

# ZLEPŠENÉ POSTUPY MĚŘENÍ ZÁKALŮ PRO KOMPLEXNÍ SLEDOVÁNÍ KOLOIDNÍ STABILITY PIVA POMOCÍ DVOUÚHLOVÉHO TURBIDIMETRICKÉHO A TITRAČNÍHO SYSTÉMU DATTS

Doc. Ing. PETR SLADKÝ, CSc, RNDr. MIROSLAV DIENSTBIER

Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky

## II. část

### 5.5 Rozlišení stability piv měřením kinetiky turbidimetrické odezvy na skokovou dávku titrantů ve dvou úhlech rozptylu světla

Díky systematickému výzkumu profesora Chapona a jeho spolupracovníků (např. [32]) a nedávno navazujícím výzkumům profesora Sieberta zpracovaným přehledně v [30] se turbidimetrické titrace staly nepostradatelnými pro rychlou analýzu komplexních vlastností P-T koloidů piva a meziproduktů. V současné době jsou rozpracovány metodicky i přístrojově zvláště pro rychlé jak laboratorní [32], tak i provozní [34] posouzení účinnosti stabilizačních zásahů.

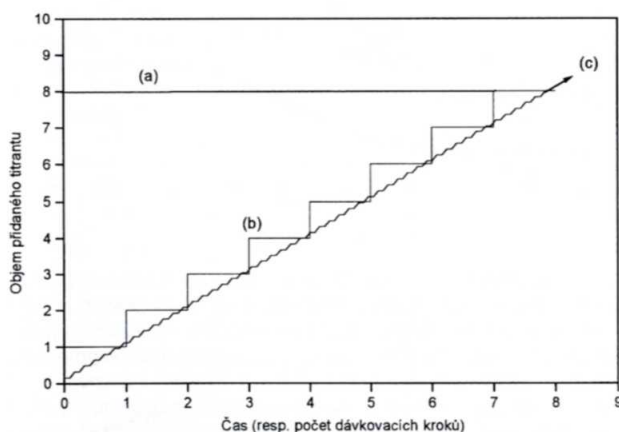
Různé varianty turbidimetrických titrací pomocí analyticky specifických titrantů jsou zevrubně popsány v odborné literatuře i v pivovarských analytikách

(kapitola 3). V této práci budeme provádění zlepšených titračních metodik ilustrovat na příkladu srážení koloidních částic piva nasyceným roztokem síranu amonného (saturated ammonium sulphate solution – SASS), který je univerzálně používaným činidlem k vysolování bílkovin ve všech biochemických oborech.

K měření turbidimetrických, jakož i jinak detekovaných titrací (kolorimetrických, pH, vodivostních atp.), se používá v zásadě několika způsobů dávkování analytu do vzorku, ukázaných pomocí grafů na obr. 5.5.a.

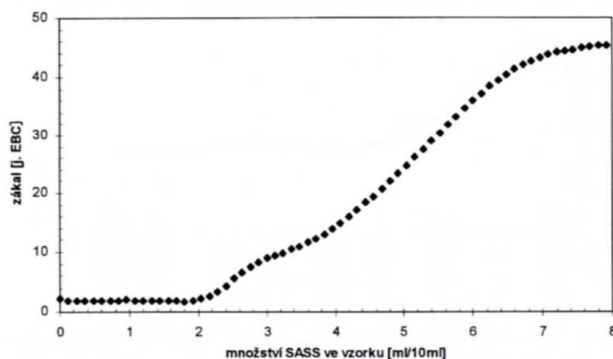
I v pivovarství nejčastěji metodicky a přístrojově používané inkrementální dávkování titrantů umožňuje s vysokou přesností stanovit jak titrační práh, tak i reakční ekvivalent, jak ukazuje obr. 5.5.b. V případě nefelometrické titrace

piva SASS však bývá často zdlouhavé. K rychlému profilování a diferencování požadovaných vlastností větších souborů vzorků piva či meziproduktů, např. v průběhu diagnostikovaných technologií, je analyticky účinnější použití měření titrační odezvy na skokovou, obvykle nadprahovou dávku analytu, jak náhorně ilustruje příklad postupně měřené kinetiky odezvy nefelometrického zákalu na jednotnou dávku SASS do stejného objemu 5 mililitrů různých piv v běžných chemických zkumavkách, uvedený na obr. 5.5.c. Na obr. 5.5.c jsou na první pohled patrné rozdíly jak v intenzitě („amplitudě“) zákalové odezvy, tak i v kinetice, anomálně rychle probíhající jmenovitě u vzorků č. 3 a 7 „odeznívající“ fázi. To může být způsobeno poklesem nefelometrického zákalu v důsledku rychlého úbytku submikronových

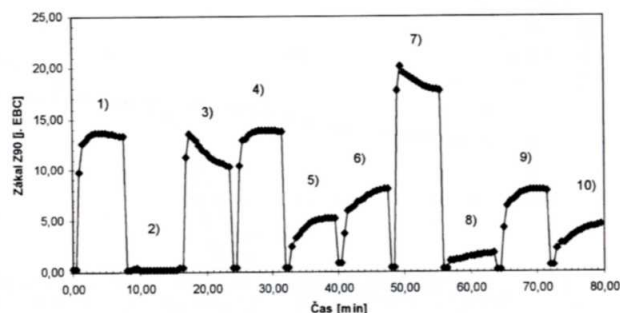


Obr. 5.5.a Časový průběh přidání roztoku při různých způsobech titrací;

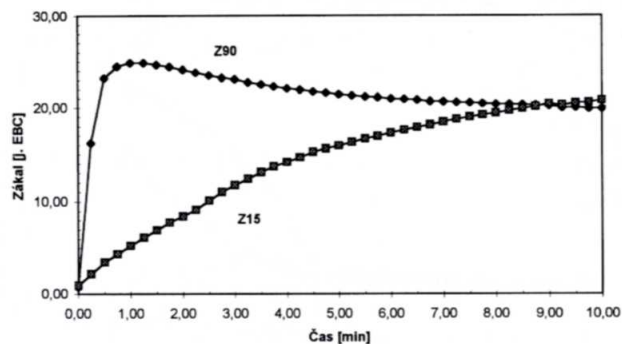
a) jednorázová dávka zvoleného objemu (příklad na grafu  $V_0 = 8$ ),  
b) stupňovité dávkování (graf  $V_0 = 1$ ,  $V_1 = 2$  atd.),  
c) spojitě dávkování (po mikroobjemových krocích např. šroubovou nebo peristaltickou pumpou – na grafu relativní rychlostí).



Obr. 5.5.b Příklad provedení síranového testu s kontinuálním dávkováním titrantů (zde SASS do vzorku piva). Z grafu lze s vysokou přesností stanovit jak titrační práh, tak i reakční ekvivalent.



Obr. 5.5.c Postupně měřené kinetiky titrační odezvy na jednotnou dávku 1 ml SASS do stejného objemu 5 mililitrů deseti různých piv v běžných chemických zkumavkách.



Obr. 5.5.d.1 Příklad měření odezvy na jednorázovou dávku titrantu (1,0 ml SASS) do 5 ml vzorku piva; měřeno ve dvou úhlech rozptylu světla (nefelometrickém Z90 a dopředném Z15). Uvedené grafy kinetik názorně ilustrují postupné zvětšování rychle se tvořících primárních submikronových částic srážení (zákal Z90) postupně koagulujících ve větší nadmikronové komplexy indikované ve směru dopředného rozptylu světla hodnotami zákalu Z15. Úbytek primárních submikronových částic koagulací je provázen poklesem hodnot nefelometrického zákalu Z90.



částic sraženiny v interakčním objemu se svazkem světla. Tuto premisu potvrzuje experimentální objev kinetiky postupné koagulace submikronových částic koloidů, sražených v první fázi reakce vysolování, ve větší nadmikronové konglomeráty ve druhé fázi, jak ukazují náznorné grafy současně naměřených kinetik odezvy zákalů v nefelometrickém a dopředném směru na obr. 5.5.d.

Současná měření turbidimetrických titrací ve dvou směrech rozptylu světla přináší rovněž závažný příspěvek ke zpřesnění stanovení polohy titračních prahů piva a meziproduktů, které závisí na úhlu pozorování turbidimetrické odezvy, jak náznorně ilustruje obr. 5.5.e v případě vysolovacích titrací bílkovin (či jiných koloidů piva v závislosti na teplotě srážení) a např. obr. 5.5.f v případě sorpčního srážení roztoku polyvinylpyrrolidonu tzv. tannoidy piva ve známém Chaponově testu [32]. V souvislosti s posledně jmenovaným titračním testem polyfenolů piva je třeba zdůraznit, že jeho časová náročnost je přirozeným důsledkem pomalé reakční kinetiky

oproti kinetice srážení bílkovin piva nasycenými roztoky solí.

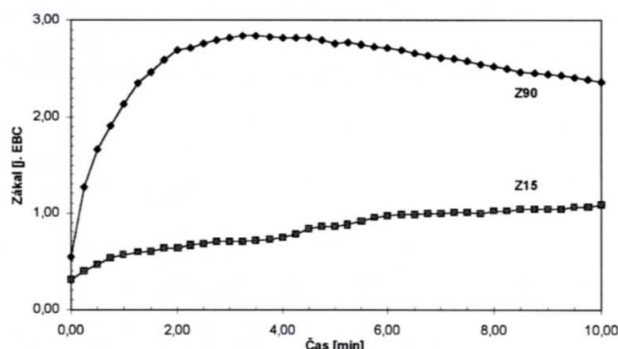
### 5.6 Vliv pH na zpřesnění analýz koloidní nestability a srážecích mechanismů

V souladu se základními poznatky koloidní fyziky a chemie má hodnota pH piva a meziproduktů velký vliv na jejich koloidní stabilitu. Jako typický příklad je na obr. 5.6.a ukázáno titrační srážení koloidů mladiny kyselinou mléčnou. Jak je z uvedeného obr. 5.6.a patrné, posouvá postupné přidávání kyseliny mléčné pH mladiny směrem k izoelektrickému bodu, ve kterém dochází k maximálnímu srážení koloidů, odpovídající i maximu naměřeného zákalu.

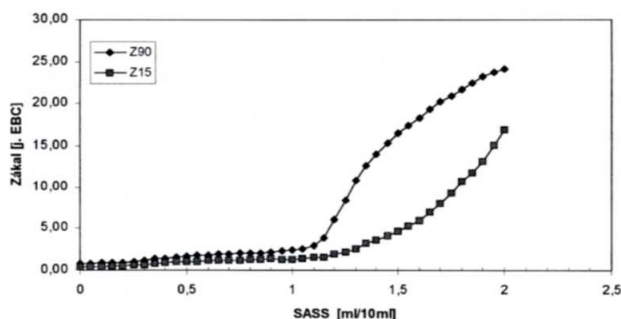
Naopak v případě vysolování koloidů z roztoku titrací indiferentními elektrolyty, jako např. SASS, se efektivní náboj koloidních částic v roztoku podstatně nemění a dochází pouze ke stlačení repulsní potenciálové bariéry až pod hranici vedoucí ke srážení. V závislosti na tom, zda se změnou pH koloidy systému blíží nebo vzdalují izoelektrickému

bodu, posouvá se i práh srážecích titrací. V příkladu srážecích titrací piva okyselených poměrně velkým množstvím kyseliny mléčné pod izoelektrický bod (obr. 5.6.b) dochází ke zvýšení stability koloidního systému vzorku, což se projevuje výrazným vzrůstem hodnot prahu vysolování, označovaném v případě nasyceného roztoku síranu amonijného zkratkou SASPL (saturated ammonium solution precipitation limit).

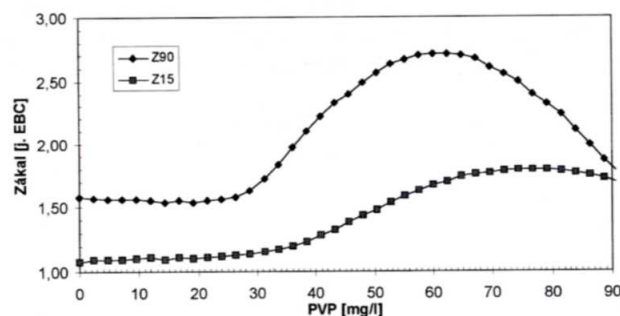
Z metodického hlediska je velmi závažný objev vlivu dekarbonizace vzorků piva (tj. zbavení piva oxidu uhličitého) klasickým vytřepáváním na třepačce na stabilitu koloidního systému, sledovanou např. pomocí měření hodnot SASPL. Výsledky, uvedené na obr. 5.6.c a 5.6.d, analogicky reprodukovatelné pro různá piva, ukazují, že s rostoucí dobou třepání hodnoty SASPL klesají a po průchodu minimem opět rostou. Spekulativně lze pokles hodnoty prahu vysolování a tedy růst nestability jmenovitě studovaného vzorku vysvětlit částečně růstem jeho pH směrem k izoelektrickému bodu ztrátou kyseliny uhličité. Spíše však, počá-



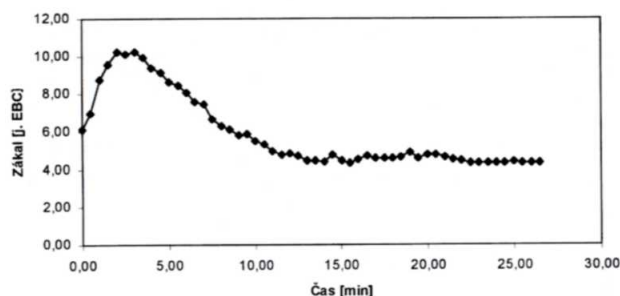
Obr. 5.5.d.2 Příklad měření odezvy na jednorázovou dávku titrantu (0,5 ml SASS) do 5 ml vzorku piva; měřeno ve dvou úhlech rozptylu světla (nefelometrickém Z90 a dopředném Z15). Uvedené grafy kinetik náznorně ilustrují postupné zvětšování rychle se tvořících primárních submikronových částic sraženiny (zákal Z90) postupně koagulujících ve větší nadmikronové komplexy indikované ve směru dopředného rozptylu světla hodnotami zákalu Z15. Úbytek primárních submikronových částic koagulací je provázen poklesem hodnot nefelometrického zákalu Z90.



Obr. 5.5.e Příklad vývoje nefelometrické (Z90) a turbidimetrické (Z15) hodnoty zákalu vzorku piva v průběhu inkrementální titrace SASS. Grafy náznorně ilustrují nejprve vznik nefelometrického zákalu submikronovými částicemi sraženiny, které postupně koagulují ve větší nadmikronové komplexy, indikované hodnotami dopředného zákalu Z15, při vyšších dávkách titrantu. Uvedené grafy náznorně ilustrují závislost hodnoty SASPL na úhlu pozorování zákalové odezvy. Nefelometricky stanovené hodnoty SASPL jsou přesněji stanovitelné než hodnoty stanovené ve směru dopředného rozptylu či v průhledu.



Obr. 5.5.f Příklad provedení tzv. Chaponova testu stanovení tannoidů (sorpčním srážením s roztokem PVP) piva ve dvou úhlech měření zákalu: nefelometrickém (Z90) a dopředném (Z15). Rovněž v případě sorpčního srážení roztoku PVP tannoidy piva v průběhu inkrementální titrace nejprve vznikají menší submikronové částice, indikované dřívějším nástupem a maximem u menších titračních objemů PVP zákalové odezvy Z90, než v případě zákalové odezvy Z15, indikují tvorbu větších částic koagulací. Obrázek jasně ilustruje, že pokles nefelometrického maxima tzv. PVP ekvivalentu Chaponových tannoidů, teprve potom je způsoben jejich rozpouštěním přebytkem PVP titrantu.



Obr. 5.6.a Titrace kyseliny mléčné do vzorku mladiny; rychlost dávkování: 0,06 ml titrantu za 30 s do vzorku o objemu 5 ml. Okyselením pH mladiny do izoelektrického bodu dojde nejprve k vysrážení bílkovinných koloidů, dalším poklesem pH pak k jejich rozpouštění na konstantní zákal. Měřeno nefelometricky.



tečním třepáním a intenzivním pěněním spolu s uvolňováním  $\text{CO}_2$ , dochází pravděpodobně ke strukturnímu zpřístupnění interakčně aktivních míst na povrchu makromolekulárních bílkovinných komplexů a jejich snazší dehydrataci síranovými ionty a tedy k vysrážení nejsnáze vysolitelné bílkovinné frakce. Dalším třepáním může pravděpodobně docházet k úbytku nejsnáze vysolitelných proteinů z roztoku v důsledku jejich navázání na postupně oxidované polyfenoly do méně rozpustné a dehydratovatelné podoby. Vzniklé i zbývající P-T koloidy jsou tedy méně snadno srazitelné a vyžadují k vysrážení větší objem titrantu SASS. Nelze vyloučit ani vliv

oxidované pěny, zpětně přecházející do třepaného piva.

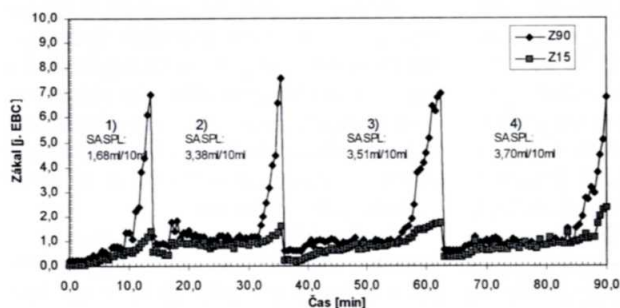
Výše uvedené příklady velmi názorně ilustrují zásadní analytickou využitelnost kombinovaných turbidimetrických a pH titrací piva a meziproduktů k detailnímu posuzování příčin koloidní nestability a k jejich odstraňování v rámci komplexní optimalizace produkce.

### 5.7 Využití fotosedimentografických analýz přítomnosti nadmikronových částic v „pivovarských“ disperzích

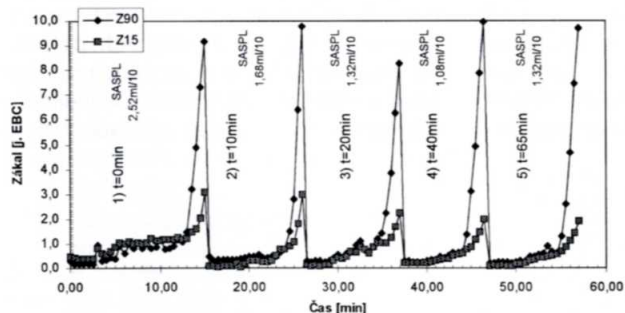
Při sledování koloidních vlastností piva a meziproduktů pro dosažení optimálních finálních vlastností musí mít slá-

dek stále na zřeteli, že se jedná o komplexní úkol, vyžadující holistický přístup (viz např. Bamforth [29]). V průběhu celého výrobního procesu ovlivňuje vlastnosti koloidní soustavy piva a meziproduktů rovněž přítomnost jiných, na rozdíl od koloidů převážně nadmikronových, „pivovarských“ částic, významně přispívajících k zakalení pivovarských disperzí, počínaje sladovým šrotem přes kvasnice po pomocné filtrační a zvláště pak stabilizační materiály. Znalost disperzity uvedených nadmikronových částic má zásadní význam pro optimální vedení procesů jejich separace probíhajících v první řadě sedimentací.

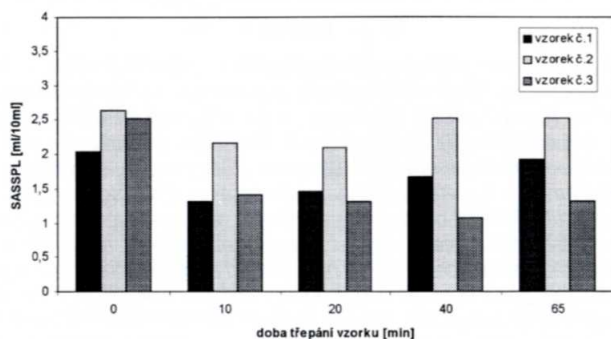
Vhodně uspořádaná měření zákalů či



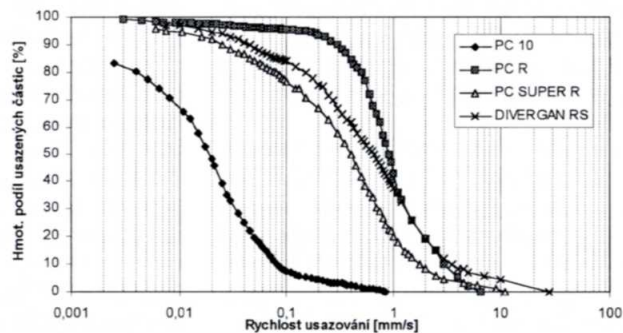
Obr. 5.6.b Sírany test čtyř různých okyselených vzorků piva: 1) neokyseleno ( $x=0$ ), 2)  $x=0,5$  ml kyseliny mléčné do 5 ml piva, 3)  $x=1$  ml kyseliny mléčné do 5 ml piva, 4)  $x=1,5$  ml kyseliny mléčné do 5 ml piva; SASS dává rychlostí 0,06 ml za 30 s do vzorku o objemu  $5+x$  ml. S rostoucím okyselením vzorků piva vzrůstá podstatně hodnota SASPL – práh srážení koloidů piva nasyceným roztokem síranu amonného.



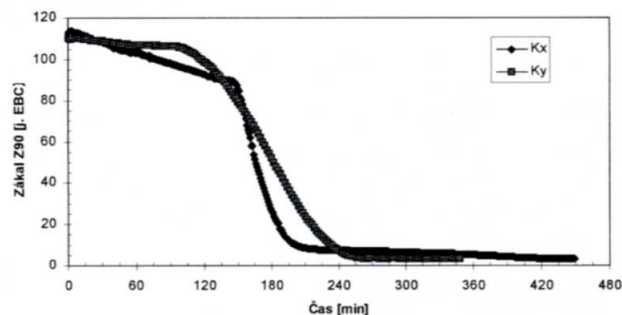
Obr. 5.6.c Sírany test piva různě dlouho třepaného: 1) netřepáno ( $t=0$ ), 2)  $t=10$  min třepáno, 3)  $t=20$  min třepáno, 4)  $t=40$  min třepáno, 5)  $t=65$  min třepáno; SASS dává rychlostí 0,06 ml za 30 s do vzorku o objemu 5 ml. S rostoucí dobou třepání vzorku piva hodnota SASPL nejprve klesá a cca po 40 min přejde minimem a opět mírně vzrůstá.



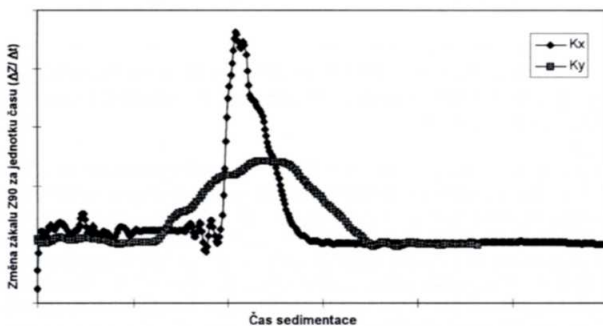
Obr. 5.6.d Vliv doby třepání vzorku piva na výslednou hodnotu měření síranového testu



Obr. 5.7.a Příklad sedimentografické analýzy částic PVPP různých komerčních značek používaných ke koloidní stabilizaci piva



Obr. 5.7.b.1 Příklad sledování sedimentace kvasnic pomocí přístroje DATTS (měřeno ve zkumavkách v nefelometrickém směru); Kx ... velikosti buněk přibližně stejné, Ky ... směs buněk různých velikostí. Převrácené hodnoty naměřeného zákalu vynesené v závislosti na převrácené hodnotě doby sedimentace koreluje v přiblížení Stokesova zákona s hodnotami hmotnostního podílu usazených částic v závislosti na rychlosti usazování.



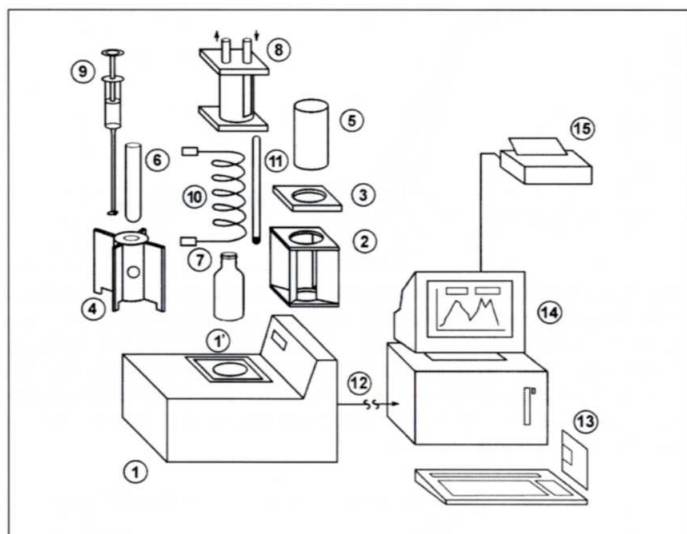
Obr. 5.7.b.2 Příklad zpracování sedimentačních měření kvasnic pomocí přístroje DATTS (měřeno ve zkumavkách v nefelometrickém směru); Kx ... velikosti buněk přibližně stejné, Ky ... směs buněk různých velikostí. Hodnota  $\Delta Z/\Delta t$  koreluje v přiblížení Stokesova zákona s rozměrovou četností (distribucí) sedimentujících kvasnic (či jiných nadmikronových částic).



turbidity řady pivovarských disperzí do fotosedimentografické podoby umožňují rychlou a účinnou sedimentační analýzu disperzity přítomných částic a případných změn, ovlivňujících výsledné koloidní vlastnosti meziproduktů i finálního produktu. Jako příklad uvádíme na obr. 5.7.a rozdílné sedimentační chování částic PVPP různých komerčních značek používaných ke koloidní stabilizaci piva. Na první pohled je patrné, že Polyclar 10, vyznačující se nejjemnější disperzitou, sedimentuje více než o řád pomaleji než ostatní, podstatně hrubší částice regenerovatelných typů PVPP.

Uvedenou fotosedimentografickou analýzu pomocí modulárního turbidimetru [54] lze s vysokou kvantitativní účinností využít např. ke sledování změn disperzity PVPP regenerací, jakož i ke sledování disperzity ostatních pomocných stabilizačních a filtračních prostředků.

Turbidimetrické měření sedimentací lze dokonce využít i ke sledování celé řady vlastností kvasnic, podmíněných jejich komplexním koloidně-disperzním chováním a elektrokinetickými interakcemi včetně měření růstových charakteristik [55]. Obr. 5.7.b1, b2 názorně ilustrují sedimentační chování kvasnic, vzorkovaných z různých vrstev jejich modelové usazeniny v destilované vodě.



Obr. 6.1 Schéma sestavy laboratorního zákalometru typu MZN pro měření vývoje zákalu vzorků ve zkumavkách i komerčních lahvích o objemu 5 až 1000 ml

Legenda:

1 – Laboratorní zákalometr typu MZN; 1' – Měřicí komora zákalometru s možností naplně imerzní a termostatické kapaliny a řízenou točnou pro měření zákalu v lahvích; 2 – Držák velkoobjemových kyvet a komerčních lahví 0,2 až 1 l; 3 – Středící adaptér pro lahve a velkoobjemové kyvety dle jejich průměru; 4 – Držák zkumavek Ø 15 až 20 mm; 5 – Velkoobjemové kyvety Ø 56 až 60 mm; 6 – Běžné chemické zkumavky Ø 15 až 20 mm či jiné válcové nádoby uvedeného průměru; 7 – Komerční lahve Ø 30 až 90 mm; 8 – Cely a kyvety pro průtoková měření; 9 – Dávkovací a míchací nástavec pro měření srážecích a rozpouštěcích reakcí (titrací); 10 – Nástavec pro termosttování a měření teplotních závislostí zákalu; 11 – Kontrolní / řídicí teplovodň; 12 – Sériový kabel RS232; 13 – Základní programové vybavení (SW) pro měření vývoje zákalu; 14 – PC IBM kompatibilní s procesorem 386 a vyšším; 15 – Programové vybavení (SW) pro prohlížení a tisk hodnot vývoje zákalu

## 6 OPERATIVNÍ PROVOZNÍ ZÁKALOVÁ ANALÝZA MEZIPRODUKTŮ A DIAGNOSTIKA TECHNOLOGICKÝCH UZLŮ

Díky použití moderních stabilizačních prostředků v závěrečných fázích technologického procesu lze připravit piva o požadované koloidní stabilitě, avšak za cenu zvýšených nákladů. V praxi je proto účelnější pozitivně ovlivnit koloidní stabilitu finálního produktu optimalizací všech technologických kroků ve vztahu k aktuálně použitým surovinám pomocí provozních měření a analýz koloidních zákalů meziproduktů.

Operativní provozní zákalové analýzy koloidů i jiných částic meziproduktů lze efektivně provádět přístrojem DATTS osazeným modulem průtokové cely odolné provozním teplotám a tlakům, schematicky znázorněné (8) na obr. 6.1.

Krátkodobá operativní měření zákalů ve dvou směrech rozptylu světla lze zvláště výhodně použít ke kontrole funkce a kalibrace již instalovaných převážně transmisních turbidimetrů, jako např. kontrolujících scezování ve varně (obr. 6.2) nebo separační technologie ve sklepech. Např. analýza koloidního podílu zákalů supernatantu na výstupu z odstředivých separátorů kvasnic má velký význam pro optimální vedení dalšího separačního a stabilizačního procesu finálního produktu.

V neposlední řadě lze použít termostabilizované průtokové cely v přístroji DATTS jako titračního turbidimetrického reaktoru k přímé (inline) provozní kontrole koloidní stabilizace piva.

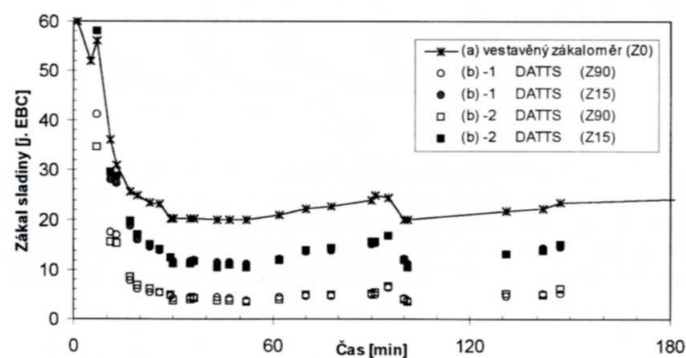
## 7 ZÁVĚR

I přesto, že v současné době mají sládkové k dispozici poměrně zevrubné teoretické i praktické poznatky a technologické prostředky k výrobě piva požadované koloidní stability resp. fyzikální trvanlivosti, vyskytují se čas od času v důsledku složitosti interakcí koloidů výrobní potíže a nežádoucí fluktuace kvality, vedoucí k obchodním ztrátám. V neposlední řadě má komplexní analýza procesů koloidního stárnutí piva velký význam i pro poznání a sledování procesů chuťového stárnutí piva, neboť, jak ukazují poslední výzkumy (viz např. [51-53]), jsou oba procesy stárnutí ovlivňovány (vedle rozhodujícího vlivu teploty) řadou společných fyzikálně-chemických faktorů.

Jednou z cest, vedoucích k odstranění příčin, vyvolávajících nežádoucí procesy stárnutí piva, a ke zvyšování jakosti finálního produktu, je zlepšování analytických metod měření zákalů piva a meziproduktů, umožňující komplexní analýzu jejich koloidních a případně i chuťových vlastností.

Předložená práce ukazuje, že lze podstatného zlepšení analytiky koloidů piva a meziproduktů dosáhnout komplexním metodickým přístupem pomocí inovativní koncepce jednotného modulárního pivovarského „lahvového“ turbidimetru pro forsírovací testy ve spojení s titrátorem pro chemické testy.

Zlepšení analýzy koloidů spočívá v nové konstrukci vyvinutého turbidimetru umožňující měření zákalu vzorků jak v komerčních lahvích, tak i v běžných maloobjemových zkumavkách a dokonce i v provozně odolných průtokových celách a to ve více úhlech rozptylu světla rozlišujících rozměry zákalotvorných částic v průběhu jak technologického



Obr. 6.2 Srovnání průběhů zákalů předku a výstřelků sladiny na výstupu scezovací kádě měřených (a) vestavěným transmisním turbidimetrem (tzv. Z0 zákal), cejchovaným formazinem v EBC absorpčních jednotkách; (b) zákaloměrem DATTS s průtokovou celou cejchovanou formazinem EBC ve dvou úhlech rozptylu světla (1 –  $\lambda \approx 650$  nm, 2 –  $\lambda \approx 400 + 800$  nm (bílé světlo)). Průběhy hodnot zákalů ukazují zřetelné chybné nacejchování nuly vestavěného turbidimetru. Navíc transmisní měření zákalu neumožňuje rozlišit hrubé a jemné kalové částice (koloidy) na rozhraní jednoho mikrometru, jak je tomu v případě současných měření nefelometrických (Z90) a dopředných (Z15) zákalů bez ohledu na spektrální obor měření. Ze srovnání rozměrových poměrů částí předku a výstřelků jednoznačně plyne, že výstřelky stékají s vyšším podílem hrubších částic vyplavených ze scezovací vrstvy na konci procesu.



kých procesů, tak procesů přirozeného či vynuceného stárnutí. Spojení současných měření turbidimetrických a pH, resp. konduktometrických titrací pak umožňuje nenákladně stanovit základní elektrokinetické parametry koloidů piva a meziproduktů, které jsou rozhodující pro proces stárnutí.

Popsané metody měření zákalů lze např. použít k následujícím zlepšením úloh komplexního sledování koloidní stability piva a meziproduktů:

- zrychlení a zpřesnění analýz koloidní stability zvýšením opakovací frekvence měření a hodnocením statisticky významných souborů vzorků k profilování jakosti produkce;
- zkrácení forsírovacích testů měřením zákalů s velmi vysokým rozlišením (~ 0,001 j.EBC);
- zrychlení ACT piva měřením v režimu rozpouštění v běžných chemických zkumavkách i komerčních lahvích;
- zpřesnění stanovení kinetiky koloidního stárnutí piva sledováním změn rozměrů částic ve dvou úhlech rozptylu světla;
- rozlišení stability piv měřením kinetiky odezvy na skokovou dávku titrantů ve dvou úhlech rozptylu světla;
- využití stanovení vlivu pH na zpřesnění analýz koloidní nestability a srážecích mechanismů;
- využití fotosedimentografických analýz přítomnosti nadmikronových částic v „pivovarských“ disperzích, sedimentografické stanovení viskozity ke zlepšení separačních technologií;
- operativní provozní zákalová analýza meziproduktů a diagnostika technologických uzlů za účelem optimalizace.

Inovativní koncepce měření zákalů vzorků nejen v lahvích, ale i pomocí maloobjemových vzorkovnic v podobě běžných chemických zkumavek či vialek umožňuje s minimem nákladů provádět i řadu dalších analýz koloidních i nekoloidních vlastností „pivovarských“ disperzí, jako jsou např.:

- sledování sol–gel přechodů za účelem předpovědi filtrovatelnosti piva;
- enzymatické a rozpouštěcí testy;
- růstové charakteristiky mikroorganismů a kvasné zkoušky;
- měření koncentrace, flokulace a sedimentace kvasnic;
- kontrola účinnosti sanitace a opotřebení sanačních prostředků;
- analýza tvorby úsad na povrchu technologického zařízení;
- vlivy „technologické“ vody na koloidní vlastnosti piva a meziproduktů.

Nakonec připomeňme, že komplexní zákalová analýza koloidních vlastností piva a meziproduktů umožňuje objasnit i řadu teoretických a praktických otázek procesů pění a dalších mikrofázových procesů, které tvoří významnou součást moderní chemické fyziky koloidních soustav.

## Poděkování:

Autoři děkují Mgr. H. Císařové, Mgr. P. Gabrielovi a Mgr. M. Loewovi za pomoc při přípravě této práce.

## Literatura:

- [1] HOUGH, J.S.: The Biotechnology of Malting and Brewing, Second Edition, Cambridge University Press, 1991
- [2] THORNE, R. S.W., SVENSEN, K.: J. Inst. Brew. **68**, 1962, s. 257
- [3] WACKERBAUER, K., EVERS, H., KAUFMANN, B.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **29**, 1992, s. 73
- [4] BUCKEE, G.K. MORRIS, T.M., BAILEY, T.P.: J. Inst. Brew. **92**, 1986, s. 475
- [5] SLADKÝ, P., DIENSTBIER, M.: Real Time Two Angle Rotating Bottle Beverage Laboratory Research Hazemeter MZN91/92 – Users Manual, published by The Dept. of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, 1992
- [6] GABRIEL, P. et al.: Kvasny Prum. **40**, 1994, s. 203
- [7] ANGER, H.M.: Brauwelt **3**, 1995, s. 76
- [8] MUNDY, A.P., BOLEY, N.: J. Inst. Brew. **105**, 1999, s. 75
- [9] HARRIS, G., RICKETTS, R.W.: J. Inst. Brew. **65**, 1959, s. 331
- [10] CHAPON, L., CHEMARDIN, M.: Etude sur le trouble au froid, Proc. Eur. Brew. Conv. (Madrid), 1967, s. 389
- [11] NARZISS, L., RÖTTGER, W.: Brauwissenschaft **26**, 1973, s. 325
- [12] MCGUINNESS, J. D. et al.: J. Inst. Brew. **81**, 1975, s. 287
- [13] HOUGH, J. S.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **13**, 1976, s. 34
- [14] GARDNER, R.J., MCGUINNESS, J.D.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **14**, 1977, s. 250
- [15] DADIC, M., BELLEAU, G.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **38**, 1980, s. 154
- [16] SIEBERT, K.J., STENROOS, L.E., REID, D.S.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **39**, 1981, s. 1
- [17] ASANO, K., SHINIGAWA, K., HASHIMOTO, N.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **40**, 1982, s. 147
- [18] SLACK, P.T., BAMFORTH, C.W.: J. Inst. Brew. **89**, 1983, s. 397
- [19] JERUMANIS, J.: J. Inst. Brew. **91**, 1985, s. 250
- [20] DELCOUR, J.A. et al.: J. Inst. Brew. **91**, 1985, s. 88
- [21] MORRIS, T.M.: J. Inst. Brew. **92**, 1986, s. 93
- [22] OUTTRUP, H., FOGH, R., SCHAUMBURG, K.: Proc. Eur. Brew. Conv. (Madrid), 1987, s. 583
- [23] MOLL, M.: Colloidal Stability in Beer, In Brewing Science, J. R. A. Pollock, Ed. Academic Press, London, Vol. 3, 1987, s. 1
- [24] KANEDA, H. et al.: J. Agric. Food Chem. **38**, 1990, s. 1909
- [25] McMURROUGH, I. Et al.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **50**, 1992, s. 67
- [26] CHAPON, L.: Monatschrift für Brauwissenschaft **46**, 1993, s. 263
- [27] BELLMER, H.G., GALENSA, R., GROMUS, J.: Brauwelt **135**, 1995, s. 1372 Teil 1, Brauwelt **135**, 1995, s. 1477 Teil 2
- [28] McMURROUGH, MADIGAN, D., KELLY, R.J.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **55**(2), 1997, s. 38
- [29] BAMFORTH, Ch.W.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **57**(3), 1999, s. 81
- [30] SIEBERT, K.J.: J. Agric. Food Chem. **47**, 1999, s. 353
- [31] MORRIS, T.M.: J. Inst. Brew. **90**, 1984, s. 162
- [32] CHAPON, L.: J. Inst. Brew. **99**, 1993, s. 49
- [33] MORRIS, T.M.: J. Inst. Brew. **93**, 1987, s. 13
- [34] SCHNEIDER, G.: Brauwelt **42**, 1995, s. 2089

- [35] LEITZELEMENT, M. et al.: Proc. Euro. Brew. Conv. (Helsinki), 1985, s. 475
- [36] WYATT, P.J.: International Laboratory, Sept. 1993, s. 14, Part 1, Oct. 1993, s. 21, Part 2.
- [37] EISENRING, R. et al.: Brauerei und Getränke – Rundschau **105**, 1994, s. 101
- [38] SUGRUE, S.: International Laboratory, June 1992, s. 33
- [39] NICOLI, D.F. et al.: International Laboratory, Sept. 1995, s. 9A-9J
- [40] American Society of Brewing Chemists: Methods of Analysis, 9th ed. Beer – 27, Physical Stability, The Society, St. Paul, MN, 1992
- [41] Analytica EBC, Brauerei und Getränke – Rundschau, Method 9.29, Haze in Beer: Calibration of Haze Meters, Method 9.30, Prediction of Shelf-Life of Beer, Verlag Hans Carl, 5th edition, 1997
- [42] Brautechnische Analysen Methoden, Band II, 2.19 Trübungseignung, pp. 155-165, 3. Aufgabe, ed. H. Pfenninger, Selbstverlag der MEBAK, D-85350 Freizing-Weihenstephan, 1993
- [43] Institute of Brewing Methods of Analyses – The Institute of Brewing, London, Jan. 1997
- [44] ISO 7027: 1990 (EN 7027: 1990) Qualité de l'eau-Determination de la turbidité, Comité Européen de Normalisation, Bruxelles, 1990, ČSN EN 7027 – Jakost vod – Stanovení zákalu, Praha, 1994
- [45] MUSSCHE, R.A.: Brew. Guard **123** (11), 1994, s. 44
- [46] MATSUZAWA, K., NAGASHIMA, T.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **27**, 1990, s. 66
- [47] FERNYHOUGH, R., McKEOWN, I., McMURROUGH, I.: Brew. Guard. **123** (10), 1994, s. 44
- [48] GUZMAN, J.E. et al.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **36**, 1999, s. 227
- [49] O'ROURKE, T. et al.: Proc. 25th Conf. Inst. Brew. (Asia Pacific Sect.), 1998, s. 143
- [50] REHMANJI, M. et al.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **35**, 1998, s. 95
- [51] KANEDA, H. et al.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. **36**, 1999, s. 41
- [52] UCHIDA, M., ONO, M.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **57** (4), 1999, s. 145
- [53] BAMFORTH, C.W.: Brauwelt International II, 1999, s. 98
- [54] SLADKÝ, P., DIENSTBIER, M.: Kvasny Prum. **46**, 2000, 1. část: s. 280, 2. část: s. 321
- [55] SLADKÝ, P., CÍSAŘOVÁ, H.: Kvasny Prum. **45**, 1999, s. 156
- [56] SLADKÝ, P. et al.: Kvasny Prum. **44**, 1998, s. 208
- [57] GALE, P.W.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **58** (3), 2000, s. 101
- [58] SIEBERT, K. J.: J. Am. Soc. Brew. Chem. **58** (3), 2000, s. 97
- [59] HUBER, E.: Brew. and Distill. Int., Sept. 1989, p. 32
- [60] SLADKÝ, P., DIENSTBIER, M.: AC LED excited, real time, two angle process nephelometer PMZ 92, Users manual, published by the Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, 1992
- [61] SLADKÝ, P., and DIENSTBIER, M.: Simultaneous measurement of the beer chill haze directly on bottles by means of MZN 92, Application note, published by The Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, 1992
- [62] SLADKÝ, P. et al.: Beer haze development pattern, to be published in Kvasny Prum. 2001

Lektoroval Ing. Pavel Čejka, CSc.  
Do redakce došlo 16. 2. 2001



**Sladký, P. – Dienstbier, M.: Zlepšené postupy měření zákalů pro komplexní sledování koloidní stability piva pomocí dvouúhlového turbidimetrického a titračního systému DATTS.** Kvasny Prum. 47, 2001, č. 5 a 7-8, s. 122–126 a 195–200.

Měření zákalů piva a meziproduktů je nedílnou součástí moderní pivovarské výroby a zvláště kontroly jakosti a trvanlivosti finální produkce.

I přesto, že v současné době mají sládkové k dispozici poměrně zevrubné teoretické i praktické poznatky a technologické prostředky k výrobě piv požadované koloidní stability resp. fyzikální trvanlivosti, vyskytují se čas od času v důsledku složitosti interakcí koloidů výrobní potíže a nežádoucí fluktuace kvality, vedoucí k obchodním ztrátám. V neposlední řadě má komplexní analýza procesů koloidního stárnutí piva velký význam i pro poznání a sledování procesů chutového stárnutí piva, neboť jsou oba procesy stárnutí ovlivňovány vedle rozhodujícího vlivu teploty řadou společných fyzikálně-chemických faktorů.

Jednou z cest, vedoucích k odstraňování příčin, vyvolávajících nežádoucí procesy stárnutí piva a ke zvyšování jakosti finálního produktu, je zlepšování analytických metod měření zákalů piva a meziproduktů, umožňující komplexní analýzu jejich koloidních a případně i chutových vlastností.

Předložená práce ukazuje, že lze podstatného zlepšení analytiky koloidů piva a meziproduktů dosáhnout komplexním metodickým přístupem pomocí inovativní koncepce jednotného modulárního pivovarského „lahvového“ turbidimetru pro forsírovací testy v kombinaci s titrimetrem pro chemické testy.

Zlepšení analýzy koloidů spočívá v nové konstrukci vyvinutého turbidimetru, umožňující měření zákalu vzorků jak v komerčních lahvích, tak i v běžných maloobjemových zkumavkách a dokonce i v provozně odolných průtokových celách, a to ve více úhlech rozptylu světla rozlišujících rozměry zákalotvorných částic v průběhu jak technologických procesů, tak procesů přirozeného či vynuceného stárnutí.

Spojení současných měření turbidimetrických a pH, resp. konduktometrických titrací pak umožňuje nenákladně stanovit základní elektrokinetické parametry koloidů piva a meziproduktů, které jsou rozhodující pro proces stárnutí.

**Sladký, P. – Dienstbier, M.: Improved Procedures for Complex monitoring beer colloidal stability by means of dual angle turbidimetric and titration system DATTS.** Kvasny Prum. 47, 2001, No. 5 and 7-8, p. 122–126 and 195–200.

Measurement of beer and intermediate hazes is an important part of modern brewing technology automation and control including laboratory analyses, total quality control and prediction of the shelf life of the final products.

Regardless the fact that present brewers have at the disposal throughout theoretical and practical knowledge produce beer of market demanded product shelf life and appropriate colloidal or physical stability, time to time unwonted fluctuation of the product quality and process troubles can occur due to complicated mechanism of the ageing interactions of beer and intermediate colloids, leading to business loss. At least, but not last a complex analyses of the processes of beer colloidal ageing is important for the knowledge and monitoring of flavour staling since both ageing processes are influenced by temperatures and other physical-chemical factors.

One of the ways which can limit causes leading to unwanted beer ageing and im-

prove quality of the final product is the innovation of both analytical methods and techniques based on beer and intermediates haze measurements enabling more precise and effective analyses of their colloidal and possibly flavour properties as well.

It is shown in the present paper that substantial improvements in analyses of beer and intermediates colloids can be approached by innovative conception of unified brewing laboratory, bottle rotating turbidimeter capable of performing beer thermal ageing tests on intact commercial bottles provided with the modules for turbidimetric titrations of small volume samples in chemical tubes or vials or even more with process flow-through haze measuring cell simultaneously at two scattering angles, thus enabling to differ changes in the size of haze particles during ageing or technological processes.

By means of complementation of turbidimetric titrations with simultaneous pH and or conductometric measurements the developed technique gives than cost effective estimation of basic electrokinetic parameters of beer and intermediates colloids which play an important role in beer ageing processes.

**Sladký, P. – Dienstbier, M.: Verbesserte Verfahren der Trübungs-Messung für die komplexe Verfolgung der koloidalen Bierstabilität des zweiwinkligen turbidimetrischen und Titrationssystems DATTS.** Kvasny Prum. 47, 2001, Nr. 5 und 7-8, S. 122–126 und 195–200.

Die Messung der Trübungen des Bieres und der Zwischenprodukte stellt ein integrales Bestandteil der modernen Bierproduktion und der analytischen Kontrolle der Qualität und Haltbarkeit ihrer Finalproduktion dar.

Wennauch der Braumeister gegenwärtig ausführliche theoretische und praktische Erkenntnisse sowie auch technologische Einrichtungen zur Produktion von Bieren der geforderten koloidalen Stabilität bzw. physikalischer Haltbarkeit zur Verfügung stehen, treten von Zeit zu Zeit infolge der Kompliziertheit der Interaktionen der Kolloide. Produktions-Schwierigkeiten und unerwünschte Qualitätsfluktuationen auf, die zu kommerziellen Verlusten führen. Die komplexe Analyse der Prozesse der koloidalen Bieralterung hat schliesslich eine grundsätzliche Bedeutung auch für die Erkenntnis und Verfolgung der Prozesse der Geschmacksalterung beim Bier, denn die beiden Alterungsprozesse stehen neben dem entscheidenden Einfluss der Temperatur auch unter dem Einfluss einer Reihe gemeinsamer physikalisch-chemischer Parameter und Faktoren.

Einen der Wege zur Elimination der Ursachen der unerwünschten Bieralterungsprozesse und dadurch zur Besserung der Finalproduktqualität stellt die Verbesserung der analytischen Methoden der Trübungsmessungen bei Bier und Zwischenprodukten dar.

In der veröffentlichten Arbeit wird gezeigt, dass eine wesentliche Verbesserung der Analytik der Kolloide des Bieres und der Zwischenprodukte durch eine komplexe Methodik erzielt werden kann, die auf der innovativen Konzeption der einheitlichen modularen Brauerei-„Flaschen“-Turbidimeters für die Forsierungsteste in Kombination mit dem Titrometer für die chemischen Teste basiert.

Die Verbesserung der Kolloidenanalyses besteht auf der neuen Konstruktion des entwickelten Turbidimeters, die Trübungsmessung nicht nur in kommerziellen Flaschen, sondern auch in gelufigen Prüfgläsern mit kleinen Volumina und sogar auch in betrieblich

beständigen Durchfluss-Zellen ermöglichen, und zwar in mehreren Lichtstreuung-Winkeln, in denen die Dimensionen der trübungsbildenden Partikel im Verlauf der technologischen Prozesse sowie auch der Prozesse der natürlichen oder forsierten Alterung differenziert werden.

Die Verbindung der gegenwärtigen turbidimetrischen und pH-Messungen, bzw. konduktometrischer Titrationen ermöglicht dann eine kostengünstige Bestimmung der elektrokinetischen Grundparameter der Kolloide des Bieres und der Zwischenprodukte, die in entscheidender Weise den Alterungsprozess beeinflussen.

**Сладкий, П. – Диеднстбьер, М.: Улучшенные последовательности измерения муты для комплексного исследования коллоидной стабильности пива при помощи двухугловой турбидиметрической и фильтрационной системы DATTS.** Kvasny Prum. 47, 2001, № 5 и 7–8, стр. 122–126 и 195–200.

Измерение муты пива и промежуточных продуктов является неотъемлемой частью современного производства пива, особенно контроля качества и устойчивости финальных продуктов.

Вопреки тому, что в настоящее время имеют пивзаводы в распоряжении относительно детальные теоретические и практические знания и технологические средства для производства пива желаемой коллоидной стабильности, или физической устойчивости, встречаются время от времени в результате сложности интеракций коллоидов производственные затруднения и нежелательные флюктуации качества, приводящие к торговым потерям. В неопосредственной очереди имеет комплексный анализ процессов коллоидного старения пива большое значение также для опознавания и исследования процессов старения вкуса пива, так-как на оба процесса старения имеет кроме решающего влияния температуры также ряд общих физико-химических факторов.

Одним из путей, приводящих к устранению причин, вызывающих нежелательные процессы старения пива и к повышению качества финального продукта, является анализ их коллоидных или вкусовых свойств.

В предлагаемой работе указано, что существенного улучшения аналитики пива и промежуточных продуктов можно достичь комплексным методическим подходом при помощи инновативной концепции единого модульного "бутылочного" турбидиметра для ускоренных тестов в комбинации с титриметром для химических тестов.

Улучшение анализа коллоидов заключается в новой конструкции разрабатываемого турбидиметра, позволяющей измерение муты образцов как в коммерческих бутылках, так в обычных малообъемных пробирках и даже в производственно устойчивых ячейках прямооточного типа в более углах рассеяния света, различающих размеры мутнообразных частиц в течение как технологических процессов, так процессов естественного или вынужденного старения.

Соединение одновременных измерений турбидиметрических и pH, или кондуктометрических титрований позволяет определить основные электрокинетические параметры коллоидов пива и промежуточных продуктов, влияющих решательным образом на процесс старения, без высоких инвестиций.