

MĚŘENÍ KOLOIDNÍHO STÁRNUTÍ A VÝVOJE OBSAHU TANOIDŮ HGB PIV METODOU KOMPLEXNÍ TURBIDIMETRICKÉ ANALÝZY

MEASUREMENT OF HGB BEER COLLOIDAL AGEING AND TANNOID CONTENT DEVELOPMENT USING COMPLEX TURBIDIMETRIC ANALYSIS

PETR SLADKÝ¹, HANA CÍSAŘOVÁ¹, VLADIMÍR KELLNER²

¹Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 2, CZ-121 16 Praha 2, e-mail: sladky@karlov.mff.cuni.cz

²VÚPS, a.s., AZL, Pivovarský ústav Praha, Lípová 15, CZ-120 44 Praha 2, e-mail: kellner@beerresearch.cz

Sladký, P. – Císařová, H. – Kellner, V.: Měření koloidního stárnutí a vývoje obsahu tanoidů HGB piv metodou komplexní turbidimetrické analýzy. Kvasny Prum. 50, 2004, č. 5, s. 130–134.

Ve výchozím koncentrovaném i ve finálně adjustovaném a stočeném světlém ležáku, vyrobeném tzv. HGB technologií, byl měřen vývoj zákalu a obsahu tanoidů během stárnutí. Pro srovnání byly stanoveny i počáteční hodnoty tzv. citlivých proteinů a prahy srážení makromolekulárních komplexů piva nasyceným roztokem síranu amonného. Vývoj koloidní stability piva byl sledován metodou komplexní turbidimetrické analýzy, umožňující pomocí jediného zákaloměru hodnocení jak šokovacích testů piva přímo v komerčních lahvích, tak i Chaponových titračních testů piva v běžných chemických zkumavkách. Komplexní turbidimetrická analýza potvrdila podstatné zvýšení koloidní stability finálně adjustovaného produktu oproti koncentrovanému polotovaru v důsledku snížení jak koncentrace proteotanninových základotvorných komplexů, tak i jejich nižšího stupně agregace částečným rozpuštěním. V počáteční fázi stárnutí byl u obou piv výchozí chladový zákal téměř zanedbatelný a obsah tanoidů se neměnil. Po určité době, dané výchozím obsahem tanoidů (tzv. lag fází), nastal téměř lineární růst tanoidů v korelaci s nárůstem chladového zákalu. Během doby stárnutí obsah tanoidů v obou pivech lineárně koreloval. Poznatky získané metodou komplexní turbidimetrické analýzy umožňují předpovědět koloidní stárnutí finálního produktu na základě znalosti obsahu tanoidů koncentrovaného polotovaru, jakož i diagnostikovat technologické kroky adjustace a plnění.

Sladký, P. – Císařová, H. – Kellner, V.: Measurement of HGB beer colloidal ageing and tannoid content development using complex turbidimetric analysis. Kvasny Prum. 50, 2004, No. 5, p. 130–134.

Measurements of HGB beers were carried out in concentrated and blended samples to analyse the chill haze and tannoid content development during the thermal forced ageing process. The measurements were performed by the method of complex turbidimetric analysis (CTA), based on a single instrumentation for beer chill haze determination in commercial bottles and polyvinylpyrrolidone/tannoid content titration of beer samples in usual reaction tubes. For illustration of the efficiency of the CTA method, the initial values of saturated ammonium sulphate precipitation limits (SASPL) and sensitive protein (SP) levels were determined, too. The CTA method confirmed enhanced colloidal stability of the blended HGB final product due to lower content of the high molecular weight haze active proteotannic complexes. An almost linear correlation between the chill haze and tannoid content development during beer ageing process, starting from some concentration threshold level after a certain lag time was revealed. The correlation between the tannoid content of HGB beer in blended and non blended state was found also linear. The CTA method can be effectively used for the evaluation and prediction of the HGB beer colloidal ageing process and diagnostics of the causes of production inhomogeneity.

Sladký, P. – Císařová, H. – Kellner, V.: Das Messen des Alterungsprozesses und der Tanoidengehaltentwicklung von HGB Bieren mittels einer Methode der Turbidimetrischenanalyse. Kvasny Prum. 50, 2004, č. 5, S. 130–134.

In einem konzentrierten Bier und im anderen, aus diesem kon-

zentrierten Bier mittels HGB (High Gravity Brewing) Verfahren hergestellten Bier wurden eine Entwicklung der Trübung und Tanoidinhalt während des Alterungsprozesses verfolgt. Zum Vergleich wurden auch die Anfangswerte der sogenannten empfindlichen Proteine und die Fällungsschwellenwerte der durch eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung Biermakromolekularenkomplexe festgestellt. Durch die Methode einer komplexen turbidimetrische Analyse wurde die Entwicklung der Kolloidstabilität des Bieres festgestellt, diese Methode ermöglicht die Anwendung nur eines Messgerätes für die Auswertung von dem Eistests in den herkömmlichen Flaschen und Chapontitertest in den geläufigen chemischen Reagenzgläsern. Die turbidimetrische Analyse hat auch bestätigt, dass die Kolloidstabilität des durch HGB Verfahren hergestellten Bieres wesentlich besser wäre als die des hochkonzentrierten Semiproduktes, dies durch die partielle Auflösung Senkung der proteotanninen trübungsbildenden Komplexkonzentration als den niedrigeren Grad der Aggregation verursacht werden kann. Die Trübung von beiden Bieren wurde in der Anfangsphase des Alterungsprozesses als vernachlässig betrachtet, der Tanoidinhalt blieb auch ungeändert. Nach einer gewissen Zeit, die durch Ausgangsgehalt von Tanoiden gegeben wurde, erfolgte in Korrelation mit Kalttrübungsanstieg ein fast linearer Tanoidinhaltsanstieg. Der Tanoidinhalt in den beiden Bieren blieb während der Alterungszeit in der linearen Korrelation. Die, durch Methode der komplexen turbidimetrische Analysen gesammelte Erkenntnisse erlauben auf Grund der Kenntnisse des Tanoidinhalts im konzentrierten Halbprodukt eine Prognose der Kolloidenalterung des fertigen Bieres zu bestimmen und den Abfüllungsprozess diagnostizieren zu können.

Сладкий, П. – Цисаржова, Г. – Келлер, В.: Измерение коллоидного старения и развития содержания таноеидов методом комплексного турбидиметрического анализа в пивах HGB. Kvasny Prum. 50, 2004, No. 5, стр. 130–134.

Было измерено развитие мутности и содержание таноеидов в течение старения в пивах изготовленных технологией HGB (High gravity brewing) в исходном концентрированном пиве и в окончательно упакованном разливочном светлом пиве лагерного типа. Для сравнения были определены исходные величины т. наз. чувствительных протеинов и пороговые величины осаждения макромолекулярных комплексов пива насыщенных раствором сульфата аммония. Развитие коллоидной стабильности пива было исследовано методом комплексного турбидиметрического анализа, который позволяет при помощи одного мутномера оценку как тестов пива шоком прямо в коммерческих бутылках, так и титрования по Чапону в обыкновенных химических пробирках. Комплексным турбидиметрическим анализом было подтверждено существенное повышение коллоидной стабильности окончательно упакованного продукта по сравнению с концентрированным полупродуктом в результате понижения как концентрации протеотаниновых мутнообразующих комплексов, так и их более низкой степени осаждения парциальным растворением. В начале старения была холодная муть незаметной и содержание таноеидов не изменялось. После истечения определенного времени (т. наз. лаг-фазы) наступило почти линейное нарастание таноеидов в корреляции с нарастанием холодной мутности. В течение старения содержание таноеидов в обоих пивах оказывало линейную корреляцию. Знания полученные методом комплексного турбидиметрического анализа позволяют сделать прогноз коллоидного старения финального продукта на основе знания содержания таноеидов концентрированного полупродукта, как и сделать диагноз технологических шагов упаковки и разлива.

Klíčová slova: pivo, koloidní stárnutí, tanoidy v pivu, vývoj obsahu tanoidů, turbidimetrie, chlادový zákal, HGB
Keywords: beer, colloidal ageing, tannoids in beer, tannoid content development, turbidimetry, chill haze, HGB

1 ÚVOD

V současnosti jsou některá piva vyráběna technologií tzv. high gravity brewing (HGB) [1]. Obvykle se HGB pivo filtruje a stabilizuje v neředěném stavu (tj. se stupňovitostí např. 17 %), a potom se ředí na požadovanou koncentraci (tj. např. na 10 %). Zředěné pivo má přirozeně vyšší koloidní stabilitu z důvodů celkově nižšího obsahu makromolekulárních komplexů a jejich nižšího stupně agregace [2]. K vyhodnocování koloidní stability piva je ekonomicky výhodné použít nově vyvinuté metody komplexní turbidimetrické analýzy piva srovnáváním protein-taninových (P-T) interakcí [2-10] v obou stavech piva (ředěném i neředěném). Komplexní turbidimetrickou analýzou koloidní stability rozumíme jak fyzikální (tepelné), tak i chemické (titrační) vyvolávání zákalu piva, měřené stejnou turbidimetrickou resp. nefelometrickou metodou.

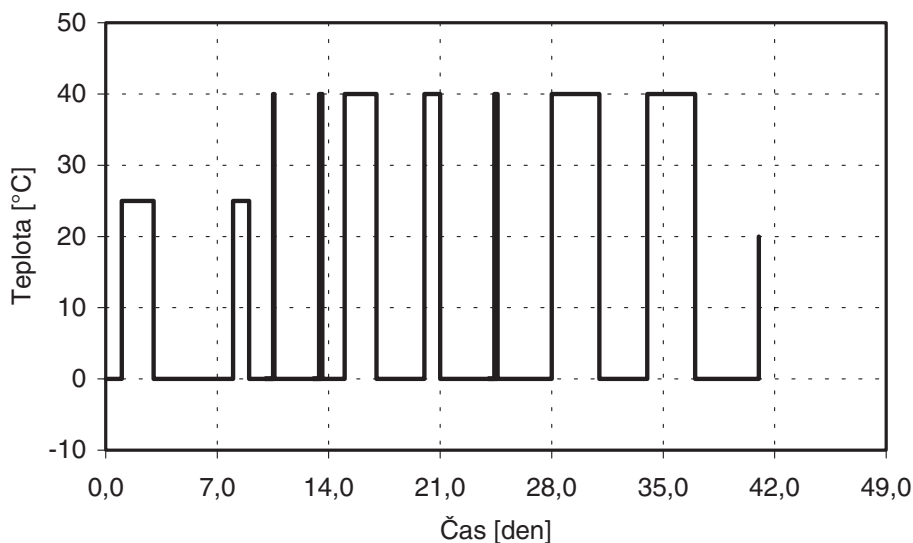
V této studii jsou popsány a diskutovány metodicky ilustrativní výsledky takového srovnávání koloidních vlastností ředěného a neředěného piva. Je zaměřena na hledání korelace mezi vývojem obsahu tanoidů stanoveným metodou dle Chapona [11] a vývojem chlادového zákalu během zrychleného stárnutí [12] ředěného a neředěného HGB piva s cílem získat detailnější analytické informace o příčinách koloidní nestability finálně stočeného produktu [13, 14]. Pro ilustraci je studie doplněna o výsledky testů obsahu citlivých bílkovin (titrací taninem) a stanovení prahu precipitace bílkovin (titrací nasyceným roztokem síranu amonného) [15].

2 MATERIÁL A METODY

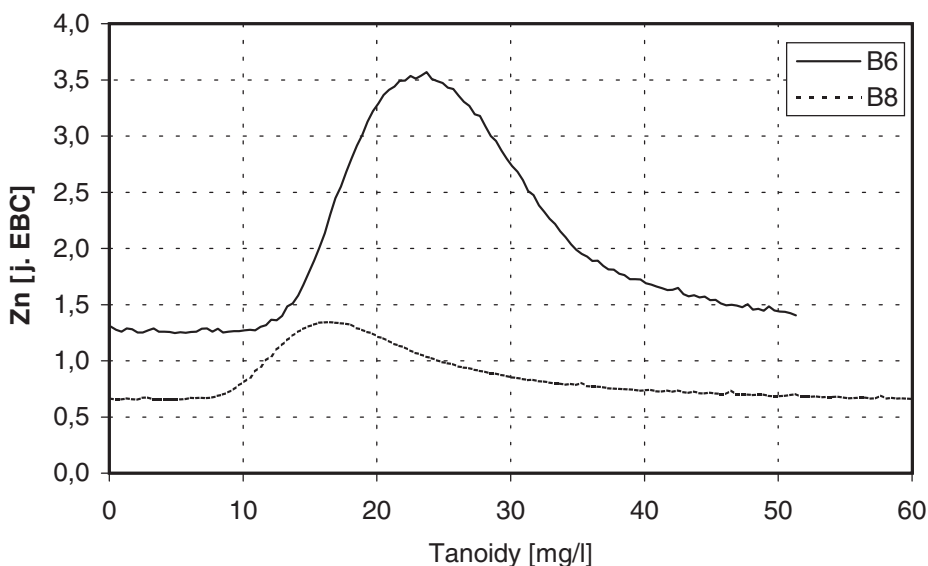
Zkoumané vzorky piva typu světlý ležák byly vyrobeny s použitím typické moderní HGB technologie. Pivo bylo zfiltrováno standardně křemelinovým filtrem, mírně stabilizováno křemičitým xerogelem v neředěném stavu (17 %), a poté zředěno „HGB“ vodou na pivo s extraktem původní mladiny 10 %.

Pivo bylo vzorkováno přepěňováním s minimálním možným průnikem kyslíku do hrdlového prostoru vzorkovnic v podobě standardních komerčních lahví o objemu 0,5 l. Pro analýzu bylo převezeno a uskladněno při teplotě odpovídající výrobnímu procesu ($0^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$).

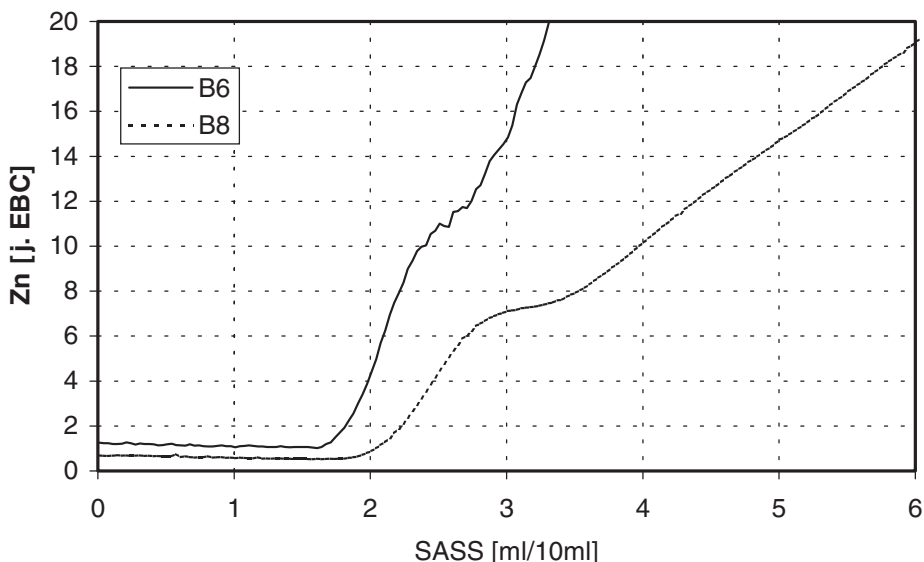
Komplexní turbidimetrická analýza vynuceného stárnutí vzorků fyzikálními (tepelným) šokováním a chemickými titracemi byla prováděna přístrojem „Beer Turbidity Analyzer“ (BETA mod. 2000 [16, 17]), jehož princip a použití je popsáno v pracích [5, 6]. Tento přístroj umožňuje nefelometrické měření zá-



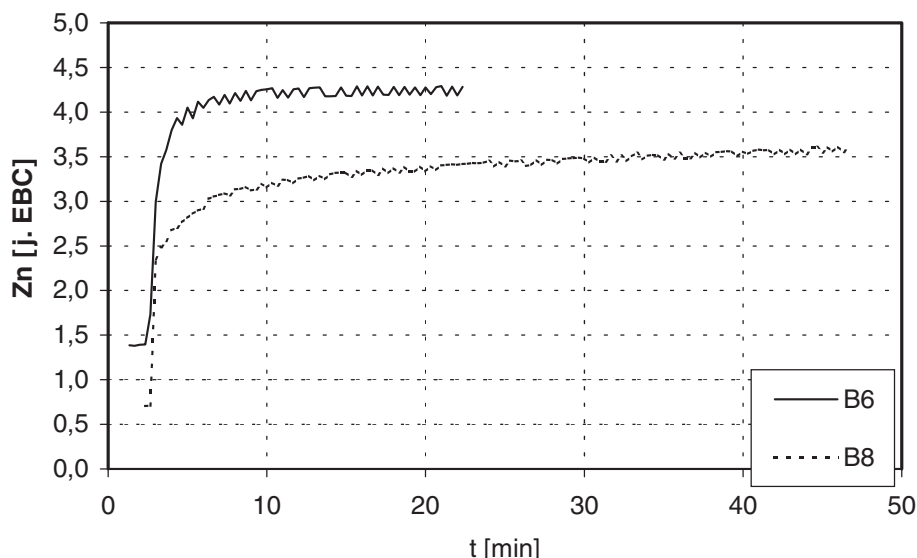
Obr. 1 Diagram zkušebního průběhu teploty v čase pro zrychlené stárnutí vzorků tepelným šokováním. Pro předběžné hodnocení vzorků bylo zvoleno nahodilé šokování s přibývajícím dávkou tepla.



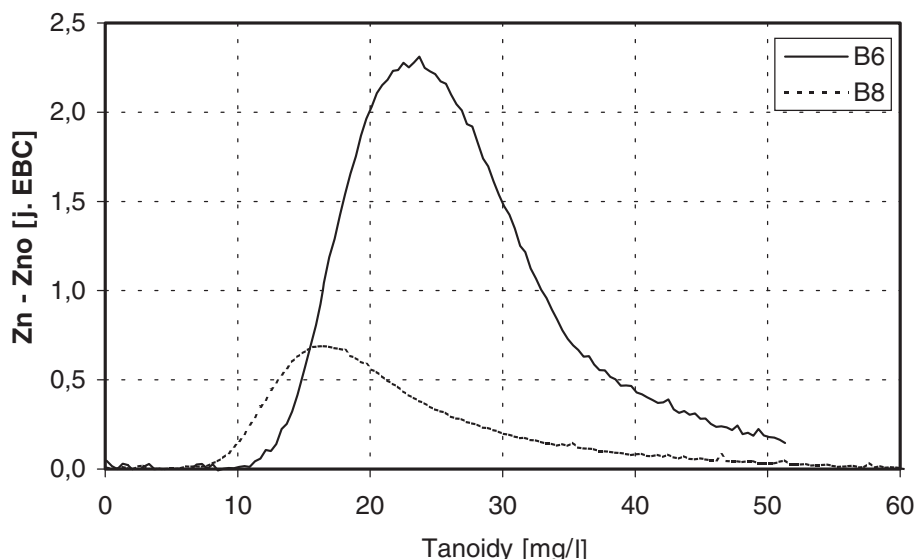
Obr. 2 Stanovení obsahu tanoidů metodou nefelometrické titrace PVP (ISP – K90). Srovnání křivek vývoje nefelometrického zákalu (Zn) původního neředěného (B6) a zředěného (B8) piva v závislosti na dávce titrantu PVP K90 vyjádřené v mg na l vzorku. Množství přidaného titrantu v maximu křivky zákalu udává obsah tanoidů ve vzorku. Změřená titrační křivka také ukazuje hodnoty počátečního, maximálního a konečného zákalu.



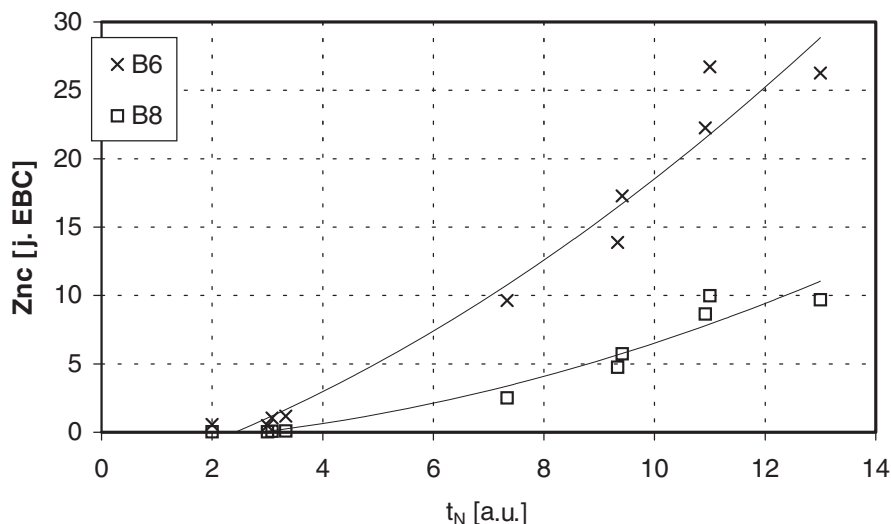
Obr. 3 Práh precipitace koloidů piva titrací nasyceným roztokem síranu amonného. Srovnání křivek nefelometrického zákalu (Zn) neředěného (B6) a ředěného (B8) piva v závislosti na přidávce nasyceného roztoku síranu amonného (SASS) v ml na 10 ml vzorku. Práh precipitace neředěného piva má nižší hodnotu než piva zředěného, což ukazuje na rozpouštění vysokomolekulárních komplexů ředěním do podoby více hydratovaných komplexů nižší molekulární hmotnosti. Detaily, charakterizující procesy ředění piva, lze získat derivací celé titrační křivky [8].



Obr. 4 Citlivé bílkoviny metodou kinetické odezvy na jednorázovou dávku taninu. Křivky kinetiky zákalu po přidání jednorázové dávky taninu ukazují různý časový průběh rychlostní funkce $v(t) = dZn(t)/dt$ vývoje nefelometrického zákalu (Zn) v neředěném (B6) a zředěném (B8) pivu v čase t .



Obr. 5 Srovnání titračních křivek stanovení obsahu tanoidů v neředěném (B6) a zředěném (B8) pivu, korigovaných na stejný počáteční zákal (Zn ... změřená hodnota zákalu, Zno ... počáteční hodnota zákalu).



Obr. 6 Vývoj chladového zákalu Z_{nc} během zrychleného stárnutí (dle použité teplotně-časové procedury na obr. 1). Čas stárnutí t_N je vyjádřen v relativních jednotkách (a.u.), odpovídajících počtu teplých dní.

kalu a fyzikální testy stárnutí piva přímo v uzavřených komerčních lahvích, a rovněž i tzv. Chaponovy nefelometrické titrační testy vzorků piva o malých objemech (řádově v ml) ve standardních chemických zkumavkách, centrifugačních kyvetách či lahvičkách [3, 4].

Vzorky byly zrychleně stařeny tepelným šokováním ve velkokapacitních kapalinových termostatech vlastní konstrukce. Pro vyhledávací účely této studie byly vzorky šokovány v náhodných časových intervalech se zvyšující se dávkou tepla. Vlastní průběh tepelného šokování je znázorněn pomocí časového diagramu na obr. 1. Pro vyhodnocování zrychleného testu stárnutí byly parametry použitého šokovacího postupu konvertovány do relativních časových jednotek korelujících s tzv. „horkými dny“ [12], které se používají při cyklických postupech tepelného šokování [10].

Chemické titrační testy koloidní stability piva byly prováděny v podstatě podle Chapona [15] v přístrojové modifikaci podle Sladkého a Dienstbiera [5, 6]. Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a. Pro stanovení tanoidů dle Chapona byl použit polyvinylpyrrolidon (PVP) obchodní značky K90 výrobce International Specialty Products (ISP) Technologies Inc. (USA), darovaný laskavě dr. Ch. Gopalem.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Počáteční hodnoty zákalu

Sledované vzorky filtrovaného neředěného piva se vyznačovaly relativně vyššími hodnotami koloidních zákalů, jak ukazují počáteční hodnoty zákalu na křivkách provedených titračních testů (stanovení tanoidů a SASPL) (obr. 2 a 3), stejně tak i na zákalové odezvě na jednorázovou dávku taninu do vzorku na obr. 4. Počáteční nefelometrický zákal ředěného piva byl přibližně poloviční než počáteční zákal neředěného piva. To odpovídá použitému poměru HGB ředění 1:2.

3.2 Tanoidy

Po korekci na hranici rozlišitelnosti stanovení tanoidů (okolo 10 mg PVP/l) [15] jsou počáteční hodnoty obsahu tanoidů ředěného piva v korelaci s ředicím poměrem. Tento výsledek je ve shodě s měřeními McMurrougha [18]. Pro lepší stanovení hodnoty ekvivalentu mezi množstvím přidaného PVP a obsahem tanoidů může být naměřená křivka matematicky zkorigována na nulové počáteční hodnoty zákalů, jak je ukázáno na obr. 5.

3.3 Vývoj zákalů během tepelného stárnutí

Charakteristika vývoje celkového nefelometrického zákalu vzorků během stárnutí, v relativních časových jednotkách (ekvivalent horkých dní), aproximovaná polynomem druhého stupně, je ukázána na obr. 6. Směrnice vývoje zákalu ředěného piva během stárnutí je menší než nárůst zákalu piva neředěného, což ukazuje na vzrůst koloidní stability HGB ředěného piva vodou. To samozřejmě platí pro HGB ředici vodu adekvátního chemického složení [1]. Poznamenejme, že zejména v případě mnohem mírnějších ředění „nesprávnou“, tj. značně okysličenou nebo ionizovanou vodou, používaných pro adjustaci piva v malém rozsahu stupňovitosti, může být koloidní stabilita zředěného produktu poškozena kyslíkem, železem nebo jinými ionty, posunem pH atd.

3.4 Charakteristika vývoje obsahu tanoidů

Na obr. 7 je ukázána křivka vývoje obsahu tanoidů během stárnutí dle stejné časově-teplotní

procedury jako na obr. 1. Znovu je nárůst obsahu tanoidů menší pro ředěné pivo, než pro pivo neředěné. Již pouhé vizuální srovnání grafů chladového (nebo přesněji celkového) zákalu a obsahu tanoidů během stárnutí naznačuje existenci určité korelace mezi oběma jevy. Za účelem matematického vyjádření této korelace jsou na obr. 8 vyneseny hodnoty vývoje chladového zákalu proti hodnotám obsahu tanoidů během stárnutí pro obojí (ředěné i neředěné) pivo. Ačkoliv mají uvedené výsledky pouze metodický charakter, vyznačují se vysokou korelací. Ještě lepší korelace než lineární, ukázané na obr. 8. a, může být dosaženo pomocí proložení polynomm druhého stupně (obr. 8. b). Poměrně dobré korelace se dosáhne také proložení nefelometrických charakteristik tepelného stárnutí piva jednoduchou mocninou funkcí (obr. 8. c). To naznačuje existenci jisté koncentrační lag-fáze, nebo přesněji existenci minimální koncentrace tanoidů, které spolu s proteiny tvoří v pivu chladový zákal během jeho koloidního stárnutí, jak bylo pozorováno i Mc Murroughem [18] v ležácích vyrobených klasickou technologií.

3.5 Vztah mezi obsahem tanoidů ředěného a neředěného piva

Porovnáním relativních trendů vývoje tanoidových křivek během stárnutí ředěného a neředěného piva, ukázaných na obr. 7, je vidět souvislost mezi obsahem tanoidů v obou pivech. To je přímo prokázáno vnesením hodnot obsahu tanoidů v ředěném pivu v závislosti na obsahu tanoidů v pivu neředěném do grafu na obr. 9, který ukazuje, že korelace je lineární. Z toho vyplývá, že sledování vývoje hodnot obsahu tanoidů v neředěném HGB pivu během filtračních a stabilizačních procesů, např. metodou dle Sladkého a Dienstbiera [19], umožňuje kontrolu koloidní stability a doby trvanlivosti ředěného finálního produktu.

3.6 Vývoj zákalu ve finálním lahvovém (zředěném) HGB produktu

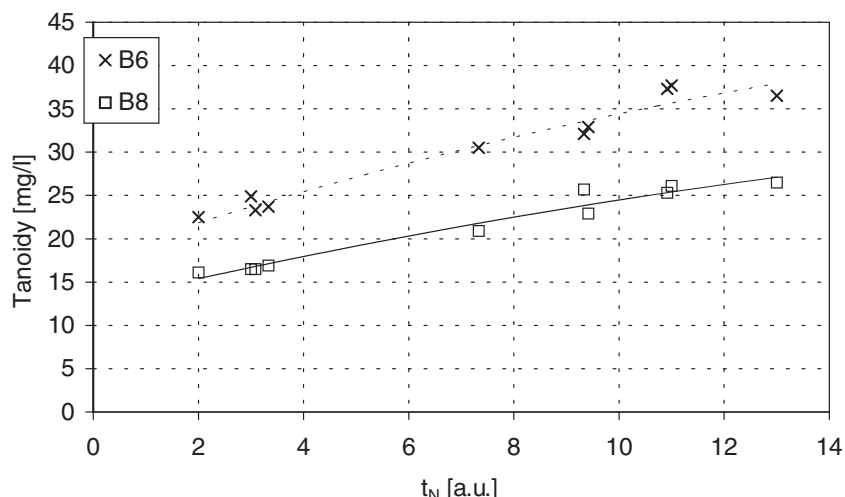
Pro hodnocení doby trvanlivosti finálního výrobku mohou být dosažené výsledky komplexních fyzikálních (tepelných) a chemických (titračních) analýz HGB piva korelovány (nebo tzv. „okalirovány“) experimentálně srovnáním se skutečnou dobou trvanlivosti piva za reálných transportních a skladovacích podmínek trhu. Velkou výhodou vyvinuté komplexní metodiky „BETA“ je, že může být provedena na vzorcích přímo z obchodu v uzavřených komerčních lahvích (např. pomocí metod popsanych Sladkým a Dienstbierem v [3, 4]). Pro lahvé pivo typu světly ležák, analyzované v této studii, je přibližný korelační faktor mezi použitými relativními časovými jednotkami a průměrnou dobou trvanlivosti tohoto výrobku na trhu (stanovenou počtem dní před dosažením hodnoty celkového nefelometrického zákalu dvě jednotky EBC) okolo 20.

3.7 Komplexní turbidimetrická analýza příčin koloidní nestability finálního produktu

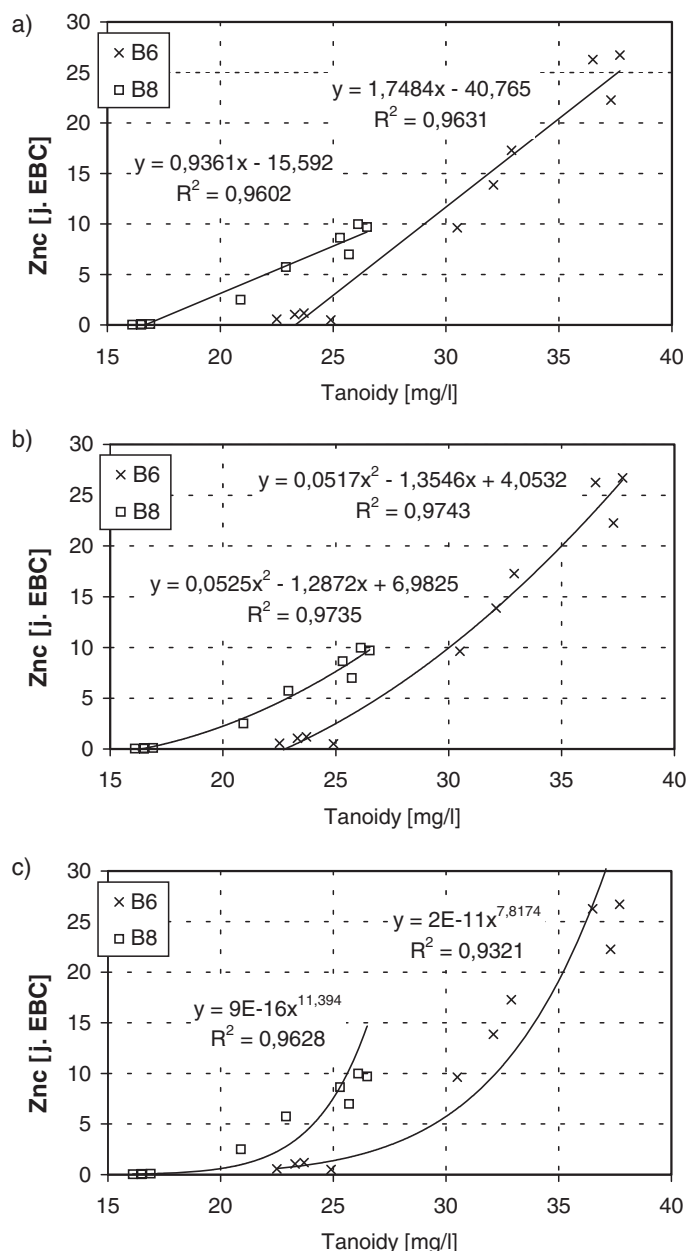
První aplikací komplexní turbidimetrické analýzy koloidní stability piva je přirozeně monitoring homogenity finálního produktu a systematický výzkum materiálových a technologických příčin koloidní nestability piva (viz např. [3, 4, 20–22]). V případě studovaného piva byl mimo jiné pozorován až 40% rozptyl hodnot chladového zákalu, což je ilustrováno vnesením hodnot chladového zákalu, měřeného na dvaceti lahvích stejného piva na konci doby trvanlivosti, do grafu na obr. 10. Tato nehomogenita produkce, související pravděpodobně s průnikem vzduchu do prostoru hrdla lahví [23], byla asi způsobena poruchou přepěňovací trysky plničky. Poruchy tohoto typu mohou být obvykle primární příčinou velkého rozptylu dat chladových zákalů, pozorovaných během stárnutí lahvových piv stejné značky a šarže, např. i v pracích [13, 14].

4 ZÁVĚR

Koloidní stabilita HGB ředěného piva, související s interakcemi proteinů s tanoidy, je v korelaci s obsahem tanoidů neředěného piva. Současné měření vývoje zákalu a vývoje obsahu tanoidů může být, po korekci na specifické fyzikálně-chemické podmínky stárnutí a skladování, efektivně využíváno k vyhodnocování koloidní stability finálně stočeného HGB produktu. Nejvýhodnější je provádět měření zákalu během stárnutí piva přímo v uzavřených komerčních lahvích.



Obr. 7 Vývoj obsahu tanoidů během zrychleného stárnutí (dle použité teplotně-časové procedury na obr. 1). Čas stárnutí t_N je vyjádřen v relativních jednotkách (a.u.) odpovídajících počtu teplých dní.



Obr. 8 Srovnání kinetiky vývoje chladového zákalu Zn a vývoje obsahu tanoidů během vynuceného stárnutí neředěného (B6) a ředěného (B8) piva; a) vyhodnocení křivky lineární regresi, b) polynomiálním fitováním a c) fitováním jednoduchou mocninou funkcí.

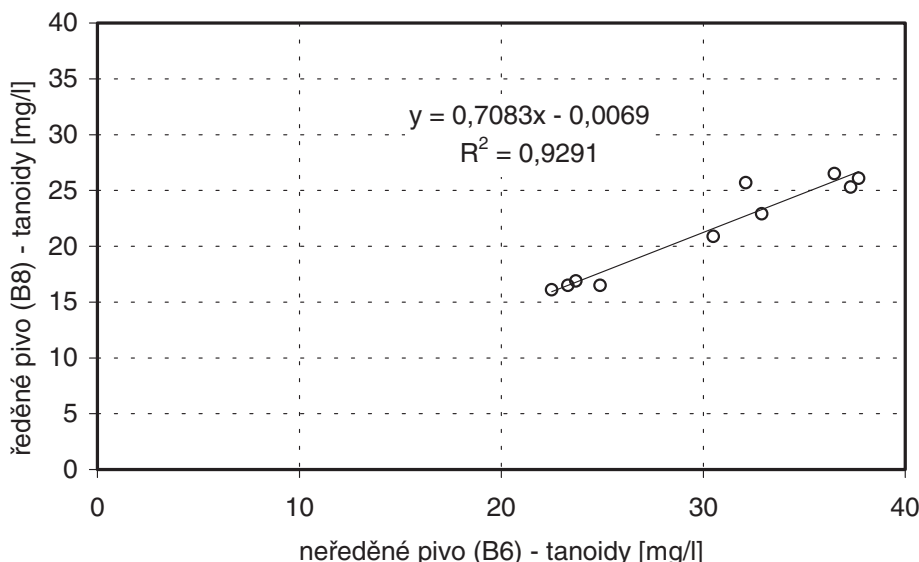
Pro obě turbidimetrické (nefelometrické) zkoušky koloidní stability piva, tj. fyzikální tepelným šokováním a chemickou titrací, je analyticky a ekonomicky efektivní použít jedinou komplexní turbidimetrickou metodu a aparaturu, stručně označenou názvem „BETA“.

Vyvinutá metodika turbidimetrických analýz piva „BETA“ je zvláště účinná pro komplexní kontrolu a řízení kvality pivovarských a sladařských materiálů a technologií.

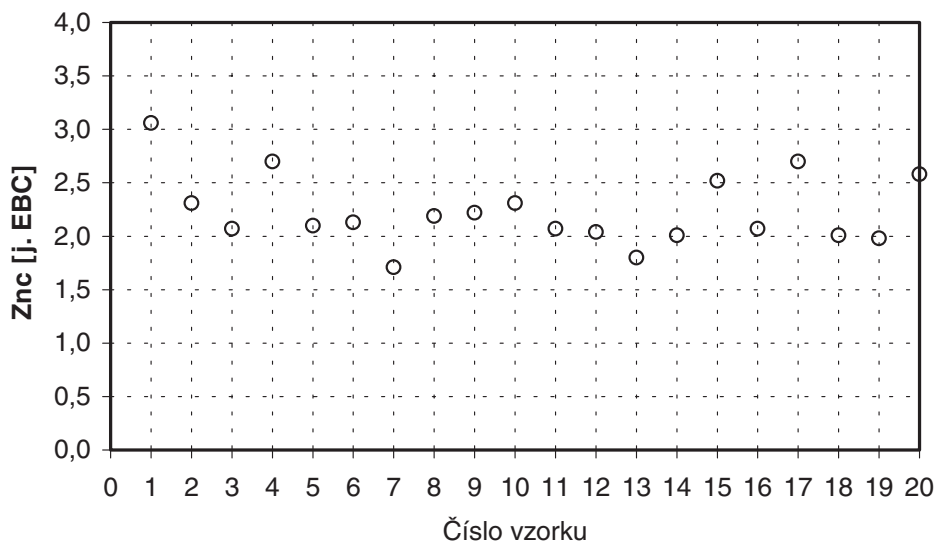
Lektoroval Ing. Pavel Dostálek, CSc.
Do redakce došlo 19. 4. 2004

Literatura

- [1] Ringholt, M.: Worldwide acceptance – High gravity brewing/high gravity blending. Brauwelt International, 2003/II, s. 91.
- [2] Sladký, P., Císařová, H., Dienstbier, M., Gabriel, P.: Direct analyses of beer macromolecular complexes by means of a new differential nephelometric titration method. Kvasny Prum. **48**, 2002, s. 267.
- [3] Sladký, P., Dienstbier, M.: Modular turbidimeter for the practical education in brewing and beverage industry, part 1. Kvasny Prum. **46**, 2000, s. 280.
- [4] Sladký, P., Dienstbier, M.: Modular turbidimeter for the practical education in brewing and beverage industry, part 2. Kvasny Prum. **46**, 2000, s. 321.
- [5] Sladký, P., Dienstbier, M.: Improved procedures for complex monitoring beer colloidal stability by means of dual angle turbidimetric and titration system DATTS, part 1. Kvasny Prum. **47**, 2001, s. 122.
- [6] Sladký, P., Dienstbier, M.: Improved procedures for complex monitoring beer colloidal stability by means of dual angle turbidimetric and titration system DATTS, part 2. Kvasny Prum. **47**, 2001, s. 195.
- [7] Sladký, P., Kellner, V., Císařová, H., Čejka, P., Čulík, J., Dienstbier, M.: Simultaneous differentiation of colloidal and flavour ageing of commercially bottled lager beer – a case study. Symp. Eur. Brew. Conv., Monograph 31, Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 2001, Paper No. 18.
- [8] 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.
- [9] Sladký, P., Císařová, H.: Analytical features of turbidimetric characteristics of the beer aging assays – internal research report. Published by the Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, 2003.
- [10] Sladký, P., Dienstbier, M.: Turbidimetric titration analyses of classical kieselguhr filtration. Kvasny Prum. **49**, 2003, s. 188.
- [11] Chapon, L.: Der Begriff Tannoide. Monatsschr. Brauwiss. **46**, 1993, s. 263.
- [12] Schild, E., Weyh, H., Zurcher, Ch.: Die Vorausbestimmung der Eiweisstabilität von Export Bieren. Brauwissenschaft **17**, 1964, s. 289.
- [13] Hegarty, P. K., Hartland, T.: Prediction of colloidal stability. Proc. Eur. Brew. Conv. 27th Cong., Cannes, 1999, s. 209.
- [14] Leemans, Ch., Pellaud, J., Melotte, L., Dupire S.: Opportunities for lag phase



Obr. 9 Srovnání vývoje obsahu tanoidů během stárnutí neředěného a zředěného piva.



Obr. 10 Ukázka kontroly homogenity produkce lahvého piva jedné šarže a jedné značky pomocí měření chladového zákalu Znc 20 vzorků přímo v uzavřených lahvích (měřeno na konci doby trvanlivosti). Výsledky ukazují velký rozptyl hodnot chladového zákalu (inkubovaného 24 hodin při teplotě 0 °C) následkem značného poškození koloidů piva oxidací vzduchem přítomným v prostoru hrdla lahve v důsledku špatné funkce přepěňovacího zařízení plničky.

- prediction: A new tool to assess beer colloidal stability. Proc. Eur. Brew. Conv. 29th Cong., Dublin, 2003.
- [15] Chapon, L.: Nephelometry as a method for studying the relation between polyphe- nols and proteins. J. Inst. Brew. **99**, 1993, s. 49.
 - [16] Dienstbier, M., Císařová, H., Gabriel, P., Sladký, P.: Beer turbidity analyser – BETA mod. 2000 – users manual. Published by the Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, 2000.
 - [17] Dienstbier, M., Císařová, H., Gabriel, P., Sladký, P.: Dual angle turbidimetric titri- meter and sedimentometer – DATTS mod. 2000 – users manual. Published by the Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, 2000.

- [18] McMurrough, I., Madigan, D., Kelly, R. J.: Evalution of rapid colloidal stabilization with polyvinylpyrrolidone (PVPP). J. Am. Soc. Brew. Chem. **55** (2), 1997, s. 38.
- [19] Sladký, P., Císařová, H.: Complement time hot-cold forcing – A new method for improved prediction of beer age and shelf life. To be published in Kvasny Prum. **50**, 2004.
- [20] Bamforth, Ch. W.: Beer haze. J. Am. Soc. Brew. Chem. **57**, 1999, s. 81.
- [21] Chapon, L.: The mechanics of beer sta- bilisation. Brew. Guardian, **123** (12), 1994, s. 46.
- [22] Siebert, K. J.: Effect of protein-polyphe- nol interactions on beverage haze, sta- bilization and analyses. J. Agric. Food Chem. **47**, 1999, s. 353.
- [23] Šavel, J.: Aerobic and anaerobic beer ageing. Kvasny Prum. **49**, 2003, s. 114.