

TERMOGRAVIMETRICKÉ STANOVENÍ VLHKOSTI V PIVOVARSKÝCH SUROVINÁCH

Část II. – Možnosti uplatnění termogravimetrické metody při stanovení vlhkosti chmele a chmelových preparátů

THERMOGRAVIMETRIC DETERMINATION OF MOISTURE IN BREWING RAW MATERIALS

Part II. – Possibilities of application of thermogravimetric method to determine the moisture in hops and hop products

JIŘÍ ČULÍK, TOMÁŠ HORÁK, MARIE JURKOVÁ, PAVEL ČEJKA, VLADIMÍR KELLNER, Výzkumný ústav pивоварský a sladařský, a. s., Pивоварský ústav Praha, Lípová 15, 120 44 Praha 2 / *Research Institute for Brewing and Malting, Brewing Institute Prague, Lípová 15, CZ-120 44 Prague*; e-mail: culik@beerresearch.cz

Čulík, J. – Horák, T. – Jurková, M. – Čejka, P. – Kellner, V.: Termogravimetrické stanovení vlhkosti v pивоварských surovinách. Část II. – Možnosti uplatnění termogravimetrické metody při stanovení vlhkosti chmele a chmelových preparátů. *Kvasny Prum.* 54, 2008, č. 7–8, s. 214–217.

Jak bylo zmíněno v první části tohoto sdělení, věnovaného stanovení vlhkosti v ječmeni, zeleném a finálním sladu, je termogravimetrické stanovení obsahu vlhkosti v přírodních vzorcích pomocí přístroje HR 83 firmy Mettler – Toledo založeno na principu halogenového ohřevu a automatického sledování průběhu sušící křivky. V této části jsou uvedeny výsledky týkající se vypracování a validace metody termogravimetrického stanovení vlhkosti v hlávkovém chmelu a chmelových výrobcích. Současně bylo provedeno porovnání výsledků získaných touto metodou s výsledky získanými oficiální metodou stanovení vlhkosti ve chmelu a chmelových preparátech (EBC 7.2, MEBAK 5.2.3 a IOB 2.2). Na základě obdržení poznatků lze konstatovat, že výsledky termogravimetrické metody se shodovaly s výsledky získanými oficiální metodou a že lze tudíž tento přístroj plně doporučit pro potřeby chmelářských a pивоварských laboratoří.

Čulík, J. – Horák, T. – Jurková, M. – Čejka, P. – Kellner, V.: Thermogravimetric determination of moisture in brewing raw materials. Part II. – Possibilities of application of thermogravimetric method to determine the moisture in hops and hop products. *Kvasny Prum.* 54, 2008, No. 7–8, p. 214–217.

As it has been already mentioned in the first part of this work devoted to the moisture determination in barley, green and finished malt, the thermogravimetric determination of moisture content in natural samples by means of the HR 83 moisture analyser of the company Mettler – Toledo is based on the principles of halogen warm-up and automatic monitoring of the course of the drying curve.

This part describes the results related to the elaboration and validation of the method for thermogravimetric moisture determination in whole hops and hop products. At the same time, comparisons of results obtained by this method with the results obtained by the official method of moisture determination in hops and hop products were made (EBC 7.2, MEBAK 5.2.3 and IOB 2.2). Based on the findings it can be stated that the results of the thermogravimetric method coincided with the results obtained by the official method and therefore this moisture meter can be fully recommended for the needs of hop plants and brewery laboratories.

Čulík, J. – Horák, T. – Jurková, M. – Čejka, P. – Kellner, V.: Thermogravimetrische Feuchtigkeitsbestimmung in den Braurohstoffen. Teil II. – Thermogravimetrische Methode und ihre Anwendung zur Feuchtigkeitsbestimmung des Hopfens und Hopfenspräparaten. *Kvasny Prum.* 54, 2008, Nr. 7–8, S. 214–217.

Wie schon im Artikel Teil I. angeführt wurde, die thermogravimetrische Feuchtigkeitsbestimmung in der Gerste, im grünen und fertigen Malz mittels des Gerätes HR 83 der Firma Mettler – Toledo auf dem Prinzip der Halogenerwärmung und der automatischen Verfolgung des Trocknungskurvenverlaufes gegründet ist. In dem Teil II. werden die Ergebnisse der Ausarbeitung und Validierung der Methode einer Feuchtigkeitsbestimmung im Doldenhopfen und in den Hopfenpräparaten angeführt. Gleichzeitig wurde ein Vergleich von Ergebnissen durchgeführt, die durch diese Methode und eine offizielle Methode der Hopfenfeuchtigkeitsbestimmung (EBC 7.2, MEBAK 5.2.3 und IOB 2.2) festgestellt worden sind. Auf Grund des Vergleiches der Ergebnissen, die durch beiden Methoden festgestellt wurden, ist möglich zu konstatieren, dass die gewonnene Resultate übereinstimmen und dadurch die Methode der thermogravimetrischen Feuchtigkeitsbestimmung völlig zur Anwendung in den Brauerei- oder Hopfenlabors empfehlenswert ist.

Чулик, Й. – Горак, Т. – Юркова, М. – Чейка, П. – Келлер, В.: Термогравиметрические определение влагосодержания в пивоваренном сырье. Часть II. – Возможности применения термогравиметрических методов при определении влагосодержания хмеля и хмелевых препаратов. *Kvasny Prum.* 54, 2008, No. 7–8, стр. 214–217.

В первой части этой статьи, которая занималась определением благосодержания в ячмене, зелёном и готовом солоде, сказано, что термогравиметрическое определение влагосодержания в натуральных пробах с помощью аппарата HR 83 компании Mettler – Toledo основано на принципе галогенного нагрева и автоматической регистрации характеристики сушильной кривой. В этой части приведены результаты составления и валидации метода термогравиметрического определения влагосодержания в хмеле и хмелевых продуктах. Одновременно были эти результаты сравнены с результатами полученными официальным методом определения влагосодержания в хмеле и хмелевых продуктах (EBC 7.2, MEBAK 5.2.3 и IOB 2.2). На основе познаний можно отметить, что результаты термогравиметрического метода соответствовали результатам официального метода и данный аппарат возможно вполне рекомендовать для нужд хмелевозных и пивоваренных лабораторий.

Klíčová slova: stanovení vlhkosti, termogravimetrická metoda, chmel, chmelový granulát

Keywords: moisture determination, thermogravimetric method, hops, hop pellets

1 ÚVOD

Zvyšující se nároky na rychlost a kvalitu vstupní, procesní i výstupní kontroly s sebou přináší i změnu požadavků kladených na metodu stanovení vlhkosti. Důraz je kladen zejména na správnost výsledků i na automatický způsob jejich registrace a archivace. Je zde patrná

1 INTRODUCTION

Growing demands for the speed and quality of input, process and final control procedures bring also changes in the requirements imposed on the method of moisture determination. Emphasis is placed especially on the correctness of results as well as the automatic way

i snaha o snížení pracnosti a maximální zkrácení času analýzy, což lze docílit zvýšením stupně automatizace. Za metodu, která by výše zmíněné požadavky mohla splnit, lze považovat metodu termogravimetrickou. Tento článek navazuje na článek předešlý, věnovaný termogravimetrickému stanovení vlhkosti v ječmeni a sladu. Zde jsou prezentovány výsledky testování možného nasazení termogravimetrické metody stanovení vlhkosti ve chmelu a chmelových granulátech v běžné laboratorní praxi.

2 PRINCIP TERMOGRAVIMETRICKÉ METODY STANOVENÍ VLHKOSTI

Základním principem termogravimetrického stanovení vlhkosti je váhové sledování změn obsahu vlhkosti v látkách při jejich přesné definovaném zahřívání. K tomuto účelu jsou používány analyzátory vlhkosti, jejichž hlavní součástí je váha a halogenová technologie ohřevu. Používaný analyzátor vlhkosti HR 83 firmy Mettler Toledo (obr. 1) je vybaven elektronickou vahou umožňující navážku vzorku v rozmezí 0,1 g až 71 g s možností odečtu s přesností na 0,001 g. Tepelný zdroj je tvořen halogenovou lampou, zaručující dokonalou regulaci a distribuci tepelného toku. Teplotní rozsah je volitelný v rozmezí 50 až 200 °C. Kromě podstatného snížení doby analýzy a minimální manipulace se vzorkem umožňuje analyzátor i možnost automatického výpočtu vlhkosti v předem nastavených jednotkách, interpretaci výsledků ve vazbě na GLP a GMP. Tisk parametrů a dosažených výsledků je možný buď pomocí vlastní zabudované tiskárny, nebo je lze exportovat po připojení analyzátoru přes externí rozhraní například do počítače. Oproti klasickému sušení pracuje analyzátor vlhkosti s různými teplotními programy, a to od klasického (skokového) přes pozvolný až stupňový nárůst teplot. Kromě toho přístroj umožňuje volbu kritéria vypnutí (sušícího kritéria), a to buď v závislosti na úbytku hmotnosti za jednotku času (5 stupňů nastavení), na času měření a dále manuálního a volného kritéria vypnutí, zakládajícího se na principu střední hodnoty úbytku hmotnosti za jednotku času. Výše zmíněných schopností přístroje jsme využili při návrhu a validaci metod pro stanovení obsahu vlhkosti v hlávkovém chmelu a chmelových granulích.



Obr. 1 / Fig. 1 Analyzátor vlhkosti HR 83 (Mettler Toledo) / Moisture analyzer HR 83 (Mettler Toledo)

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Stanovení vlhkosti v hlávkovém chmelu a chmelových preparátech uzančnickými metodami

Metody stanovení vlhkosti ve chmelu a chmelových preparátech jsou jak u metody EBC 7.2 [1], MEBAK 5.2.3 [2], tak i IOB 2.2 [3] tožné.

Rozezlý vzorek chmele nebo chmelových granulí (3 až 5 g) je sušen při 103 až 104 °C po dobu jedné hodiny.

Obsah vody ve vzorku stanovíme vázkově na základě zjištěné hmotnostní difference před a po sušení a vyjádříme v hmotnostních procentech:

$$\text{obsah vody (\%)} = (m_0 - m_1)/m_0 \quad \text{kde}$$

m_0 = navážka před sušením

m_1 = váha vzorku po sušení

Vždy pracujeme s paralelními vzorky.

Opakovatelnost (r_{95}) činí pro obsah vody ve vzorku 3,6 až 8,2 % hodnotu 0,27, reprodukovatelnost (R_{95}) je zde 1,2. Pro vyšší obsah vody 14,0 % byly stanoveny poněkud vyšší hodnoty, a to 0,41 resp. 2,2.

3.2 Stanovení vlhkosti v hlávkovém chmelu a chmelových preparátech termogravimetrickou metodou

S ohledem na značnou nehomogenost vzorků byly veškeré pokusy prováděny na pomletých vzorcích chmele a chmelových gra-

of their recording and archiving. A noticeable effort to reduce work difficulty and to reduce the time of analysis in a maximum possible way can be observed, which can be achieved by increasing the degree of automation. The thermogravimetric method can be considered to satisfy the above-mentioned requirements. This article refers to the previous one dealing with the thermogravimetric determination of moisture in barley and malt. Here, the results of testing of the possible use of the thermogravimetric method of moisture determination in whole hops and hop pellets in common laboratory practice are presented.

2 PRINCIPLES OF TERMOGRAVIMETRIC METHOD OF MOISTURE DETERMINATION

The basic principle of the thermogravimetric determination of moisture is weight monitoring of the changes of moisture content in substances while being warmed-up in a strictly defined way. For this purpose, moisture analysers are used, the main part of which are balances and halogen technology of warming up. The moisture analyser HR 83 manufactured by the company Mettler Toledo (Fig. 1) is equipped with electronic balances enabling to weigh a sample within a range of 0.1 to 71 g with a moisture content readability of 0.001 g. The heat source consists of a halogen lamp ensuring perfect regulation and distribution of the heat flow. The temperature range can be selected within a range of 50 to 200 °C. In addition to a significant reduction of analysis time and minimum handling with the sample, the analyser also enables automatic moisture calculation in preset units as well as result interpretation in connection to GLP and GMP. Printing of parameters and obtained results is possible either by means of a built-in

printer, or they can be exported for example to a PC via external interface after the analyzer is connected. In comparison to classical drying methods, the moisture analyzer can work with various temperature programs, from a classical one (step-by-step), through a smooth to a gradual mode temperature rise. Besides this, the analyzer enables selection of a switch-off criterion (drying criterion), either depending on weight reduction for a unit of time (5 levels can be set), on the time of measurement and the manual and free definable criterion of switch-off, based on the principle of the mean value of weight reduction per a unit of time. We used the above-mentioned capabilities of the analyzer for designing and validation of the methods for the determination of moisture content in whole hops and hop pellets.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Moisture determination in whole hops and hop products by usual methods

The methods of moisture determination in whole hops and hop products are identical for EBC 7.2 [1], MEBAK 5.2.3 [2] as well as IOB 2.2 [3] methods.

A ground sample of whole hops or hop pellets (3 to 5 g) is dried at 103 to 104 °C for one hour. The water content in the sample is determined gravimetrically on the basis of the weight difference before and after drying and expressed as percentage by weight:

$$\text{Water content (\%)} = (m_0 - m_1)/m_0 \quad \text{where}$$

m_0 = sample weight before drying

m_1 = sample weight after drying

We always work with parallel samples.

The repeatability (r_{95}) for the water content of 3.6 to 8.2 % in the sample is 0.27, the reproducibility (R_{95}) is 1.2. For higher water content of 14.0 %, higher values were determined, namely 0.41 or 2.2 as the case may be.

Tab. 1 Vliv teploty a průběhu sušení na dosažený výsledek (chmel a chmelové granule) / Effect of temperature and drying procedure on obtained results (hops and hop pellets)

	Metoda / Method									
	EBC/MEBAK		Termogravimetrická / Thermogravimetric							
Čas / Time (min)	60		5		14		6		7	
Teplota °C / sušící kritérium / Temperature °C / Criterion of drying	103		105/3		105/5		110/3		115/3	
Vzorek č. / Sample No.	vlhkost / moisture %	s_x^-	vlhkost / moisture %	s_x^-	vlhkost / moisture %	s_x^-	vlhkost / moisture %	s_x^-	vlhkost / moisture %	s_x^-
Chmel č. 1 / Hops No. 1	6.99	0.07	6.36	0.09	6.75	0.11	6.62	0.17	6.37	0.17
Chmel č. 2 / Hops No. 2	6.48	0.11	5.42	0.04	6.6	0.13	6.14	0.12	6.41	0.12
Chmel č. 3 / Hops No. 3	8.51	0.14	7.99	0.23	8.44	0.18	8.13	0.01	8.44	0.07
Chmel č. 4 / Hops No. 4	7.25	0.04	7.12	0.12	7.56	0.11	7.34	0.08	8.04	0.37
Chmel č. 5 / Hops No. 5	8.7	0.12	8.69	0.09	9.23	0.09	8.81	0.08	8.86	0.22
Chmel č. 6 / Hops No. 6	8.5	0.11	8.33	0.01	8.95	0.05	8.66	0.19	8.52	0.13
Chmel č. 7 / Hops No. 7	8.41	0.16	8.24	0.09	8.64	0.12	8.49	0.11	8.49	0.07
Chmel č. 8 / Hops No. 8	8.3	0.1	8.28	0.08	8.51	0.13	8.36	0.01	8.32	0.04
Granule č. 1 / Pellets No. 1	6.43	0.1	6.48	0.08	6.9	0.13	6.66	0.01	6.94	0.04
Granule č. 2 / Pellets No. 2	6.04	0.1	5.71	0.07	6.55	0.19	5.73	0.11	6.33	0.41
Granule č. 3 / Pellets No. 3	6.47	0.07	6.14	0.1	6.66	0.18	6.36	0.06	6.73	0.06
Granule č. 4 / Pellets No. 4	6.28	0.01	6.41	0.03	6.78	0.15	7.34	0.08	8.04	0.37
Granule č. 5 / Pellets No. 5	4.82	0.02	4.8	0.04	4.97	0.13	4.83	0.04	5.79	0.07
Granule č. 6 / Pellets No. 6	6.27	0	6.39	0.12	6.32	0.18	6.65	0.02	7.24	0.25
Granule č. 7 / Pellets No. 7	4.87	0.01	5.4	0.03	5.6	0.09	5.35	0.04	5.9	0.12
Granule č. 8 / Pellets No. 8	6.38	0.02	6.44	0.06	6.75	0.15	6.65	0.11	6.84	0.13
Granule č. 9 / Pellets No. 9	7.76	0.22	8.23	0.1	9.15	0.15	8.87	0.13	9.45	0.25
Granule č. 10 / Pellets No. 10	6.96	0.16	6.53	0.21	7.65	0.12	6.97	0.2	7.58	0.13

kde je s_x^- = směrodatná odchylka (vypočtena z výsledků čtyř měření)
where s_x^- is standard deviation (calculated from the results of four measurements)

nulích. Navážka byla zvolena 2,5 g. S ohledem na povahu matrice, tj. nízký obsah vody a vyšší obsah těkavých organických látek, byly zvoleny mírné podmínky sušení zabezpečující dokonalé odsušení vzorku beze ztrát chmelových silic.

Výsledky optimalizace jsou uvedeny v tab. 1.

Obdržené výsledky u chmele i granulí byly podrobeny statistickému vyhodnocení (Studentův párový t-test, znaménkový test) a získané výsledky byly následující.

V případě chmele byly docíleny nejlepší výsledky při sušící teplotě 115 °C, kdy nebyla vyvrácena nulová hypotéza na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$). Obdobné výsledky byly docíleny při teplotě sušení 105 °C (suš. krit. 5) a 110 °C (suš. krit. 3). V tomto případě se však prodloužil čas sušení na přibližně dvojnásobek původní hodnoty. Sušení při 105 °C a sušícím kritériu 3 poskytovalo nižší výsledky, což lze vysvětlit nedostatečně vysokou teplotou sušení. Při teplotě vyšší než 120 °C byly již pozorovány významné barevné změny sušeného chmele a zvýšené tékání silic.

U granulí byly docíleny nejlepší výsledky při sušící teplotě 105 °C a 110 °C (suš. krit. 3), kdy nebyla v obou případech vyvrácena nulová hypotéza na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$). Naproti tomu byly pozorovány statisticky významné rozdíly u zbývajících variant, které lze vysvětlit zvýšeným tékáním silic obsažených v obohacené matici, způsobené buď delší dobou sušení, nebo zvýšenou teplotou sušení.

3.2 Moisture determination in whole hops and hop products by thermogravimetric method

With respect to a significant non-homogeneity of the samples, all experiments were carried out on ground samples of hops and hop pellets. A charge of 2.5 g was used. With regard to the matrix character, i.e. a low water content and a higher content of volatile organic compounds, moderate conditions of drying were used ensuring full drying of samples without any loss of hop essential oils.

The results of optimisation are given in Table 1.

The results obtained for whole hops and hop pellets were statistically evaluated (Student's t-test, sign test) and the obtained results are given below.

For whole hops, the best results were obtained at a drying temperature of 115 °C, when the null hypothesis was not disproved at the probability level of 95 % ($\alpha = 0,05$). Similar results were obtained at a drying temperature of 105 °C (criterion of drying 5) and 110 °C (criterion of drying 3). But in this case, the time of drying was longer and approximately doubled than the original value. Drying at 105 °C with the criterion of drying 3 gave lower results, which can be explained by an insufficiently high drying temperature. At a temperature higher than 120 °C, significant colour changes of dried hops and increased volatilisation of essential oils were observed.

For hop pellets, the best results were obtained at 105 °C and 110 °C (criterion of drying 3), when the null hypothesis was not disproved in both cases at the probability level of 95 % ($\alpha = 0,05$). On the other hand, statistically significant differences for remaining variants were observed, these can be explained by increased volatilisation of the essential oils contained in the enriched matrix, caused either by a longer drying time or by increased drying temperature.

4 ZÁVĚR

Přístroj HR 83 firmy Mettler Toledo pracující na principu halogenového ohřevu splňuje předpoklady pro úspěšné nasazení v oblasti chmelařské a pivovarské analytiky.

Obsluha přístroje je snadná a přístroj nevyžaduje žádnou speciální údržbu.

Výsledky dosažené při porovnání stanovených hodnot vlhkosti v hlávkovém i granulovaném chmelu metodou uzančnickou i nově navrženou naznačují, že by termogravimetrická metoda mohla nahradit i dosud používané oficiální metody EBC, MEBAK resp. IOB.

Kromě výše zmíněných předností snižuje použití přístroje HR 83 potřebu vybavovat laboratoř rozměrnou a energeticky náročnou skříní s sušárnou, což může vést k prostorovým i finančním úsporám.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR (Výzkumný záměr MSM6019369701).

*Lektoroval Doc. Ing. Pavel Dostál, CSc.
Do redakce došlo 27. 11. 2007*

Literatura / Literature

1. Analytica EBC, European Brewery Convention, 5th edition, Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 1998.

4 CONCLUSION

The HR 83 moisture meter of the company Mettler Toledo working on the principles of halogen warm-up fulfils the expectations for a successful application in the field of hops and brewing analytics. The operation of the device is easy and the device does not require any special maintenance.

The results obtained during the comparison of the determined moisture values in whole hops as well as in hop pellets by the usual method as well as by the newly proposed one indicate that the thermogravimetric method could replace even the currently used official EBC, MEBAK or IOB methods.

In addition to the above-mentioned advantages, the use of the HR 83 moisture meter reduces the needs to equip laboratories by a spacious and energy-intensive box dryer, which can lead to space and cost savings.

Acknowledgments

This study was supported by the Ministry of Education, Youths and Sports of the Czech Republic (Research Project MSM6019369701).

Translated by Ladislav Kábrt

2. Brautechnische Analysenmethoden, Band. I., MEBAK, Freising, 1997.

3. IOB Methods of Analysis, Institute of Brewing, Vol. 1 – Analytical, IOB, London, 1997.

POZVÁNKA



PLZEŇ, 22.-24.10.2008

www.pivovarskyseminar.cz

Plzeňský Prazdroj, a. s. Vás zve na

34. Pivovarsko - sladařský seminář

22. - 24. října 2008

ParkHotel Plzeň

U Borského parku 31, Plzeň

Ing. Jan Hlaváček, vrchní sládek

Ing. Václav Berka, starší obchodní sládek

Pivovarsko-sladařské školství v ČR a SR

Problematika odborného vzdělávání se v našem časopise objevuje poměrně zřídka, a přitom jeho kvalita a dostupnost má přímý dopad na úroveň celého oboru. Rozhodli jsme se proto splatit určitý dluh a přinést informace o školách středních i vysokých, které připravují nové generace pivovarských a sladařských odborníků. O tom, že tyto školy plní svou úlohu dobře, svědčí i to, že řada absolventů nachází uplatnění nejen doma, ale i v zahraničí.

To, že tyto informace najdete právě v prázdninovém dvojčísle, vyvolává dojem kouzla nechtěného, nicméně právě v tuto dobu již tradičně zveřejňujeme přehledy diplomových prací na obou nejvýznamnějších školách, které se v Česku a na Slovensku oborové výuce věnují.