

Rychlá a jednoduchá metoda k stanovení hodnot zdánlivého extraktu v průběhu kvašení

Ing. JAN ŠAVEL, Jihočeské pivovary, n. p., České Budějovice

663.14.033:543

Do redakce došlo 10. 10. 1970

K posouzení kvality ječmene, sladu, chmele a jiných látek potřebných k výrobě piva je známa řada analytických metod. Naproti tomu se posouzení várečných kvasnic omezovalo po dlouhou dobu pouze na určení mikrobiologické čistoty a morfologie buněk. Nové kmeny se vybíraly podle jednoduchých testů, založených převážně na subjektivním pozorování vzhledu kvasničné sedimenty v mladině v Feundenreichových baničkách. Vlastnosti kvasnic se posuzovaly buď jednotlivými laboratorními zkouškami (např. sedimentační rychlost), nebo přímo podle pokusného nasazení nového kmene v provozu.

Teprve v posledních letech byly vyvinuty objektivní metody založené na standardizovaném kvašení v malých kvasných válcích (0,5 až 2 l) v laboratoři a hodnocení kvasničných kmenů podle celého souboru znaků (1–5). Obvykle se v průběhu kvašení denně sleduje množství kvasničných buněk, rychlost kvašení (zjišťováním úbytku redukujících cukrů a zdánlivého extraktu), sedimentační rychlost, tvorba biomasy v sušině apod. Proto se musí provádět současně řada různých analýz, což vede k požadavku jednoduchých a rychlých analytických metod k stanovení jednotlivých znaků. Jednou z nejdůležitějších analýz je stanovení zdánlivého extraktu. Sledování zdánlivého extraktu při kvašení umožňuje rozlišit kvasničné kmeny na pomalu a rychle prokvašující [6].

K jeho určení se v pivovarské analytice používá v podstatě dvou metod:*)

1. měření hustoty ponorným hustoměrem,
2. měření hustoty pyknometrem.

První metoda nevyhovuje pro tento účel; k měření je zapotřebí velkého množství mladého piva zbaveného CO₂. Protože se klade zároveň požadavek nejmenšího množství potřebného k rozboru (aby se nejméně měnily poměry v kvasném válci), je druhá metoda omezena použitím malých pyknometrů. Také z hlediska pracnosti není při větším počtu vzorků druhá metoda ideální.

Proto jsme vyvinuli jednoduchou metodu, založenou na měření refrakce mladiny v průběhu kvašení za předpokladu, že je známa přesně počáteční stupňovitost mladiny.

Teorie měření

Původní stupňovitost mladiny je s obsahem alkoholu a skutečného extraktu piva vázána Ballingovým vztahem.

$$p = 100 \left(\frac{2,066 A + n}{100 + 1,066 A} \right) = p(A, n)$$

kde p je stupňovitost původní mladiny (% hmotová),

*) V poslední době k nim přistoupila ještě metoda padající kapky [8], která však vyžaduje drahé elektronické zařízení.

A — obsah alkoholu (% hm.),

n — obsah skutečného extraktu (% hm.).

V pivovarské analytice byla navržena řada vztahů, udávajících závislost obsahu alkoholu nebo skutečného extraktu na refrakci a měrné hmotě piva. Zpravidla se vyjadřuje závislost A nebo n na veličinách R , S nebo R , L :

$$A = A(R, S) \quad n = n(R, S)$$

$$A = A(R, L) \quad n = n(R, L)$$

kde R = refrakce piva, (r) — refrakce destilované vody při 20 °C (r_{H_2O})

$$R = r - r_{H_2O}$$

$$S = (\rho - 1) \cdot 100$$

$$L = (\rho - 1) \cdot 1000$$

$$\rho$$
 — měrná hmota piva při 20/20 °C

Například:

$$A = 0,323 - 2,744 S + 0,2691 R$$

$$n = 0,251 + 1,298 S + 0,1179 R$$

(Berglund, Emington, Rassmus [7])

$$A = \frac{(R-L) \cdot 2}{7\rho} \quad n = \frac{(R+L) \cdot 0,9}{7\rho}$$

(Lehman-Gerun [7])

$$A = 0,2965 R - 0,2598 L - 0,07$$

$$n = 0,1235 R + 0,1260 L + 0,17$$

(Schild-Irrgang [7])

V pivovarské praxi se nejčastěji používá veličina m (zdánlivý extrakt), která je rostoucí funkcí měrné hmoty piva ρ .

$$A = A(R, S) = A(r, \rho) = A(r, m)$$

$$n = n(R, S) = n(r, \rho) = n(r, m)$$

Obdobné vztahy rovněž platí, použijeme-li veličiny L místo S . Dále platí:

$$p = p(A, n) = p'(r, m)$$

Jestliže vytvoříme funkci $F = -p + p'(r, m) = 0$ a zvolíme libovolné konstantní p , bude rovnice $F(r, m) = 0$ platit pro všechna $m_1 \leq m \leq m_2$, $r_1 \leq r \leq r_2$, pro něž jsou splněny uvedené vztahy. Z teorie implicitních funkcí je známa věta, která zaručuje existenci jediné funkce $m = m(r)$ o derivaci

$$\frac{dm}{dr} = - \frac{\frac{\partial F}{\partial r}}{\frac{\partial F}{\partial m}}$$

v okolí bodu (m_0, r_0) , jestliže jsou splněny tyto podmínky:

1. existuje bod m_0, r_0 takový, že $F(m_0, r_0) = 0$
2. v okolí (m_0, r_0) existují spojitě parciální deri-

vace prvního řádu $\frac{\partial F}{\partial r}, \frac{\partial F}{\partial m}$

Počítejme proto $\frac{\partial F}{\partial r}, \frac{\partial F}{\partial m}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial r} &= \frac{\partial p}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial r} + \\ &+ \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial r} = \left[\frac{\partial p}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial R} + \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial R} \right] \frac{\partial R}{\partial r} \\ \frac{\partial F}{\partial m} &= \left[\frac{\partial p}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial S} + \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial S} \right] \frac{\partial S}{\partial m} \end{aligned}$$

Spojnost $\frac{\partial p}{\partial A}, \frac{\partial p}{\partial n}$ si ověříme derivací Ballingova

vztahu pro hodnoty A i n , které přicházejí v úvahu v běžné analytické praxi (např. $0 \leq A \leq 5, 0 \leq n \leq 12$). Tomu odpovídají hodnoty m, r v rozmezí $0 \leq m \leq 12, 30 \leq r \leq 65$.

Spojnost $\frac{\partial A}{\partial S}, \frac{\partial n}{\partial S}, \frac{\partial A}{\partial R}, \frac{\partial n}{\partial R}$ lze ověřit pro všechny

v pivovarovství uvedené vztahy. Vztah podle Lehmana-Geruma a Schilda-Irrganga je třeba upravit dosazením S za L i ρ .

Rovněž $\frac{\partial R}{\partial r}$ je v uvedeném oboru spojitá. Vzhledem k průběhu $m = m(\rho)$ předpokládáme i spo-

jitost $\frac{\partial S}{\partial m} = \frac{\partial S}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial m}$

V důsledku toho platí:

$$\frac{\partial m}{\partial r} = - \frac{\left[\frac{\partial p}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial R} + \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial R} \right] \frac{\partial R}{\partial r}}{\left[\frac{\partial p}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial S} + \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial S} \right] \frac{\partial S}{\partial m}}$$

Podobný vztah se získá použitím hodnot L místo S .

Podrobné vyšetření hodnot funkcí v zvoleném oboru ukáže, že jmenovatel zlomku je $\neq 0$ pro $0 \leq m \leq 12, 30 \leq r \leq 65$. Kromě toho platí, že pro

m, r ze stejného oboru je $\frac{\partial m}{\partial r} > 0$, nebo-li závislost

$m = m(r)$ je prostá (rostoucí). Je zřejmé, že k existenci prosté funkce $m = m(r)$ postačují uvedené podmínky, které jsou splněny pro množinu funkcí, z níž jsou vztahy podle Egrlunda apod. vybranými případy.

Stanovení závislosti $m = m(r)$

K ověření získaných výsledků se pokusně stanovovala závislost $m = m(r)$ pro zvolený parametr $p = 11,50$ % hm. 4 l provozní mladiny 12 % hm. (předem sterilované v proudící páře) se zakvasilo 2 g sedimentu várečných. Před zakvašením se stupňovitost mladiny upravila na $11,50 \pm 0,02$. Kvašení probíhalo při teplotě 10 °C, každý den se v odebraných vzorcích po vytřepání a filtraci souběžně stanovila refrakce ponorným refraktometrem Zeiss a hustota pyknometricky. Z tabulek se odečítaly příslušné hodnoty zdánlivého extraktu v % hm. (tabulky Plato). Celé měření se opakovalo s mladinou z 15 různých provozních várek. Tím se získal soubor hodnot uvedených v tabulce 1.

Vynesním naměřených hodnot do grafu se získala lineární závislost $m = ar + b$. Konstanty regrese přímky se určily metodou nejmenších čtverců. Tato metoda poskytuje maximálně věrohodné odhady parametrů a, b . Pro parametr $p = 11,50$ a $37 \leq r \leq 61$ má nalezená závislost tvar:

$$m = 0,3830 r - 11,7129.$$

V tabulce 1 jsou uvedeny i odchylky jednotlivých hodnot získané porovnáním změřených a vypočtených zdánlivých extraktů. Průměrná odchylka sta-

$$\text{novení } \delta = \frac{1}{n} \cdot \frac{n}{il} \delta_i = 0,05 \text{ \% hm.}$$

Tabulka 1. Závislost zdánlivého extraktu na refrakci piva (p 11,50)

Měření	Den	Refrakce r	Zdánlivý extrakt změřený m_{zm} (% hm.)	Zdánlivý extrakt vypočtený m_v (% hm.)	Odchylka $m_v - m_{zm}$ (% hm.)	Měření	Refrakce r	Zdánlivý extrakt změřený m_{zm} (% hm.)	Zdánlivý extrakt vypočtený m_v (% hm.)	Odchylka $m_v - m_{zm}$ (% hm.)
1	1	60,60	11,48	11,50	0,02	4	60,70	11,47	11,54	0,07
	2	58,50	10,68	10,69	0,01		58,00	10,56	10,50	-0,06
	3	54,55	9,17	9,18	0,01		52,60	8,46	8,43	-0,03
	4	51,20	8,02	7,90	-0,12		48,75	7,02	6,96	-0,06
	5	48,95	7,09	7,03	-0,06		46,45	6,08	6,08	0,00
	6	47,00	6,30	6,29	-0,01		45,00	5,75	5,52	-0,10
	7	44,95	5,49	5,50	0,01		43,11	4,85	4,80	-0,05
	8	42,95	4,79	4,74	-0,05		41,75	4,38	4,28	-0,10
	9	41,55	4,14	4,20	0,06		38,70	3,14	3,11	-0,03
	10	40,00	3,70	3,61	-0,09		37,05	2,52	2,48	-0,04
2	1	60,70	11,50	11,54	0,04	5	60,75	11,49	11,55	0,06
	2	59,25	10,98	10,98	0,00		57,92	10,49	10,47	-0,02
	3	52,40	8,29	8,36	0,07		55,30	9,59	9,47	-0,12
	4	46,55	6,15	6,12	-0,03		54,60	9,24	9,20	-0,04
	5	43,30	4,86	4,87	0,01		51,60	8,15	8,05	-0,10
	6	41,20	3,98	4,07	0,09		49,45	7,33	7,23	-0,10
	7	39,40	3,31	3,38	0,07		47,50	6,58	6,48	-0,10
	8	38,08	2,84	2,87	0,03		45,95	5,95	5,89	-0,06
	9	37,45	2,63	2,63	0,00		43,55	5,09	4,97	-0,12
	10	37,09	2,61	2,49	-0,12		41,95	4,41	4,35	-0,06
3	1	60,75	11,52	11,55	0,03	6	60,75	11,52	11,55	0,03
	2	57,00	10,14	10,12	-0,02		58,10	10,55	10,54	-0,01
	3	48,32	6,86	6,79	-0,07		52,45	8,53	8,38	-0,10
	4	44,75	5,53	5,43	-0,10		48,95	7,05	7,03	-0,02
	5	42,55	4,60	4,58	-0,02		46,35	6,04	6,04	0,00
	6	40,95	3,91	3,97	0,06		44,35	5,21	5,27	0,06
	7	39,40	3,31	3,38	0,07		42,45	4,47	4,55	0,08
	8	37,90	2,83	2,80	-0,03		40,50	3,79	3,80	0,01
	9	37,05	2,35	2,45	0,10		39,20	3,22	3,30	0,08
	10	36,90	2,42	2,42	0,00		38,20	2,96	2,92	-0,04
7	1	61,00	11,49	11,59	0,10	10	60,75	11,50	11,55	0,05
	2	59,00	10,78	10,88	0,10		59,75	11,17	11,17	0,00
	3	54,40	9,08	9,12	0,04		56,95	10,09	10,10	0,01
	4	51,65	7,98	8,07	0,09		53,60	8,87	8,82	-0,05
	5	49,45	7,20	7,23	0,03		51,15	7,87	7,88	0,01
	6	47,90	6,55	6,63	0,08		49,15	7,18	7,11	-0,07
	7	46,00	5,84	5,91	0,07		47,25	6,47	6,38	-0,09
	8	44,00	5,05	5,14	0,09		45,95	5,80	5,89	0,09
	9	42,45	4,46	4,55	0,09		43,50	4,94	4,95	0,01
	10	40,10	3,70	3,65	-0,05		42,00	4,26	4,37	0,09
8	1	60,70	11,50	11,54	0,04	11	60,80	11,49	11,57	0,08
	2	59,05	10,94	10,90	-0,04		59,80	11,20	11,19	-0,01
	3	55,45	9,46	9,52	0,06		56,95	10,08	10,10	0,02
	4	52,75	8,50	8,49	-0,01		52,65	8,53	8,45	-0,08
	5	50,80	7,72	7,74	0,02		48,50	6,91	6,86	-0,05
	6	49,25	7,20	7,15	-0,05		44,50	5,31	5,33	0,02
	7	47,05	6,42	6,31	-0,11		42,90	4,65	4,72	0,07
	8	46,15	6,07	5,96	-0,11		41,40	4,10	4,14	0,04
	9	44,00	5,20	5,14	-0,06		40,05	3,75	3,63	-0,12
	10	42,65	4,57	4,62	0,05		38,50	3,00	3,03	0,03
9	1	60,70	11,48	11,54	0,06	12	60,80	11,51	11,57	0,06
	2	59,00	10,93	10,88	-0,05		58,65	10,75	10,75	0,00
	3	54,75	9,34	9,26	-0,08		54,10	9,02	9,01	-0,01
	4	51,55	8,08	8,03	-0,05		50,35	7,55	7,57	0,02
	5	48,00	8,96	6,90	-0,06		47,85	6,56	6,61	0,05
	6	47,11	6,44	6,33	-0,11		45,65	5,65	5,77	0,12
	7	45,45	5,79	5,69	-0,10		43,35	4,84	4,89	0,05
	8	44,15	5,23	5,20	-0,03		41,30	4,14	4,10	-0,04
	9	42,25	4,55	4,47	-0,08		40,05	3,63	3,63	0,00
	10	40,95	3,93	3,97	0,04		38,40	2,96	2,99	0,03

Měření	Den	Re- frakce r	Zdánlivý extrakt změřený m_{zm} (% hm.)	Zdánlivý extrakt vypočtený m_p (% hm.)	Odchylka $m_p - m_{zm}$ (% hm.)
13	1	60,75	11,52	11,55	0,03
	2	56,65	10,01	9,98	-0,03
	3	51,05	7,87	7,84	-0,03
	4	47,50	6,45	6,48	0,03
	5	45,20	5,55	5,60	0,05
	6	43,35	4,84	4,89	0,05
	7	41,90	4,21	4,33	0,12
	8	40,20	3,69	3,68	-0,01
	9	39,25	3,21	3,32	0,11
	10	38,30	2,90	2,92	0,02
14	1	60,70	11,51	11,54	0,03
	2	58,15	10,53	10,56	0,03
	3	52,40	8,46	8,36	-0,10
	4	48,50	6,89	6,86	-0,03
	5	46,20	5,99	5,98	-0,01
	6	44,35	5,25	5,27	0,02
	7	42,70	4,59	4,64	0,05
	8	41,05	4,04	4,01	-0,03
	9	40,05	3,52	3,63	0,11
	10	38,00	2,80	2,84	0,04

Měření	Refrakce r	Zdánlivý extrakt změřený m_{zm} (% hm.)	Zdánlivý extrakt vypočtený m_p (% hm.)	Odchylka $m_p - m_{zm}$ (% hm.)
15	60,80	11,53	11,57	0,04
	57,20	10,20	10,19	-0,01
	51,40	8,01	7,97	-0,04
	47,60	6,53	6,52	-0,01
	45,30	5,61	5,64	0,03
	43,35	4,84	4,89	0,05
	41,80	4,22	4,30	0,08
	40,00	3,70	3,61	-0,09
	39,30	3,20	3,34	0,14
	37,90	2,74	2,80	0,06

Závěr

Z teorie měření vyplývá, že pro libovolně zvolené p existuje jediná závislost zdánlivého extraktu na

refrakci v průběhu kvašení a že tato závislost je prostá. Tak lze sledovat rychlost kvašení pouhým měřením refrakce, probíhá-li kvašení v mladině stejné původní stupňovitosti. To je výhodné zejména pro porovnání několika kvasničných kmenů. Měření je dostatečně rychlé a lze ho provést s malým množstvím vzorku, což má velký význam pro laboratorní testování kvasnic, kde množství mladiny bývá malé. Vzorek lze použít k dalším rozborům (např. stanovení redukujících cukrů).

Přesnost stanovení pro sestavení křivky kvašení je dostatečná a umožňuje bezpečně rozlišit různé kvasničné kmeny. Závislosti zdánlivého extraktu na refrakci lze sestavit pro různé hodnoty parametru p podle potřeby; podle našich zkušeností bývají i pro jiné hodnoty p lineární. Metoda je vhodná pro testování kvasnic v běžné provozní mladině.

Souhrn

Byla vyvinuta rychlá a jednoduchá metoda k měření zdánlivého prokvašení v průběhu kvasných zkoušek. Metoda využívá existenci jednoduché závislosti zdánlivého extraktu na refrakci při zachování konstantní původní stupňovitosti. Pro původní stupňovitost $p = 11,50$ má závislost tvar $m = 0,3830 r - 11,7129$. Chyba stanovení je 0,1 % hm.

Literatura

- [1] WEINFURTNER, F. - WULLINGER, F. - PIENDL, A.: Brauwissenschaft 14, 1961, 109;
- [2] WEINFURTNER, F. - WULLINGER, F. - PIENDL, A.: Brauwissenschaft 17, 1964, 201;
- [3] WEINFURTNER, F. - WULLINGER, F. - PIENDL, A.: Brauwissenschaft 18, 1965, 187;
- [4] WEINFURTNER, F. - WULLINGER, F. - PIENDL, A.: Brauwissenschaft 18, 1965, 471;
- [5] LIETZ, P.: Monatschrift für Brauerei 1961, 189—192;
- [6] GRIFFIN, S. R.: J. Inst. Brew. 70, 1970, 41;
- [7] VANČURA, M. a kol.: Pivovarsko-sladařská analytika. SNTL, Praha 1966.
- [8] DE CLERK, E.: Proc. Eur. Brew. Conv., Madrid 1967, 337.

Lektoroval Ing. J. Čepička