

Pivovarství a sladařství

Stanovení těkavých látek piva metodou plynové chromatografie

683.41:543.8
543.813:543.544.2

Ing. MIROSLAV KAHLER, CSc., VÚPS Praha, Ing. JAROSLAV ČEPIČKA, CSc., Doc. Ing. JOSEF MOŠTEK, DrSc., Ing. FRANTIŠEK ŠÁMAL, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

ÚVOD

Plynová chromatografie přispívá v pivovarství, obdobně jako i v jiných odvětvích kvasného průmyslu, k hlubšímu ohodnocení kvality výrobků a meziproductů a je neocenitelným doplňkem organoleptického hodnocení piva. Kromě toho umožňuje sledovat biochemické pochody při kvašení a tvorbu vedlejších metabolitů v závislosti na změnách technologických podmínek. Vysoká rozdělovací účinnost plynové chromatografie umožňuje analyzovat složité směsi sloučenin i s velmi rozdílnou koncentrací jednotlivých složek. Také pivo je velmi složitou směsí, ve které bylo kromě gramového množství etanolu zjištěno již asi 400 sloučenin v koncentračním rozsahu 10^{-2} až 10^{-9} g/l. Uvedený počet látek s rozdílnou koncentrací v přítomnosti o několik řádů vyšší koncentrace etanolu vyžaduje úpravu původního vzorku před vlastní analýzou. Metoda přímého nástřiku se nerozšířila, protože neposkytuje v plném rozsahu správné výsledky.

Látky obsažené v pivu a podléající se na tvorbě chuti a arómatu se obecně mohou rozdělit na sloučeniny vznikající při kvašení a na sloučeniny přicházející do piva ze sladu a z chmele nebo se tvořící v průběhu přípravy mladiny. Do první skupiny patří tyto těkavé látky:

- alifatické alkoholy (n-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-metylpropanol, 2-butanol, 3-metylbutanol, 2-metylbutanol a další);
- aromatické alkoholy (2-fenyletanol, tyrosol, tryptofol aj.);
- estery (etylformiát, etylacetát, etylpropionát, etylbutyrát, etyl-2-metylpropionát, etyl-2-metylbutyrát, etylhexanoát, etyloktanoát, etyldekanoát, butylacetát, 2-metylpropylacetát, 2-metylbutylacetát aj.);
- nižší mastné kyseliny (kyselina mravenčí, octová, propionová, máselná, isomáselná, valerová, isovalerová, hexanová, oktanová, dekanová aj.);

- aldehydy (acetaldehyd, propanal, butanal, isobutanal, pentanal, 2-metylbutanal aj.);
- thioly (metylthiol, etylthiol aj.);
- sulfidy (dimetylsulfid);
- disulfidy.

Do druhé skupiny se zařazují sloučeniny odvozené od:

- furanu;
- thiofenu;
- pyrrolu;
- γ -pyronu;
- pyrazinu a dále
- vyšší mastné kyseliny;
- terpeny a seskviterpeny.

Těkavé aromatické látky piva se ze vzorků mohou izolovat a koncentrovat několika způsoby, např. destilací, extrakcí, vymrazováním, adsorpcí nebo abstrakční technikou. V odborné literatuře je popsáno značné množství jednotlivých postupů a přesahovalo by rámec tohoto článku všechny podrobně popisovat. Uvádíme proto přehled pouze nejčastěji používaných způsobů.

Jednoduchou metodou určení velmi snadno těkavých sloučenin je metoda přímého nástřiku par z prostoru nad hladinou piva v hrdle láhve, tzv. headspace technikou. U piva poprvé použil tuto techniku *Kepner* [1, 2] a později ji někteří pracovníci částečně upravili [3, 4, 5]. Metodu lze používat v provozu k rychlé orientační kontrole kvality piva. Vzhledem k omezenému počtu zjištěných sloučenin, nemůže však tato technika poskytnout dostatečný přehled o zastoupení chuťově důležitých složek piva. Chromatografické dělení ztěžuje vysoká koncentrace etanolu a vodní páry v plynné směsi, která se dává do chromatografu.

Nejpoužívanějším způsobem koncentrace těkavých látek je destilace, zpravidla spojená s následující extrakcí destilátu [6—17]. Při destilaci se oddělují těkavé slož-

ky od netěkavého podílu a současně lze rektifikaci zvýšit několikanásobně jejich původní koncentraci. K destilaci se používá různých destilačních přístrojů a může se pracovat buď v inertním prostředí [18, 19], ve vakuu [19, 20] nebo přeháněním vodní parou [21]. Zařízení pro kontinuální destilaci popsali Roger a Turkot [10].

Rozšířené jsou také extrakční metody využívající přímé extrakce původního vzorku [22–28]. Rozpouštědla se volí podle selektivity k jednotlivým složkám piva. Vodní roztoky obsahující zvýšené množství etanolu (např. pivo a víno) se extrahují nejčastěji směsí n-pentanu s dietyléterem. V této směsi, jež doporučili Mecke a De Vries [28], se velmi špatně rozpouští etanol, a tím se v podstatě odstraňuje nežádoucí nadměrné množství etanolu a jeho nepříznivý vliv na dělení ostatních látek. Obdobných směsí nebo jiných rozpouštědel byl navržen větší počet, např. směs metylenchloridu a n-pentanu, nebo plyné směsi [26, 27], fluorované uhlovodíky, parafinový olej [29], sirouhlik [23, 24] a další. S úspěchem byl použit také 1,2-dichlor-1,1,2,2-tetrafluoretan a další chlorfluorované uhlovodíky [29]. Přímou extrakcí piva se vyextrahují i některé netěkavé složky, které by po nástřiku zůstaly v koloně a znehodnotily by její náplň. K jejich odstranění se používá buď předkolony, nebo destilace za sníženého tlaku před nástřikem.

Koncentrace těkavých látek vymrazováním je vhodná pro látky, které by se rozkládaly izolací při vyšší teplotě. Vzhledem k dosti nákladné technice a pomocnému zařízení se zatím postup vymrazování při analýze piva příliš nerozšířil [32, 33].

Abstrakční techniky se využívá k odstranění složek se stejnou funkční skupinou. Většina těchto postupů je založena na chemických reakcích, popřípadě na fyzikálně chemickém ději. Abstrakce probíhá obvykle odděleně před vlastní analýzou. K chemické abstrakci patří např. izolace karbonylových látek jako 2,4-dinitrofenylhydrazony [19, 35, 36], nebo odstranění alkoholů ve formě esterů kyseliny 3,5-dinitrobenzoové [19, 37].

U metod založených na adsorpci se používá upraveného aktivního uhlí nebo porézních polymerů jako Porapak Q, Chromosorbu 102 aj. [38–43], z kterých se zadržené těkavé látky desorbují buď teplem, nebo vhodným rozpouštědlem. Obsáhlou práci o různých izolačních a koncentračních postupech používaných v potravinářském průmyslu uveřejnil v roce 1969 Weurman [44].

V tomto článku jsou uvedeny výsledky zastoupení těkavých látek v některých českých a slovenských pivech při použití koncentrační metody destilace vodní parou a extrakce těkavých látek směsí n-pentanu s dietyléterem v poměru 1:2 postupem, který byl pro uvedené typy piv vyvinut.

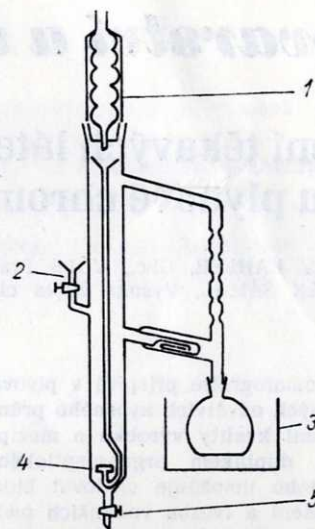
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Postup izolace

K izolaci alkoholů, esterů a mastných kyselin se prozkoušela řada metod a současně se u nich sledovala také jejich účinnost. Nejlepší výsledky se získaly destilací vodní parou a následující extrakcí destilátu. K destilaci se použilo běžného destilačního zařízení napojeného na vyvíječ páry. Baňka na jímání destilátu byla spojena se dvěma předlohami, z nichž první se chladila na 0 °C ledem a druhá na –70 °C směsí suchého ledu s metanolem.

Do destilační baňky se opatrně vlije obsah láhve podchlazeného a nevytřepaného piva po předchozím vyznačení hladiny piva v láhvi, aby se mohl změřit objem piva vzatý k analýze. Dále se do destilační baňky přidá 5 mg vnitřního standardu (hexanol), nejlépe odpipetováním 1% roztoku hexanolu v čistém etanolu. Potom se baňka připojí na vyvíječ páry a začne se destilovat. Aby se

obsah v destilační baňce příliš nezřeďoval kondenzací většího množství vodní páry, zahřívá se současně i destilační baňka. Destilace se ukončí po nadeštilování asi 450 ml destilátu. Získaný destilát se spojí s destilátem z první předlohy a extrahuje se v Kutscherově-Stuedelově perkolátoru, jehož upravená modifikace je uvedena na obrázku 1, průměrně po dobu 24 hodin. K extrakci se používá směs n-pentan – dietyléter (1:2), jejíž teplota se udržuje v rozmezí 44 až 46 °C. Destilát z druhé předlohy se vypláchne extrakční směsí do zábrusové baňky 250 ml a uschová se v lednici. Po ukončení extrakce se přidá do extrakční baňky bezvodý síran sodný na odvodnění získaného extraktu a baňka se uloží na 12 h do lednice. Potom se dekantací odstraní z extraktu síran sodný a k zbylému extraktu se přidá destilát z druhé předlohy. Přebytek rozpouštědla se dále oddestiluje přes malou kolonu při maximální teplotě 38 °C. Extrakční směs n-pentan – dietyléter (1:2) tvoří azeotropní směs s konstantním bodem varu 33 °C. Zbytek, který zůstane po oddestilování rozpouštědla, se použije přímo k nástřiku.



Obr. 1. Extraktor pro extrakci těkavých látek piva směsí n-pentan – dietyléter (1:2)

1 – chladič, 2 – nalévací otvor, 3 – vodní lázeň, 4 – fritra, 5 – výpustní otvor

Destilací vodní parou a extrakcí destilátu se převážně izolují alifatické alkoholy, 2-fenyletanol, nižší mastné kyseliny a estery. V některých případech se zjistí ještě kyselina laurová. Kromě sloučenin s bodem varu nižším než 75 °C pohybuje se účinnost popsané metody ve většině případů okolo 97 %. Uvedenou metodou v závislosti na použité zakotvené fázi lze identifikovat průměrně až 37 sloučenin. U většiny zkoušených fází se nerozdělí 2-metylbutanol a 3-metylbutanol a na chromatogramu dávají jednu společnou eluční křivku.

Příprava testovacího roztoku

Testovací roztok se připraví do 1000 ml odměrné baňky. Jednotlivé alkoholy, estery a mastné kyseliny a vnitřní standard se postupně naváží do váženky, ve které je asi 5 g přečištěného etanolu. Přibližně se navažuje od každé sloučeniny kolem 25 mg. Z váženky se potom směs převede kvantitativně do odměrné baňky, váženka se vypláchne přibližně 43 ml přečištěného etanolu a odměrka se doplní po známku destilovanou vodou. Z tohoto roztoku se odpipetuje 400 ml a stejným postupem jako u vzorku piva se připraví koncentrát pro nástřik. Získaný záznam elučních křivek se použije pro identifikaci těkavých látek v pivě na základě retenční shody se standardy a pro výpočet korekčních faktorů. Spolehli-

Tabulka 1. Těkavé látky 10% světlých tuzemských piv vyjádřené v mg/l

	Pivovar									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Alkoholy										
n-propanol	7,2	6,6	6,8	6,8	5,4	6,1	7,8	3,6	5,4	5,9
n-butanol	3,0	2,1	3,8	1,6	1,8	1,8	3,8	2,1	2,4	2,6
2-butanol	4,4	3,5	5,6	5,2	3,3	4,9	5,6	4,1	4,5	5,0
2-methylpropanol	18,9	10,8	15,0	20,2	12,9	13,7	18,4	10,3	13,1	16,3
2- a 3-methylbutanol	58,9	62,6	59,7	63,5	56,0	52,6	59,3	58,8	58,0	64,1
2-fenylethanol	27,5	36,7	37,7	28,4	29,7	32,8	26,1	24,1	29,2	27,5
alkoholy celkem	119,9	122,3	115,6	125,7	109,1	111,9	128,8	103,0	112,6	121,4
Estery										
ethylformiát	7,0	4,8	5,4	6,8	7,3	4,5	7,2	2,3	5,6	2,8
ethylacetát	9,0	8,2	11,3	13,9	11,6	12,3	10,7	13,6	10,8	8,1
propylacetát	3,8	5,2	3,3	7,1	3,5	3,6	4,4	6,5	7,0	4,5
3-methylbutyl-acetát	3,8	2,2	2,4	1,5	4,2	3,0	3,1	1,4	2,5	1,3
ethylhexanoát	1,7	2,1	1,7	2,0	2,6	2,5	2,4	2,4	2,8	2,1
ethyloktanoát	1,1	1,8	0,8	0,8	1,3	1,9	1,0	1,3	1,1	1,6
ethyldekanoát	0,8	0,5	0,6	0,6	0,3	0,6	0,9	0,7	0,6	0,8
estery celkem	27,2	24,8	25,5	32,7	30,6	28,6	29,7	26,2	30,4	21,2
Kyseliny										
kyselina octová	19,2	16,3	21,5	24,0	18,1	20,3	15,6	26,3	17,8	19,1
kyselina propionová	3,0	3,2	2,9	1,9	1,8	2,2	3,1	5,8	3,4	2,3
kyselina mášelná	1,7	1,9	2,0	1,8	1,8	1,6	2,2	3,0	2,8	2,7
kyselina isomášelná	2,4	1,6	2,9	1,6	1,8	2,3	2,7	3,1	3,3	3,0
kyselina valerová	1,1	1,3	2,5	1,3	0,8	1,7	2,2	1,8	2,1	1,5
kyselina isovalerová	3,1	1,6	2,6	1,1	3,2	2,4	1,7	2,0	1,8	2,3
kyselina hexanová	3,7	2,4	4,1	2,8	3,3	3,6	4,1	5,0	5,0	5,8
kyselina oktanová	7,9	10,1	8,8	6,4	8,6	8,0	5,3	4,6	7,9	5,0
kyselina dekanová	1,7	2,2	2,0	1,8	1,0	1,0	0,9	2,1	2,6	2,2
kyselina fenylactová	1,0	1,6	1,3	1,3	0,9	1,3	1,2	1,8	2,5	1,8
estery celkem	44,0	42,2	50,6	42,7	41,4	44,4	39,0	54,2	49,2	45,7
těkavé látky celkem	191,9	189,3	191,7	201,1	181,3	184,9	197,5	185,4	192,2	188,3

Tabulka 2. Těkavé látky 12% světlých tuzemských piv v letech 1975—1977

	Pivovar				
	A	B	C	D	E
Alkoholy					
n-propanol	5,3— 8,8	4,8— 8,2	3,6— 7,4	2,5— 10,3	4,4— 6,9
n-butanol	2,4— 3,2	2,5— 3,6	2,6— 6,3	2,0— 3,3	1,7— 2,6
2-butanol	3,3— 4,6	3,8— 6,2	3,8— 4,7	3,8— 4,6	4,0— 4,5
2-methylpropanol	8,5— 11,7	11,6— 23,6	9,5— 27,1	7,9— 28,4	9,6— 16,7
2- a 3-methylbutanol	53,0— 57,4	54,3— 74,4	51,3— 63,3	62,0— 68,1	63,0— 66,3
2-fenylethanol	21,6— 27,3	33,4— 37,6	31,9— 34,5	23,0— 26,6	23,3— 27,6
alkoholy celkem	94,1—119,0	110,4—153,6	102,7—143,3	102,2—141,3	106,0—124,6
Estery					
ethylformiát	4,1— 8,4	7,0— 9,7	3,5— 6,4	1,7— 8,2	4,6— 6,3
ethylacetát	7,4— 8,9	10,7— 13,4	8,1— 11,1	10,7— 12,3	9,8— 11,4
propylacetát	3,8— 4,7	3,7— 8,2	3,9— 7,5	3,5— 5,9	3,0— 5,4
3-methylbutyl-acetát	0,8— 2,6	0,9— 4,4	0,9— 4,6	1,5— 3,0	0,8— 3,7
ethylhexanoát	0,6— 2,3	1,8— 2,3	1,2— 2,1	1,2— 2,4	1,3— 2,3
ethyloktanoát	0,3— 1,6	0,9— 1,1	0,8— 1,8	1,0— 2,1	0,5— 1,0
ethyldekanoát	0,7— 1,3	1,0— 1,8	1,0— 2,1	0,3— 1,6	0,4— 0,7
estery celkem	17,7— 29,8	26,0— 40,9	19,4— 35,6	19,9— 35,5	15,8— 30,8
Kyseliny					
kyselina octová	16,9— 21,3	19,0— 29,1	20,2— 31,6	17,4— 23,2	20,7— 32,6
kyselina propionová	2,1— 5,1	1,9— 3,0	1,7— 2,4	1,6— 2,4	1,8— 2,1
kyselina mášelná	0,5— 2,1	1,6— 3,6	1,7— 2,6	2,0— 2,6	1,0— 1,7
kyselina isomášelná	2,9— 5,1	2,5— 6,0	3,1— 3,9	2,9— 3,4	2,4— 2,9
kyselina valerová	0,4— 0,8	0,4— 1,2	0,8— 1,9	0,4— 2,4	0,4— 0,9
kyselina isovalerová	0,9— 4,8	1,2— 3,8	1,7— 4,8	0,8— 4,8	1,2— 3,8
kyselina hexanová	4,4— 7,5	5,1— 10,5	3,9— 9,6	3,1— 8,5	4,2— 6,5
kyselina oktanová	6,5— 9,8	9,0— 13,3	9,4— 11,4	7,6— 10,5	8,6— 13,8
kyselina fenylactová	0,5— 2,3	1,1— 4,3	0,9— 3,5	1,1— 3,1	1,0— 3,1
kyseliny celkem	36,2— 61,8	42,9— 78,4	44,6— 73,8	38,1— 63,7	42,4— 70,0

vost identifikace podle retenční shody se ověří analýzou piva bez přidání testovacího roztoku a s jeho přidáním přímo do piva. Obvykle se přidává k 500 ml piva 40 ml testovacího roztoku a při druhé analýze 80 ml. Při těchto rozborech se musí vždy dodržet stejné podmínky analýzy (teplota, průtok plynů, způsob koncentrace apod.).

Ke kvantitativnímu vyhodnocení chromatogramů se použila metoda vnitřního standardu. Tato technika je založena na přidání přesně definovaného množství standardu k původnímu vzorku. K analýze stačí jediný nástřík do kolony a není nutno znát velikost tohoto nástříku. Standard nesmí být přítomen v původním vzor-

ku, musí být na chromatogramu dostatečně oddělen od ostatních složek a jeho eluční křivka musí být dobře vyhodnotitelná. Získané výsledky se velmi často vyjadřují v % hm., avšak při výpočtu koncentrace jednotlivých těkavých látek v pivě se běžněji udávají v mg/l. Hodnoty těkavých látek uvedené v tomto článku se vypočítaly podle vztahu:

$$mg/l = \frac{A_i \cdot f_i \cdot w_s \cdot 1000}{E \cdot A_s}$$

kde

A_i je plocha nebo jiné vyjádření velikosti eluční křivky složky i ,

f_i — korekční faktor složky i ,

- w_s — množství přidávaného vnitřního standardu v mg,
 E — celkové množství piva v ml vzatého k analýze,
 A_s — plocha nebo jiné vyjádření velikosti eluční křivky vnitřního standardu.

Příslušné korekční faktory se zjistily výpočtem podle vztahu

$$f_i = \frac{A_s \cdot w_i}{A_i \cdot w_s}$$

kde

- A_s je plocha nebo jiné vyjádření velikosti eluční křivky vnitřního standardu,
 A_i — plocha nebo jiné vyjádření velikosti eluční křivky složky i ,
 w_s — navážka standardu v mg,
 w_i — navážka látky i v mg.

Podmínky chromatografického dělení

Chromatografické dělení těkavých látek piva bylo prováděno na přístroji Chrom IV, Laboratorní přístroje Praha, opatřeného zapisovačem EZ 13 za těchto podmínek:

- Nosič — Chromosorb G, silanizovaný, 80 až 100 mesh; nebo Chromaton N AW-HMDS téhož zrnění;
 Zakotvená fáze — FFAP (Carbowax 20 M/kyselina 2-nitrotetralová), smočení 8 %;
 Kolony — skleněné, délka 2,5 m, vnější průměr 5 mm, vnitřní průměr 3 mm, sklo Sial;
 Nosný plyn — dusík, průtok 15 ml/min;
 Přídavné plyny — vodík, průtok 50 ml/min a vzduch, průtok 400 ml/min;
 Detektor — plamenný ionizační;
 — výchozí teplota 50 °C, konečná teplota 200 °C;
 Teplota kolon — izotermní začátek 5 min a dále 4 °C/min;
 Programování teplot — teplota komůrky 205 °C;
 Vstřikovací komůrka — 5 mm/min v zapisovači EZ 13.

PŘEHLED A DISKUSE VÝSLEDKŮ

Popsanou izolační metodou se podařilo při analýzách různých tuzemských světlých piv identifikovat celkem 40 sloučenin. Názvy sloučenin uvádíme podle nomenklatury organických sloučenin schválené IUPAC (45) a v závorce současně uvádíme starší triviální názvy.

Z alkoholů byly ve vzorcích piv identifikovány etanol, propanol, 2-metylpropanol (isobutylalkohol), n-butanol, 2-metylbutanol (opticky aktivní amylalkohol), 3-metylbutanol (isoamylalkohol), 2-fenyletanol (β -fenyletanol).

Z kyselin byly identifikovány kyselina octová, kyselina propionová, kyselina isomáselná, kyselina máselná, kyselina isovalerová, kyselina valerová, kyselina hexanová (kyselina kapronová), kyselina oktanová (kyselina kaprylová), kyselina dekanová (kyselina kaprinová), kyselina fenylctová, kyselina dodekanová (kyselina laurová).

Z esterů byly identifikovány ethylformiát (mravenčan etylnatý), etylacetát (octan etylnatý), propylacetát (octan propylnatý), 2-metylpropylacetát (octan isobutylnatý), 3-metylbutylacetát (octan isoamylnatý), ethylhexanoát (kapronan etylnatý), hexylacetát (octan hexylnatý), etyllaktát (mléčnan etylnatý), etylheptanoát (enanatan etylnatý), 2-metylpropylhexanoát (kapronan isobutylnatý), etyloktanoát (kaprylan etylnatý), 3-metylbutylhexanoát (kapronan isoamylnatý), etyldekanát (kapri-

nan etylnatý), 3-metylbutylhexanoát (kaprylisoamylnatý), etylfenylacetát (fenyloctan etylnatý), 2-fenyletylacetát (octan fenyletylnatý), etyldodekanoát (lauran etylnatý), etylcinnamát (skořican etylnatý), 2-metylpropyldodekanoát (lauran isobutylnatý), etyltetradekanoát (myristan etylnatý).

Kromě uvedených sloučenin byl zjištěn ještě 3-hydroxy-2-butanon (acetoin) a furfurylalkohol. Zatím se nepodařilo identifikovat odpovídající eluční křivky čtyř sloučenin.

Kvantitativně bylo vyhodnocováno celkem 23 sloučenin, které poskytovaly dostatečně velké a rozdělené eluční křivky. V tab. 1 jsou uvedeny výsledky stanovení těkavých látek 10% světlých piv několika náhodně vybraných pivovarů a v tab. 2 jsou uvedeny výsledky stanovení těkavých látek pěti exportních 12% světlých piv, jejichž složení bylo sledováno pravidelně v letech 1975 až 1977. Všechny výsledky jsou udávány v mg/l.

Celkový obsah těkavých látek stanovených uvedenou metodou se u 10% světlých piv pohyboval v rozsahu 181,3 až 201,1 mg/l a u 12% světlých piv byly průměrné obsahy těkavých látek v rozmezí 179,3 až 226,1 mg/l.

Při porovnání obsahu jednotlivých těkavých aromatických látek v analyzovaných vzorcích piv pohybovaly se obsahy jednotlivých sloučenin v tomto rozsahu:

Alifatické alkoholy	
n-propanol	2,5 — 10,3 mg/l
n-butanol	1,6 — 6,3 mg/l
2-butanol	3,3 — 6,2 mg/l
2-methylpropanol	7,9 — 28,4 mg/l
2- a 3-methylbutanol	51,1 — 74,4 mg/l
celkem alifatické alkoholy	72,5 — 118,0 mg/l

Estery	
ethylformiát	1,7 — 9,7 mg/l
ethylacetát	7,4 — 13,9 mg/l
propylacetát	3,0 — 8,2 mg/l
3-methylbutylacetát	0,8 — 4,6 mg/l
ethylhexanoát	0,6 — 2,8 mg/l
etyloktanoát	0,3 — 2,1 mg/l
ethyldekanát	0,3 — 2,1 mg/l
celkem estery	15,8 — 40,9 mg/l

Nižší mastné kyseliny	
k. octová	15,6 — 32,6 mg/l
k. propionová	1,6 — 5,8 mg/l
k. máselná	0,5 — 3,6 mg/l
k. isomáselná	1,6 — 6,0 mg/l
k. valerová	0,4 — 2,5 mg/l
k. isovalerová	0,8 — 4,8 mg/l
k. hexanová	2,4 — 10,5 mg/l
k. oktanová	4,8 — 13,8 mg/l
k. dekanová	0,9 — 3,6 mg/l
celkem nižší mastné kyseliny	35,7 — 74,1 mg/l

Zjištěné obsahy jednotlivých těkavých aromatických látek v 10% a 12% světlých pivech jsou v dobré shodě s údaji odborné literatury.

ZÁVĚR

Popsaná metoda stanovení těkavých látek piva plynovou chromatografií po předchozí izolaci destilací vodní parou a extrakcí destilátu směsí n-pentanu a etyléru umožňuje podrobné kvantitativní určení více než 20 sloučenin, převážně alifatických alkoholů, esterů a nižších mastných kyselin. Dosahované výsledky vykazují dobrou shodu s údaji odborné literatury i dobrou reprodukovatelnost. Metoda je vhodná zejména k podrobnějšímu sledování obsahu těkavých aromatických látek v pivovarských laboratořích na přístroji Chrom-IV československé výroby. Sledovaná piva se nelišila podstatně kvalitativním zastoupením jednotlivých složek, nýbrž kvantitou, z čehož vyplývají chuťové změny závislé především na složení mladiny a použitím kmenu kvasnic.

Literatura

- [1] KEPNER, R. E. a spol.: J. Inst. Brew. **69**, 1963, s. 399
- [2] KEPNER, R. E. a spol.: Anal. Chem. **36**, 1964, s. 77
- [3] HARRISON, G. A. F. a spol.: J. Inst. Brew. **71**, 1965, s. 336
- [4] KUNITAKE, N.: Bull. Brew. Sci. **11**, 1965, s. 1, 11
- [5] MAULE, D. R.: J. Inst. Brew. **73**, 1967, s. 351
- [6] DRAWERT, F., TRESSL, R.: Brauwiss. **22**, 1969, s. 169
- [7] ROSCULET, G.: Brew. Digest **45**, 1970, s. 64; 46, 1971, s. 68
- [8] TRESSL, R. a spol.: Mschr. Brauerei **28**, 1975, s. 109
- [9] MORGAN, K.: J. Inst. Brew. **71**, 1965, s. 166
- [10] ROGER, N. F., TURKOT, V. A.: Food Technol. **19**, 1965, s. 69
- [11] ROSCULET, G.: Proc. ASBC — 1969, s. 127
- [12] SCHULTZ, T. H. a spol.: J. Food Scien. **32**, 1967, s. 279
- [13] POSTEL, W. a spol.: Chem. Mikr. Tech. Lab. **2**, 1972, s. 66
- [14] JENNINGS, W. G. a spol.: Anal. Chem. **39**, 1967, s. 521
- [15] ARKIMA, V.: Mschr. Brauerei **21**, 1968, s. 25
- [16] DREWS, H. a spol.: Mschr. Brauerei **17**, 1964, s. 101
- [17] KAHLER, M.: Závěrečná výzkumná zpráva, 1969, VÚPS Praha
- [18] NAWAR, W. W., FAGERSON, J. S.: Food Technol. **16**, 1962, s. 107
- [19] DREWS, H. a spol.: Mschr. Brauerei **19**, 1963, s. 145
- [20] FOOSS, D. A.: J. Agr. Food Chem. **15**, 1967, s. 1104
- [21] NICKERSON, W. J., LIKENS, S. T.: J. Chromatog. **21**, 1966, s. 1, 26
- [22] TRESSL, R. a spol.: Proc. EBC — 1975, s. 737
- [23] POWELL, D. G., BROWN, I. H.: J. Inst. Brew. **72**, 1966, s. 261
- [24] TRACHMAN, H., SALETAN, L. T.: Wall. Lab. Commun. **32**, 1969, s. 199
- [25] WUCHERPFENNIG, K., BRETHAUER, G.: Z. analyt. Chem. **228**, 1967, s. 342
- [26] DRAWERT, F., RAPP, A.: Chromatographia **1**, 1968, s. 446
- [27] DRAWERT, F., RAPP, A.: Vitis Ber. Rebenforsch. **5**, 1966, s. 351
- [28] MECKE, R., DE VRIES, M.: Analyt. Chem. **170**, 1959, s. 326
- [29] PRILLINGER, F. a spol.: Kvas. průmysl **14**, 1968, s. 113
- [30] NELSON, P. E., HOFF, J. E.: Food Technol. **22**, 1938, s. 61
- [31] STANLEY, W. L. a spol.: U. S. Patent 3, 113.031 — 1963
- [32] Van GHELUWE, J. E.: Echo Brass. **23**, 1967, s. 530, 640
- [33] KEPNER, R. E. a spol.: J. Agr. Food Chem. **17**, 1969, s. 1123
- [34] THIJSEN, H. A. C., RULKENS, A. C.: Chem. Tech. **5**, 1968, s. 45
- [35] RONKAINEN, P. a spol.: J. Chromatog. **27**, 1967, s. 270, 374, 380
- [36] RONKAINEN, P. a spol.: J. Inst. Brew. **73**, 1976, s. 567
- [37] REICHSTEIN, T.: Helv. Chim. Acta **9**, 1926, s. 799
- [38] DRAVNICKS, A., O'DONNELL, A.: J. Agr. Food Chem. **19**, 1971, s. 1049
- [39] SCHULTZ, T. H. a spol.: J. Agr. Food Chem. **19**, 1971, s. 1060
- [40] TRESSL, R., JENNINGS, W. G.: J. Agr. Food Chem. **20**, 1972, s. 189
- [41] JENNINGS, W. G. a spol.: J. Food Scien. **37**, 1972, s. 69
- [42] WITHYCOMBE, D. A., LINDSAY, R. C.: MBAA Techn. Quart. **9**, 1972, s. 27
- [43] RENNER, R. a spol.: Mschr. Brauerei **29**, 1976, s. 478
- [44] WEURMAN, C. J. Agr. Food Chem. **17**, 1969, s. 370

Kahler M., Čepička J., Moštek J., Šámal F.: Stanovení těkavých látek piva metodou plynové chromatografie. Kvas. prům. **24**, 1978, č. 4, s. 73—77.

Popis metody stanovení těkavých látek piva plynovou chromatografií. Ke koncentraci těkavých látek před vlastní analýzou se použilo destilace vodní parou a extrakce destilátu směsí pentan — etyléter (1 : 2). Uve-

deným postupem se určily alkoholy, estery a mastné kyseliny, jejichž koncentrační rozsah v analyzovaných pivích byl 66,4 až 125,6 mg/l (alkoholy), 14,1 až 43,4 mg/l (estery) a 28,6 až 83,2 mg/l (mastné kyseliny).

Каглер, М. — Чепичка, Я. — Моштек, И. — Шамал, Ф.: Применение хроматографии в газовой среде для определения имеющихся в пиве летучих веществ. Квас. прум. **24**, 1978, № 4, стр. 73—77.

В статье описан метод определения летучих веществ заключенных в пиве, основанный на применении хроматографии в газовой среде. Для повышения концентрации летучих веществ изучаемые образцы подвергаются перед собственным анализом перегонке водяным паром и экстрагированию полученного дистиллята смесью пентана и этилового эфира приготовленной в пропорции 1 : 2. Определялись спирты, сложные эфиры и жирные кислоты. Анализ показал в изучаемых образцах следующие пределы концентрации: спирты от 66,4 до 125,6 мг/л; сложные эфиры от 14,1 до 43,4 мг/л; жирные кислоты от 28,6 до 83,2 мг/л.

Kahler M., Čepička J., Moštek J., Šámal F.: Application of Gas Chromatography for the Determination of Volatile Substances Present in Beer. Kvas. prům. **24**, 1978, No. 4, pp. 73—77.

The authors outline a new gas chromatography method, which has been developed for the determination of volatile substances present in beer. Preparatory operations preceding main analyses consists of distillation by water steam and extraction of distillate by pentane-ethyl ether mixture (in 1 : 2 proportion). Analyses which have been carried out covered alcohols, esters and fatty acids and have show in the investigated samples the following concentration ranges: alcohols 66,4—125,6 mg/l; esters 13,1—43,4 mg/l; fatty acids 28,6—83,2 mg/l.

Kahler M., Čepička J., Moštek J., Šámal F.: Bestimmung der flüchtigen Substanzen des Bieres mittels Gaschromatographie. Kvas. prům. **24**, 1978, No. 4, S. 73—77.

In dem Artikel wird die Methode der gaschromatographischen Bestimmung der flüchtigen Substanzen des Bieres beschrieben. Zur Konzentrierung der flüchtigen Bestandteile vor der eigentlichen Analyse wurde die Destillation mittels Wasserdampf und die Extraktion des Destillats durch Pentan-Äthyläther-Gemisch (1 : 2) angewendet. Das beschriebene Verfahren ermöglichte die Bestimmung der Alkohole, Ester und Fettsäuren, deren Konzentrationsbereich in den analysierten Bieren 66,4 bis 125,6 mg/l (Alkohole), 14,1 bis 43,4 mg/l (Ester) und 28,6 bis 83,2 mg/l (Fettsäuren) betrug.