

# Kvantitativní analýza volného dimethylsulfidu a jeho prekurzorů ve sladu a pivu

663.41

## I. Kvantitativní analýza volného dimethylsulfidu a jeho prekurzorů ve sladu

Ing. JIŘÍ ČULÍK, CSc., Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. BOHUMIL ŠPINAR, CSc., ZDENKA RÖSSNEROVÁ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, 120 44 Praha

Ing. JOSEF PROKEŠ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, pracoviště Brno

**Klíčová slova:** *dimethylsulfid, prekurzory, headspace analýza, slad*

### ÚVOD

Dimethylsulfid (DMS) je považován za významnou senzoriicky aktivní látku ovlivňující chuťové vlastnosti piva. Náznaky na prahovou senzoriickou koncentraci dimethylsulfidu (DMS) v pivu se liší podle jednotlivých autorů [1, 2, 3], avšak pohybují se okolo 50  $\mu\text{g/l}$ .

DMS vzniká v pivu převážně tepelnou degradací prekurzorů dimethylsulfidu (PDMS) obsažených ve sladu [4] během varního procesu. Z tohoto důvodu trvá řada obchodních partnerů na dodržování maximálního obsahu DMS, resp. PDMS v hotovém sladu. Tato práce byla zaměřena na porovnání a diskusi jednotlivých analytických postupů používaných při kvantitativním stanovení DMS a PDMS.

### UPLATNĚNÍ METODY STATICKÉ HEADSPACE PŘI STANOVENÍ DMS

Nejběžnější metodou stanovení DMS je využití plynového chromatografu vybaveného plamenofotometrickým detektorem (FPD), popř. detektorem plamenoionizačním [5] ve spojení s headspace technikou odběru vzorku.

Metody využívající headspace techniku ve spojení s FPD jsou sice často využívány, avšak mají několik kritických míst. Jsou to především

a) problémy spojené s kvantitativním převedením DMS z nehomogenní matrice do plynné fáze,

b) rozdílné chování FPD vyráběných různými výrobci, zejména silná závislost na poměru plynů vstupujících do hořáku a na vlastním konstrukčním řešení detektoru,

c) nelinearita odezvy FPD a z toho plynoucí problémy se správnou kalibrací,

d) vliv některých koeluuujících složek (quenching effect) na odezvu FPD.

Hlavním problémem při headspace analýze se tedy stává dokonalá extrakce DMS a jeho uvolnění do plynné fáze a způsob kvantifikace obsahu této sloučeniny v matrici. V tomto ohledu je významnou vlastností DMS jeho vysoká těkavost (bod varu 36,2 °C) a hydrofóbní charakter. Z matrice jej lze extrahovat směsí voda–ethanol [6], chloroformem [7] a popř. i vodou [8], což je, s ohledem na fyzikální vlastnosti DMS, pozoruhodné.

Druhým neméně důležitým problémem je volba správného postupu kalibrace. V současné době se používají tyto způsoby kalibrace:

a) výpočet obsahu DMS podle kalibrační křivky získané vynesením ploch, resp. výšek pík DMS [popř. poměru ploch (výšek) pík DMS a vnitřního standardu ethylmethylsulfidu (EMS)] proti množství přidaného DMS k extraktu z matrice do lineárních nebo logaritmických souřadnic [9, 10],



b) výpočet obsahu DMS založený na předpokladu, že je odezva detektoru v celém rozsahu koncentrací mocninnou funkcí koncentrace DMS

$$Y = k \cdot c^n \quad (1)$$

Často je využívána možnost linearizace detektoru

$$\log Y = k' + n \cdot \log c \quad (2)$$

kde  $k, k'$  jsou konstanty

$c$  – koncentrace analytu

$n$  – exponent určený experimentálně

Je zřejmé, že každá z uvedených metod má své přednosti, ale i nedostatky.

Nevýhodou prvního způsobu je skutečnost, že odezva FPD je prezentována jako funkce přidaného DMS, místo celkového obsahu DMS tvořeného původně přítomným DMS a DMS přidaným. Toto zjednodušení může často vést k podstatným chybám, zejména v oblasti nízkých koncentrací DMS nebo rozdílných typů sladů. Druhý způsob, pracující s fixní hodnotou exponentu stanovenou pro referenční slad, nelze považovat též za optimální, neboť se hodnota tohoto exponentu, jak jsme experimentálně zjistili, mění v závislosti na koncentraci DMS ve výluhu i na typu sladů.

Zvláštní pozornost si dále zasluhuje otázka, týkající se vhodnosti způsobu vyhodnocení pomocí interního (IS), případně externího standardu (ES), nebo metody standardního přídatku (SP). Nespornou výhodou metody IS ve srovnání s metodou ES je její rychlost, schopnost vyloučit vliv drobných fluktuací plamene a nepřesnosti dávkovaného objemu, a zejména eliminace vlivu ztrát analytu při přípravě vzorku (za předpokladu, že ztráty IS i látky sledované jsou přibližně stejné) na výsledky analýzy. Odpůrci metody IS poukazují na skutečnost, že se IS nemusí chovat vždy stejně jako látka stanovovaná. Metoda ES sice tuto námitku vylučuje, avšak má mnohé nedostatky, zejména nebere v úvahu ztráty analytu při extrakci, vyžaduje absolutně přesný nástřik a je ovlivňována fluktuacemi plamene. Za kompromisní lze považovat použití metody standardního přídatku (SP), mající sice některé nedostatky metody ES, avšak pracující s přídatkem látky totožné s látkou stanovovanou. Společnou nevýhodou všech diskutovaných metod je, s ohledem na nelineárnost odezvy FPD, nutnost zachovávat srovnatelnou velikost ploch píků látky stanovené a IS, resp. SP.

Při výběru vhodné analytické metody byla věnována pozornost zejména okruhům problémů týkajících se vlivu složek matrice na odezvu FPD, volby vhodného extrakčního postupu a způsobu vyhodnocení výsledků.

### VLIV ETHANOLU A OSTATNÍCH LÁTEK OBSAŽENÝCH VE VÝLUHU MATRICE NA ODEZVU DETEKTORU FPD

Protože se údaje výrobců i uživatelů těchto detektorů výrazně liší, co do možnosti linearizace jejich odezvy, byla testována závislost odezvy FPD na koncentraci DMS, resp. EMS jak v modelových roztocích vody a ethanolu, tak i v získaných extraktech z mletého sladů. Získané výsledky byly následující. Kolísání odezvy detektoru v čase bylo prakticky zanedbatelné, neboť relativní směrodatná odchylka souboru výsledků rozborů 10 vzorků standardního roztoku DMS v intervalu 8 hodin činila 0,5 %. Odezva detektoru na DMS, resp. EMS klesala v závislosti na stoupající koncentraci roztoku ethanolu ve vodě, přičemž lze považovat rozdíly v intervalu 0 až 5 % za statisticky nevý-

znamné. Při koncentraci převyšující 10 % byly již rozdíly v molární odezvě mezi DMS a EMS významné (např. při koncentraci 30 % již činily 27 %, resp. 17 % oproti odezvě FPD u vodního roztoku). Molární odezva je definována vztahem

$$MR_i = A_i / n_i \quad (3)$$

kde  $A_i$  je plocha příslušného píku

$n_i$  – počet molů látky v nástřiku

Dále bylo zjištěno, že na odezvu detektoru mají kromě ethanolu vliv i sloučeniny obsažené ve výluhu matrice. Zatímco hodnota exponentu  $n$  ve vztahu (1) určující závislost odezvy detektoru na koncentraci stanovené látky byla pro DMS a EMS v 5 % modelovém roztoku ethanolu prakticky konstantní, ve sladů kolísala v rozmezí 1,2 až 2,4 pro DMS a 1,3 až 2,1 pro EMS.

Testování FPD stejně jako veškerá další stanovení DMS, resp. EMS probíhalo za těchto podmínek:

– Plynový chromatograf Fractovap 2350 (Carlo Erba, Itálie)

kolona: teflonová 1/8", délka 3,5 m, vnitřní průměr 2,1 mm

náplň: 10 % Triton X-305 + 0,5 %  $H_3PO_4$  na nosiči Chromosorb WHP, pórovitost 0,15 až 0,18 mm (80/100 mesh)

detektor: FPD (SSD model 250, Carlo Erba), teplota 175 °C, excitace 4,0, vzduch 120 ml/min, vodík 100 ml/min,

teplota kolony: 55 °C

teplota nástřiku: 150 °C

nosný plyn: dusík, 16 ml/min

– Statický headspace dávkovač DANI HSS 3950 (Varian, Austrálie)

teplota lázně: 50 °C

teplota spojení s plynovým chromatografem 55 °C

tlak nosného plynu:  $10^3$  kPa

tlak pomocného plynu: 40 kPa

### TESTOVÁNÍ RŮZNÝCH ZPŮSOBŮ EXTRAKCE DMS A PDMS Z MATRICE

Existuje několik možností, jak převést DMS a PDMS z matrice do kapalné fáze. Někteří autoři preferují extrakci vodným roztokem ethanolu, jiní používají přímou extrakci vodou (metoda Polar) [11]. Vliv stoupající koncentrace ethanolu na množství stanoveného DMS, resp. PDMS je patrný z tab. 1 a 2. Při vyhodnocení bylo použito metody interního standardu (IS) i standardního přídatku (SP). Se stoupající koncentrací ethanolu dochází k prudkému poklesu naměřených hodnot. Zatímco u PDMS byl pozorován při koncentraci ethanolu 30 % a vyšší určitý nárůst hodnot, v případě DMS bylo pozorováno jejich kolísání. Podstatu tohoto jevu se nepodařilo objasnit. Důvod, proč DMS, látka nerozpustná ve vodě, je lépe extrahována z matrice vodou než vodným roztokem ethanolu, zřejmě spočívá v jeho slabé vazbě na -SH skupiny sirných aminokyselin (tvorba vodíkových můstků).

### POPIS POROVNÁVANÝCH METOD

Z uvedených údajů vyplývá, že množství stanoveného DMS, resp. PDMS závisí nejen na koncentraci ethanolu použitého k extrakci, ale i na způsobu kalibrace. Proto jsme porovnali metody stanovení DMS vypracované v Ústavu analytické chemie ČSAV Brno a na oddělení speciál-



Tabulka 1. Vliv koncentrace ethanolu v extrakčním roztoku na výsledky stanovení DMS metodou IS a SP.

Vzorek č.	Koncentrace ethanolu (obj. %)	Obsah DMS (mg/kg)	
		IS	SP
1	0	3,5	2,8
	5	1,7	2,4
	30	1,0	1,0
	45	1,5	1,4
2	0	9,0	8,6
	5	7,7	6,9
	30	4,4	4,1
	45	3,7	3,9

Tabulka 2. Vliv koncentrace ethanolu v extrakčním roztoku na výsledky stanovení PDMS metodou IS a SP

Vzorek č.	Koncentrace ethanolu (obj. %)	Obsah PDMS (mg/kg)	
		IS	SP
1	0	14	10
	5	3,2	6,9
	30	2,2	1,5
	45	2,3	1,7
2	0	64	57
	5	45	40
	30	32	30
	45	37	40

ních analýz (OSA) Výzkumného ústavu pivovarského a sladařského Praha s metodou požadovanou naším zahraničním partnerem (Polar-Venezuela).

#### METODA POLAR-VENEZUELA [11]

Extrakce DMS, resp. PDMS z matrice je prováděna destilovanou vodou. Interní standard je přidáván až po extrakci před vlastní headspace analýzou [12]. K výpočtu obsahu DMS slouží kalibrační křivka konstruovaná tímto postupem: 5 g jemně mletého sladu mnichovského typu se extrahuje 50 ml destilované vody. Do ampulí se napipetuje 2,5 ml odstředěného supernatantu, 100  $\mu$ l roztoku interního standardu EMS (o konc. 10 mg/l v ethanolu), postupně se přidá 0 až 500  $\mu$ l roztoku DMS (o koncentraci 10 mg/l v ethanolu) a každá ampule se doplní 30 % ethanolem na objem 10 ml. Po temperaci uzavřených ampulí se provede headspace analýza. Kalibrační křivka se získá vynesemím hodnot  $x_i$  proti hodnotám  $y_i$  odpovídajícím množství DMS v  $\mu$ g, přidaného do jednotlivých ampulí. Hodnoty  $x_i$  se vypočtou ze vztahu [4].

$$x_i = \sqrt[n]{\frac{DMS_{st}}{EMS_{st}}} - \sqrt[n]{\frac{DMS_0}{EMS_0}} \quad (4)$$

kde  $n = 2$

$DMS_{st}$  ( $EMS_{st}$ ) = celková plocha píku DMS(EMS) v kalibračním roztoku

$DMS_0$  ( $EMS_0$ ) = plocha píku DMS(EMS) ve slepém pokusu (tj. přídavek DMS = 0)

Takto konstruovaná kalibrační křivka slouží jak pro stanovení volného, tak i celkového DMS (CDMS) uvolněného alkalickou hydrolýzou. Obsah PDMS se vypočte jako rozdíl CDMS a volného DMS.

#### Metoda Ústavu analytické chemie ČSAV-Brno [13]

Tato metoda vznikla jako určitá modifikace metody Polar, avšak podstatně se liší zejména v tom, že přímo stanoví



obsah DMS v parní fázi nad suspenzí rozemletého sladu. Pracuje na rozdíl od obou dále uvedených postupů metodou standardního přídatku DMS. Obsah ethanolu v suspenzi odpovídá přibližně 40 % obj.

Prekurzory DMS jsou stanoveny obdobným způsobem jako DMS, avšak po alkalické hydrolýze suspenze rozemletého sladu.

#### Metoda VÚPS-OSA Praha [14]

Obdobně jako metoda Polar využívá tato metoda k extrakci DMS z matrice destilovanou vodu. Interní standard i standardní přídatek je přidáván již před započítáním extrakce, což umožňuje korekci výsledků s ohledem na možné ztráty během extrakce a poskytuje i možnost vyhodnocení výsledků pomocí IS i SP.

#### POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ ZÍSKANÝCH VYHODNOCENÍM POMOČÍ IS a SP

Dříve než jsme přikročili k vzájemnému porovnání uvedených metod, otestovali jsme pomocí párového Studentova testu výsledky získané za použití IS a SP (tab. 3). U nízkých obsahů DMS, resp. CDMS byla zjištěna poměrně uspokojivá shoda mezi způsobem vyhodnocení pomocí IS a SP. U vyšších koncentrací DMS, resp. CDMS však vyhodnocení párovým testem odhalilo v případě CDMS rozdíly mezi výše uvedenými způsoby vyhodnocení. S ohledem na nelinearit u odezvy FPD je nutno měřit v co nejužším koncentračním rozpětí a docílit maximální měrou porovnatelnost ploch píků DMS, resp. EMS. Použití metody SP je limitováno nelinearitou odezvy FPD, neboť malé množství přídatku sice splňuje požadavek na měření v lineární oblasti, avšak u vyšších koncentrací DMS může chyba při vyhodnocení vést k nereprodukovatelnosti výsledků. Přídatek ve výši předpokládaného množství stanoveného DMS může vést naproti tomu k překročení lineární oblasti vhodné pro měření.

Tabulka 3. Porovnání výsledků stanovení DMS a CDMS metodou IS a SP

Vzorek č.	Obsah DMS (mg/kg)		Obsah CDMS (mg/kg)	
	IS	SP	IS	SP
1	0,6	0,3	6,4	9,2
2	2,7	1,5	4,6	4,7
3	0,2	0,1	2,3	2,1
4	0,3	0,3	5,9	5,7
5	1,2	1,3	7,9	5,1
6	4,0	2,1	8,3	7,6
7	2,0	1,5	3,2	2,7
8	0,9	1,2	3,1	3,3
9	0,8	0,5	2,7	1,7
10	1,2	1,5	5,1	5,0
11	1,1	1,8	4,0	3,5
12	1,1	1,0	3,9	3,7
13	1,3	0,6	2,8	3,6
14	0,8	1,0	5,0	5,0
průměr	1,3	1,05	4,65	4,49
	$t_{\alpha} = 1,396$ $t_{krit} = 2,161$		$t_{\alpha} = 0,521$ $t_{krit} = 2,161$	

kde  $t_{\alpha}$  je Studentův výběrový korelační koeficient  
 $t_{krit}$  je kritická hodnota Studentova výběrového korelačního koeficientu

U obou metod zůstává problémem vhodná volba exponentu  $n$  odezvy detektoru. V běžné praxi se používá  $n$  rovno 2, i když tato hodnota v mnohých případech neodpovídá hodnotě skutečné [11].

Výhodou způsobu vyhodnocení pomocí IS je rychlost, schopnost vyloučit vliv nepřesnosti nástřiku, fluktuací plamene a možnost korekce výsledků způsobených rozdíly v dosažené výtěžnosti u jednotlivých vzorků. Nevýhodou je nutnost zachovat souměřitelnost ploch (vzhledem k nelinearitě FPD) a volit za vnitřní standard látku odpovídající charakterem látky stanovené. Způsob vyhodnocení pomocí SP je pracnější a proto považujeme využití IS v případě stanovení DMS ve sladu za perspektivnější.

#### VÝSLEDKY VZÁJEMNÉHO POROVNÁNÍ METOD

Velkou překážkou při testování popsaných metod byla nedostupnost referenční metody pro stanovení DMS (PDMS). Proto byly metody porovnávány pouze vzájemně, na základě průměrů výsledků a směrodatných odchylek zjištěných ze čtyř opakovaných měření u každého vzorku.

#### Porovnání metod ČSAV-Brno a VÚPS-OSA Praha

Vzhledem k výsledkům uvedeným v tab. 1 a 2 byly tyto metody testovány pouze pro vodný a 5% ethanolický výluh suspenze sladového šrotu. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4.

Tabulka 4. Výsledky porovnání metod ČSAV-Brno a VÚPS-OSA Praha

Koncentrace ethanolu (obj. %)	DMS				PDMS			
	OSA		ČSAV		OSA		ČSAV	
	c	$s_{rel}$	c	$s_{rel}$	c	$s_{rel}$	c	$s_{rel}$
0	3,7	9	2,8	9	10,7	8	6,6	13
5	1,8	12	1,5	11	7,5	12	5,2	21
0	5,5	11	4,2	14	13,7	18	11,0	33
5	1,7	17	1,7	9	5,2	15	6,3	19

c = koncentrace analytu (mg/kg)  
 $s_{rel}$  = relativní směrodatná odchylka průměru čtyř paralelních stanovení téhož vzorku (%)

S ohledem na vysoké hodnoty relativních směrodatných odchylek při stanovení PDMS u metody ČSAV-Brno, nedoporučujeme použití této metody v daném provedení pro tento účel. Zjištěné hodnoty relativních směrodatných odchylek stanovených pro DMS korespondují s údaji udávanými autory této metody [13]. U vzorků podrobených alkalické hydrolýze byl pozorován zvýšený průběh Maillardových reakcí provázených zvýšenou tvorbou melanoidních produktů, což mohlo značně ovlivnit výsledky analýzy PDMS. Z uvedených důvodů lze metodu ČSAV-Brno doporučit pouze pro stanovení volného DMS.

#### Porovnání metod Polar a VÚPS-OSA Praha

Obě metody byly testovány za použití destilované vody jako extrakčního činidla.

Vyhodnocení bylo provedeno pomocí IS a SP. Získané výsledky jsou uvedeny v tab. 5. Výsledky statistického vyhodnocení metod Polar a VÚPS-OSA pomocí párového t-testu jsou uvedeny v tab. 6.

Uspokojivé shody bylo dosaženo při stanovení volného DMS u dvojice IS – SP a dále s určitými výhradami u dvojice Polar – IS, kde výběrový korelační koeficient sice dosáhl hodnoty 0,757, avšak vypočtená hodnota  $t$  leží těsně pod hodnotou kritickou.

V případě PDMS byly hodnoty korelačních koeficientů



Tabulka 5. Porovnání výsledků stanovení DMS a PDMS získaných metodami Polar a VÚPS-OSA Praha

Vzorek č.	Polar		VÚPS-OSA			
	c	S <sub>rel</sub>	IS		SP	
	c	S <sub>rel</sub>	c	S <sub>rel</sub>	c	S <sub>rel</sub>
DMS						
1	4,0	7	4,7	16	5,2	12
2	3,4	8	3,5	18	3,6	15
3	2,7	13	4,7	8	5,0	18
4	5,9	18	15	23	9,8	18
5	8,3	8	11	17	9,0	7
6	6,0	10	9,0	5	7,6	14
průměr	5,1		8,0		6,7	
PDMS						
1	6,2	10	27	13	21	15
2	6,4	14	32	16	23	17
3	7,3	9	41	17	85	9
4	9,8	19	48	6	41	16
5	12	17	65	15	57	15
6	8,8	13	25	8	36	11
průměr	8,4		40		44	

c = koncentrace analytu (mg/kg)  
S<sub>rel</sub> = relativní směrodatná odchylka průměru čtyř opakovaných stanovení  
IS i SP byly přidávány před extrakcí

Tabulka 6. Výsledky párového t-testu u metod Polar a VÚPS-OSA

Stanovená látka	Polar – IS		Polar – SP		IS – SP	
	R <sub>xy</sub>	t <sub>α</sub>	R <sub>xy</sub>	t <sub>α</sub>	R <sub>xy</sub>	t <sub>α</sub>
DMS	0,757	2,229	0,845	3,065	0,974	1,451
PDMS	0,815	5,733	0,332	3,703	0,815	0,511

v = 5 (počet stupňů volnosti)  
t<sub>0,05</sub> = 2,571 (kritická hodnota Studentova výběrového korelačního koeficientu t)  
α = 0,05 (hladina významnosti pro koeficient spolehlivosti rovný 95 %)  
R<sub>xy</sub> = výběrový korelační koeficient

u všech srovnávaných párů podstatně horší a uspokojivá shoda byla pozorována pouze u dvojice metod IS – SP.

## ZÁVĚR

Výsledky vzájemného porovnávání metod VÚPS-OSA a Polar neprokázaly uspokojivou shodu mezi těmito metodami. Metoda Polar nerespektuje vliv matričního efektu na odezvu FPD a pomíjí rozdílné ztráty DMS při stanovení volného a celkového DMS. Za korektní nelze považovat kromě způsobu přidávání interního standardu až po extrakci, resp. alkalické hydrolýze i použití společné kalibrační křivky pro DMS, resp. CDMS. Metoda Polar proto poskytuje ve srovnání s ostatními metodami podstatně nižší výsledky, zejména v případě PDMS.

Z těchto důvodů lze metodu Polar akceptovat pouze jako metodu vyžádanou zahraničním partnerem a lze ji též použít např. při porovnání dopadu technologických zásahů na obsah DMS, resp. PDMS ve vyráběném sladu za předpokladu snížených nároků na správnost a přesnost výsledků.

Metoda VÚPS-OSA dává, podle našeho názoru, přesnější a správnější výsledky, pokud se použije vyhodnocení pomocí IS nebo SP, je však pracnější.

Při stanovení volného DMS se též osvědčila metoda vypracovaná ČSAV-Brno, avšak v případě stanovení CDMS tato metoda neposkytovala uspokojivé výsledky.

## Literatura

- [1] ANNES, B. J.: Proc. Eur. Brew. Conv. Monograph. VII. Flavour Symposium, Kodaň, 1981, s. 135.

- [2] Anonym: Brauwissenschaft, **30**, 1977, 215.  
[3] BROWN, D. G. W. et al.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **36**, 1978, s. 73.  
[4] DICKENSON, C. J., ANDERSON, R. G.: Proc. Eur. Brew. Conv. 18 th. Congress Kodaň, 1981, s. 413.  
[5] Amer. Soc. Brew. Chem. Report of Subcommittee on a Gas Chromatography of DMS.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **41**, 1983, s. 91.  
[6] MORRISON, N. H., HYSERT, D. W., VAN GHELUWE, G.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **39**, 1981, s. 131.  
[7] OTTER, G. E., MARSH, A. S.: J. Inst. Brew., **88**, 1982, s. 76.  
[8] HYSERT, D. W., WEAVER, R. L., MORRISON, N. M.: Techn. Quart. MBAA, **17**, 1980, s. 34.  
[9] DICKENSON, C. J., MARTIN, P. A.: J. Inst. Brew., **84**, 1978, s. 143.  
[10] TAKAHASHI, T. et al.: Brauwissenschaft, **31**, 1978, s. 1.  
[11] Firemní interní materiál Polar-Venezuela (získáno prostřednictvím PZO Koospol).  
[12] KELLNER a kol.: Zvyšování nutriční hodnoty a minimalizace škodlivin ve sladu a pivu. (Průběžná zpráva) Praha, VÚPS, 1987.  
[13] DROZD, J., HAVLOVÁ, P., NOVÁK, V.: J. Inst. Brew., **96**, 1990, s. 69.  
[14] KELLNER a kol.: Výzkum cizorodých látek (Průběžná zpráva) Praha, VÚPS, 1989.

Lektoroval doc. Ing. J. Čepička, CSc.

Čulík, J.—Kellner, V.—Špinar, B.—Rössnerová, Z.: Kvantitativní analýza volného dimethylsulfidu a jeho prekurzorů ve sladu a pivu. I. Kvantitativní analýza volného dimethylsulfidu a jeho prekurzorů ve sladu. Kvas. prům., **37**, 1991, č. 8–9, s. 225–230.

Nejčastěji používanou metodou pro stanovení obsahu DMS, resp. PDMS ve sladu je metoda statické headspace analýzy.

Experimentálně byl potvrzen vliv ethanolu a ostatních látek obsažených ve výluhu matrice na odezvu plamenofotometrického detektoru (FPD).

Na vzorcích provozních sladů byly otestovány různé způsoby extrakce DMS a PDMS.

Vzájemně byly porovnány metody vypracované na pracovištích VÚPS-OSA Praha, Ústavu analytické chemie ČSAV Brno a Polar Venezuela.

Získané výsledky nepotvrdily v případě DMS vzájemnou porovnatelnost metod VÚPS-OSA a Polar, způsobenou zřejmě rozdílným analytickým postupem i zvoleným způsobem vyhodnocení.

Metoda Polar poskytovala ve srovnání s metodami VÚPS-OSA a ČSAV-Brno vždy nižší výsledky.

Metoda VÚPS Praha je v porovnání s uvedenými metodami pracnější, avšak poskytovala, jak v případě DMS tak i PDMS, reprodukovatelnější výsledky.

Při stanovení volného DMS se též osvědčila metoda vypracovaná na pracovišti Ústavu analytické chemie ČSAV Brno, avšak nelze ji doporučit pro stanovení obsahu prekurzorů DMS ve sladu.

Чулик, И.—Келлер, В.—Шпинар, Б.—Роснерова, З.: Количественный анализ свободного диметилсульфида и его прекурсоров в солоде и пиве. I. Количественный анализ свободного диметилсульфида и его прекурсоров в солоде. Квас. прум. **37**, 1991, № 8–9, стр. 225–230.

Чаще всего применяющимся методом для определения содержания ДМС, или же ПДМС в солоде, является метод статического headspace анализа.

Экспериментально было подтверждено влияние этанола и остальных веществ в экстракте матрицы на ответ пламенно-фотометрического детектора (ФПД).



На образцах производственных солодов были исследованы разные способы экстрагирования ДМС и ПДМС. Взаимно были сопоставлены методы, разработанные в лабораториях ВУПС-ОСА Прага, Института аналитической химии ЧСАН Брно и Полар-Венесуэла.

Полученные результаты в случае ДМС возможность сопоставления методов ВУПС-ОСА и Полар не подтвердили, что, правдоподобно, вызвано разными аналитическими подходами и избранным способом обработки результатов. Метод Полар по сравнению с методами ВУПС-ОСА и ЧСАН Брно представлял всегда более низкие результаты.

Метод ВУПС Прага в сопоставлении с приведенными методами представляется более трудоемким, однако он предоставлял как в случае ДМС, так и для ПДМС более воспроизводимые результаты.

При определении свободного ДМС также оправдался метод, разработанный в Институте аналитической химии ЧСАН Брно, его однако нельзя рекомендовать для определения содержания прекурсов ДМС в солоде.

**Čulík, J.—Kellner, V.—Špinar, B.—Rössnerová, Z.: Quantitative Analysis of Free Dimethylsulphide and Its Precursors in Malt and Beer. I. Quantitative Analysis of Free Dimethylsulphide and Its Precursors in Malt.** Kvas. prům., 37, 1991, No. 8–9, pp 225–230.

The most frequently used method for the determination of DMS or PDMS in malt is the method of static headspace analysis. The effect of ethanol and other compounds present in extract on a response of flame photometric detector (FPD) was experimentally proved. Different procedures of DMS and PDMS extraction were tested with samples of production malts. The methods developed in Research Institute of Malting and Brewing Prague, in Institute of Analytical Chemistry, Cze. Acad. Sci., Brno and with Polar Venezuela were compared each to other. The results of DMS obtained with the method of Research Institute of Malting and Brewing Prague were different from those obtained according to the method of Polar. This inconsistency

probably results from differences in the analytical as well as evaluation procedures. The results obtained with the method of Polar have always been lower than those obtained with both Czechoslovak methods. The method of Research Institute of Malting and Brewing for both DMS and PDMS gives the results with higher reproducibility. The method for a determination of the free DMS developed in Institute of Analytical Chemistry, Czech. Acad. Sci., Brno can also be used but not for DMS precursors in malt.

**Čulík, J.—Kellner, V.—Špinar, B.—Rössnerová, Z.: Quantitative Analyse des freien Dimethylsulfids und seiner Precursoren in Malz und Bier. I. Quantitative Analyse des freien Dimethylsulfids und seiner Precursoren in Malz.** Kvas. prům., 37, 1991, Nr. 8–9, s. 225–230.

Für die Bestimmung von DMS, bzw. PDMS im Malz wird meist die Methode der statischen Headspace-Analyse angewandt.

Experimentell wurde der Einfluß des Äthanol und der übrigen in dem Matrix-Extrakt enthaltenen Substanzen auf die Reaktion des Flammen-Photometrischen Detektors (FPD) bestätigt.

Auf Betriebsmalzproben wurden verschiedene Verfahren der DMS- und PDMS-Extraktion getestet. Die in dem Forschungsinstitut für Brauerei und Mälzerei in Prag (Abteilung spezieller Analysen), in dem Institut für analytische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Brünn und in den Laboratorien der Firma Polar, Venezuela ausgearbeiteten Methoden wurden gegenseitig verglichen.

Die erzielten Ergebnisse bestätigten nicht im Fall der DMS die gegenseitige Vergleichbarkeit der Methoden des Forschungsinstituts Prag mit Polar, Venezuela, was offensichtlich durch die Unterschiedlichkeit der analytischen Methode und die gewählte Art der Auswertung erklärbar ist. Die Methode, die von der Firma Polar entwickelt wurde, ergab im Vergleich mit den Methoden des Forschungsinstituts Prag und dem Institut der Akademie in Brünn in allen Fällen niedrigere Ergebnisse.

Die Methode des Prager Forschungsinstituts ist im Vergleich mit den übrigen Methoden zwar mit einem grösseren Arbeitsaufwand verbunden, ergibt jedoch bei DMS sowie auch bei PDMS besser reproduzierbare Ergebnisse.

Für die Bestimmung des freien DMS bewährte sich auch die in dem Brünner Institut der Akademie ausgearbeitete Methode, zur Bestimmung des Gehalts an DMS-Precursoren im Malz kann diese Methode jedoch nicht empfohlen werden.