

# VYUŽITÍ KRYOSKOPIE V PIVOVARSTVÍ A SLADAŘSTVÍ

Doc. Ing. JAN ŠAVEL, CSc., Budějovický Budvar, n.p., České Budějovice

**Klíčová slova:** kryoskopie, osmolalita, analýza piva

## 1 ÚVOD

Kryoskopie využívá poklesu bodu tání nebo tuhnutí roztoků látek pro stanovení jejich molekulárních hmotností nebo koncentrací. Netěkavá látka, rozpuštěná v těkavém rozpouštědle, snižuje tlak nasycených par nad roztokem, v důsledku čehož se snižuje bod tání nebo tuhnutí roztoku. Snižování bodu tání nebo tuhnutí se měří kryoskopickou metodou s použitím vztahu:

$$(1) \quad \Delta T = K \cdot \frac{1000}{M_2} \cdot \frac{a_2}{a_1}$$

kde  $\Delta T$  je snížení bodu tání,  $a_1$ ,  $a_2$  – počet gramů rozpouštědla a rozpuštěné látky v roztoku,  $M_2$  – molární hmotnost rozpuštěné složky a  $K$  je kryoskopická konstanta (1,858 °C pro čistou vodu).

Ze vztahu (1) vyplývá, že snížení bodu tání o hodnotě  $K$  odpovídá přítomnosti 1 molu rozpuštěné a nedisociované látky v 1 kg rozpouštědla, k čemuž se vztahuje jednotka 1 osmol na 1 kg rozpouštědla (1 Osm.kg<sup>-1</sup>). Menší, běžně užívanou jednotkou je mOsm.kg<sup>-1</sup>, v níž se obvykle kalibrují osmometry. Vztahu (1) odpovídá množství rozpuštěné látky v tzv. osmolech, což je obdoba jinak užívané jednotky mol, přičemž se

bere v úvahu stupeň disociace rozpuštěné složky. Osmolalita  $O_s$  (mOsm.kg<sup>-1</sup>) se vypočte podle vztahu (2).

$$(2) \quad O_s = \frac{\Delta T}{K} = \frac{10^6}{M} \cdot \frac{a_2}{a_1}$$

Při použití hmotnostních procent přechází vztah (2) na vztah (3):

$$(3) \quad O_s = \frac{\Delta T}{K} = \frac{10^6}{M} \cdot \frac{x}{100 - x} = k \cdot \frac{x}{100 - x}$$

kde  $x$  je koncentrace složky v hmotnostních procentech,  $M$  je molární hmotnost rozpuštěné a nedisociované látky a  $k$  je osmolalitní koeficient úměrnosti (mOsm.kg<sup>-1</sup>).

Vztah (1) umožňuje měřit koncentrace rozpuštěných látek nebo jejich molární hmotnosti. Na tom se zakládá využití kryoskopie v potravinářství a nápojovém průmyslu. Při výrobě iontových nápojů a ve zdravotnictví se využívá souvislosti poklesu bodu tuhnutí s osmotickým tlakem.

V pivovarství se kryoskopie používala k měření dosažitelného stupně prokvašení. Vycházelo se přitom z představy,

že snížení bodu tuhnutí sladiny je úměrné počtu rozpuštěných částic, což souvisí se stupněm rozštěpení škrobu. Výsledky se obvykle uváděly v tabelární závislosti mezi snížením bodu tuhnutí a dosažitelným zdánlivým extraktem sladiny [1–3]. Osmolalita také souvisí s osmotickým tlakem působícím na kvaskinky, zejména u mladiny s vysokou koncentrací extraktu, vyrobených technikou HGB (High Gravity Brewing) [4,5]. Doporučuje se také měřit osmolalitu u piva s nízkým obsahem alkoholu pro posouzení jejich kvality [6].

Na další využití kryoskopie upozornili čeští autoři, kteří využili měření osmolality spolu se zdánlivým extraktem pro úplný výpočet základního rozboru piva metodou vícenásobné lineární regrese [7].

Cílem práce bylo odvodit vztah mezi osmolalitou, koncentrací sladiny a její zkvasitelností, popř. experimentálně prokázat její závislost.

## 2 PŘÍSTROJE, MATERIÁL A METODY

### 2.1 Osmometr

Osmolalita ( $O_s$ ) se měřila osmometrem 3D3 (Advanced Instruments, Inc., USA)



## 2.2 Analyzátor piva

Hodnoty základního rozboru piva se stanovily automatickým analyzátozem SCABA 5600 (Tecator, Švédsko).

## 2.3 Roztoky čistých látek

Roztoky sacharidů se připravily rozpustěním čistých látek analytické čistoty (FLUKA) v redestilované vodě.

## 2.4 Experimentální data

K výpočtům se použily výsledky vlastních měření i data z práce [8]. Hodnoty zdánlivého stupně prokvašení, uvedené v práci [8] se přepočítaly na hodnoty skutečného stupně prokvašení.

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 3.1 Ověření závislosti osmolality na koncentraci

Pro roztoky sacharidů čistých látek v redestilované vodě se stanovila závislost osmolality na koncentraci. Koncentrace sacharidů i ethanolu se stanovila analyzátozem SCABA. K výpočtu se použil vztah (3), výsledky uvádí tab. 1. Koncentrace sacharidů se pohybovaly v rozmezí 2 až 15 %, koncentrace ethanolu 0,8 až 8 % ve stupních po 1 – 2 %.

Odchyly od skutečných molárních hmotností jsou způsobeny nepřesnostmi měření i tvorbou komplexů jednotlivých složek s molekulami vody. Přesto lze shodu naměřených i vypočtených hodnot považovat za dostatečně uspokojivou pro použití v pivovarství.

### 3.2 Závislost dosažitelného skutečného stupně prokvašení na osmolalitě

Dosažitelné skutečné prokvašení laboratorní sladiny se pohybovalo v rozmezí 61 – 65 %, u provozní sladiny 67 – 70 %. Hlubší prokvašení provozní sladiny odpovídalo vyššímu stupni rozštěpení sacharidů u provozní sladiny ve srovnání s infuzním laboratorním rmutováním [8].

S vyjádřením koncentrace sladiny v hmotnostních procentech  $p$ , přechází vztah (3) na vztah (4):

$$(4) \quad Os \cdot \frac{(100 - p)}{p} = k$$

Původní extrakt zahrnuje zkvasitelný i nezkvasitelný podíl sladiny, což vyjadřuje vztah (5):

$$(5) \quad p = d + z$$

kde  $p$  je původní,  $d$  – dosažitelný (nezkvasitelný),  $z$  – zkvasitelný extrakt. Ze vztahů (4) a (5) vyplývají vztahy (6) a (7). Veličinu  $Os \cdot (100 - p)/p$  označujeme jako tzv. redukovanou osmolalitu.

$$(6) \quad Os \cdot (100 - p) = k_d \cdot d + k_z \cdot z = k_d \cdot d + k_z \cdot (p - d)$$

$$(7) \quad Os \cdot \frac{(100 - p)}{p} = (k_d - k_z) \cdot \frac{d}{p} + k_z$$

kde  $k_d$ ,  $k_z$  jsou osmolaltní koeficienty úměrnosti pro nezkvasitelný a zkvasitelný podíl sladiny. Za předpokladu vyšší molární hmotnosti nezkvasitelného podílu se získá závislost redukované osmolality  $Os \cdot (100 - p)/p$  na podílu  $d/p$ , což je vlastně setina rozdílu mezi 100 % a dosažitelným skutečným stupněm prokvašení.

$$(8) \quad \frac{d}{p} = 1 - \frac{p_s}{100}$$

kde  $d$  je nezkvasitelný (zbytkový) extrakt,  $p$  – původní extrakt a  $p_s$  – skutečný dosažitelný stupeň prokvašení.

Tato závislost je přímkovou se zápornou hodnotou směrnice. Je také zřejmé, že hodnota redukované osmolality může být měřítkem zkvasitelnosti sladiny, popř. i mladiny. Čím je tato hodnota vyšší, tím je sladina lépe zkvasitelná.

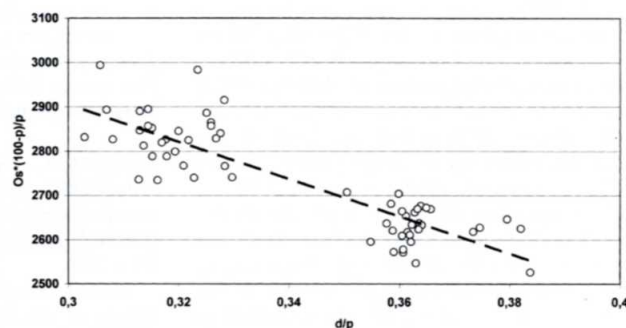
Pro ověření uvedených vztahů se ve vzorcích laboratorní i provozní sladiny souběžně měřily osmolalita i dosažitelný stupeň prokvašení. Koncentrace provozní sladiny se rovněž upravila vodo- vodní vodou na 8 – 9 %, aby se vyloučilo možné zkreslení výsledků změnami koncentrace.

Obr. 1 udává závislost redukované osmolality na podílu  $d/p$  po přepočtu zdánlivého na dosažitelný skutečný stupeň prokvašení z dat v práci [8], obr. 2 uvádí závislost podle původní práce [1], opět po přepočtu dosažitelného zdánlivého extraktu na skutečný extrakt. Rozdíly v parametrech obou přímkových závislostí lze vysvětlit rozdílným složením českých a amerických slad.

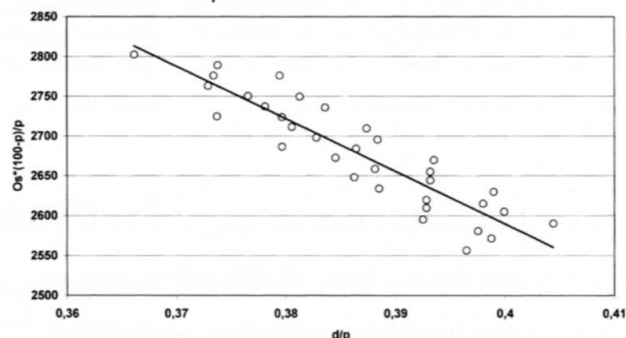
Z dosavadních výsledků je patrné, že současné hodnoty dosažitelného skutečného stupně prokvašení dokládají přítomnost relativně vysokého podílu nezkvasitelných sacharidů, které ovšem na

druhé straně mohou být žádoucí ze senzorických důvodů. Proto se může redukovaná osmolalita stát důležitým znakem kvality dodávaného sladu při stanovení rozmezí pro každý pivovar.

Zatímco hodnota osmolality s nezkvasitelným podílem sladiny klesá, přítomnost aminokyselin, dalších nízkomolekulárních složek a solí ji naopak zvyšuje, takže každá sladina vykazuje poněkud odlišnou koncentrační závis-



Obr. 1 Trend závislosti redukované osmolality na podílu  $d/p$  u laboratorních a provozních 8% slad



Obr. 2 Závislost redukované osmolality na podílu  $d/p$  u sladiny USA [1]

lost osmolality. Vliv solí lze posoudit souběžným měřením vodivosti a tím také dále zpřesnit předpověď vlastností sladiny. Stálá hodnota redukované osmolality může sloužit jako kritérium kvality sladiny. Pro laboratorní sladiny z českých sladů je vhodné získat hodnotu  $>2650$ , což odpovídá asi 64 % dosažitelného skutečného prokvašení, ale toto kritérium závisí na jednotlivých odběratelích.

### 3.3 Využití osmometrie pro analýzu piva

Analogicky ke vztahu (6) lze uvést přibližný vztah (9):

$$(9) \quad Os \cdot (100 - A - n) = k_n \cdot n + k_A \cdot A$$

kde  $k_n$ ,  $k_A$  jsou osmolaltní koeficienty pro skutečný extrakt a alkohol. Testování vztahu pro kvasící mladinu, dokvašovaná a stočená piva poskytl hodnoty  $k_n = 3379 \text{ mOsm.kg}^{-1}$  a  $k_A = 21751 \text{ mOsm.kg}^{-1}$ , což poměrně dobře odpovídá předchozím hodnotám, naměřeným u hlavních čistých složek (tab. 1).

Přesnější vztah by dále musel zahrnovat rozdělení hodnot  $n$  mezi  $d$  a  $z$ , po-

Tab. 1 Osmolalita roztoků čistých látek a jejich vypočítané molární hmotnosti

Složka	Osmolaltní koef. $k \text{ [mOsm.kg}^{-1}]$	Korelační koeficient $R^2$	Molární hmotnost	
			změřená	skutečná
sacharosa	3075	0,9995	325	342
glukosa	5752	0,9999	174	180
maltosa	2904	0,9998	344	342
ethanol	21440	0,9999	47	46



dobně jako ve vztahu (6). To je také příčina, proč neexistují stejné korelační závislosti pro všechna piva, jejichž osmolality se liší v závislosti na složení. Jiným důvodem je rozdílné spektrum nízkomolekulárních látek, včetně anorganických solí.

Běžnější výpočetní postup využívá lineární závislosti skutečného extraktu, alkoholu a původního extraktu na dvou veličinách, obvykle osmolalite a zdánlivém extraktu [7].

Čejka et al. našli výbornou shodu mezi výsledky analyzátoru SCABA a kryoskopickou metodou, ovšem pouze u stočených piv [7]. Při testování využitelnosti stejného postupu pro celou oblast výroby jsme pro analýzy 10 a 12% piva našli vztahy (10) – (12), které se poněkud lišily od vztahů podle [7].

$$(10) A = 0,003481 \cdot Os - 0,18122 \cdot m + 0,582$$

$$(11) n = 0,001645 \cdot Os + 0,91826 \cdot m + 0,192$$

$$(12) p = 0,008126 \cdot Os + 0,55109 \cdot m + 1,649$$

kde  $m$  je zdánlivý extrakt.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že pro jednotlivá piva bude nutné používat individuální kalibrace, popř. se spokojit s méně přesnými výsledky. Při vhodně navrženém uspořádání lze pracovat s dobou analýzy okolo 4 min a spotřebou vzorku do 20 ml, použije-li se jako doplňkový měřič vhodný refraktometr nebo densitometr. Při použití speciálního software se získají výsledky srovnatelné s klasickou analýzou piva. Pro rychlou a jednoduchou analýzu lze

např. použít kombinace osmometru a ručního densitometru DMA35N (Cenotec, Praha).

#### 4 ZÁVĚR

Hodnota redukované osmolality umožňuje posoudit kvalitu sladu, neboť střední molární hmotnost svědčí o podílu nízkomolekulárních látek, které jsou velmi důležité pro kvašení. Příliš vysoké hodnoty této veličiny by však znamenaly nadměrný obsah nízkomolekulárních látek, příliš hluboké prokvašení a prázdnou chuť piva. Vzhledem k rychlosti stanovení je možné doporučit tuto hodnotu jako ukazatel kvality laboratorní sladiny, a tím i sladu.

V článku se uvádí teorie závislosti osmolality na koncentraci sladiny i na dosažitelném prokvašení. Odvození lineárního vztahu mezi redukovanou osmolalitou a zlomkem, udávajícím doplněk k dosažitelnému prokvašení, výrazně redukuje množství údajů, obsažených v tabulkách.

Konstanty závislosti redukované osmolality na podílu dosažitelného skutečného a původního extraktu poskytují užitečnou informaci o zkvasitelnosti sladin. Dosavadní využití kryoskopie v pivovarství se opíralo o tabelární zpracování závislosti osmolality a dosažitelného prokvašení. Rozdílné tvary těchto závislostí pro sladiny různých pivovarů bránily obecnému využití těchto závislostí.

Ze sladu přecházejí do sladiny i anorganické soli, které mají rovněž význam pro ústojnou vlastnost sladiny a hodnotu pH, jejich podíl lze však snadno posoudit rovněž rychlým stano-

vením vodivosti. Takto lze dále zpřesnit význam kryoskopie pro posouzení kvality sladu.

Další možné využití kryoskopie představuje rychlá analýza piva, což vyplývá již z původní práce Čejky [7]. Teorie, odvozená v tomto sdělení, umožňuje dále zpřesnit kalibrační výpočty a ukázat, že v závislosti na podílu jednotlivých složek nelze volit jediný kalibrační model pro všechny druhy piv i meziproduktů pro výrobu piva. Přesto je využití kryoskopie pro analýzu piva velmi nadějně a slibující rychlou i relativně přesnou analýzu při poměrně nízké ceně potřebného zařízení.

Kryoskopie také může přispět k posouzení změn při stárnutí piva, vzhledem k změnám molárních hmotností jednotlivých složek piva při stárnutí.

#### Literatura

- [1] OWADES, J.L., HARRIS, A.F.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem. 1964, s. 60
- [2] ABLE, J.H.: Brew. Dig. 40, 1965, č. 5, s. 60
- [3] GUIBNER, V., SAFINA, A.X., OWADES, J.: Amer. Brewer 101, 1968, č. 7-8, s. 19
- [4] OWADES, J.L.: Techn. Quart MBAA 18, 1981, s. 163
- [5] D'AMORE, T., et al.: Crit. Rev. Biotechnol. 9, 1990, s. 287
- [6] PIENDL, A., et al.: Brauwelt 134, 1994, s. 2756, 2783
- [7] ČEJKA, P., JURKOVÁ, M., KELLNER, V., MIKAN, V.: Kvasny Prum. 43, 1997, s. 237
- [8] BROŽ, A.: Diplomová práce 1999. ÚKCHB, VŠCHT Praha

Lektoroval ing. Pavel Čejka, CSc.  
Do redakce došlo 3. 12. 1999

**Šavel, J.: Využití kryoskopie v pivovarství a sladařství.** Kvasny Prum. 46, 2000, č. 9, s. 241–243.

Článek diskutuje využití kryoskopie v pivovarství při stanovení dosažitelného stupně prokvašení a při analýze piva. Uvádějí se vztahy, udávající lineární závislost tzv. redukované osmolality sladiny na podílu dosažitelného skutečného extraktu a původního extraktu sladiny. Redukovaná osmolalita sladiny se získá násobením osmolality výrazem  $(100-p)/p$ , kde  $p$  je extrakt sladiny. Redukovaná osmolalita je vhodným ukazatelem kvality sladiny a sladu. Kryoskopie se může také využít pro rychlou analýzu piva s dobou rozboru okolo 4 min a spotřebou vzorku do 20 ml při relativně nízké pořizovací ceně přístroje.

**Šavel, J.: Application of cryoscopy in brewing and malting.** Kvasny Prum. 46, 2000, No. 9, p. 241–243.

The article deals with the application of cryoscopy in brewing for determination of the available degree of attenuation and for the analysis of beer. The work indicates relations setting the linear dependence of so called reduced wort osmolality on the share of the unfermentable real extract and of the original wort extract. The reduced wort osmo-

lality is got by multiplication of osmolality by the expression  $(100-p)/p$ , where „ $p$ “ is the wort extract. The reduced osmolality is a proper quality indicator for wort and malt. The cryoscopy could be used as well for a quick analysis of beer taking some 4 minutes where the sample consumption goes upto 20 ml and the purchase cost of the instrument is relatively low.

**Šavel, J.: Applikation der Kryoskopie in dem Brauerei- und Malzereifach.** Kvasny Prum. 46, 2000, Nr. 9, S. 241–243.

In dem Artikel wird die Applikation der Kryoskopie in dem Brauereifach bei der Bestimmung des Endvergärungsgrades und bei der Bieranalyse diskutiert. Es werden Beziehungen angeführt, die lineare Abhängigkeit der sog. reduzierten Osmolalität der Süßwürze von dem Anteil des erreichbaren wirklichen Extrakts und des Extrakts der Stammwürze angeben. Die reduzierte Osmolalität der Würze bekommt man durch Multiplikation der Osmolalität durch  $(100-p)/p$ , wo  $p$  den Süßwürzeextrakt bedeutet. Die reduzierte Osmolalität stellt einen geeigneten Parameter der Süßwürze- und Malzqualität dar. Die Kryoskopie kann auch zu einer schnellen Analyse des Bieres mit einer Analysen-dauer von un-

gefähr 4 Min, und dem Verbrauch der Probe bis 20 ml bei einem relativ niedrigem Anschaffungspreis des Apparates angewandt werden.

**Шавел, Я.: Возможности использования криоскопии в пивоварении и солодоращении.** Kvasny Prum. 46, 2000, № 9, стр. 241–243.

Автор занимается использованием криоскопии в пивоварении для определения достижимой степени сбраживания и для анализа пива. Приводятся отношения, определяющие линейную зависимость восстановленной осмолальности от доли достижимого действительного экстракта и исходного экстракта сусла. Восстановленная осмолальность сусла получается умножением осмолальности выражением  $(100-p)/p$ , где  $p$  обозначает экстракт сусла. Восстановленная осмолальность является подходящим показателем качества сусла и солода. Криоскопию можно также использовать для быстрой действующей анализа пива с временем анализа приблизительно 4 минуты и количеством пробы до 20 мл при низкой заготовительной цене прибора.