

## ŠTÚDIUM CHMELOVARSKÝCH PROCESOV POMOCOU RÁDIO- AKTÍVNEHO INDIKÁTORA

PAVEL SCHILLER

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Prevedenie pivovarsky najhodnotnejších, ale vo vodnom roztoku ťažko rozpustných chmelových horkých látok v čo najväčšej miere do roztoku je ekonomicky veľmi významnou úlohou chmelovaru. O tomto probléme bolo vyslovených niekoľko hypotéz [1, 2, 3]. Niektoré z nich uvádzali rozpustnosť horkých kyselín, tvoriacich podstatnú časť horkých látok, do súvisu s tvorbou ich solí počas chmelovaru. Predpokladala sa väčšia rozpustnosť solí ako samých horkých kyselín. Iné hypotézy predpokladali, že prechod horkých látok z chmelovaru do roztoku závisí počas chmelovaru od pH prostredia. Horké látky tvoria totiž v kyslom prostredí prevažne koloidné a v alkalickom zasa molekulové roztoky.

Keďže spomínané hypotézy neboli experimentálne overené a vzájomne sa rozchádzali, sledovala sa možnosť tvorby solí pivovarsky významných katiónov s horkými chmelovými látkami počas chmelovaru viacerými fyzikálno-analytickými metódami. Jednou z nich, veľmi dôležitou pre získanie základných experimentálnych poznatkov, bola metóda rádioaktívnych indikátorov, ktorou sa sledovala vzájomná reakcia medzi síranom vápenatým a horkými chmelovými kyselinami počas napodobeného chmelovaru. Vápnik bol prítomný v síranovej forme, keďže sa v takejto vyskytuje vedľa formy uhličitanovej temer vo všetkých prírodných vodách používaných v pivovarníctve a v niektorých prípadoch — pri sadrovaní vôd — sa do nich ešte aj pridáva.

Na zistenie dejov, ktoré prebehli počas varu medzi iónmi  $\text{Ca}^{2+}$  a horkými chmelovými kyselinami, použili sa dve metódy.

Prvou bola modifikovaná metóda na kvantitatívne stanovenie horkých kyselín v chmele, prijatá analytickou komisiou EBC. Táto metóda sa zakladá na tom, že pri opakovanej extrakcii chloroformom prejdú horké kyseliny, resp. ich soli z vodného roztoku do chloroformovej vrstvy. Prítomné anorganické soli zostanú vo vodnej vrstve.

V prípade vzniku vápenatej soli  $\alpha$ , resp.  $\beta$ -horkej kyseliny by teda nastal markantný pokles rádioaktivity vo vodnej vrstve a vzrast rádioaktivity vo vrstve chloroformovej. Po extrakcii porovnávacieho roztoku sa prejaví celá rádioaktivita vo vodnej vrstve.

Druhá použitá metóda je založená na dialýze roztokov po napodobenom chmelovare. Táto nadväzuje na metódu, ktorú použil Mohr [1] pri oddeľovaní jednotlivých zložiek chmelových horkých látok.

Tu ide o to, že pri dialýze prechádzajú cez kolódióvu membránu z roztokov po napodobenom chmeľovare do destilovanej vody iba anorganické soli, kým horké kyseliny, resp. ich soli cez membránu neprechádzajú. Z toho vyplýva, že v prípade vzniku vápenatých solí horkých kyselín by bola po skončenej dialýze rádioaktivita roztokov vo vnútri kolódiovej membrány značne zvýšená oproti rádioaktivite porovnávacieho roztoku. Anorganické ióny porovnávacieho roztoku totiž cez membránu prechádzajú až do rovnovážneho stavu.

### Experimentálna časť

Pri pokusoch sa používali namiesto chmeľu izolované horké chmeľové látky, aby sa neuplatňoval vplyv iných látok prítomných v chmele, ktorých prítomnosť by mohla rušiť alebo skresliť sledované deje.

Postupovalo sa tak, že sa napodobil chmeľovar zvlášť s izolovanou  $\alpha$ -horkou kyselinou a zvlášť s  $\beta$ -horkou kyselinou a s vodou obsahujúcou  $\text{CaSO}_4$  označený rádioizotopom  $^{45}\text{Ca}$ . Pracovalo sa s milimolárnymi koncentraciami. pH prostredie sa upravilo pomocou fosfátových pufrov na hodnotu 5,6—6, aká je pri chmeľovare. Použitím týchto pufrov sa do roztoku vniesli aj fosfáty v súhlase so skutočnými podmienkami počas chmeľovaru. Ako porovnávací roztok sa pripravil sám milimolárny roztok  $\text{CaSO}_4$  označený s  $^{45}\text{Ca}$  bez horkých kyselín, pufrovaný na už spomínanú hodnotu pH. Porovnávací roztok sa spracovával ako roztoky s horkými kyselinami.

Pri extrakčnej metóde sa postupovalo tak, že sa skúmané roztoky s horkými kyselinami i porovnávací roztok po vare extrahovali chloroformom. Z chloroformovej i vodnej vrstvy sa pipetovali alikvotné podiely do nerezových mištičiek štandardných rozmerov. Obsah mištičiek sa odparil pod infračervenou lampou, rádioaktivita odparkov sa odmerala. Na meranie rádioaktivity sa použilo zariadenie Automat Frieseke Höpfner FH 49. Pracovalo sa pri napätí 1650 V s okienkovou trubicou 0,99 mg/cm<sup>2</sup>.

Na dialýzu sa použila membrána z kolódia vrecúškového tvaru o objeme asi 100 ml. Do vnútornej časti takto pripraveného kolódiového vrecúška sa vniesla alikvotná časť dialyzovaného roztoku po napodobenom chmeľovare (vnútorný roztok) a dialyzovala sa proti destilovanej vode (vonkajší roztok) po dobu 24 hodín a po výmene destilovanej vody za čerstvú ďalších 24 hodín. Po skončenej dialýze sa odpipetoval z vonkajšieho i z vnútorného roztoku alikvotný podiel do nerezových mištičiek a ďalej sa vzorky pripravili a premerali spôsobom už opísaným v extrakčnej metóde.

Všetky použité chemikálie boli analytickej čistoty.

Tabuľka 1  
Hodnoty namerané pri extrakčnej metóde

$\alpha$ -horká kyselina + $\text{Ca}^*\text{SO}_4$			$\beta$ -horká kyselina + $\text{Ca}^*\text{SO}_4$		Porovnávací roztok $\text{Ca}^*\text{SO}_4$	
č. vzorky	vodná vrstva imp./min.	chlorof. vrstva imp./min.	vodná vrstva imp./min.	chlorof. vrstva imp./min.	vodná vrstva imp./min.	chlorof. vrstva imp./min.
1	4406	11	4324	22	4365	12
2	4403	18	4406	20	4429	7
3	4337	24	4280	28	4111	10

Tabuľka 2  
Hodnoty namerané pri dialýze

$\alpha$ -horká kyselina + $\text{Ca}\cdot\text{SO}_4$					
č. vzorky	aktivita vnút. rozt. pred dialýzou imp./min.	aktivita vnút. rozt. po dialýze 24 hod. imp./min.	aktivita vnút. rozt. po opak. dialýze 48 hod. imp./min.	aktivita vonk. rozt. po dialýze 24 hod. imp./min.	aktivita vonk. rozt. po opak. dialýze 48 hod. imp./min.
1	6390	3375	2027	156	89
2	6373	3323	2060	158	82
3	6328	3289	2076	152	83
$\beta$ -horká kyselina + $\text{Ca}\cdot\text{SO}_4$					
1	6181	3523	2422	122	74
2	6196	3441	2335	118	71
3	6138	3493	2253	131	80
Porovnávací roztok $\text{Ca}\cdot\text{SO}_4$					
1	6310	3294	1911	166	94
2	6339	3381	1988	162	86
3	6505	3350	1945	158	97

### Výsledky a diskusia

Pri všetkých pokusoch robených či už metódou extrakčnou alebo dialýzou sa dosiahli rovnaké výsledky pri sledovaných vzorkách horkých kyselín a pri porovnávacích roztokoch. Pri extrakčnej metóde sa namerané hodnoty rádioaktivity v chloroformovej vrstve i vo vodnej vrstve prakticky nelíšili a rovnaký poznatok sa získal i premeraním vonkajšieho a vnútorného roztoku po dialýze. Experimentálne dosiahnuté poznatky teda poukazujú na to, že počas chmelovaru nevznikajú vápenaté soli horkých kyselín, resp. ich derivátov. Tieto poznatky boli overené ešte ďalšími fyzikálno-analytickými metódami (plameňovou fotometriou a absorpčnou spektrálnou analýzou). Sú teda pravdepodobnejšie hypotézy, ktoré predpokladajú, že rozpustnosť horkých chmelových látok počas chmelovaru závisí predovšetkým od hodnoty pH prostredia.

### Súhrn

Sledovala sa možnosť tvorby vápenatej soli  $\alpha$ -horkej a  $\beta$ -horkej kyseliny počas chmelovaru metódou rádioaktívnych indikátorov. Na indikáciu sa použil rádioizotop  $^{45}\text{Ca}$ . Metóda rádioaktívnych indikátorov sa kombinovala s modifikovanou extrakčnou metódou na kvantitatívne stanovenie horkých chmelových kyselín, schválenou EBC, a s metódou založenou na dialýze. Dosiahnuté výsledky dokázali, že počas chmelovaru nevzniká vápenatá sol horkých kyselín.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВАРКИ С ХМЕЛЕМ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОГО ИНДИКАТОРА

ПАВЕЛ ШИЛЛЕР

Кафедра аналитической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

### Выводы

Была исследована возможность творения кальциевой соли  $\alpha$ - и  $\beta$ -горькой кислоты в течении процесса варки с хмелем методом радиоактивных индикаторов. Для индикации был применен радиоизотоп  $^{45}\text{Ca}$ . Метод радиоактивных индикаторов был комбинирован с модифицированным методом экстракции для количественного определения горьких хмелевых кислот, утвержденном ЕВС и с методом основанном на диализе. Полученные результаты показали, что в течении варки с хмелем кальциевые соли горьких кислот не возникают.

Поступило в редакцию 1. 2. 1960 г.

## STUDIUM DER HOPFENKOCHPROZESSE MIT HILFE EINES RADIOAKTIVEN INDIKATORS

PAVEL SCHILLER

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit der Bildung des Calciumsalzes der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bittersäure während des Hopfenkochens nach der Methode radioaktiver Indikatoren untersucht. Für die Indikation wurde das radioaktive Isotop  $^{45}\text{Ca}$  verwendet. Die Methode radioaktiver Indikatoren wurde mit der modifizierten Extraktionsmethode zur quantitativen Bestimmung von Hopfenbittersäuren, genehmigt vom EBC, und mit einer Methode, die sich auf die Dialyse gründet, kombiniert. Die erhaltenen Ergebnisse erbrachten den Nachweis, dass während des Hopfenkochens kein Calciumsalz der Bittersäuren entsteht.

In die Redaktion eingelangt den 1. 2. 1960

### LITERATÚRA

1. Schönfeld F., *Handbuch der Brauerei und Mälzerei*, Berlin 1930. — 2. Windisch, Kolbach, Vogel, Woch. Br. 54, 257 (1937). — 3. Lüers H., *Die Wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei*, Nürnberg 1950.

Do redakcie došlo 1. 2. 1960

*Adresa autora:*

*Inž. Pavel Schiller, kandidát technickýh vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*