

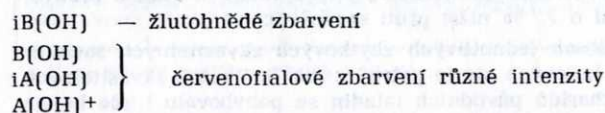
1. ÚVOD

Těkavé složky piva ovlivňující jeho aróma i chuť vznikají převážně jako vedlejší produkty při hlavním kvašení. Významnou skupinu těchto látek tvoří vyšší alkoholy. Všeobecně se soudí, že překročení obsahu vyšších alkoholů nad určitou hodnotu, která je považována u daného piva za normální, nepříznivě působí na chuť a vůni [1, 2, 3, 4]. Jejich koncentrace souvisí nepřímo i s procesem stárnutí piva, neboť se může ve větší míře při vyšší koncentraci uplatnit vliv aldehydů, vznikajících oxidací příslušných alkoholů [5]. Pravidelné sledování obsahu vyšších alkoholů, zvláště u špičkových piv, může být do určité míry ukazatelem dodržování technologické kázně. Změny vyvolané odlišným sypáním, rmutovacím postupem, kmenem kvasnic, teplotou apod. projeví se ve většině případů také změnou koncentrace vyšších alkoholů. Je proto výhodné kontrolovat jejich hladinu i v průběhu výroby.

Z literárních údajů nevyplývá vždy jednoznačně, které alkoholy jsou zahrnuty v celkové hodnotě, zejména není-li uvedena analytická metoda. Nejspolehlivější výsledky se získají některou separační metodou, která dovoluje stanovit jednotlivé alkoholy samostatně. V dnešní době je nejvýhodnější plynová chromatografie [6, 7, 8]. Podle použité zakotvené fáze mohou se běžně určit v pivě tyto alkoholy: n-propanol [P(OH)], 2-metylpropanol-1 [iB(OH)], butanol [B(OH)], 3-metylbutanol-1 [iA(OH)], 2-metylbutanol-1 [A(OH)+] a 2-fenyletanol [FE(OH)]. Stanovení vyšších alkoholů plynovou chromatografií je v současné době u nás pro většinu pivovarů nedostupné, protože laboratoře nemají k dispozici příslušné přístroje. Proto zůstávají stále přitažlivé poměrně jednoduché kolorimetrické metody. S alkoholy reaguje řada látek za vzniku barevných roztoků nebo sraženin [9]. Většina kolorimetrických metod je založena na Komarovské reakci [10], při níž působením aromatických aldehydů v prostředí konc. H_2SO_4 vzniká žlutohnědé až červenofialové zbarvení. Reakce není specifická pouze pro vyšší alkoholy, zbarvení poskytují také některé estery mastných kyselin, hydroaromatické sloučeniny, fenoly, sloučeniny s dvojnou vazbou v řetězci a sloučeniny s tříčlenným kruhem. Reakce je také pozitivní u některých ketonů a aldehydů [11, 12]. Uvedený princip použili ke stanovení alkoholů v destilátu *Kreis-Basel* [13] a *Fehlenberg* [11]. Jejich postup později

upravil *Boruff* a doporučil používat místo salicylaldehydu k vybarvení 4-dimetylamino-benzaldehyd [14, 15]. Uvedenou metodu pro stanovení alkoholů v pivě modifikovali *De Clerck* [16] a *Pfenniger* [17, 18].

Se 4-dimetylamino-benzaldehydem PDABA dávají pozitivní reakci tyto alkoholy:



Kvantitativní vyhodnocení intenzity zbarvení vzorku je závislé na složení standardního roztoku, použitého k sestavení kalibrační křivky. *Pfenniger* určil složení kalibrační směsi na základě analýz 30 švýcarských piv [17], zatímco *De Clerck* zvolil jednoduchou směs izobutylalkoholu a izoamylalkoholu v poměru 1:4. Obě modifikace se liší přípravou vzorku k měření. Podle *Pfennigera* reagují částečně s činidlem i estery, a proto jejich vliv ruší zmýdlením vzorku před vlastním měřením. Vzhledem k tomu, že převážnou část esterů tvoří octan etylnatý, předpokládá se zanedbatelný vliv uvolněných alkoholů na konečný odstín zbarvení.

2. ANALYTICKÉ METODY

2.1 Kolorimetrické stanovení vyšších alkoholů podle Pfennigera

2.1.1 Chemikálie

1 g 4-dimetylamino-benzaldehydu se rozpustí v roztoku 5 ml konc. H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) a 90 ml H_2O (dest.) v odměrné baňce (100 ml) a potom se doplní k známce vodou.

Čisté předestilované alkoholy pro přípravu standardní směsi [B(OH), iB(OH), iA(OH), A(OH)+], etanol.

2.1.2 Pracovní postup

Do zábrusové 500 ml baňky se odměří 200 ml piva a oddestilují se 4/5 objemu (160 ml) do zábrusové 250 ml baňky, která se chladí ledem. Destilát se potenciometricky titruje 0,2 N NaOH do $pH = 8,2$. K roztoku se potom přidá 10 ml 0,2 N NaOH a vaří se pod zpětným chladičem 2 hodiny. Po ochlazení obsahu baňky se titruje roztokem 0,2 N H_2SO_4 zpět na hodnotu $pH = 8,2$. Po

neutralizaci se z roztoku oddestilují 3/4 objemu do 200 ml baňky chlazené ledem. Po ukončení destilace se baňka doplní vodou ke známce. Z rozdílu spotřeby 0,2 N H_2SO_4 a přidaných 10 ml louhu před zmydlením se může vypočítat množství esterů. Jeden ml 0,2 N NaOH odpovídá 17,6 mg octanu etylnatého. Stanovení je však orientační, neboť rozptýl hodnot mezi třemi stanoveními je tak vysoký, že údaje ztrácejí statistickou spolehlivost. Výsledky bývají až čtyřikrát vyšší než výsledky získané plynovou chromatografií.

2.1.3 Kolorimetrická reakce

Do zkumavky se zábrusovou zátkou obsahu 20 ml se napipetují 2 ml destilátu a obsah se vytemperuje na 0 °C v ledové lázni. Potom se přidá 1 ml reagenčního roztoku a po 3 min se kapalina ve zkumavce důkladně promíchá. K tomuto roztoku se dále opatrně přileje 10 ml (přesně) koncentrované H_2SO_4 za neustálého chlazení a míchání. Zkumavka se potom uzavře zátkou a ponoří se na 20 min (měřit stopkami) do vroucí vodní lázně. Po uplynutí uvedené doby se zkumavka rychle ochladí v ledové lázni na normální teplotu. Vzniklé červenohnědé zbarvení se měří při vlnové délce 546 nm proti slepému vzorku. Slepý vzorek se připraví stejným způsobem jako měřený destilát, avšak místo destilátu se pipetují 2 ml 5% etanolu. Zjištěná extinkce se vyhodnotí podle kalibrační křivky a výsledek se uvede v mg/l.

2.1.4 Příprava kalibrační křivky

Připraví se směs alkoholů jako celkové množství přibudliny v rozsahu 5, 10, 25, 50, 100 a 150 mg/l v 5% etanolu. Zjištěné extinkce se vynesou na milimetrový papír v závislosti na příslušné koncentraci. Směs obsahuje tyto alkoholy:

2-methylpropanol-1	13,7 % hm.
n-butanol	1,4 % hm.
2-methylbutanol-1	21,2 % hm.
3-methylbutanol-1	63,7 % hm.

2.2 Kolorimetrické stanovení vyšších alkoholů podle De Clercka

2.2.1 Chemikálie

1 g 4-dimethylaminobenzaldehydu se rozpustí v 5 ml konc. H_2SO_4 v odměrné baňce (100 ml) a doplní se destilovanou vodou ke známce.

Čisté předdestilované alkoholy pro přípravu standardní směsi [iA(OH), iB(OH)], etanol.

2.2.2 Pracovní postup

Do 100 ml odměrné baňky se odměří zkoušené pivo a kvantitativně se přelege do 250 ml destilační baňky, z které se oddestiluje asi 97 ml do odměrné 100 ml baňky a destilát se doplní ke známce destilovanou vodou. Předloha se chladí ledem.

Do zkumavky se zabroušenou zátkou se odpipetuje 1 ml reagenčního roztoku a zkumavka se vloží do ledové lázně. Po vytemperování se přidá 0,5 ml destilátu a 10 ml konc. H_2SO_4 , která se přidává opatrně po stěně za současného míchání. Potom se uzavřená zkumavka zahřívá přesně 20 min ve vroucí lázni. Jakmile uplyne uvedená doba, vloží se zkumavka okamžitě do ledové lázně. Vzniklé zbarvení se měří při 530 nm proti slepému roztoku, ke kterému se místo destilátu pipetuje 0,5 ml 50% etanolu.

2.2.3 Příprava kalibrační křivky

Ze směsi 4 objemů 3-methylbutanolu a z 1 objemu 2-methylpropanolu se připraví roztoky koncentračního roz-

sahu 5, 10, 15, 25, 50, 75 a 100 mg/l v 50% etanolu. Každý roztok se analyzuje stejným způsobem, jak bylo uvedeno v pracovním postupu.

2.3 Stanovení vyšších alkoholů plynovou chromatografií

2.3.1 Koncentrace vzorku

500 ml piva se odměří do dvoulitrové destilační baňky, přidá se hexanol jako vnitřní standard a v proudě N_2 se oddestiluje 450 ml. Destilát se jímá ve třech za sebou zapojených předlohách, v druhé se udržuje teplota 0 °C a v poslední -70 °C. Spojené destiláty se extrahují v extraktoru 24 h směsí pentan — éter (1 : 2). Extrakt se vysuší bezvodým Na_2SO_4 a potom se přebytek rozpouštědla po odstranění síranu sodného oddestiluje na vodní lázni při teplotě 39 °C. Zahuštěný extrakt se použije přímo k nástřiku.

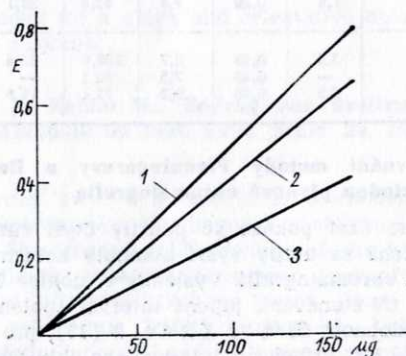
2.3.2 Podmínky při chromatografickém dělení

Zakotvená fáze	8% FFAP
Nosič	Chromosorb G, silan. 80—100 mesh
Kolony	skleněné, 2 m dlouhé, vnitřní průměr 3,5 mm
Nosný plyn	N_2 , průtok 32 ml/min
Přídavný plyn	H_2 , průtok 28 ml/min
Vstřikovací komůrka	teplota 210 °C
Detektor	FID, teplota 265 °C
Teplota kolon	výchozí 48 °C, 230 °C konečná
Program	4 °C/min
Posun papíru	8,47 mm/min
Přístroj	Carlo Erba, model GV

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Porovnání intenzity zbarvení standardů podle Pfenningera a De Clercka

Ze standardů obou metod byly připraveny kalibrační křivky, jak bylo uvedeno v metodické části, a dále ještě jedna křivka se standardy podle Pfenningera, avšak za podmínek De Clerckovy metody. Výsledky ukázaly, že standardy podle Pfenningera při stejné koncentraci a stejné vlnové délce jsou intenzivněji zbarvené (vyšší hodnota extinkce) než standardy podle De Clercka. V tabulce 1 jsou uvedeny extinkce zbarvení jednotlivých alkoholů a obou směsí při vlnových délkách 546 a 530 nm. Koncentrace vzorků byla ve všech případech stejná a odpovídala 50 mg/l (obr. 1).



Obr. 1. Kalibrační křivky vyšších alkoholů

Křivka 1 — Standardy podle Pfenningera, 0,5 ml vzorku, 530 nm
Křivka 2 — Standardy podle De Clercka, 0,5 ml vzorku, 530 nm
Křivka 3 — Standardy podle Pfenningera; 2 ml vzorku, 546 nm

Tabulka 1. Reakce jednotlivých alkoholů a standardních směsí s PDABA

Označení vzorků	Pfenninger (2 ml vzorku)			De Clerck (0,5 ml vzorku)		
	extinkce při		přepočet podle kalibrační křivky [mg/l]	extinkce při		přepočet podle kalibrační křivky [mg/l]
	546 [nm]	530 [nm]		546 [nm]	530 [nm]	
Butanol	0,038	0,065	6,5	0,017	0,055	21,0
2-Methylpropanol-1	0,285	0,492	48,0	0,063	0,137	55,0
2-Methylbutanol-1	0,306	0,425	51,5	0,094	0,128	51,5
3-Methylbutanol-1	0,298	0,413	50,0	0,084	0,122	49,5
Standardní směs Pfenningerova	0,302	0,430	50,5	0,092	0,126	51,0
Standardní směs DeClerckova	0,294	0,430	49,5	0,086	0,125	50,5

Tabulka 2. Stanovení vyšších alkoholů podle De Clercka, Pfenningera a plynovou chromatografií

Použitá metoda	Označení vzorků [mg/l]			
	1	2	3	4
De Clerck	95,7	302,3	122,0	107,3
	73,7	243,0	80,3	79,0
Plynová chromatografie	Σ_4	92,7	297,5	169,1
	Σ	119,2	398,8	240,4

Označení vzorků:

- č. 1 — 10% světlé pivo,
 č. 2 — vz. č. 1 + směs alkoholů 30 mg/l 2-methylpropanolu, 170 mg/l 3-methylbutanolu, 70 mg/l 2-fenyletanolu,
 č. 3 — 10% světlé pivo vyrobené z mladiny kvašené při 20 °C,
 č. 4 — 12% světlé pivo

Tabulka 3. Zastoupení vyšších alkoholů podle chromatografického záznamu

Číslo vzorků	P (OH)	B (OH)	iB (OH)	iA (OH) + i(OH) +	FE (OH)	Σ_4	Σ
1	mg/l % Σ_4 % Σ	0,76 0,30 0,63	10,8 11,6 9,1	81,6 88,1 68,4	25,7 — 21,6	92,7 100,0 77,8	119,2 — 100,0
2	předpokládané mg/l nalezené mg/l	0,76 0,32 1,1	40,8 38,8	251,6 258,4	95,7 100,2	292,7 297,5	389,2 398,8
3	mg/l % Σ_4 % Σ	3,6 — 1,5	0,36 0,20 0,20	18,2 10,8 7,6	150,5 89,0 62,6	67,7 — 28,1	169,1 100,0 100,0
4	mg/l % Σ_4 % Σ	3,5 — 2,5	0,48 0,40 0,40	8,7 7,5 6,2	106,6 92,1 75,1	22,4 — 15,8	119,3 100,0 81,7

3.2 Porovnání metody Pfenningerovy a De Clerckovy s metodou plynové chromatografie

Pro tuto část pokusů se použily čtyři různé vzorky pív, v nichž se určily vyšší alkoholy kolorimetricky a plynovou chromatografií. Výsledky v tabulce 2 jsou průměry ze tří stanovení, jejichž interval spolehlivosti pro pravděpodobnost 95 % je $X \pm K_n \cdot R$ (19), pro tři stanovení $K_n = 1,3$. Průměrný interval spolehlivosti, vyjádřený v %, je u De Clerckovy metody $\pm 2,6$ %, u Pfenningerovy metody $\pm 7,1$ % z výsledku. Při porovnání s plynovou chromatografií je porovnán součet koncentrací čtyř alkoholů (Σ_4), které reagují s PDABA a součet koncentrací všech zjištěných alkoholů Σ , kromě etanolu.

Pro porovnání kolorimetrických metod jsou důležité hodnoty Σ_4 , které představují koncentraci čtyř vyšších alkoholů, zjistitelných za podmínek daného postupu. U De Clerckovy metody se uvedené hodnoty velmi blíží hodnotám (Σ_4) metody plynové chromatografie. Maximální rozdíl byl $-27,9$ %. Rozdíly u metody Pfenningerovy byly podstatně větší, až $-52,6$ %. Přídavek známé směsi alkoholů k pivu (vz. č. 2) odpovídal podle chromatografického záznamu předpokládanému množství v rozsahu chyb metody. Nižší hodnoty, které se získávají Pfenningerovou metodou, jsou pravděpodobně způsobeny zmýdlením, protože u stejných vzorků, avšak nezmýdlených, shodovaly se výsledky téměř s výsledky De Clerckovy metody.

Tabulka 4. Vliv přídavku některých vyšších alkoholů na celkový obsah při kolorimetrickém stanovení

č. I. — Pfenningerova metoda
 č. II. — De Clerckova metoda
 Přidané množství u obou alkoholů odpovídalo 40 mg/l

Kolorimetrická metoda č.	Označení vzorků			
	Pivo K	K + B (OH)	K + iA (OH)	K + B (OH) + iA (OH)
I.	[mg/l] předpokládané množství [mg/l] rozdíl [mg/l]	77,5 — —	71,5 117,5 -46,0	113,0 117,5 -4,5
				122,5 157,5 -35,0
II.	[mg/l] předpokládané množství [mg/l] rozdíl [mg/l]	88,5 — —	108,0 126,5 -18,5	124,3 126,5 -2,2
				159,5 166,5 -7,0

Tabulka 5. Průměrné hodnoty některých alkoholů v českých pivech

Označení alkoholů	Rozpětí min.—max. [mg/l]	Průměrná hodnota [mg/l]
Propanol	0,4—17,6	4,8
Butanol	0,0—3,3	0,7
2-Methylpropanol-1	1,5—19,8	9,8
3-Methyl- butanol-1	45,2—106,6	62,6
2-Methyl- 2-Fenyletanol	7,5—43,2	21,0
Σ	50,2—118,2	74,7
Σ_4	59,8—162,9	99,1

Vliv přídavku butanolu a 3-metylbutanolu-1 na konečnou koncentraci vyšších alkoholů při kolorimetrickém stanovení je uveden v tabulce 4. Přídavek butanolu se u Pfenningerovy metody neprojevil, u metody De Clerckovy bylo zvýšení celkového množství asi 55 %, počítáno na přidaný butanol. V pivech bývá obsah butanolu velmi nízký, a proto z hlediska analytického stanovení kolorimetrickými metodami má podřadný vliv. Naopak přídavkem samotného 3-metylbutanolu-1 se dosáhlo u obou metod téměř předpokládané konečné koncentrace. Vliv butanolu na intenzitu vybarvení byl větší v přítomnosti zvýšeného množství 3-metylbutanolu-1.

Při dlouhodobém sledování vyšších alkoholů v našich pivech (od roku 1973) se zjistilo, že poměr alkoholů podílejících se na kolorimetrické reakci je prakticky shodný s hodnotami, které zjistil Pfenninger [17], i když skutečné koncentrace se pohybují ve velkém rozpětí (tabulka 5). Výsledky získané kolorimetrickou metodou představují pouze přibližnou celkovou koncentraci čtyř alkoholů, neboť ostatní senzory významné alkoholy se neurčí. Hodnoty De Clerckovy metody se blíží hodnotám zjištěným plynovou chromatografií a proto je vhodnější pro kolorimetrické stanovení než metoda Pfenningerova.

Stanovení esterů, jak je popsáno u Pfenningerovy metody, z rozdílu spotřeby 0,2 N NaOH po jejich zmýdelnění je velmi problematické. Získané hodnoty bývají třikrát až čtyřikrát vyšší než jejich součet zjištěný chromatografickým záznamem. Rozptyl hodnot mezi třemi stanoveními byl vždy značně vysoký, takže průměrné hodnoty ztrácely statistickou spolehlivost. Nelze proto uvedený postup doporučit pro určení celkového množství esterů.

4. ZÁVĚR

Kolorimetrické stanovení vyšších alkoholů, založené na reakci s 4-dimethylaminobenzaldehydem, poskytuje pouze orientační informaci o jejich obsahu v pivě. Intenzita zbarvení a odstín barvy nejsou u všech alkoholů stejné, některé alkoholy nereagují s uvedeným činidlem vůbec. Proto je i dedukce výsledků s ohledem na senzoričský význam pouze přibližná. Porovnání dvou kolorimetrických metod, metody De Clerckovy a Pfenningerovy, ukázalo, že přijatelnější výsledky dává metoda De Clerckova, neboť součet alkoholů dávajících barevnou reakci, odpovídá téměř součtu stejných alkoholů stanovených plynovou chromatografií. Kromě toho je metoda De Clerckova jednodušší a časově méně náročná, a proto ji lze doporučit pro orientační stanovení vyšších alkoholů, zejména při sledování vlivu změny sypání, úpravy surogace nebo úpravy technologie kvašení. Pfenningerova metoda je pracnější a ve většině případů jsou výsledky o 10 až 20 % nižší než podle De Clerckovy metody. Výpočet množství esterů podle rozdílu spotřeby 0,2 N NaOH před a po zmýdelnění neodpovídá skutečnému obsahu v pivě a je proto nevhodný pro jejich analytické určení.

Literatura

- [1] VOERKELIUS, G. A.: Brauwissenschaft 22, 1969, s. 169
- [2] SIHTO, E., ARKIMA, V.: J. Inst. Brew. 69, 1963, s. 20
- [3] BACA, E., CHROSTOWSKI, J.: Tazszt. Brauerei 71, 1974, s. 720
- [4] KREMKOW, C.: Mschr. Brauerei 24, 1971, s. 25
- [5] HASHIMOTO, N.: J. Inst. Brew. 78, 1972, s. 43
- [6] ARKIMA, V.: Mschr. Brauerei 21, 1968, s. 25
- [7] MEILGAARD, M. a spol.: Wallerstein Lab. Commun. 34, 1971, s. 95
- [8] DREWS, B. a spol.: Mschr. Brauerei 17, 1964, s. 101; 21, 1968, s. 131
- [9] CHRISTENSEN, G. M.: Analyt. Chemistry 34, 1962, s. 1030
- [10] KOMAROWSKY, A.: Chemiker Ztg. 27, 1903, s. 807, 1086
- [11] FEHLENBERG, T.: Chemiker Ztg. 34, 1910, s. 791
- [12] VEČERA, M., GASPARIČ, J.: Důkaz a identifikace organických látek, SNTL Praha, 1963
- [13] KREIS-BASEL, H.: Chemiker Ztg. 34, 1910, s. 470
- [14] BORUFF, C. S.: J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 42, 1959, s. 331
- [15] BORUFF, C. S.: J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 44, 1961, s. 383
- [16] DE CLERCK, J.: Lehrbuch der Brauerei, Band II., Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin 1965
- [17] PFENNINGER, H. B.: Proc. EBC-1963, s. 257
- [18] MOŠTEK, J.: Analytické metody ke cvičení z kvasné chemie a technologie, SNTL, Praha, 1968
- [19] ECKSCHLAGER, K.: Chyby chemických rozborů, SNTL Praha, 1961

Voborský J., Kahler M.: Příspěvek ke stanovení vyšších alkoholů v pivě. Kvas. prům. 24, 1978, č. 3, s. 54—58.

Porovnaly se dvě kolorimetrické metody s chromatografickým stanovením. Ze získaných výsledků vyplývá, že kolorimetrické metody podávají neúplný pohled na obsah vyšších alkoholů, protože barevnou reakci poskytují pouze 2-metylpropanol-1, 3-metylbutanol-1, 2-metylbutanol-1 a částečně butanol, zatímco ostatní senzoričsky významné alkoholy nereagují s PDMABA. De Clerckova metoda je vhodnější než metoda Pfenningerova, protože získané výsledky se blíží součtu uvedených alkoholů zjištěných plynovou chromatografií. Hodnoty vyšších alkoholů Pfenningerovou metodou jsou zpravidla až o 20 % nižší. Pro stanovení esterů se nedoporučuje po-

stup, který je uveden u Pfenningerovy metody, protože takto získané výsledky bývají až čtyřikrát vyšší než je skutečný obsah. Pro rychlé orientační stanovení vyšších alkoholů je vhodná De Clerckova metoda.

Воборский, Я. — Каллер, М.: К проблематике определения содержания высших спиртов в пиве. Квас. прум. 24, 1968, № 3, стр. 54—58.

В статье сравниваются две колориметрические методы определения высших спиртов в пиве газовой хроматографией. Из результатов сравнения можно вывести заключение о менее точной надежности колориметрических методов. С их помощью невозможно получить полную картину о входящих в пиво спиртах, так как цветную реакцию вызывают только следующие соединения: 2-метилпропанол, 3-метилбутанол, 2-метилбутанол и частично бутанол. Остальные высшие спирты, имеющие с органолептической точки зрения большое значение на ПДМАБА не реагируют. Метод де Клерка дает более достоверные результаты чем метод Пфеннингера. Они почти совпадают с суммами перечисленных спиртов, определенных посредством газовой хроматографии. Метод Пфеннингера показывает значения примерно на 20 % меньше. Не рекомендуется применять метод Пфеннингера для определения эфиров, потому что он нередко показывает содержание, превышающее фактическое в четыре раза. Для ориентировочного определения высших спиртов с минимальной затратой времени метод де Клерка является весьма удобным.

Voborský J., Kahler M.: To the Determination of Higher Alcohols in Beer. Kvas. prům. 24, 1978, No. 3, pp. 54—58.

Two colorimetric determination methods are compared with a chromatographic one. Colorimetric methods fail to provide a full information about the contents of higher alcohols present in beer, since colour reaction reveal only the following compounds: 2-methylpropanol-1, 3-methylbutanol-1, 2-methylbutanol-1 and partly also butanol. Other alcohols, important from the sensoric point of view do not react with PDMABA. The De Clerck method is better than the Pfenninger one, since its results differ only slightly from the total amount of the mentioned alcohols determined by means of gas chromatography. The Pfenninger method gives for higher alcohols figures of results by up to 20 % lower. Technique based on the Pfenninger method cannot be recommended for the determination of esters, since it provides data frequently exceeding actual shares of esters up to four times. The De Clerck method may be recommended for a quick and orientative determination of higher alcohols.

Voborský J., Kahler M.: Beitrag zur Bestimmung der höheren Alkohole im Bier. Kvas. prům. 24, 1978, No. 3, S. 54—58.

Es wurden zwei kolorimetrische Methoden mit der chromatographischen Bestimmung verglichen. Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, daß die kolorimetrischen Methoden eine unvollkommene Auskunft über den Gehalt der höheren Alkohole bieten, denn die Farbreaktion geben nur 2-Methylpropanol-1, 3-Methylbutanol-1, 2-Methylbutanol-1 und teilweise Butanol, wogegen die übrigen sensorisch wichtigen Alkohole mit PDMABA nicht reagieren. Die Methode nach De Clerck eignet sich besser als die Methode nach Pfenninger, denn die erzielten Ergebnisse nähern sich der Summe der gaschromatographisch bestimmten Alkohole. Die mittels der Pfenningerschen Methode festgestellten Werte der

höheren Alkohole liegen meist bis um 20 % niedriger. Für die Bestimmung der Ester kann das bei der Pfenningerschen Methode angeführte Verfahren nicht empfohlen werden, weil die so gewonnenen Ergebnisse in

der Regel bis viermal höher als der tatsächliche Gehalt liegen. Für die schnelle Orientationsbestimmung der höheren Alkohole eignet sich die Methode nach De Clerck.