

Využití plynové chromatografie v pivovarství

Ing. MIROSLAV KAHLER, CSc., Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

683.41 : 543.544

Předneseno na Pivovarsko-sladařských dnech v říjnu 1970

V posledním období se rozšířila plynová chromatografie do všech hlavních oblastí vědy a techniky. Tento rozvoj začal až po roce 1952 na základě práce Jamese-Martina, kteří úspěšným vyřešením eluční techniky položili základy této metody. Široké experimentální možnosti změnou rychlosti průtoku plynu, teploty, tlaku a náplně kolony přispěly k ověření teoretických vztahů. Základní fyzikálně chemické zákony plynové chromatografie jsou podstatně jednodušší než u klasického systému kapalina—tuhá látka a také jejich matematické vyjádření není tak složité.

Plynová chromatografie je založena na stejném principu jako jiné chromatografické metody, na dělení plynů a par mezi dvěma nestejnorodými fázemi. Jedna z fází je tak zvaná nepohyblivá fáze (stacionární) a může to být tuhá látka nebo kapalina. Pohyblivou fází (mobilní) je inertní plyn. Na základě povahy stacionární fáze se dělí plynová chromatografie do dvou skupin:

1. chromatografie plyn—kapalina
2. chromatografie plyn—tuhá látka

U prvního systému je dělení založeno na různé rozpustnosti dělicích se látek v kapalině (netěkavé

rozpouštědlo) naimpregnované na tuhém nosiči. Ve druhé skupině se rozdělují analyzované látky podle různé adsorpce na sorpčně aktivním povrchu adsorbentu. Vzhledem k tomu, že v systému plyn—tuhá látka se obvykle nezískávají lineární izotermy, je využití adsorpce méně vhodné než využití rozpustnosti. Z tohoto důvodu se převážně pracuje v systému plyn—kapalina.

Zapojení jednotlivých prvků přístrojů pro plynovou chromatografii je v tomto pořadí:

1. Zdroj inertního plynu (tzv. nosný plyn)
2. Regulace plynu
3. Vstřikovací otvor pro vzorky
4. Termostat s kolonou
5. Detektor
6. Měření průtoku
7. Zapisovač

Při analýze proudí neustále kolonou nosný plyn a přitom postupně vymývá dělicí se látky. Jednotlivé složky se nerozpouštějí stejnoměrně, a proto jejich doba průchodu je různá. Rozdělovací koeficienty jsou značně závislé na teplotě a proto je velmi důležitá dobrá funkce termostatu. Vystupující složky analyzovaného vzorku se zjišťují vhodným

čidlem (detektorem), který zaznamenává jejich přítomnost v nosném plynu na základě změny jeho některé vlastnosti. Údaje detektoru se přenášejí jako elektrické signály k zapisovači, který je zapisuje ve tvaru elučních křivek.

Využití plynové chromatografie začíná již kontrolou základních surovin. V ječmeni a sladu jsou zastoupeny z těkavých složek především karbonylové látky a sirné sloučeniny. Dominující složkou u ječmenů je izobutyraldehyd, u sladů izovarelaldehyd. Celkové množství karbonylových látek u světlých sladů je prakticky stejné jako u výchozí suroviny, kdežto u tmavých nebo karamelových sladů velmi rychle stoupá. Všeobecně lze říci, že slady dotahované při vyšší teplotě mají vyšší obsah karbonylových látek. Mezi těmito sloučeninami byl dokázán také diacetyl. Hodnocení jakosti sladu plynovou chromatografií není zatím ještě dostatečně propracováno.

Druhou základní surovinou, která se významně podílí na chuti piva, je chmel. Mnoha autory bylo dokázáno, že složení olejovitých sloučenin chmele je charakteristické pro různé chmelové odrůdy a lze je snadno identifikovat na tomto podkladě. Toto zjištění lze např. využít při kontrole chmelového extraktu, zda je vyroben z původního chmele dodaného ke zpracování. Kromě uhlovodíků a karbonylových látek bylo zjištěno asi 15 různých alkoholů a přes 30 esterů. Nejdůležitější z nich jsou metylamylketon, izoamylalkohol, linalool a geraniol.

Přímé určení hořkých látek a jejich transformačních produktů není prakticky možné, a proto se před chromatografickým dělením převádějí chemickou reakcí na těkavější sloučeniny. Obvykle se dělí jako trimetylsilylderiváty. Na základě plynové chromatografie se podařilo osvětlit některé změny hořkých látek při chmelovaru.

Kontrola výrobního procesu může začít již ve varně, a to sledováním obsahu aminokyselin a cukrů, zejména maltózy a maltotriózy. Může se zdát, že pro analýzu uvedených sloučenin lze použít dostupnějších metod, avšak nedosáhne se jimi např. kvantitativního určení jednotlivých sacharidů. Přímé stanovení není možné, a proto se opět převádějí cukry i aminokyseliny na těkavější deriváty, a to na trimetylsilylderiváty a trifluororacetylestery.

Největšího využití dosáhla plynová chromatografie při výzkumu vlivu aromatických látek na chuť piva. Převážná jejich část vzniká činností kvasnic při kvašení a podle funkčních skupin jsou zastoupeny vyšší a aromatické alkoholy, kyseliny, estery, karbonylové látky a sirné sloučeniny. Z tohoto celkového komplexu se věnuje největší pozornost vyšším alkoholům, esterům a některým diketonům.

Ostatní složky se běžně neurčují, i když je nutno předpokládat jejich důležitost pro požadovaný charakter piva. Pro výslednou chuť a vůni je rozhodující kvalitativní i kvantitativní zastoupení těkavých látek. U některých sloučenin byly stanoveny limitní koncentrace, avšak nelze zatím ještě uvažovat o analytickém vyjádření organoleptických vlastností piva. Hlavním přínosem je určení dominujících sloučenin a jejich množství pro určité typy piv, zjištění tvorby a změn těkavých látek vyvolaných změnou podmínek technologického postupu (teplota, dávka kvasnic, provzdušnění, tlak, míchání atd.). Tyto poznatky vedou k oprávněným zásahům při výrobním procesu.

Hlavním požadavkem moderní kontroly je využití takových metod, které umožňují zjistit nebo předpovědět kvalitu piva ještě před konečnou fází výroby. Zabráni se tím nežádoucím výkyvům jakosti. Vzhledem k nízké koncentraci těkavých látek v pivě používá se postup při jejich určení podle požadavku rozsahu kontroly. Převážně pro výzkumné práce se volí při přípravě koncentrátů aromatických látek kombinace dvou metod, destilace a extrakce. Současně se využívá i izolačních metod na základě funkčních skupin sloučenin. Pro provozní kontrolu podávají dostačující obraz metoda přímého nástřiku piva nebo tzv. „head-space“ metoda. Při tomto posledně jmenovaném postupu se odebírá vzorek z prostoru nad hladinou piva. Provozními metodami se určí sloučeniny s relativně vyšší koncentrací. Obvykle to bývají acetaldehyd, etylacetát, propánol, izoamylacetát izobutanol, butanol a 3-metylbutanol. Oba postupy podávají dobrou orientaci o nevhodných změnách při výrobě.

Tento stručný výtah pouze naznačuje všeobecné možnosti využití plynové chromatografie v pivovarství. Postupná modernizace a koncentrace výroby do velkých celků si vynutí zavedení této nové techniky i v provozních laboratořích, takže přestane být, jak je tomu dosud, pouze výsadou výzkumu.

Literatura

- [1] BÄRWALD, G. a spol.: „Msch. Brauerei“ **22**, 1969, s. 114
- [2] BURCHFIELD, H. P. - STORRS, E. E.: „Biochemical Applications of Gas Chromatography“. Academic Press-London 1962
- [3] BUZON, J. a spol.: „Practical Manual of Gas Chromatography“. Elsevier Publishing Company-Amsterdam 1969
- [4] HARTL, A.: „Brauwelt“ **104**, 1964, s. 1117
- [5] HAUTKE, P.: „J. Inst. Brew.“ **72**, 1966, s. 526
- [6] PIERCE, A. E.: „Silylation of Organic Compounds“. Pierce Chemical Company — 1968
- [7] POWELL, A. D. G. - BROWN, I. H.: „J. Inst. Brew.“ **72**, 1966, s. 261
- [8] PURNELL, H.: „Plynová chromatografie“. SNTL-Praha 1966
- [9] VOERKELIUS, G. A.: „Brauwissenschaft“ **19**, 1966, s. 381, 434
- [10] WAGNER, B.: „Tageszeit. f. Br.“ **65**, 1968, s. 404