérieur, par addition de persulfate d'ammonium ou de NO₂ après la trempe et avant la germination, ou bien 30 par une acidification à la trempe permettant de limiter la croissance du germe, ou bien encore par le choix de conditions (humidité, température, temps de germination) permettant de limiter la croissance du germe.

L'addition de persulfate d'ammonium ou de 35 bromate lors du maltage est envisagée dans l'article de T. WAINWRIGHT et D.D. O'FARRELL intitulé "Ammonium

Persulphate in Malting : Control of NDMA and Increased Yield of Malt Extract" paru dans le Journal of Inst. Brew., Mai-Juin 1986, vol.92, p. 232-238. Ce procédé, qui n'a pas été utilisé à l'échelle industrielle, nécessite l'addition d'acide gibbéréllique.

La mise en oeuvre d'une acidification de l'eau de trempage, pour diminuer la croissance de l'embryon est connue des trois articles suivants de T. WAINWRIGHT :

- "Nitrosodimethylamine : formation and palliative measures" paru dans Journal Inst. Brew., 1981, vol. 87, p.264-265 ;

- "N-Nitrosodimethylamine Precursors in Malt" p.71-80 (précité) ;

- "Nitrosamines in Malt and Beer" paru dans Journal Inst. Brew. (1986), vol.92, p.73 à 80.

Il résulte de ces articles que toute action, notamment une acidification appropriée lors de la trempage, qui limite la croissance de l'embryon, réduit la quantité d'hordénine, précurseur potentiel de NDMA principalement formé dans ce tissu, d'un facteur d'environ 10, et par conséquent la quantité de NDMA produit dans le malt fini.

Cependant, le plus récent de ces trois articles ("Nitrosamines in Malt and Beer"), montre (p.76, vol.1, § 3 et 4) que tous les traitements qui peuvent être envisagés pour diminuer la croissance de l'embryon, ont des effets négatifs sur la qualité du malt et ne sont pas directement utilisables à l'échelle industrielle.

On notera, à titre documentaire, que des procédés non utilisés industriellement, mettant en oeuvre une inactivation de l'embryon ont été suggérés par les deux articles suivants :

- G.H PALMER et al. "Combined acidulation and gibberellic acid treatment in the accelerated malting of abraded barley" publié dans J. Ins. Brew, vol. 78 (1972), p.81-83 ;

- D. CRABB et G.M. PALMER "The Production and Brewing Value of Malt made without Embryo Growth" paru dans ASBC Proceedings, 1972, p. 36 à 38.

Ces articles ne concernent pas le problème du NDMA, ne serait-ce qu'à cause de leur date de publication antérieure à l'identification des problèmes dus au NDMA. Leur but est de tuer l'embryon afin que celui-ci ne développe pas de radicules et de plumules qui conduiraient à une perte d'extrait. Le procédé implique l'addition d'acide gibbérellique. Il est nécessaire de partir d'orge abrasé en raison du fait que le péricarpe de l'orge germé est imperméable à l'acide gibbérellique.

Le premier article donne comme exemple l'addition à de l'orge abrasé de H_2SO_4 , 0,006N à la première trempe et 0,01N à la seconde trempe, ainsi que d'acide gibbérellique (0,5 à 0,1 ppm) à la fin de chaque trempe. Ceci a pour effet d'inactiver l'embryon, de réduire la taille des radicules (de plus de 70%), d'augmenter la quantité des protéines solubles, de stimuler la couche aleurone, et d'augmenter la quantité d'extrait en raison de l'absence de croissance de l'embryon et des radicules.

Le deuxième article concerne la destruction de l'embryon d'orge abrasé à l'aide d'acide (non spécifié) à 0,02%, avec addition d'acide gibbérellique permettant de suppléer à celui qui aurait été produit lors d'une germination normale.

Ces procédés qui nécessitent une étape d'abrasion de l'orge, une addition d'acide gibbérellique, et qui en outre conduisent à une augmentation de la quantité des protéines solubles, n'ont pas non plus donné lieu à des utilisations industrielles.

Le Brevet français FR-1 360 637 (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) concerne un procédé de maltage fournissant un malt d'une couleur plus vive et séduisante avec diminution du développement des radicules au cours

de la germination. Il met en oeuvre une trempe acide à raison de typiquement 1 litre d'eau de trempe pour 100 grammes d'orge, le pH initial de la trempe variant entre 1,7 et 2,4. De tels rapports volumiques entre l'eau de trempe et la quantité d'orge ont pour conséquence que le pH de l'eau de trempe reste longtemps égal au pH initial. L'orge restant très longtemps à un pH faible ($< 2,3$), il en résulte un ralentissement de la germination, ce qui entraîne les inconvénients déjà mentionnés.

Il résulte de ce qui précède qu'il n'est pas actuellement connu de procédé utilisable à l'échelle industrielle sans inconvénient plus ou moins important, et qui permettrait d'obtenir du malt à faible taux de NDMA, sans addition de soufre lors du touraillage.

L'invention a pour objet de résoudre ce problème et concerne donc un procédé utilisable à l'échelle industrielle et permettant notamment d'obtenir un malt à faible taux de NDMA.

L'idée de base de l'invention est qu'il est possible de contrôler l'acidification lors de la trempe, de telle sorte que la germination ne soit pas du tout ou ne soit que très peu modifiée, tout en agissant sur le mécanisme qui conduit, après touraillage à une faible quantité de NDMA, et ce sans affecter les propriétés du malt, ni compliquer la mise en oeuvre industrielle, ni diminuer le rendement.

Le procédé selon l'invention est ainsi caractérisé en ce que l'étape de trempe comporte au moins une sous-étape de trempe acide qui s'effectue à un pH qui, après stabilisation, est compris entre 3,5 et 4,6 à température ambiante, le rapport entre le volume de l'eau de trempe et la quantité d'orge étant choisi pour que l'activité du grain lors de la germination ne soit pas sensiblement modifiée, toutes choses égales par ailleurs. Ceci permet de tenir compte de l'effet tampon de l'orge.

Avec ces valeurs de pH, la germination de l'orge n'est que peu ou pas affectée, alors que par exemple un pH qui, après stabilisation, serait égal à 3 conduirait à une modification notable de la germination et donc de la qualité du malt. Le malt obtenu selon l'invention présente, après touraillage, un faible taux de NDMA, par exemple inférieur à 2µg/kg et de préférence inférieur à 1µg/kg.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit pH stabilisé est compris entre 3,8 et 4,6, la valeur préférée étant égale à 4,5. En effet, selon l'invention, les résultats obtenus sont pratiquement les mêmes par exemple pour des pH égaux à 3,5 et à 4,5 et on a donc intérêt à travailler à la valeur la plus élevée, qui correspond à l'addition de la plus faible quantité d'acide à un même volume d'eau de trempé.

L'acide peut être de l'acide chlorhydrique et/ou bien de l'acide phosphorique.

Ledit rapport entre le volume de l'eau de trempé et la quantité d'orge est avantageusement compris entre 0,8 l et 1,2 l par kg d'orge, et de préférence égal à sensiblement 1 l d'eau de trempé par kg d'orge.

Au moins une sous-étape de trempé a une durée avantageusement comprise entre 4 et 6 heures.

Dans tous les cas on observe une diminution des protéines solubles (diminution de l'indice Kolbach), mais dans le cas de l'acide phosphorique, un avantage supplémentaire est un abaissement notable de la viscosité du moût, qui est dû essentiellement à la diminution du taux de β-glucanes solubles dans le malt. On remarquera que l'acide phosphorique étant employé à froid lors de la trempé, le problème des odeurs et des difficultés de manipulation qui a été évoqué ci-dessus dans le cas de l'addition d'acide phosphorique lors du touraillage, ne se pose plus.

De l'acide peut être ajouté à l'eau de trempe au cours de chacune des sous-étapes de trempe.

Selon une variante préférée, l'étape de trempe comporte trois sous-étapes et de l'acide est ajouté à l'eau de trempe au cours de la première et de la deuxième de ces sous-étapes.

L'invention concerne également un malt obtenu avec stimulation sensible de la germination et qui est caractérisé en ce qu'il présente un extrait compris entre 81 % et 82 % de matière sèche (MS), un taux de protéines solubles compris entre 4 et 5 %, une viscosité comprise entre 1,4 et 1,5 mPas, une homogénéité de modification > 72 %, un taux de NDMA < 10^{-9} , et éventuellement un taux de β -glucanes solubles < 200 mg.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, en liaison avec le dessin ci-annexé dans lequel la figure 1 reprend les deux hypothèses majeures de formation du NDMA dans le malt publiées dans la littérature, en l'occurrence la formation de NDMA à partir de DMA produit au cours de la germination et à partir de DMA formé par nitrosation successive d'hordénine et de nitrosohordénine au cours du touraillage.

La figure 2 illustre de manière comparative l'évolution du pH en cours de trempe, selon le Brevet FR-1 360 637 et selon l'invention.

La figure 3 illustre de manière comparative la filtrabilité des malts essai et témoin selon les ESSAIS 8 et 9 des ESSAIS II.

Les tableaux 1 et 2 représentent les résultats des ESSAIS I ci-dessous.

Les tableaux 3 et 4 représentent les résultats des ESSAIS II ci-dessous. Le tableau 4 illustre l'influence sur la qualité du malt de la stimulation sensible en germination après trempe acide.

10

Le tableau 5 représente les résultats des ESSAIS III ci-dessous.

L'invention a été mise en oeuvre dans plusieurs séries d'essais conduits en micromalterie ou bien à l'échelle industrielle.

ESSAIS I : COMPARAISON HCl/H₃PO₄

Variétés d'orge :

Trois variétés brassicoles ont été éprouvées à l'échelle du micromaltage. Toutes sont des variétés de Printemps (ALEXIS, VODKA et NOMAD).

Procédure de micromaltage :

La trempe :

L'orge stockée à 13°C est soumise à 3 trempes successives, entrecoupées de 2 périodes d'aération du grain.

1ère trempe	6 heures	13°C
1ère aération	14 heures	25°C
2ème trempe	5 heures	14°C
2ème aération	13 heures	20°C
3ème trempe	2 heures	16°C

Pour les essais de trempe acide, l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide phosphorique (H₃PO₄) sont ajoutés aux 2 premières trempes :

- Essai HCL (37%), pH 4,5 après stabilisation
- Essai HCL (37%), pH 3,5 après stabilisation
- Essai H₃PO₄ (85%), pH 4,5 après stabilisation
- Essai H₃PO₄ (85%), pH 3,5 après stabilisation

La trempe s'effectue avec une proportion de 1 litre d'eau de trempe environ par kilogramme d'orge.

La germination :

Cette étape qui dure 96 heures peut être subdivisée en trois stades distincts.:

1ère phase :	14 heures	20°C
2ème phase :	2 heures	18°C
3ème phase :	80 heures	16°C

11

Le touraillage :

L'orge germée est séchée en micromalterie par une augmentation progressive de la température.

	1ère phase :	3 heures	62°C
5	2ème phase :	2 heures	65°C
	3ème phase :	2 heures	68°C
	4ème phase :	2 heures	73°C
	5ème phase :	1 heure	78°C
	6ème phase :	2 heures	80°C
10	7ème phase :	6 heures	83°C

Après touraillage et avant stockage du malt, les radicules sont séparées du grain par chocs mécaniques.

Touraillage à l'échelle industrielle :

15 Une partie du malt vert de la variété ALEXIS a été récoltée en micromalterie et séchée à l'échelle industrielle sans brûler de soufre (SO_2) de manière à favoriser la formation de NDMA à partir des précurseurs présents dans le malt vert.

20 Le malt vert est séché au moyen d'un chauffage direct de type à faible teneur en NO_x sur deux plateaux circulaires.

La première étape est réalisée sur le plateau supérieur de touraille pendant une durée de 20 heures. La température initiale de 55°C est amenée à 68-70°C pendant cette période, ce qui a pour effet d'amener l'humidité du grain de 42% à 10%.

25 La seconde étape est réalisée sur le plateau inférieur. Celle-ci est constituée de 3 étapes. Une montée progressive de la température pendant 12 heures jusqu'à 75°C, un coup de chauffe à 80°C pendant 4 heures, puis une étape de refroidissement du grain par ventilation pendant 4 heures. Pendant cette seconde étape, l'humidité du grain chute de 10 à 4%.

35 Analyse des malts :

Paramètres classiques :

12

Les principaux critères de qualité du malt (extrait, viscosité, indice Kolbach, pouvoir diastasique, pH, β -glucanes solubles) ont été mesurés par des méthodes décrites dans Analytica-EBC. Les malts séchés à l'échelle de la micromalterie ont été analysés à ce titre.

Dosage des Nitrosodiméthylamines (NDMA) :

Les taux de NDMA ont été mesurés sur les malts séchés en touraille industrielle et après séparation des radicelles.

Les NDMA sont obtenus par extraction de 15g de malt dans 100 ml d'eau distillée à 50°C pendant une heure sous agitation modérée. Après extraction par le dichlorométhane sur un tube de type "Chemelut", l'extrait est concentré au Dichlorométhane (DCM) à 0,5 ml et 10 μ l sont injectés dans le système CPG/TEA ("Thermal Energy Analyser").

La teneur en NDMA est calculée par rapport à un étalonnage réalisé sur un échantillon de malt contenant des quantités croissantes de NDMA.

Dans les analyses, le nitrosodipropylamine (NDPA) est ajouté comme étalon interne.

RESULTATS

Taux de NDMA du malt (Tableau 1) :

Quels que soient l'acide employé (HCl ou H_3PO_4) et l'acidité, les taux de NDMA produits lors du touraillage des malts verts (ALEXIS) sont plus faibles que ceux du témoin non traité : les valeurs de NDMA sur malt fini sont inférieures d'un facteur de plus de 2.

Protéines solubles (Tableau 2) :

Le taux de protéines solubles (indice Kolbach) des essais est inférieur aux valeurs du témoin, quels que soient la variété d'orge considérée, le pH et l'acide employé.

35

Taux de β -glucanes solubles (Tableau 2) :

L'acidification de l'eau de trempage entraîne une diminution des β -glucanes solubles du malt. Ce phénomène est particulièrement significatif lors de l'emploi de H_3PO_4 qui permet une réduction de 15 à 50% des β -glucanes solubles en fonction de la variété.

Viscosité (Tableau 2) :

La chute de viscosité est significative dans tous les cas utilisant de l'acide phosphorique.

pH du moût (Tableau 2) :

L'acidification au maltage induit une faible chute de pH (0,2-0,1 point de pH) du moût fabriqué à partir des malts.

Pouvoir diastasique (Tableau 2) :

Le pouvoir diastasique est influencé par le type d'acide et l'acidité sans que l'on puisse dicter de règles générales, car ce phénomène est variable d'une variété à l'autre.

Les autres critères de qualité du malt analysés restent globalement inchangés.

CONCLUSION

Cette étude montre que la diminution de production de NDMA dans le malt par acidification de l'eau de trempage n'est pas limitée à l'emploi d'acide chlorhydrique (HCl). L'utilisation d'acide phosphorique (H_3PO_4) à la trempage permet une diminution équivalente du taux de NDMA produit dans le malt fini.

D'autre part, une acidification plus forte (pH stabilisé égal à 3,5) n'apporte pas d'avantages par rapport à celle consistant à régler l'eau de trempage à un pH stabilisé de 4,5.

Considérant les autres facteurs de qualité du malt, notre étude met en évidence l'incidence positive de l'emploi de H_3PO_4 ou de HCl à la trempage sur la qualité globale du malt. Tout d'abord, on remarquera une

14

diminution du taux de protéines solubles du malt (indice Kolbach).

Deuxièmement, la diminution des β -glucanes solubles et de la viscosité du malt est significative dans ces essais.

Les valeurs de pH du moût et les valeurs de pouvoir diastasique sont également influencées par l'acidification de l'eau de trempé.

Les constatations ci-dessus permettent d'envisager de pousser plus loin la germination de manière à obtenir un taux de protéines solubles (indice Kolbach) identique au témoin. Ceci devrait conduire à une augmentation de l'extrait du malt permettant des valeurs de rendement supérieures en salle à brasser. Dans ce cas, les autres paramètres du malt resteraient inchangés.

15

TABLEAU 1

Echantillons	Taux de NDMA du lait 10^{-9}
Témoin	1.8
Essais	
HCl, pH 4.5	0,7
HCl, pH 3.5	0,8
H3PO4, pH 4.5	0,7
H3PO4, pH 3.5	0,8

TABLEAU 2

Variété	Paramètres	Unités	Témoin	HCl pH4.5	HCl pH3.5	H3PO4 pH4.5	H3PO4 pH3.5
ALEXIS	Humidité	%	4.5	4.4	4.3	4.2	4.2
	Extrait	%MS	81.1	81.1	81.6	81.4	81.6
	Protéines totales	%MS	11.7	12	11.9	12.3	11.7
	Protéines sol.	%	4.6	4.1	4	4.3	4.2
	Indice Kolbach	%	39.3	34.2	33.6	35	35.9
	Viscosité	m Pa.s	1.63	nd	nd	1.49	1.53
	B-glucanes sol.	mg/l	357	358	333	249	nd
	pH		5.89	5.69	5.82	5.75	5.81
	Pouvoir Diast. (P.D.)	WK	308	297	286	350	286
NOMAD	Humidité	%	4.4	4	4.4	4	4.1
	Extrait	%MS	82.5	82.5	82.4	83	82.7
	Protéines totales	%MS	9.8	9.9	10	9.8	9.9
	Protéines sol.	%	3.9	3.6	3.6	3.7	3.8
	Indice Kolbach	%	39.8	36.4	36	37.8	38.4
	Viscosité	m Pa.s	1.69	nd	nd	1.61	1.65
	B-glucanes sol.	mg/l	366	378	328	318	nd
	pH		6.01	5.8	5.9	5.88	5.9
	Pouvoir Diast. (P.D.)	WK	140	96	97	96	82
VODKA	Humidité	%	4.5	4.4	4.8	4.2	4.3
	Extrait	%MS	81.4	81.6	81.8	81.8	81.9
	Protéines totales	%MS	10.4	10.6	10.5	11	10.6
	Protéines sol.	%	4.4	3.6	3.7	3.6	3.9
	Indice Kolbach	%	42.3	34	35.2	32.7	36.8
	Viscosité	m Pa.s	1.61	1.61	1.55	1.51	1.59
	B-glucanes sol.	mg/l	405	380	230	192	nd
	pH		5.96	5.85	5.89	5.86	5.85
	Pouvoir Diast. (P.D.)	WK	286	200	176	261	197

nd : non déterminé

ESSAIS IIVariétés d'orge :

5 Quatre variétés brassicoles ont été éprouvées (ESSAIS 1 à 5) à l'échelle industrielle (200 tonnes de malt). Deux sont des variétés de Printemps (PRISMA et ALEXIS) ; deux des variétés d'hiver (CLARINE et PLAISANT).

Procédure de maltage :La trempe :

10 L'orge stockée à 13°C est soumise à 3 trempes successives, entrecoupées de périodes d'aération du grain.

15 A 240 tonnes d'orge, sont additionnés 250m³ d'eau tempérée à 12°C. Après une période de 6 heures, l'eau de première trempe est évacuée et le grain est aéré pendant 11 heures par de l'air entrant à une température de 20°C. A ce stade, l'humidité des grains est comprise entre 26 et 28%.

20 Une deuxième trempe est réalisée avec un même volume d'eau pendant 3 heures, suivie d'une période d'aération de 8 heures à 16°C. A ce stade, l'humidité du grain est de 35-37%.

La dernière trempe correspond à une sous-eau de 2 heures suivie d'une aération de 3 à 4 heures à 16°C.

25 Au stade final de la trempe, les grains ont atteint une humidité de l'ordre de 40 à 42%.

Pour les essais (trempe acide), l'acide chlorhydrique est pompé à partir d'un réservoir de stockage et mélangé à l'eau alimentant la cuve de trempe.

30 La germination :

35 Cette étape est réalisée pendant 5 jours dans des cases circulaires empilées dans une installation verticale de type "Tour de Maltage", et les grains sont retournés toutes les 8 heures de manière à homogénéiser la germination.

Au début de la germination, l'orge trempée est arrosée de manière à atteindre une humidité du grain de 43%. La température de l'air entrant est contrôlée à 15°C.

5 Le touraillage :

L'orge germée (malt vert) est véhiculée de la case de germination vers la touraille où le malt vert est séché au moyen d'un chauffage direct de type à faible teneur en NO_x, sur deux plateaux circulaires.

10 La première étape est réalisée sur un plateau supérieur de touraille pendant une durée de 20 heures. La température initiale de 55°C est amenée à 68-70°C pendant cette période, ce qui a pour effet d'amener l'humidité du grain de 42% à 10%.

15 La seconde étape est réalisée sur le plateau inférieur. Celle-ci est constituée de 3 étapes. Une montée progressive de la température pendant 12 heures jusqu'à 75°C, un coup de chauffe à 80°C pendant 4 heures, puis une étape de refroidissement du grain par
20 ventilation pendant 4 heures. Pendant cette seconde étape, l'humidité du grain chute de 10 à 4%.

Dans le cas des témoins réalisés parallèlement à chaque essai, 75 kg de soufre sont brûlés pendant le touraillage.

25 Après touraillage et avant stockage du malt, les radicelles sont séparées du grain par chocs mécaniques. Le dosage des NDMA est effectué après séparation des radicelles.

Dosage des Nitrosodiméthylamines :

30 Les NDMA sont obtenus par extraction de 15 g de malt dans 100 ml d'eau distillée à 50°C pendant une heure sous agitation modérée. Après extraction par le dichlorométhane sur un tube de type "Chemelut", l'extrait est concentré au DCM à 0,5 ml et 10 µl sont injectés dans
35 le système CPG/TEA ("Thermal Energy Analyser").

La teneur en NDMA est calculée par rapport à un étalonnage réalisé sur un échantillon de malt contenant des quantités croissantes de NDMA.

5 Dans les analyses, le NDPA est ajouté comme étalon interne.

RESULTATS :

10 Les observations réalisées à l'échelle de la micromalterie (ESSAIS I) sont validées à l'échelle industrielle (200 tonnes) : l'application d'acide à l'eau de trempe permet l'obtention de malt à faible teneur en nitrosamines, et de qualité identique au malt témoin traité avec du soufre (voir Tableau 3).

15 Ceci a été vérifié sur 5 essais industriels avec des qualités d'orge différentes (hiver/printemps).

L'application de différentes doses à différentes trempes montre que l'emploi d'acide aux deux premières trempes est suffisant. En terme de volume, on peut considérer qu'environ 500 litres d'acide ajoutés à l'eau de trempe permettent d'atteindre l'objectif.

20 A ces volumes d'acide, et avec environ 1 litre d'eau de trempe par kilogramme d'orge, les pH des eaux de trempe après homogénéisation et équilibre du pH, sont compris entre 3,8 et 4,1 à la première trempe, et entre 3,8 et 4,6 à la seconde trempe.

25 Un essai réalisé avec une faible dose d'acide (ESSAI 4 du TABLEAU 3) montre la nécessité d'une quantité minimale d'acide à la trempe en l'absence de soufre au touraillage. Avec une telle dose d'acide, les pH à l'équilibre de la première et de la seconde trempes sont respectivement de 5,1 et 4,8.

30 Parallèlement au critère "nitrosamines", les autres critères de qualité du malt ont été observés. Les valeurs de certains d'entre eux diffèrent entre l'essai et le témoin (voir TABLEAU 3).

35 Premièrement, la quantité d'anhydrides sulfureux est très faible dans les malts des essais par

rapport au malt témoin. Ceci bien entendu est lié à l'absence d'application de soufre au touraillage dans le cas des essais.

Deuxièmement, le niveau des activités β -glucanase est toujours supérieur ou égal à 400 IRVU dans le cas des essais, alors qu'il est de l'ordre de 300 IRVU dans le cas de certains témoins. Ces chiffres donnent l'impression que l'acide "dope" la production d'hydrolases dans le cas où des conditions classiques de maltage ne permettraient pas au grain d'exprimer totalement son potentiel.

Parallèlement, on assiste à une diminution de l'indice Kolbach dans le cas des essais, ce qui se traduit par une plus faible quantité de protéines solubles.

Enfin, dans certains cas, on assiste à une diminution de la viscosité des malts des essais.

Les autres critères de qualité du malt restent globalement inchangés.

En raison de la confirmation lors de ces essais industriels d'une chute du taux de protéines solubles des essais, nous avons voulu vérifier dans le cadre des ESSAIS II s'il était possible de restaurer le taux de protéines solubles en stimulant sensiblement la germination de l'essai.

A ce titre, nous avons expérimenté (ESSAIS 6 à 9 répertoriés dans le tableau 4) deux options. L'option 1 (ESSAIS 6 et 7) consiste en une addition d'acide gibbérellique (30 mg/tonne) à l'essai en début de germination. L'option 2 (ESSAIS 8 et 9) consiste en un rallongement d'une durée de 5 heures de la dernière phase de sous-air de trempe de l'essai. Dans ce dernier cas (option 2), nous avons observé les caractéristiques du malt à 4 et 5 jours de germination. Dans les deux options, la quantité d'acide ajoutée correspond à celle

20

utilisée pour l'essai 3 (400 et 150 litres). Les résultats sont consignés dans le tableau 4.

5 Les résultats de ces essais complémentaires confirment l'idée évoquée préalablement, à savoir une augmentation significative de l'extrait du malt lors du rétablissement de la valeur des protéines solubles par une stimulation sensible de la phase de germination. Cette augmentation se situe entre 0,4 et 1,3 point d'extrait selon l'essai considéré.

10 On constate également une diminution plus significative de la viscosité que celle observée dans les essais précédents. Cette différence de viscosité est liée à une meilleure dégradation des constituants des parois cellulaires par l'expression d'activités cytolytiques
15 élevées. Par exemple, les taux de β -glucanes solubles des malts essais sont réduits par l'expression dans ces malts d'activités endocellulasique et glucanasique plus élevées que dans les malts témoins.

20 Cette caractéristique a une influence significative sur la qualité de filtration du moût dans le Brassin décrit par GRANDCLERC J. et al, 1988 dans "Simplification de la méthode de filtration du Brassin TEPRAL, description et méthode" publié dans la revue française BIOS n° 19, p. 88-92. Lorsque l'on compare un
25 mélange 50/50 des malts essais IRANIS des ESSAIS 8 et 9 par rapport à un mélange 50/50 des malts témoins des ESSAIS 8 et 9, on observe une nette différence de comportement en filtration. Pendant les 300 premières secondes de l'essai de la figure 3 (PHASE I), la
30 filtration est gravitaire, et au bout de $T = 300$ s, la filtration s'effectue sous une pression de 1 bar. La figure 3 illustre ce fait en montrant une nette amélioration de la vitesse de filtration dans le cas du mélange des essais, surtout dans la PHASE II, par rapport
35 au mélange des malts témoins.

Parallèlement, on observe dans tous les cas une meilleure homogénéité de modification du malt. Enfin, les performances de qualité de malt lié à ce type de procédé de maltage s'illustrent de manière très significative à l'observation des malts produits en 4 jours de germination (Essai 8). L'adoption de la trempe acide permet de produire après 4 jours de germination un malt de qualité identique à celui produit en 5 jours dans des conditions de maltage standards.

D'autre part, les changements physiologiques liés à la trempe acide permettent de limiter la respiration du grain, ce qui conduit à améliorer le rendement du maltage de 1 point (%) environ.

CONCLUSION

L'objectif de l'étude est atteint : à l'échelle industrielle l'emploi d'acide à la trempe permet de limiter la production de nitrosamines au maltage en absence de soufre au touraillage.

Les malts produits dans ces conditions sont conformes en terme de qualité, avec dans tous les cas une plus faible quantité d'anhydride sulfureux et un taux constant et élevé d'activité β -glucanasique.

Dans certains cas, ces malts se caractérisent également par un indice Kolbach plus faible et une viscosité plus faible.

Dans des essais de rétablissement du taux de protéines solubles en stimulant sensiblement la germination, nous avons constaté par rapport au témoin que, parallèlement à une maîtrise des NDMA, l'adoption de telles conditions permettait une augmentation significative de la valeur d'extrait du malt et une diminution importante des β -glucanes solubles et de la viscosité du moût correspondant. Ces observations à des taux de protéines solubles qui sont identiques à ceux qui sont mesurés sur le témoin mettent en évidence que le procédé de maltage revendiqué permet non seulement une

maîtrise du taux de NDMA produit mais également la fabrication de malt de meilleure qualité globale.

INFLUENCE DU RAPPORT ENTRE LE VOLUME D'EAU DE TREMPÉ ET LE VOLUME D'ORGE TRAITÉE :

La figure 2 illustre la variation de la courbe de pH au cours des 6 premières heures de trempe. Les essais "STAUFFER A" et "STAUFFER B" correspondent aux conditions extrêmes du Brevet FR-1 360 637 (p. 2, colonne de gauche), à savoir une eau de trempe contenant 0,1 % d'acide pour l'essai A et 1 % d'acide pour l'essai B, et, dans les deux cas, 10 volumes d'eau pour 1 volume d'orge (soit un litre d'eau de trempe pour 100 g d'orge). L'essai selon l'invention correspond à une eau de trempe contenant 0,2 % d'acide, soit 400 l d'acide pour 200 tonnes d'eau, pour un essai correspondant à 200 tonnes de grain.

Les valeurs de pH relevées au cours des trempes, sont données à la figure 2 et correspondent au tableau ci-après :

T(h)	STAUFFER A	STAUFFER B	ESSAI	Témoin
0,25	2,3	1,3	2,67	7,4
0,5	2,28	1,3	3,15	7,45
0,75	2,35	1,31	3,4	7,45
1	2,37	1,23	3,6	7,5
1,5	2,39	1,23	3,72	7,4
2	2,4	1,24	3,8	7,5
2,5	2,4	1,25	3,85	7,45
3	2,4	1,23	3,88	7,45
3,5	2,42	1,23	3,92	7,5
4	2,41	1,25	3,95	7,45
4,5	2,42	1,26	3,96	7,4
5	2,44	1,22	3,98	7,4
6	2,45	1,22	4,05	7,4

Dans les essais STAUFFER A et STAUFFER B, c'est l'eau additionnée d'acide qui impose son pH. Au cours des six premières heures de trempe, le pH reste respectivement inférieur à 2,5 et à 1,3. Dans l'essai
5 TEPRAL, le pH de départ est égal à 2,67, mais il devient égal au bout d'une heure environ à 3,5. Au bout de six heures, il atteint la valeur finale de 4,05. On constate donc avec le rapport volume d'eau/poids du grain choisi
10 dans l'essai un important effet tampon dû à l'orge, qui permet d'éviter que le grain ne soit maintenu trop longtemps à un pH trop bas. On évite ainsi de perturber la physiologie de l'activité du grain lors de la germination. Le pH varie peu pendant la majeure partie de la sous-étape de trempe.

Tableau 3 : Incidence de la trempe acide sur la qualité globale du malt

Parametres		ESSAI 1 PRISMA		ESSAI 2 ALEXIS		ESSAI 3 ALEXIS		ESSAI 4 CLARINE		ESSAI 5 PLAISANT	
	unité	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
Vol. Hcl											
V1	litre	250	0	350	0	400	0	250	0	400	0
V2	litre	250	0	170	0	150	0	125	0	150	0
V3	litre	250	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Analyse du malt											
Extrait	% MS	81.4	81.3	82.5	83.1	82.1	82.9	80.3	79.6	80.2	79.8
Kolbach	%	37.8	40.2	34.7	38.6	37.2	38.3	30.3	30.9	37.2	43.4
Prot. sol.	%	4.2	4.3	3.4	3.6	3.5	3.6	3.3	3.4	4.1	4.9
Hartong 45	%	38.0	33.0	36.5	34.0	35.0	38.0	28.5	26.0	34.0	41.0
P.D.	WK	220	200	200	190	250	250	180	190	330	350
Viscosité	m Pas	1.46	1.46	1.59	1.65	1.51	1.58	1.58	1.60	1.51	1.52
NDMA	ppb(10^{-9})	0.5	0.5	0.5	0.8	0.9	0.5	1.7	0.8	1.4	1.2
SO2	ppm(10^{-6})	7.0	27.0	6.0	10.0	3.0	22.0	3.0	7.0	2.0	32.0
B-glucanes sol.	mg/l	44	85	80	45	140	160	493	550	130	140
B-glucanase	IRVU	480	300	400	330	420	400	400	300	440	430

E: Essai, T: témoin

Tableau 4 : Incidence sur la qualité du malt de la stimulation sensible en germination après trempe acide

Parametres		ESSAI 6 PRISMA		ESSAI 7 PRISMA		ESSAI 8 IRANIS		ESSAI 9 IRANIS	
Conditions de maltage		Gib +30		Gib+30		4 JOURS		5 JOURS	
	unité	E	T	E	T	E	T	E	T
Analyse du malt									
Extrait	% MS	80.9	80.4	80.8	80.4	80.4	79.9	81.9	80.6
Homogénéité	%	72	65	75	65	84	57.0	84	77
Prot. sol.	%	4.6	4.4	4.3	4.4	4.9	4.9	5.0	5.0
Hartong 45	%	38.1	35.8	36.1	35.8	43.2	42.2	46.1	42.9
P.D.	WK	270	260	230	260	300	290	290	310
Viscosité	m Pas	1.50	1.59	1.49	1.59	1.46	1.52	1.46	1.50
NDMA	ppb(10^{-9})	1.6	0.9	1.2	0.9	0.2	0.2	0.1	0.2
B-glucanes sol.	mg/l	195	240	190	240	100	180	70	130
B-glucanase	U/kg	nd	nd	nd	nd	357	286	411	355
Endocellulase	mU/g	nd	nd	nd	nd	499	332	591	415

E: Essai, T: témoin

ESSAIS III : MECANISME D'ACTION DE L'ACIDE SUR LE TAUX
DE NDMA

Variétés d'orge :

Des échantillons d'orge germée ont été
5 prélevés à la fin de la phase de germination et avant
touraillage (malt verts) dans le cas de l'essai
industriel ESSAI 3 du TABLEAU 3 (ALEXIS) et dans le cas
des micromaltage VODKA et NOMAD du TABLEAU 2. Dans chacun
des cas, à la fois le malt vert témoin sans traitement et
10 le malt issu de la trempe acide ont été récoltés.

Procédures de maltage:

Les conditions de maltage de ces échantillons
sont résumés dans la description des ESSAIS I et II
décrits précédemment.

15 Analyse des malts verts :

Plusieurs précurseurs potentiels du NDMA ont
été analysés à partir des malts verts :

- l'Hordénine et la Gramine d'après une
méthode publiée en 1981 par P.T. SLACK et T. WAINWRIGHT
20 dans un article intitulé "Hordenine is the precursor of
NDMA in malt" dans JOURNAL INST. BREW., vol.87, p.260.

- la Sarcosine est extraite dans des
conditions similaires à l'Hordénine, estérifiée par le
Fluorodinitrobenzène (FNNB) et analysé par HPLC.

25 - le Diméthylamine (DMA) a été extrait au
méthanol, dérivatisé au Fluorodinitrobenzène (FDNB) et
analysé par HPLC conformément à la méthode publiée en
Août 1991 dans VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE et intitulé
"Determination of aliphatic amines by HPLC".

30 La teneur des malts verts en NDMA a été
déterminée conformément à la méthode décrite dans l'ESSAI
I.

Par ailleurs, une étude visuelle des malts
verts a été réalisée de manière à estimer l'effet de
35 l'acide sur la croissance des radicules et des plumules,

ces tissus participant majoritairement à la production des amines précurseurs du NDMA.

RESULTATS :

5 Les concentrations d'amines secondaires (DMA, Sarcosine) et tertiaires (Hordénine, Gramine) mesurées dans les malts verts récoltés avant touraillage sont exprimées en parties par milliard ppb sur poids sec et représentées dans le tableau 5.

10 Les chiffres montrent que la Gramine et la Sarcosine sont en quantités très faibles dans le malt vert et que seuls l'Hordénine et le Diméthylamine sont présents en quantités mesurables. Dans le cas du malt industriel, les concentrations de ces deux amines sont 2 à 10 fois plus importantes pour l'Hordénine et le DMA
15 respectivement par rapport à la moyenne des deux micromalts analysés.

Si l'on s'adresse aux concentrations d'hordénine des malts verts, on remarque que la quantité d'hordénine produite au cours de la germination est inférieure de 50% à 100% dans l'échantillon essai acide
20 par rapport au témoin dans le cas des micromalts, et est produite à un niveau identique dans l'échantillon témoin et l'échantillon essai acide dans le cas du malt industriel (ALEXIS).

25 Dans le cas du DMA, les valeurs sur micromalts et malt industriel sont plus en accord les unes avec l'autre par rapport au cas précédent. Dans tous les cas, la concentration de DMA de l'échantillon d'essai de trempe acide est inférieure d'un facteur de l'ordre de 4
30 par rapport au témoin. Dans le cas de l'essai NOMADE, les valeurs mesurées montrent que la quantité de DMA du malt vert d'essai de trempe acide est 10 fois inférieure à la quantité mesurée sur le témoin.

35 L'emploi d'acide à la trempe n'a pas d'incidence significative sur la quantité de NDMA formé au cours de la germination, ni sur la taille des

27

radicelles et des plumules produits pendant la
germination du grain.

TABEAU 5 : Concentration de précurseurs de NDMA dans le malt vert exprimé en ppb (10^{-9}) par poids sec

AMINES	VODKA (micromalt)		NOMAD (micromalt)		ALEXIS (essai industriel)	
	témoin	essai acide	témoin	essai acide	témoin	essai acide
Sarcosine	<10	<10	<10	<10	<10	<10
DMA	124	34	493	46	3400	800
Hordénine	36 000	18 000	35 000	27 000	71 000	75 000
Gramine	<10	<10	<10	<10	<10	<10
NDMA	<0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2

CONCLUSION:

Cette étude met en évidence le rôle de l'acide utilisé à la trempe sur la quantité de précurseurs de NDMA présents dans le grain en fin de germination

5 Les valeurs d'amines mesurées dans cette étude montrent que l'addition d'acide à la trempe diminue de manière significative et reproductible la quantité de DMA présent dans le malt vert.

10 Une plus faible disponibilité dans le malt vert de cette amine secondaire, considéré comme un des précurseurs principaux du NDMA, conduit donc très logiquement à une réduction de la formation de NDMA lors de la nitrosation induite par les NOx au cours du touraillage, ce qui permet la suppression du soufre lors
15 de cette dernière étape de maltage tout en maintenant les normes requises de NDMA.

L'influence de l'acide sur le taux d'Hordénine du malt vert est moins significative et reproductible d'un essai à l'autre, ce qui suggère que la réduction du
20 taux de NDMA par acidification de l'eau de trempe est essentiellement liée à la diminution de DMA du malt vert par ce procédé de maltage.

Ce mécanisme d'action de l'acide se distingue du mécanisme lié à la diminution de croissance des tissus
25 (embryon, radicules) et de la quantité d'hordénine, cité par WAINWRIGHT et al dans "Nitrosamines in malt and beer" dans JOURNAL INST. BREW. 1986, vol.92, p.76 ; l'addition d'acide à la trempe réalisé selon nos conditions n'a pas d'effet significatif sur la taille des radicules et des
30 plumules développés au cours du maltage, ni sur la quantité d'hordénine produite.

Parallèlement, des essais complémentaires de maltage destinés à rétablir le taux de protéines légèrement plus faible des essais, permettent de conclure
35 que l'acidification du grain à la trempe entraîne des événements physiologiques conduisant l'obtention de malt

de qualité supérieure à celle du témoin. L'adoption d'acide en trempe en conjugaison avec une stimulation sensible du grain en germination permet d'une part de produire des malts à fort extrait et faible viscosité
5 tout en maîtrisant le taux de protéines solubles produit, et d'autre part, l'adoption de ces conditions de maltage permettent également de fabriquer en 4 jours de germination des malts de qualité identique à ceux obtenus en 5 jours de germination dans des conditions standards.

10 Enfin, l'adoption de ce procédé et les phénomènes physiologiques qu'il engendre entraîne une augmentation de rendement en malterie.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de maltage d'orge, comportant une étape de trempe, une étape de germination et une étape de touraillage, caractérisé en ce que, l'étape de trempe
5 comporte au moins une sous-étape de trempe acide s'effectuant à un pH qui, après stabilisation est compris entre 3,5 et 4,6, le rapport entre le volume d'eau de trempe et la quantité d'orge étant choisi pour que l'activité du grain lors de la germination ne soit pas
10 sensiblement modifiée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit pH stabilisé est compris entre 3,8 et 4,6.
3. Procédé selon la revendication 2,
15 caractérisé en ce qu'il comporte deux sous-étapes de trempe acide et en ce que ledit pH stabilisé est compris entre 3,8 et 4,1 lors de la première sous-étape et entre 3,8 et 4,6 lors de la deuxième sous-étape.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3,
20 caractérisé en ce qu'au moins une sous-étape de trempe acide est réalisée avec un rapport de 0,8 à 1,2 litre d'eau de trempe par kg d'orge.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit rapport est sensiblement de 1
25 litre d'eau de trempe par kg d'orge.
6. Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une sous-étape de trempe a une durée comprise entre 4 et 6 heures.
7. Procédé selon une des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce que l'acide est ajouté à l'eau de trempe au cours de chacune desdites sous-étapes de trempe.
8. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de trempe comporte trois
35 sous-étapes et en ce que de l'acide est ajouté à l'eau de

trempe au cours de la première et de la deuxième de ces sous-étapes.

5 9. Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite acidification est réalisée avec de l'acide chlorhydrique.

10 10. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite acidification est réalisée avec de l'acide phosphorique.

15 11. Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de germination est stimulée par rapport à une germination industrielle standard de manière à rétablir la valeur du taux de protéines solubles à un niveau sensiblement égal à celui obtenu à partir d'une même variété d'orge obtenue sans
15 trempe acide et soumise à ladite germination standard.

12. Malt caractérisé en ce qu'il présente :

- un extrait compris entre 81 et 82 % de matière sèche ;
- un taux de protéines solubles compris entre
20 4 et 5% ;
- une viscosité comprise entre 1,4 et 1,5 mPas,
- une homogénéité de modification > 72 % ;
- un taux de NDMA < 10⁻⁹.

25 13. Malt selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il présente un taux de β -glucanes solubles inférieur à 200 mg/l.

1/2

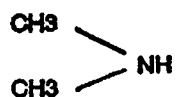
PRINCIPALES VOIES DE FORMATIONS DE NDMA AU MALTAGE

GERMINATION

précurseurs

précurseurs

DMA



Hordenine



TOURAILLAGE

NO_xNO_x

Nitrosohordenine

DMA

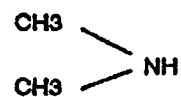
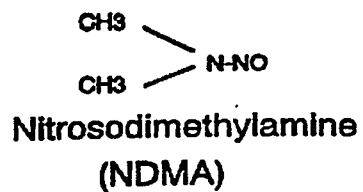
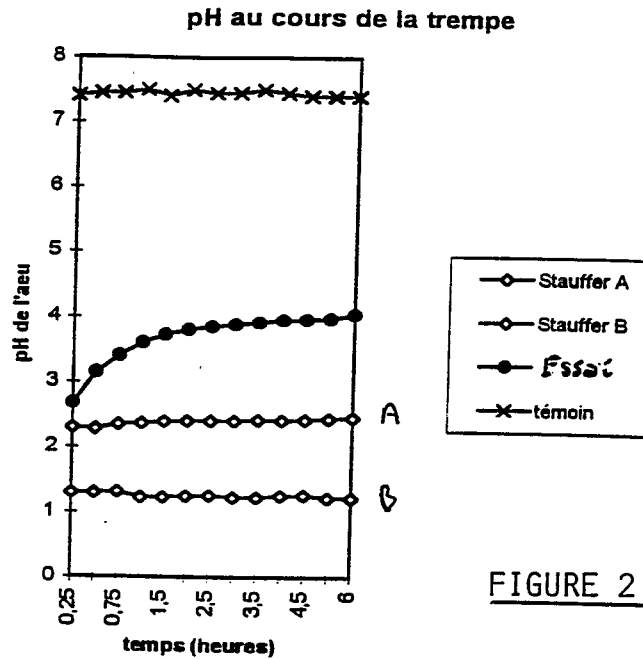
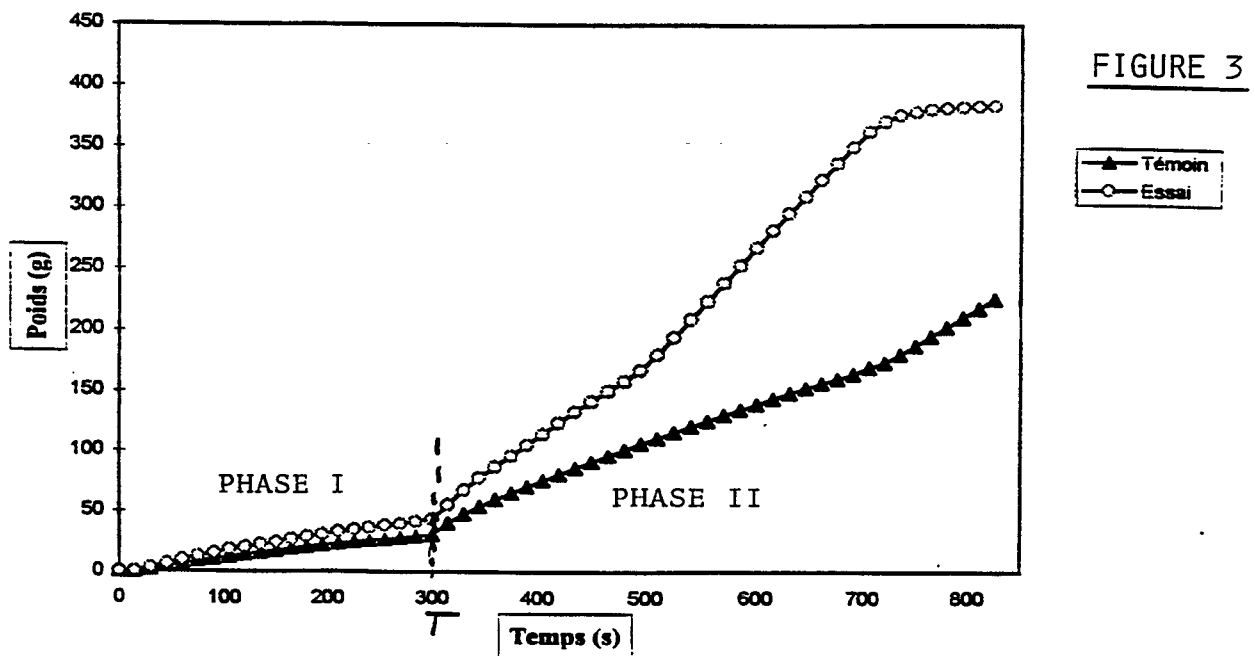
NO_x

FIGURE 1



Comparaison de filtration de malts essais et témoins en brassin

(Essais 8 & 9)



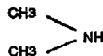
PRINCIPALES VOIES DE FORMATIONS DE NDMA AU MALTAGE

GERMINATION

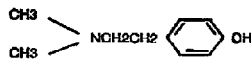
précurseurs

précurseurs

DMA



Hordenine



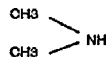
TOURAILLAGE

NO_x

NO_x

Nitrosohordenine

DMA



NO_x

