

VYUŽITÍ KRYOSKOPIE KE STANOVENÍ EXTRAKTU V PŮVODNÍ MLADINĚ

Ing. PAVEL ČEJKA, CSc., RNDr. MARIE JURKOVÁ, CSc., Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc.,
Pivovarský ústav Praha, VÚPS, a. s.
Ing. VLADIMÍR MIKAN, Aris, spol. s r. o., Jičín

1. ÚVOD

Toto sdělení navazuje na sérii článků, které se zabývají porovnáním nových a méně tradičních metod stanovení původního extraktu v mladině s klasickou destilační metodou [1,2].

V práci bylo podrobně otestováno využití kryoskopické metody k tomuto účelu. Cílem bylo zjistit, zda je možné této metody využít ke stanovení základních pivovarských veličin, tj. alkoholu, skutečného extraktu a původního extraktu v mladině.

2. PRINCIP METODY

Kryoskopie je metoda měření bodu tuhnutí (mrznutí) roztoků. Její princip je poměrně jednoduchý. Teplota, při níž se začíná roztok měnit v pevnou látku (tuhnout), se úměrně snižuje s počtem rozpuštěných čistic. Jeden mol látky rozpuštěné v 1 kg vody (obsahuje $6,023 \times 10^{23}$ molekul) sniží bod tuhnutí o $1,858^{\circ}\text{C}$. Polovina této čistic (1/2 mola) sniží bod tuhnutí o polovinu a dvojnásobek zdvojnásobí osmotický tlak. Jinými slovy, hodnota bodu tuhnutí je lineární funkcí počtu přidaných čistic. Tento poměr zůstává lineární i u vyšších koncentrací. Bod tuhnutí je tedy závislý pouze na počtu rozpuštěných čistic, bez ohledu na jejich velikost nebo tvar. Počítaná metoda se s výhodou používá i ke zjištování molární hmotnosti u neznámé látky.

Kryoskopie je v potravinářství rozsáhle využívána, např. při rozborech škrobových hydrolyzátů, ke kontrole sirupů, v mlékárenském průmyslu atd. Využití kryoskopie k pivovarským účelům bylo diskutováno již v šedesátých letech, např. k určení dosažitelné stupně prokvašení mladin nebo diastatické mohutnosti [3, 4]. Kryoskopie lze však využít i k základnímu rozboru piva, jehož princip je založen na rozdílné velikosti molekul maltózy a ethanolu. Ta se projeví v rozdílné osmolalitě jejich roztoků: 1% roztok maltózy má osmolalitu 30 mOsm/kg H₂O, zatímco 1% roztok ethanolu 220 mOsm/kg H₂O. Čím vyšší obsah alkoholu bude vzorek obsahovat, tím vyšší bude mít

osmolalitu. Samotné stanovení osmolality ale nestačí, je třeba ji kombinovat s nějakou jinou charakteristickou veličinou, např. relativní hustotou, jak je běžné při jiných způsobech stanovení základních pivovarských veličin bez destilace vzorku (např. kombinace hustoty a refrakce při refraktometrickém stanovení, hustoty a ultrazvuku v automatickém analyzátoru DSA 48 atd.). Výhodou kryoskopie je její relativní citlivost k obsahu alkoholu a necitlivost k vysokomolekulárním cukrům a bílkovinám (lepší než má refrakce nebo ultrazvuk). Pivo však obsahuje i některé malé molekuly (kovové ionty, aminokyseliny, nižší dextriny atd.), otázkou tedy zůstává, nakolik mohou tyto molekuly celkové stanovení ovlivňovat. Neocenitelnou výhodou kryoskopie je její jednoduchost.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Základní rozbor 81 vzorků piv (bylo využito analýz piv, které se zúčastnily II. kola soutěže PIVEX 97) byl proveden jednak klasickou destilační metodou tak, jak se běžně provádí ve VÚPS Praha, a současně byla stanovena osmolalita osmometrem ADVANCED 3D3 od firmy Advanced Instruments. Před měřením osmolality byly vzorky zbaveny oxidu uhličitého vytěpáním. K výpočtu základních pivovarských veličin byly použity hodnoty osmolality a zdánlivého extraktu. Osmolalita se pohybovala pro 10% piva v rozmezí 809 až 947 mOsm, pro 11% piva 990–1047 mOsm a pro 12% piva 1 045–1 197 mOsm, variacní koeficient je nižší než 0,4 %. Vlastní výpočty byly provedeny metodou vícená-

sobné regrese pomocí programu ADSTAT 1.25.

Pro daný soubor piv byly vypočteny tyto regresní rovnice:

$$A = 0,003474 \cdot K - 0,2013 \cdot E_{zd} + 0,553$$

$$E_{sk} = 0,001571 \cdot K + 0,9101 \cdot E_{zd} + 0,294$$

$$P = 0,008053 \cdot K + 0,5000 \cdot E_{zd} + 1,705,$$

kde:

A je obsah alkoholu v % hm.

E_{sk} je obsah skutečného extraktu v % hm.

P je obsah extraktu původní mladiny v % hm.

K je osmolalita v mOsm/kg H₂O (z přístroje ADVANCED 3D3)

a E_{zd} je obsah zdánlivého extraktu v % hm. (z densitometru PAAR DMA 55).

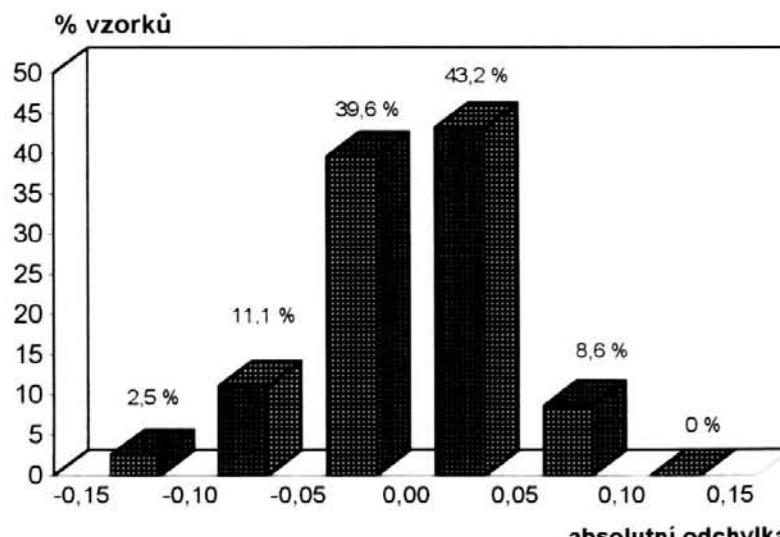
V případě, že není k dispozici densitometr PAAR, je možné stanovit zdánlivý extrakt pyknometrem, eventuálně (s nižšími nárokami na přesnost) sacharometrem.

Průměrné odchylky při stanovení skutečného extraktu, alkoholu a původního extraktu mezi klasickou metodou a kryoskopickou metodou jsou uvedeny na obr. 1, 2 a 3. Nebyl zjištěn žádný rozdíl mezi hodnotami původního extraktu získanými přímo kryoskopickou metodou a hodnotami vypočítanými z Ballingova vzorce (z alkoholu a skutečného extraktu získaných kryoskopickou metodou).

4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

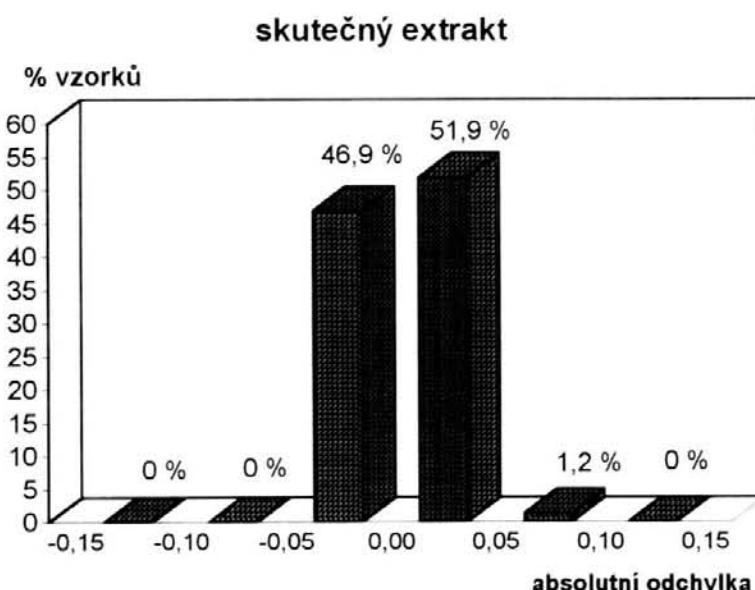
V tab. 1 jsou uvedeny průměrné relativní odchylky jednotlivých veličin mezi klasickou a testovanou metodou. Aby bylo možné provést obecnější zhodnocení, byly údaje

alkohol



Obr. 1 Odchylky při stanovení alkoholu mezi destilační metodou a kryoskopickou metodou v hmotnostních procentech

Poznámka: osmolalita je jednotka, která udává moly rozpuštěných čistic na kilogram čistého rozpouštědla. Zahrnuje v sobě tu vlastnost, že většina látek nedisociuje kompletne, ale jenom z části. Osmolalita = osmolalita / Φ , kde: Φ = osmotický koeficient, který představuje stupeň disociace rozpuštěných látek n = množství čistic, na které látky disociují C = molární koncentrace roztoku (molalita na rozdíl od molarity není závislá na teplotě). Osmolalita se většinou vyjadřuje v mOsm/kg H₂O = 10^{-3} osmolu.



Obr. 2 Odchylky při stanovení skutečného extraktu mezi destilační metodou a kryoskopickou metodou v hmotnostních procentech

v tab. 1 doplněny o údaje vypočítané z dřívě publikovaného sdělení, které bylo věno-váno porovnání klasické destilační metody s analyzátorem SCABA firmy TECATOR a přístrojem DSA 48 firmy A. PAAR [1].

Tab. 1 Průměrné relativní odchylky zdánlivého extraktu, skutečného extraktu, alkoholu a původního extraktu mezi klasickou destilační metodou a testovanými přístroji nebo metodami

	extrakt zdánl. [%]	extrakt skut. [%]	alkohol [%]	extrakt pův. [%]
SCABA	1,39	0,85	0,76	0,51
DSA 48	2,00	1,38	1,35	0,73
Kryoskopie	-	0,49	1,02	0,76

Jak vyplývá z tab. 1, kryoskopie vykazuje v obsahu původního extraktu srovnatelné parametry s přístrojem DSA 48

a v alkoholu o něco lepší než DSA 48. Nejlepší parametry vykazuje ve skutečném extraktu, a to lepší než u analyzátoru SCABA. Výsledky kryoskopických měření byly poněkud zkresleny asi třemi pivy (odpovídá asi 4 % vzorků), které vybočily ze souboru, hlavně pokud jde o obsah alkoholu. Je to zřejmě způsobeno odlišným složením zbytkového extraktu, který se sice nijak nepodílí na hodnotě původního extraktu, ale svým složením může naměřenou osmolalitu ovlivnit. Je pravděpodobné, že piva z jednoho pivovaru, která se od sebe svým charakterem odlišují méně, budou vykazovat nižší odchylky vůči klasické metodě, než tomu bylo u testovaného souboru piv z různých pivovarů.

Jako velmi perspektivní se jeví využití osmometrie k analýze obsahu alkoholu a cukru v destilátech, neboť tyto nápoje neobsahují téměř žádný zbytkový extrakt, ru-

šící stanovení. Vyloučeno není ani její využití ve vinařském průmyslu.

5. ZÁVĚR

Z porovnání výsledků stanovení původního extraktu piva klasickou metodou a kryoskopickou metodou na souboru 81 vzorků piv a porovnání obou metod po stránce pracnosti, časové náročnosti, obslužnosti přístroje atd. byly zjištěny tyto výhody a nevýhody testované metody:

Výhody:

- a) uspokojivá shoda s klasickou metodou
- b) stanovení trvá velice krátkou dobu (4–5 min)
- c) ke stanovení stačí malý objem vzorku
- d) stanovení nevyžaduje kvalifikovanou obsluhu
- e) přístroj není třeba každodenně kalibrovat (kalibrace přístroje se provádí v delším časovém intervalu standardy, v kratším intervalu se provádí ověření na destilovanou vodu)
- f) nízká cena
- g) přístroje je možné využít i k jiným aplikacím

Nevýhody:

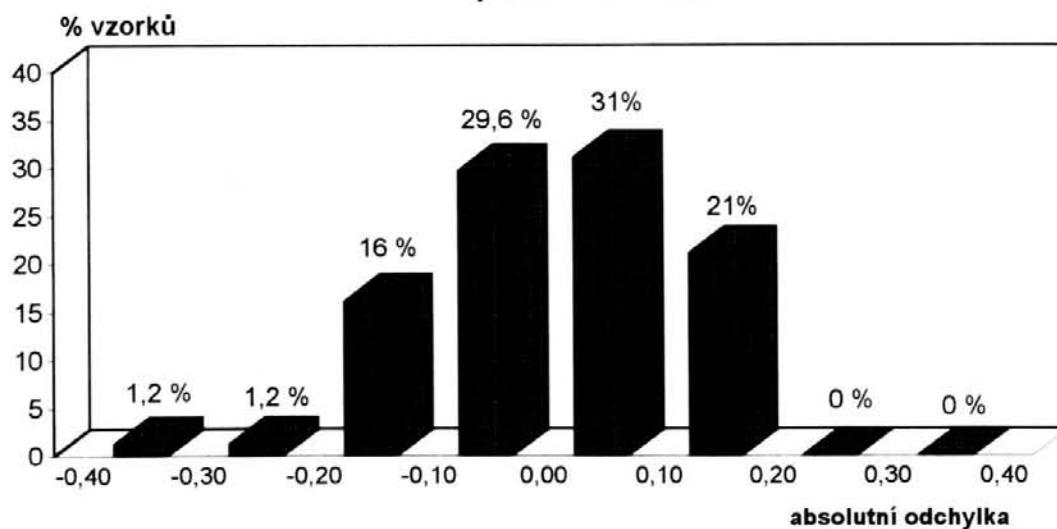
- a) ke stanovení je třeba znát hodnotu zdánlivého extraktu (pomocí densitometru, pyknometru, event. hustoměru)
- b) určitým problémem může být výpočet konstant

LITERATURA

- [1] ČEJKA, P.: Kvasny prum. 38, 1992, s. 331
- [2] ČEJKA, P., et al.: Kvasny prum. 43, 1997, s. 202
- [3] ABELE, J. H.: Brew. Dig. 40, 1965 (5), s. 60
- [4] OWADES, L. J., HARRIS, A. F.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem., May 1964, s. 60.

Lektoroval Ing. Pavel Dostál, CSc.
Do redakce došlo 30. 4. 1997

původní extrakt



Obr. 3 Odchylky při stanovení původního extraktu piva mezi destilační metodou a kryoskopickou metodou v hmotnostních procentech