

# Z výzkumu a praxe

## Porovnání analytických metod pro stanovení hořkých látek chmele a chmelových extraktů

Ing. J. KUBÍČEK, CSc., J. LOOS, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

**Klíčová slova:** hořké látky, chmel, chmelový extrakt, stanovení

663.423

### 1. ÚVOD

V posledních letech, kdy došlo k uvolnění možností zahraničního obchodu, se na našem trhu objevily nabídky chmelových preparátů, především chmelových extraktů a granulovaných chmelů řady známých západoevropských i jiných chmelářských firem.

Motivem pro nákup hořkých chmelů a z nich vyrobených preparátů ze zahraničí je přirozeně jejich cenová výhodnost. V tuzemsku, nadále, přes požadavky pivovarských pracovníků, trvá zákaz pěstování vysokoobsažných (hořkých) chmelů, u nichž cena za hmotnostní jednotku  $\alpha$ -kyselin je ve srovnání s aromatickými chmely přibližně poloviční. Oprávněně zdůrazňovaná obecná jakost aromatických chmelů, včetně chmelů z české pěstelské oblasti stojí bohužel v protikladu s jejich nízkou pivovarskou vydatností, a rostoucí cenou. Tato cena se přirozeně projevuje i v ceně z nich vyrobeného chmelového extraktu, kde náklady na surovinu dosahují obvykle okolo 90 % celkových výrobních nákladů. Pivovary, pod tlakem rostoucích cen surovin, zvažují přirozeně možnost náhrady aspoň části chmele, resp. chmelových preparátů z české suroviny podstatně levnějšími výrobky z hořkých, často hrubých zahraničních chmelů.

Jak ukazují výsledky řady našich výzkumných prací [1,2,3,4,5,6] i dvouletá provozní praxe, nehrozí při zachování určitých zásad dávkování chmelové suroviny změna charakteru vyráběného typu piva, i když se použijí hořké chmele, příp. z nich vyrobené preparáty. Vzhledem k rozdílnosti analytických metod, charakterizujících vydatnost tuzemských a zahraničních chmelů a chmelových preparátů, stojí však pivovary často před problémem dávkování těchto surovin tak, aby bylo dosaženo potřebné hořkosti vyráběných piv.

Cílem této práce je zjištění poměrů mezi analytickými hodnotami, nalezenými při použití různých analytických metod hodnocení pryskyřičných frakcí chmele a chmelových výrobků a získání podkladů pro přechod na novější, světově používané a uznávané analytické metody (EBC, MEBAK) a novelizaci stávajících státních, příp. oborových norem. Dnes, kdy se v našich pivovarech zpracovává již dosti podstatné množství importovaného chmele a chmelových preparátů, není únosné pokračovat v hodnocení obsahu pryskyřičných frakcí  $\alpha$ -kyselin původními metodami. Problematice vlivu dávkování chmelových surovin na hořkost vyrobených piv bude věnována další práce.

### 2. ANALYTICKÉ METODY

**2.1 Stanovení pryskyřičných frakcí a konduktometrické hodnoty chmele a chmelových extraktů původními, u nás používanými metodami.**

**2.1.1 METODA 1 [7]**

**Stanovení pryskyřičných frakcí a KH chmele podle ČSN 462520 (Modifikace Wöllmerovy metody - ČSN 462520 - Zkoušení chmele)**

**2.1.2 METODA 2 [8,9]**

**Stanovení pryskyřičných frakcí a KH chmelového extraktu podle Analytiky EBC 1975**

(Modifikace Wöllmerovy metody, Analytika EBC 1975, 6.3.2. - ON 56 6604)

**2.1.3 METODA 3 [7,10]**

**Stanovení konduktometrické hodnoty chmele po extrakci toluenem**

(ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele, modif. Analytika EBC 1980, 6.3.1)

**2.2 Stanovení pryskyřičných frakcí a KH chmele a chmel. extraktů novými metodami Analytiky EBC.**

**2.2.1 METODA 4 [11]**

**Stanovení pryskyřičných frakcí a KH ve chmelu podle Analytiky EBC 1987.**

(Ganzlin, modifikace Wöllmerovy metody, Analytika EBC 1987, 7.3.4)

**2.2.2 METODA 5 [12]**

**Stanovení pryskyřičných frakcí a KH ve chmel. extraktech.**

(Ganzlin, modifikace Wöllmerovy metody, Analytika EBC 1987 7.3.5)

**2.2.3 METODA 6 [13]**

**Stanovení  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyselin kapalinovou chromatografií HPLC (Analytika EBC 1987, 7.4.1)**

Při porovnání ekonomiky chmelení, cen pelet, chmele nebo extraktů, příp. cen za kg  $\alpha$ -kyselin, je nutno vzít v úvahu, že analytické metody pro rozbor chmelových surovin a stanovení  $\alpha$ -kyselin používané u nás a v zemích západní Evropy, včetně Německa, jsou navzájem poněkud odlišné. U nás pracujeme se starší metodou EBC z r. 1975 (modifikovaná metoda Wöllmerova) vypracovanou



původně Výzkumnou stanicí švýcarských pivovarů v Zürichu. Modifikace této metody jsou uvedeny jak v ČSN Zkoušení chmele (METODA 1), tak v ON pro chmelový extrakt (METODA 2). V Německu a řadě dalších západních zemí se používají novější varianty Ganzlinovy, uváděné v Analytice MEBAK a Analytice EBC z r. 1987 (METODA 4 pro chmel a METODA 5 pro chmelový extrakt). Po izolaci chmelových pryskyřic se obsah  $\alpha$ -kyselin stanovuje často metodou HPLC (METODA 6). Analytické výsledky těchto metod se mohou lišit, z důvodu zásadně odlišného postupu při izolaci pryskyřičné frakce extraktu, a ovšem i vzhledem k odlišné vlastní metodice stanovení  $\alpha$ -kyselin (konduktometrická hodnota - HPLC).

Další analytickou metodou, užívanou pro analýzu chmele, je stanovení jeho konduktometrické hodnoty po extrakci toluenem (METODA 3). Jedná se o modifikaci analytické metody, uvedeně v Analytice EBC z r. 1975 i v jejích dodatcích a také v Analytice EBC z r. 1987, a zahrnuté v ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele.

Odlišnost nových Ganzlinových modifikací Wöllmerovy metody (jak u chmele, tak u extraktu) spočívá zejména v tom, že v podmínkách extrakce pryskyřičných složek dosahuje vyšších, skutečným hodnotám lépe odpovídajících výsledků. V přesně vymezených objemových poměrech se při vhodné kombinaci rozpouštědel dosáhne téměř kvantitativního převedení pryskyřičných frakcí do organického rozpouštědla. Extrakce rozemletého chmele, nebo chmelového extraktu se totiž provádí ve dvoufázovém systému extrakcí kapalina-kapalina, kde vodná fáze je tvořena elektrolytem 0,1 mol/l HCl, který se mimo jiné osvědčuje potlačováním vzniku emulzí při extrakci. Jako rozpouštědlo podporující extrakci je přidán rovněž podíl methylalkoholu. Organickou fází, do níž se extrahují pryskyřičné složky, zůstává diethylether. Podobně, je významný přídavek 0,1 mol/l HCl (místo destilované vody) a methanolu při extrakci měkkých pryskyřic ze základního methanolickeho roztoku.

Další změnou proti původní variantě je přídavek methylenchloridu při odpařování étheru z ekvivalentního podílu miscely. Po rozpuštění odparku ve studeném methanolu (odstranění vosků) se v základním methanolickeho roztoku stanoví vedle celkových, měkkých a tvrdých pryskyřic i  $\alpha$ -hořké kyseliny jako konduktometrická hodnota. Stanovení  $\alpha$ -kyselin se provádí konduktometrickou titrací 2% methanolickeho roztokem octanu olovnatého. Získaný údaj - konduktometrická hodnota je uvedena v % hm. Celkové a měkké pryskyřice jsou stanoveny vázkově. Tvrdé pryskyřice jsou v bilanci dopočteny z rozdílu analytických hodnot celkových a měkkých pryskyřic,  $\beta$ -frakce pak z rozdílu měkkých pryskyřic a konduktometrické hodnoty.

Stanovení  $\alpha$ -kyselin chmele kapalinovou chromatografií (METODA 6) se provádí v podstatě z etherového výluhu, získaného po úvodní extrakci chmele Ganzlinovou metodou (METODA 4). Ekvivalentní podíl tohoto výluhu se (aniž by se odstraňovaly vosky, které neruší stanovení) použije přímo pro HPLC. Podobně se při analýze standardního chmelového extraktu použije pro HPLC etherový výluh získaný podle METODY 5.

### 3. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Provedli jsme porovnání 27 vzorků chmelů, které byly analyzovány 4 analytickými metodami:

- METODA 1 - modif. Wöllm. analýza (ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele)
- METODA 4 - Ganzlin. modif. Wöllm. (Analyt. EBC 1987, 7.3.4)
- METODA 3 - stanovení KH, toluenová extrakce (ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele)
- METODA 6 -  $\alpha$ -kyseliny HPLC - Analyt. EBC 1987, 7.4.1.

Vzhledem k tomu, že byl každý vzorek analyzován dvojmo čtyřmi metodami, jedná se o 216 analýz, které dávají dobrý podklad pro srovnávací statistické vyhodnocení.

Tab. 1 Průměrné hodnoty stanovení  $\alpha$ -kyselin u chmelů

	METODA 1 modif. Wöllm. KII	METODA 4 Ganzl. EBC 87 KII	METODA 3 toluen extr. KII	METODA 6 HPLC $\alpha$ -kys.
průměr	7,62	8,22	7,04	8,09
% +)	108,0	116,7	100,0	114,9
prům. odch.	0,10	0,13	0,08	0,21
STDS	0,13	0,14	0,12	0,20
VARk	1,73	1,73	1,75	2,44

- +): výtěžnost v porovnání s METODOU 3
- průměrné hodnoty jsou uvedeny v % hm.
- STDS = výběrová směrodatná odchylka ze seznamu
- VARk = výběrový rozptyl (variační koeficient) hodnot ze seznamu

Je zřejmé, že ze všech 4 porovnávaných metod vykazuje jednoznačně nejnižší výsledky METODA 3, tedy stanovení KH po extrakci vzorku toluenem. Použijeme-li výsledky METODY 3 jako srovnávací (100 %), dává METODA 1 (KH z modifikované Wöllm. metody) údaj v průměru o 8 % vyšší, METODA 4 (KH z Ganzl. modifikace) dává nejvyšší hodnoty - o 17 %, a HPLC metoda o 15 % vyšší hodnoty. Porovnáme-li METODU 4 (KH) a METODU 6 ( $\alpha$ -HPLC), vidíme, že v průměru jsou hodnoty stanovení  $\alpha$ -HPLC asi o 2 % rel. nižší, než odpovídající KH. Obě stanovení jsou provedena v podstatě ze stejného základního roztoku, a proto pouze takto zjištěná hodnota KH je srovnatelná s hodnotou  $\alpha$ -kyselin stanovených HPLC.

Výsledek není příliš překvapivý, neboť, jak již bylo zmíněno, ostatní dvě metody (METODA 1 a METODA 3) nedokáží v takové míře vyextrahovat pryskyřičné složky a údaje KH jimi zjištěné, jsou logicky nižší. Obecně vzato, dává přirozeně HPLC jako specifická metoda nižší výsledky než konduktometrie, která stanovuje všechny konduktometricky aktivní sloučeniny, tedy ne jenom  $\alpha$ -kyseliny. Je zajímavé si dále povšimnout, že naprosto nejmenší průměrná odchylka všech stanovení (0,08) i standardní výběrová odchylka (STDS) (0,12) jsou u METODY 3 (toluen. extrakce), což rovněž příliš nepřekvapuje, s ohledem na jednoduchost metody. Nejvyšší jsou tyto hodnoty u stanovení  $\alpha$ -kyselin HPLC - 0,209, resp. 0,198. Podobný poměr se ovšem odráží ve variačních koeficientech.



Stejně zajímavé jsou výsledky stanovení dalších pryskyřičných frakcí. Kompletní Wöllmerova analýza se ovšem u chmele provádí jen v METODĚ 1 a METODĚ 4.

Tab.2 Průměrné hodnoty celkových a měkkých pryskyřic u chmelů

	Celkové pryskyřice		Měkké pryskyřice	
	METODA 1 modif.Wöll.	METODA 4 Ganzl.EBC 87	METODA 1 modif.Wöll.	METODA 4 Ganzl.EBC 87
průměr	17,39	17,82	14,49	15,46
% +)	100,0	102,5	100,0	106,7
prům.odch.	0,34	0,23	0,35	0,24
STDS	0,41	0,20	0,24	0,20
VARk	2,38	1,11	1,63	1,31

- průměrné hodnoty jsou uvedeny v % hm.

- +): výtěžnost v porovnání s METODOU 1

Také zde se potvrzuje skutečnost dokonalejší extrakce pryskyřičných frakcí (celkových a měkkých pryskyřic) při použití Ganzlinovy modifikace Wöllmerovy metody (METODA 4). U celkových pryskyřic se Ganzlinovou variantou dosahuje v průměru o 2,5 % vyšších výsledků. U měkkých pryskyřic, kde jsou navíc ještě v dalším stupni zdokonaleny podmínky extrakce do n-hexanu, jsou výsledky Ganzlinovou modifikací vyšší téměř o 7 % rel. ve srovnání se starší variantou (METODA 1).

Vyšší výtěžky měkkých pryskyřic u Ganzlinovy modifikace znamenají přirozeně nižší hodnoty tvrdých pryskyřic u této metody a zvýšené u METODY 1. To se pak odráží i v relativních tvrdých a měkkých pryskyřicích (přepočtených na celkové pryskyřice). Ve druhé etapě tohoto úseku práce jsme se, podobně jako u chmelů, zabývali porovnáním analytických metod pro chmelové extrakty. Vzhledem k tomu, že metoda ekvivalentní výše používané METODĚ 3 pro chmelový extrakt (toluenová extrakce a stanovení KH - Verzeleho metoda, Analytika EBC 1987, 7.3.3.) není u nás vůbec a v zahraničí jen velmi omezeně používána, omezili jsme se na porovnání zbývajících, odpovídajících 3 analytických postupů.

Jedná se o tyto analytické metody:

- METODA 2 (modif.Wöllmerova metoda, ON 56 6604, Analytika EBC 1975, 6.3.2.)
- METODA 5 (Ganzlin. modif. Wöll.m., Analytika EBC 1987, 7.3.5.)
- METODA 6 (α-kyseliny HPLC - Analyt.EBC 1987, 7.4.1)

Tab.3 Průměrné hodnoty stanovení α-kyselin u chmelových extraktů

	METODA 2 modif.Wöll. KH	METODA 5 Ganzl.EBC 87 KH	METODA 6 HPLC α-kys.
průměr	36,42	37,44	34,77
% +)	100,0	102,8	95,5
prům.odch.	0,62	0,39	0,97
STDS	0,42	0,43	0,50
VARk	1,15	1,14	1,442

- průměrné hodnoty jsou uvedeny v % hm.

- +): výtěžnost v porovnání s METODOU 2

Každý z 10 vzorků chmelového extraktu byl analyzován dvojmo, třemi analytickými metodami. Podkladem pro srovnávací statistické vyhodnocení je tedy 60 údajů stanovení obsahu α-kyselin.

Z tabulky 3 je zřejmé, že jednoznačně nejnižší výsledky dává METODA 6, tedy stanovení obsahu α-kyselin kapalinovou chromatografií. Položíme-li údaj KH zjištěný u nás dosud běžně používanou METODOU 2 rovný 100 %, dává METODA 5 (KH podle Ganzlinovy modifikace) údaj v průměru asi o 3 % rel. vyšší. Tato skutečnost je v souladu s tím, co bylo řečeno již dříve o dokonalejších extrakčních podmínkách v Ganzlinových modifikacích Wöllmerovy metody. Při zmíněném procentním porovnání s METODOU 2 jsou hodnoty α-kyselin zjištěných HPLC (METODA 6) nižší o 4,5 % rel. Porovnáme-li v tomto smyslu výsledky METOD 5 a 6, vychází obsah α-kyselin stanovených HPLC ve srovnání s KH u METODY 5 nižší o 7,3 % rel. Stejně, jako výše při hodnocení chmelů, má jen toto porovnání KH se selektivnější metodou HPLC smysl (obě stanovení jsou provedena z jednotného základního roztoku, takže je eliminován případný, i když jen malý, vliv heterogenity extraktu a podmínky extrakce jsou totožné). Z tabulky je mimo jiné patrná vyrovnanost standardních výběrových odchylek (STDS) u METODY 2 a METODY 5 (0,42 - 0,43). Jednoduchý, aritmetický průměr odchylek, který na rozdíl od STDS nezohledňuje jednotlivé difference mezi dvojicemi stanovení ve vztahu k jejich průměru, vykazuje poněkud vyšší hodnotu (0,62) u METODY 2, než u METODY 5 (0,39). Relativně nejvyšší jsou tyto hodnoty u stanovení α-HPLC (0,97, resp. 0,50). Odpovídající je pak i poměr variačních koeficientů.

METODY 2 a 5 zahrnují ovšem, kromě stanovení α-kyselin (KH) i kompletní Wöllmerovu analýzu, tedy údaje celkových, měkkých a tvrdých pryskyřic, včetně hodnot β-frakce.

Tab.4 Stanovení celkových a měkkých pryskyřic u chmelových extraktů

	Celkové pryskyřice		Měkké pryskyřice	
	METODA 2 modif.Wöll.	METODA 5 Ganzl.EBC 87	METODA 2 modif.Wöll.	METODA 5 Ganzl.EBC 87
průměr	93,64	94,16	74,16	80,91
% +)	100,0	100,5	100,0	109,1
prům.odch.	0,59	0,68	0,69	0,46
STDS	0,43	0,39	0,28	0,38
VARk	0,45	0,42	0,37	0,46

- průměrné hodnoty jsou uvedeny v % hm.

- +): výtěžnost v porovnání s METODOU 2

Vzhledem k tomu, že se jedná vesměs o čisté pryskyřičné extrakty, kde není třeba provádět předběžnou izolaci pryskyřic, jsou průměrné hodnoty stanovení celkových pryskyřic oběma metodami prakticky totožné (rozdíl pouhých 0,5 % rel.). U měkkých pryskyřic, kde jsou použitím zředěné HCl zdokonaleny podmínky extrakce do n-hexanu, jsou výsledky získané Ganzlinovou modifikací vyšší o 9 %, ve srovnání se starší variantou (METODA 2). Vyšší výtěžky měkkých pryskyřic u Ganzlinovy modifikace znamenají přirozeně nižší hodnoty tvrdých pryskyřic.



řic u této metody a zvýšené u METODY 2. To se pak odráží i v relativních tvrdých a měkkých pryskyřicích (přepočtených na celkové pryskyřice).

#### 4. Z Á V Ě R

V rámci této práce jsme se zaměřili na vyhodnocení vztahu různých analytických metod, používaných při hodnocení pryskyřičných frakcí chmele a chmelových výrobků u nás a v zahraničí. Výsledky takto získané by mohly sloužit jako podklady pro přechod na novější, ve světě běžně používané analytické metody (EBC,MEBAK) a novelizaci stávajících státních, příp. oborových norem. Bylo provedeno porovnání a matematicko-statistické vyhodnocení celkem 6 analytických metod stanovení pryskyřičných Wöllmerových frakcí, resp. obsahu  $\alpha$ -hořkých kyselin chmele a chmelového extraktu. Z výsledků porovnání těchto analytických metod vyplývá doporučení nahradit starší varianty Wöllmerovy metody, uvedené u nás v ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele a v ON 56 6604-Chmelový extrakt, novějšími Ganzlinovými modifikacemi, uváděnými v Analytice EBC IV 1987 a Analytice MEBAK. Je ovšem třeba upozornit, že tyto novější metodiky dávají vzhledem k dokonalejším podmínkám extrakce pryskyřičných frakcí vesměs vyšší údaje konduktometrické hodnoty, než starší modifikace běžně dosud u nás používané. Rovněž výsledky stanovení  $\alpha$ -kyselin metodou HPLC (které vychází z těchto novějších metod) mohou být vyšší. Tato skutečnost by ovšem neměla být opomíjena při výpočtu ceny 1 kg  $\alpha$ -kyselin při nákupu chmele nebo chmelového extraktu. Případně větší rozdíly v hodnotách  $\alpha$ -hořkých kyselin stanovených HPLC a KH se přirozeně projeví ve významném rozdílu v ceně kg  $\alpha$ -kyselin, vypočtené při použití jednoho nebo druhého analytického údaje. Porovnání nabídek více firem by mělo být tedy provedeno s přihlédnutím k ceně kg  $\alpha$ -kyselin stanovených jednou analytickou metodou.

#### LITERATURA

- [1] KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Ověření technologické výhodnosti preparátů firmy VTX (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1991
- [2] KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Prověření chmelových preparátů firmy Hopunion (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1991
- [3] KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Porovnávací zkoušky s různými typy chmelových extraktů (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1991
- [4] KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Technologická pomoc pivovaru Staropramen (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1991
- [5] KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Technologická pomoc pivovaru Ostravar (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1991
- [6] KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Technologická pomoc pivovaru Olomouc (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1991
- [7] ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele
- [8] ON 56 6604 - Chmelový extrakt
- [9] Analytika EBC 1975, 6.3.2., E 49
- [10] Analytika EBC 1980 (Nachtr.Dez.1980), 6.3.1., D 48
- [11] Analytika EBC 1987, 7.3.4., E 117
- [12] Analytika EBC 1987, 7.3.5., E 121
- [13] Analytika EBC 1987, 7.4.1., E 123

Lektoroval doc.Ing.J.Čepička,CSc.  
Do redakce došlo: 24.3.1993

**KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Porovnání analytických metod pro stanovení hořkých látek chmele a chmelových extraktů.** Kvas.prům., 39, 1993, č.6, s. 162 - 166

Jsou porovnány výsledky dosažené při analýze pryskyřičných frakcí chmele a chmelových výrobků 6 různými analytickými metodami dle ČSN 46 2520 a dle Analytiky EBC 4, vydání 1987. Bylo provedeno jejich matematicko-statistické vyhodnocení. Z výsledků vyplývá doporučení nahradit starší varianty Wöllmerovy metody uvedené u nás v ČSN 46 2520 - Zkoušení chmele a v ON 56 6604 - Chmelový extrakt, novějšími Ganzlinovými modifikacemi. Tyto novější metodiky dávají vzhledem k dokonalejším podmínkám extrakce pryskyřičných frakcí vesměs vyšší údaje konduktometrické hodnoty a rovněž výsledky stanovení  $\alpha$ -kyselin metodou HPLC, která vychází z těchto postupů, mohou být vyšší. Tato skutečnost by ovšem neměla být opomíjena při výpočtu ceny 1 kg  $\alpha$ -kyselin při nákupu chmele, nebo chmelového extraktu.

**Кубичек, Я. - Лоос, Я.: Сопоставление аналитических методов в целях определения горьких веществ хмеля и хмелевых экстрактов.** Квас. прум., 39, 1993, № 6, стр.162-166

Сопоставляются результаты, достигнутые при анализе смолистых фракций хмеля и хмелевых продуктов 6 разными аналитическими методами по ЧСН 46 2520 и по Аналитике ЕБЦ, 4, издание 1987 г. Была проведена их математико-статистическая обработка. Из результатов вытекает рекомендация заменить более старые варианты метода Вёллмера, приведенной в ЧСН 46 2520- Испытание хмеля и в ОН 56 6604- Хмелевой экстракт, более новыми модификациями Ганзлина. Эти более новые методики ввиду более совершенных условий экстрагирования смолистых фракций предоставляют преимущественно более высокие данные кондуктометрической величины, и также результаты определения  $\alpha$ -кислот методом исходящим из этих приемов, могут быть выше. Последний факт, безусловно не следовало бы не учитывать при расчете цены 1 кг  $\alpha$ -кислот при закупке хмеля или хмелевого экстракта.

**Kubíček,J.-Loos,J.: Comparison of Analytical Methods for Determination of Bitter Compounds from Hop and Hop Extracts.** Kvas.prům., 39, 1993, No.6,pp 162 - 166

The results of analyses of resin fractions of hop and hop products using six different analytical methods according to Czech Standard 46 2520 and EBC Analytic, 4th Ed., 1987 are compared. Their mathematic-statistical evaluation was performed. The results prove, that it is necessary to replace the older variants of the Wollmer method, described in Czech Standard 46 2520 - Hop Analysis and in Brewing Standard 56 6604 - Hop Extract, by the more progressive Ganzlin modifications. With these new methods higher values of conductivity and those of  $\alpha$ -acids determined by the HPLC method are obtained. The reason is on better extraction conditions of hop resins. However, this fact could be taken in mind in the price calculation of 1 kg of  $\alpha$ -acids at the purchase of hop or hop extract.

**KUBÍČEK,J.-LOOS,J.: Vergleich der analytischen Methoden für die Bestimmung der Hopfenbitterstoffe und Hopfen-Extrakte.** Kvas.prům. 39, 1993, Nr.6, S. 162 - 166

Verglichen werden die Ergebnisse, die bei der Analyse der Harzefraktionen in Hopfen und Hopfenerzeugnissen mittels 6 verschiedenen analytischen Methoden nach der Tschechoslo-

wakischen Staatsnorm 46 2520 und nach der Analytik EBC,4. Ausgabe 1987 gewonnen wurden. Es wurde die mathematisch-statistische Auswertung dieser Ergebnisse durchgeführt. Aus den Ergebnissen resultiert die Empfehlung, die älteren Varianten der Wöllmer-Methode, die in der hiesigen Staatsnorm ČSN 46 2520 und in der Branchennorm 56 6604 - Hopfenextrakt enthalten sind, durch neuere Modifikationen nach Ganzlin zu ersetzen. Diese neuere Methoden geben mit Hinsicht auf die vollkommeneren

Bedingungen der Extraktion der Harzefractionen durchwegs höhere konduktometrische Werte und auch die Ergebnisse der  $\alpha$ -Säuren-Bestimmung mittels der HPLC-Methode, die auf diesen Verfahren basiert, können höher sein. Diese Tatsache sollte bei der Berechnung des Preises von 1 kg  $\alpha$ -Säuren bei dem Ankauf des Hopfens oder Hopfenextrakts nicht ausser Betracht gelassen werden.