

Анализ пива методом ионной хроматографии

Введение

Ионная хроматография - эффективная техника для качественного и количественного определения ионов в растворах. Хотя многие техники используются для анализа пива - включая газовую хроматографию, ВЭЖХ и методы мокрой химии - ионная хроматография быстро становится предпочтительным методом.

Диапазон компонентов, представляющих интерес для производства пива - от неорганических ионов, органических кислот, и горечи хмеля, определяющего общий вкус и горечь напитка - до протеинов, углеводов, и спиртов, которые определяются, чтобы определить длительность брожения. Готовое пиво может быть проанализировано на определение концентрации добавленных консервантов и красителей, для дополнительного гарантирования соблюдения производственной технологии.

Первый шаг в производстве пива это процесс замачивания ячменя, или иногда другого зерна, в теплой воде. Присутствующие в ячмене ферменты перерабатывают крахмал в зернах, производя при этом по большей части глюкозу, мальтозу и другие олиго- и полисахариды. Этот процесс называется размягчением и в результате получается сладкое сусло. Сладкое сусло затем смешивается с хмелем и получается хмелевое сусло. При добавлении дрожжей сахара бродят и производят спирт. Из-за различия концентраций, химического поведения, диапазона молекулярных масс различных компонентов в пиве их выделение и определение очень трудная задача. Ионная хроматография, использующая полимерные смолы, обеспечивает мониторинг многих из этих компонентов во время пивоварения и в готовом продукте.

Эта статья описывает использование ионообменной и ионо-эксклюзионной хроматографии для определения пяти классов компонентов, представляющих интерес для производства пива, включая: углеводы, спирты, органические кислоты, неорганические анионы и неорганические катионы. Для детектирования используются импульсный электрохимический или кондуктометрический детекторы

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

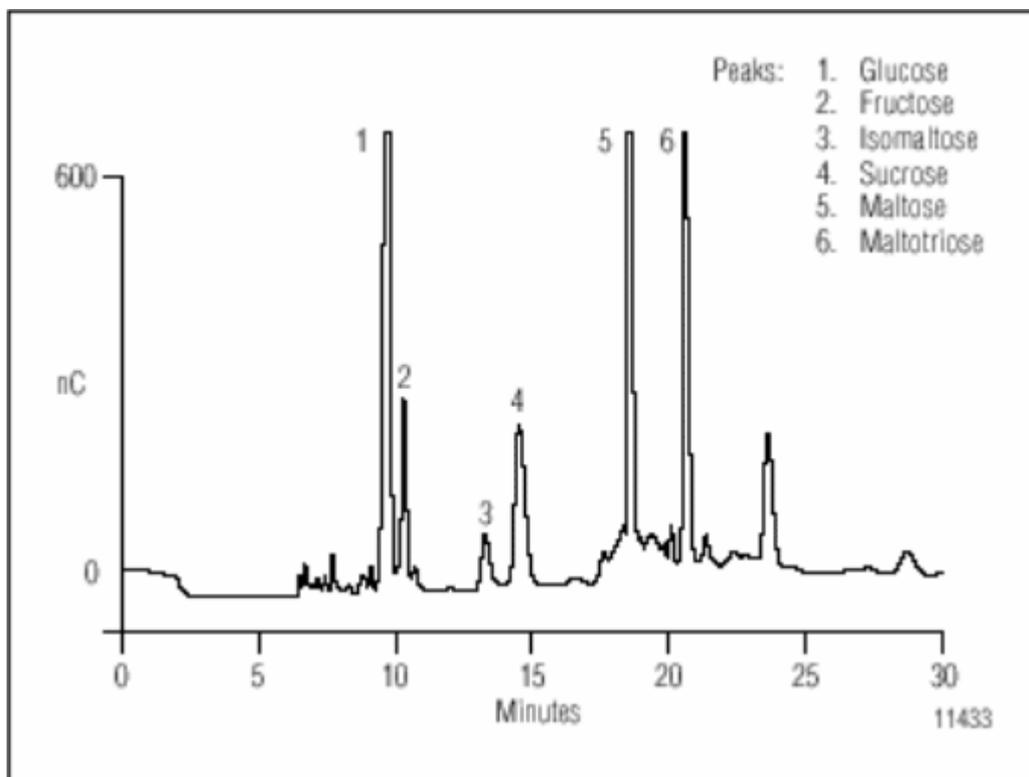
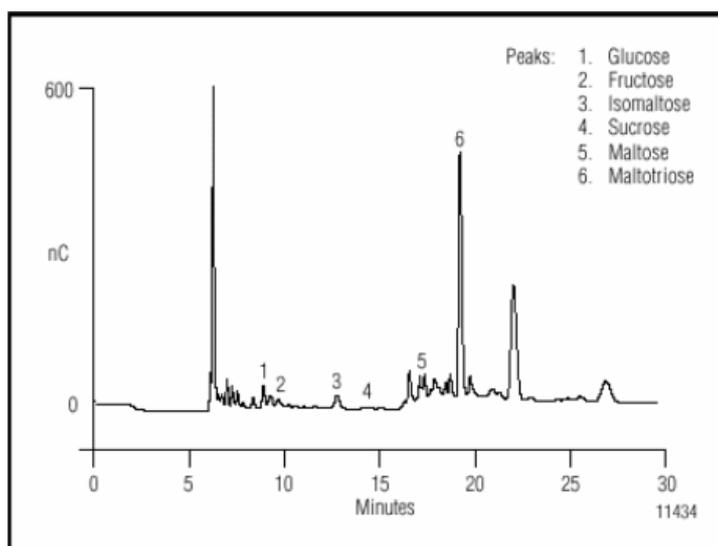


Рисунок 1. Разделение ферментных сахаров в сусле методом ионообменной хроматографии с импульсным амперометрическим детектором.

Проба перед дозированием была разбавлена в 10 раз.



Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

Рисунок 2. Разделение моно-, ди- и трисахаридов в Американском пиве с помощью ионообменной хроматографии с импульсным амперометрическим детектором. Перед дозированием пробу разбавили 1:10.

Результаты и обсуждение

Анализ углеводов

Углеводы и другие вещества, содержащие гидроксильные группы, могут быть детектированы измерением тока при их окислении на золотом электроде. Используется последовательное повторение приложения трех потенциалов, первый для окисления углеводов, и затем очистки электрода от продуктов реакции окисления преложением большого положительного и затем отрицательного потенциалов. Эта последовательность повторяется каждую секунду для устранения загрязнения электрода и тем самым гарантии воспроизводимости сигнала. Без этого высота пика будет стабильно уменьшаться а поверхность электрода загрязнится. Из-за того что углеводы имеют рК а между 12 и 14, они могут быть разделены как анионы методом ионообменной хроматографии. Для проведения реакции окисления на рбочем электроде элюент должен иметь рН 12, при этом смола колонок полимерная и стабильна в диапазоне рН 0-14. Используя гидроксидный градиент, сахара были разделены на колонке следующей последовательности: моносахариды, дисахариды и трисахариды.

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

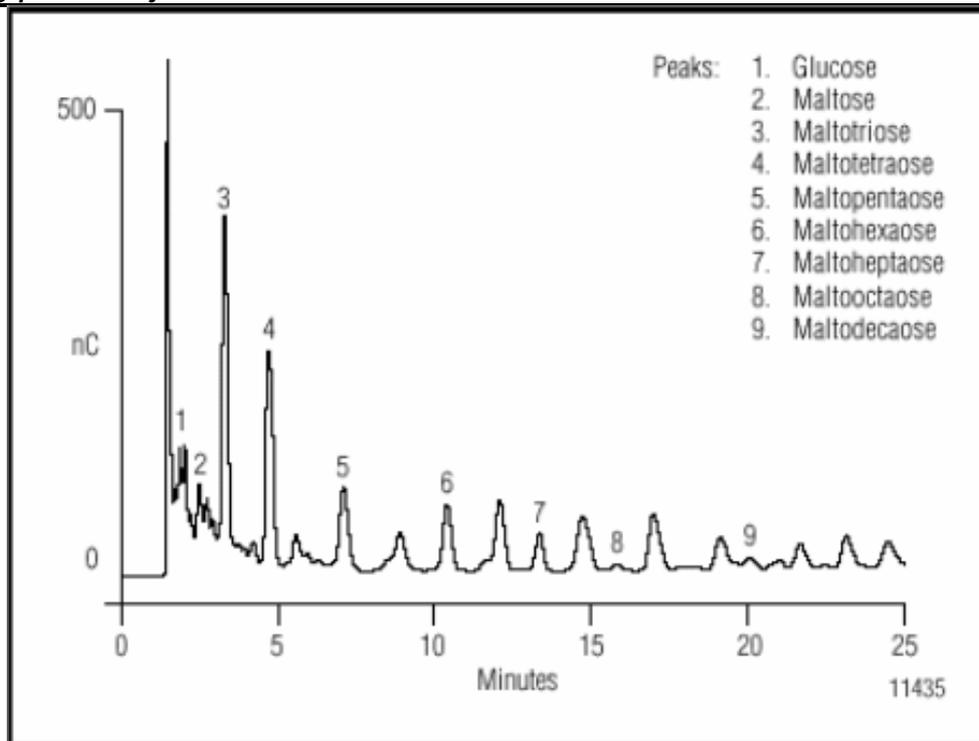


Рисунок 3 Разделение малто-олигосахаридов в Американском пиве с помощью ионообменной хроматографии с импульсным амперометрическим детектором. Перед дозированием пробу разбавили 1:10.

Условия разделения показаны для хроматограмм представленных на рисунках 1 и 2 показаны в табл. 2. Карбогидраты наиболее важные в пивном производстве ферментные сахара. В основном сахарады больше чем DP3 не бродят; однако, они вносят вклад в цвет и общий аромат пива и являются главными. На рисунке 1 показано разделение бродильных сахаров (< DP3) в пробе хмелевого сусла. Эти сахара превращаются в спирт. Если сравнить рисунок с разделением показанным на рис. 2., то отличие между готовым пивом и пивом в процессе производства очевидно. Как и ожидалось, концентрация бродильных сахаров в сусле выше, чем в готовом пиве. Сложные сахара, крахмал и декстрины разлагаются ферментами и образуют сусло с высоким брожением, состоят из глюкозных элементов. Мальтоза простейший из сложных сахаров образован двумя молекулами глюкозы соединенных 1,4 связями. Приняты

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

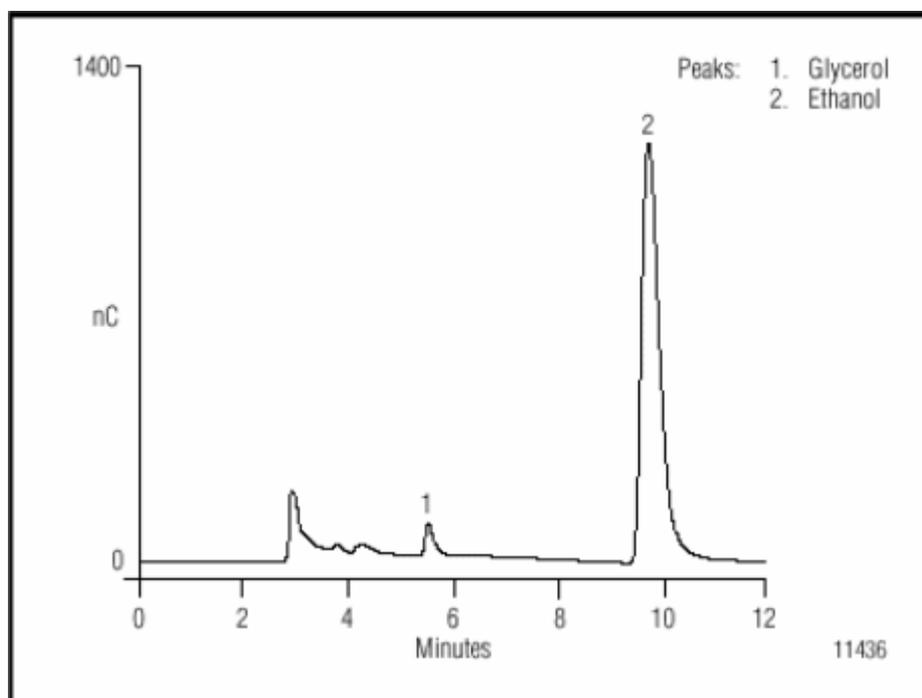
Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

220050, Минск, ул. Свердлова, 26 тел.: +375 17 3286543 , 3286096 тел./факс: +375 17 2104066,
моб.: +375 29 6130183, <http://www.spectrolab.by>
e-mail: vz@spectrolab.by

названия в соответствии с числом единиц глюкозы связанных в сложных сахарах. Так малто-тетроза (DP4), например, состоит из 4-х молекул глюкозы связанных 1,4 связями. Рисунок 3 показывает разделение мальтозных олигосахаридов от DP3 до DP10. Великолепное разделение олигомеров мальтозы вплоть до DP15 возможно, благодаря быстрому профилю градиента. Элюент содержит ацетат натрия с добавлением гидроксида натрия. Ацетат натрия увеличивает силу элюента, что приводит к уменьшению времени удерживания олигосахаридов. Разделение возможно и без ацетата натрия, но время анализа очень долгое.

Анализ спиртов

Обычно только два спирта присутствуют в высокой концентрации в пиве - это этанол и глицерол. Глицерол - важный компонент в пиве, он значительно больше чем глюкоза влияет на аромат и сладость. Этанол и глицерол могут быть разделены методом ион-эксклюзионной хроматографии с последующим импульсным амперометрическим детектированием. Рисунок 4 показывает разделение этанола и глицерола в пиве.



Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

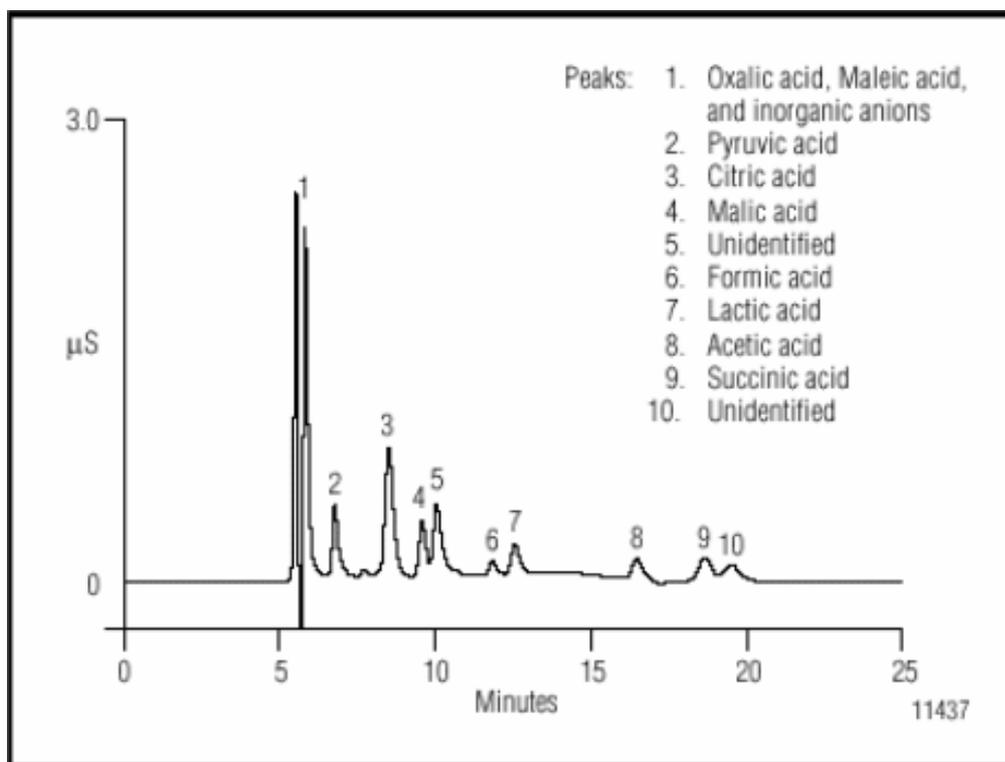
Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

220050, Минск, ул. Свердлова, 26 тел.: +375 17 3286543 , 3286096 тел./факс: +375 17 2104066,
моб.: +375 29 6130183, <http://www.spectrolab.by>
e-mail : vz@spectrolab.by

Рисунок 4 Разделение глицерола и этанола в американском пиве методом ион-эксклюзионной хроматографии с импульсным амперометрическим детектированием. Перед дозированием проба была разбавлена 1:10.

Анализ органических кислот

Измерение органических кислот во всех фазах производства пива может помочь для контроля метаболитов брожения и коррекции вкуса пива. Один из методов разделения органических кислот - ион-эксклюзионная хроматография с кондуктометрическим детектированием. Колонка ICE-AS6 разработана для эффективного разделения алифатических органических кислот с низким молекулярным весом, а также алифатических спиртов и гликолей. Используемый механизм разделения, ионизированных частиц основан на различии их рКа. Сильные неорганические кислоты не удерживаются на стационарной фазе.



Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

Рисунок 5 Разделение органических кислот в британском портере. Перед дозированием проба была разбавлена 1:40.

Рисунок 5 показывает разделение серии органических кислот в портере. Перед дозированием проба была разбавлена 1:40 и дегазирована. Щавелевая и малеиновая кислоты элюируются на "хвосте" "вотер пика" и маскируются сильными анионами такими как фторид и хлорид. Пуриват, цитрат, малат, формат, лактат, ацетат и сацинат хорошо разделяются. Присутствие ацетата определяется окислением, в то время как пуриват является промежуточным продуктом превращения глюкозы в спирт. Лактат производится бактериями молочной кислоты что превращает глюкозу и другие сахара в молочную кислот, его содержание минимально в большинстве сортов пива. Несколько не идентифицированных пиков также разделены.

Неорганически анионы

Неорганические анионы вносимые в пиво с исходной водой имеют важное влияние на вкус пива. Таким образом, вода может быть контролирована ионной хроматографией для гарантии ее чистоты и состава. Не смотря на надуманное добавление высоких концентраций некоторых анионов таких как сульфат, чрезмерные количества сульфатов и хлоридов могут ухудшать вкус пива. В добавок, высокие концентрации таких анионов как нитрат (если он превращается в нитрит) могут повредить дрожжи в процессе брожения. Следовательно, мониторинг анионного состава важный шаг в производстве пива. Неорганические анионы разделяются на анионообменной колонке и определяются кондуктометрическим детектором. Для эффективного градиентного элюирования используется гидрокись вместо карбоната из-за низкой электропроводности гидроокиси.

Рисунок 6 показывает одновременное разделение смеси органических и неорганических кислот в Американском эле. Перед дозированием проба разбавлялась 1:40. Концентрация гидроксида натрия в элюенте 2 достаточно слаба чтобы разделить фторид и слабоудерживаемые моновалентные органические кислоты. Добавление метанола в элюент меняет селек-

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

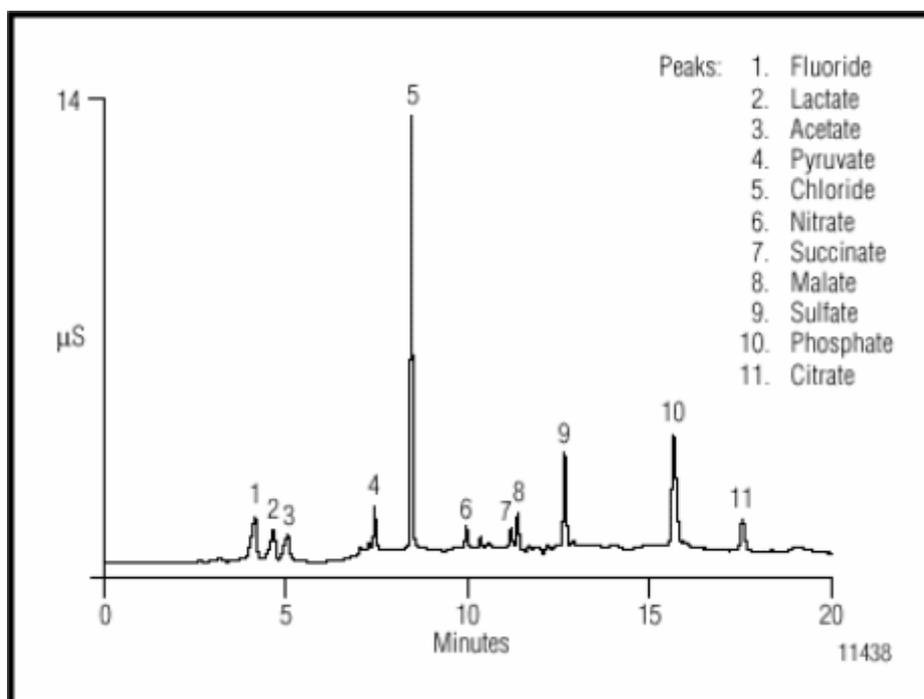
Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

220050, Минск, ул. Свердлова, 26 тел.: +375 17 3286543 , 3286096 тел./факс: +375 17 2104066,
моб.: +375 29 6130183, <http://www.spectrolab.by>
e-mail: vz@spectrolab.by

тивность колонки для более гидрофобных анионов, и позволяет увеличить разделение сацината и малата а также тартарата и малеата, которые в противном случае выходят одним пиком. Таким образом можно разделять не только анионы сильных кислот, то также различные органические кислоты. Воспроизводимость метода 0.5% для времен удерживания и 2% для площадей пиков при хорошей линейности детектирования ($r^2 = 0.999$) в диапазоне 1.5 порядков. Первый неорганический анион фторид, часто добавлен в водопроводную воду, чтобы предохранить разрушение зубов, он безвреден для пивоварения. Хлорид элюируется вторым, и на уровнях выше 250 мг/л его присутствии увеличивает сладость пива. Тем не менее, это может также препятствовать дрожжевой флокуляции.



Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

Рисунок 6 Разделение неорганических анионов и органических кислот в Американском эле.
Перед дозированием проба была разбавлена 1:40.

Нитрат раньше рассматривался как проблема для процесса пивоварения, но оказалось что - это нитрит полученный из нитрата, влияет на дрожжевой метаболизм и вызывает слабое или незаконченное брожение. Сульфат присутствует в природной воде, но наделяет острый, сухой привкус на хорошо хмельное пиво и следовательно поддерживается на минимуме. Наконец, фосфат присутствует в солоде и буферизует месиво в немного кислое рН.

Неорганические катионы

Как и в случае с неорганическими анионами, большинство неорганических катионов попадает в пиво с исходной водой. Четыре наиболее распространенных катиона в пиве - это натрий, калий, кальций и магний.

Некоторые из них влияют на рН месива, в то время как другие влияют на вкус пива. Другие металлы такие как свинец, медь и цинк также контролируются с целью гарантировать их отсутствие поскольку они ядовиты даже в незначительных количествах. Эта статья фокусирует внимание на щелочных и щелочно-земельных металлах. Неорганические катионы разделены методом ионообменной хроматографии с кондуктометрическим детектированием градиент позволяет разделять барий и стронций в дополнение к пяти катионам показанным на рис. 7. Переход на 5 мин от более слабого к сильному элюенту позволяет сузить пики для двухвалентных катионов. Воспроизводимость метода 0.5% по времени и 2% по площадям пиков.

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

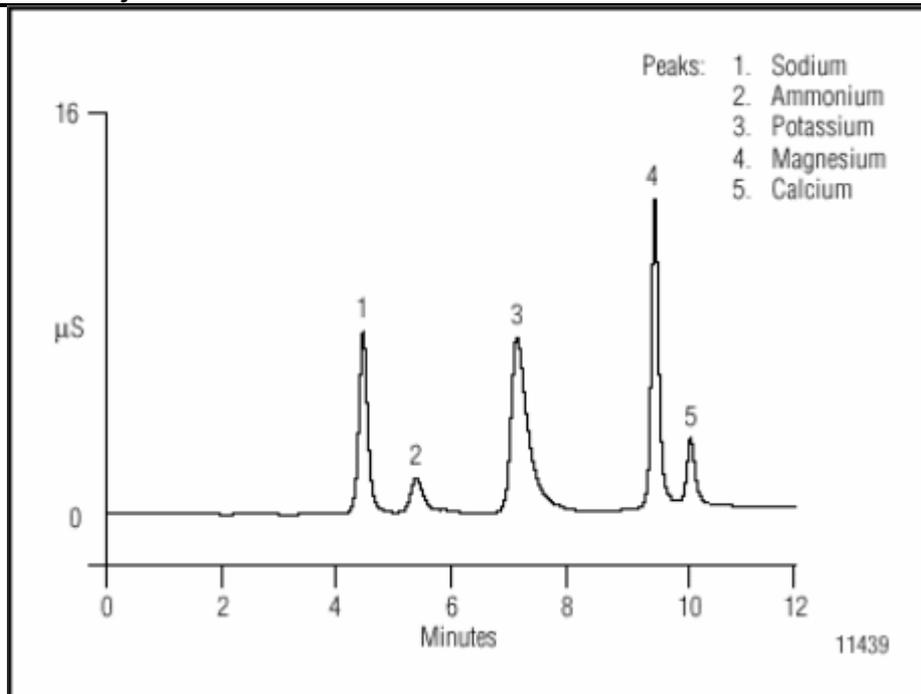


Рисунок 7 Разделение неорганических катионов, разбавленных 1:40, в американском легком пиве.

Линейность великолепная (два порядка для магния) при коэффициенте детерминации $r^2 = 0.999$, для всех компонентов кроме аммония. Если нет необходимости контролировать барий и стронций, то условия можно изменить и анализировать пять катионов показанных на рис. 7 в изократическом режиме за 10 мин. Рис. 7 показывает разделение основных катионов в пиве. Проба была дегазирована и разбавлена перед дозированием 1:40. натрий элюируется первым. При концентрации 75-150 мг/л, это дает солоноватость пиву когда связывается с хлоридом. Если также много сульфата, натрий придает неприятную резкость во вкусе. Калий элюируется следующим, и подобно натрию придает пиву слегка соленый вкус. Он также может тормозить действие некоторых ферментов в месиве. Магний - важное питательное вещество для дрожжей на уровнях около 10-20 mg/L, но наделяет острый, горько-кислый вкус на уровнях значительно выше чем 20 mg/L.

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One

220050, Минск, ул. Свердлова, 26 тел.: +375 17 3286543 , 3286096 тел./факс: +375 17 2104066,
моб.: +375 29 6130183, <http://www.spectrolab.by>
e-mail : vz@spectrolab.by

Кальций наиболее важный металл, однако его реакция с фосфатом в солоде уменьшает рН мезива и сусла. Он также помогает действию ферментов, но не влияет на вкус.

Заключение

Карбогидраты, спирты, органические кислоты, неорганические анионы и катионы могут быть разделены на ионообменных или ион-эксклюзионных колонках и определяться на импульсном амперометрическом или кондуктометрическом детекторах. Хотя многое из этих компонентов могут определяться индивидуально используя независимые аналитические техники, уменьшенное время анализа и цена оборудования могут достигаться при использовании многофункциональных способностей. Ионная хроматография - универсальная техника для решения многих аналитических задач возникающих в процессе пивоварения.

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.
Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.
Поставки, обслуживание, ремонт.

Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsis, Scalar, Synspec, Met One