

SVĚTELNÁ DEGRADACE PIVA A TVORBA LETINKOVÉ PŘÍCHUTI

JAKUB ŠKODA^a, PETR GABRIEL^a
a MIROSLAV DIENSTBIER^b

^a Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, ^b Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Lípová 15, 120 44 Praha 2
gabriel@karlov.mff.cuni.cz

Došlo 18.5.15, přepracováno 27.7.15, přijato 2.9.15.

Klíčová slova: pivo, fotodegradace, letinková příchut'

Obsah

1. Úvod
2. Složení piva s ohledem k jeho stárnutí a stabilitě
 - 2.1. Chemické složení piva
 - 2.2. Složení chmelu a jeho vliv při stárnutí piva
 - 2.3. Isohumulony, jejich vznik a vlastnosti
 - 2.4. Význam riboflavinu a jeho fotoprodukty
3. Světelná degradace piva a letinková příchut'
 - 3.1. Historie výzkumu světelného stárnutí
 - 3.2. Vlastnosti a analýza 3-methylbut-2-en-1-thiolu
 - 3.3. Mechanismus světelného stárnutí
 - 3.4. Další aspekty tvorby letinkové příchuti
 - 3.5. Možnosti omezení a kontroly tvorby letinkové příchuti
4. Závěr

1. Úvod

Pivo jako nápoj je známo již od pradávna. Jeho obliba po celém světě je velmi vysoká a neustále narůstá. U potravin včetně piva dochází působením tepla k tvorbě nežádoucích chutí či až k celkovému znehodnocení potraviny. Obdobné efekty však může vyvolávat i světelná expozice. Kromě nápojů jako je mléko či ovocné džusy podléhají této degradaci také všechny fermentované nedestilované nápoje, pivo nevyjímaje.

Světelné a tepelné působení na pivo i další fermentované nápoje má za následek nastartování či zrychlení chemických dějů, které vedou k senzorickým změnám. Světelně poškozené pivo vykazuje specifickou tzv. letinkovou (skunkovou, světelnou) příchut', pro spotřebitele obvykle velmi nepřijemnou.

Za letinkovou příchut' je zodpovědná látka MBT – 3-methylbut-2-en-1-thiol, která vzniká po osvětlení piva

viditelným a ultrafialovým světlem reakcí rozpadajících se isomerů hořkých chmelových kyselin se sirnými zbytky.

Předkládaná práce shrnuje poznatky o světelném stárnutí piva. Soustřeďuje se na chemické složení látek ovlivňujících degradační procesy v pivu, mechanismy vzniku letinkové příchuti, historii výzkumu těchto procesů a na závěr na možnosti kontroly a omezení tvorby této příchuti.

2. Složení piva s ohledem k jeho stárnutí a stabilitě

2.1. Chemické složení piva

Pivo je disperzní soustavou více než tisíce různých sloučenin a zároveň koloidním vodným roztokem, který obsahuje mnoho druhů makromolekul od bílkovin a nukleových kyselin až po sacharidy a lipidy. Chemické složení se mění v závislosti na použitých základních surovinách a na technologii výroby. Podle obsahu extraktu původní mladiny a podle stupně prokvašení obsahuje pivo asi 2 až 6 % extraktivních látek. Mezi hlavní součásti extraktu patří sacharidy (dextryny, mono- a oligosacharidy, maltosa, maltotriosa, pentosa a mnoho dalších), 6–9 % tvoří dusíkaté látky. V pivu jsou dále obsažené polyfenolové látky (100–180 mg l⁻¹), hořké látky z chmele (15–40 mg l⁻¹, viz dále), barviva melanoidiny, glycerol, lipidy, heterocyklické látky a také vitaminy a ethanol. Díky těmto látkám je energetická hodnota piva vysoká, pohybuje se okolo hodnoty 1500 kJ l⁻¹ pro 10° pivo¹.

2.2. Složení chmelu a jeho vliv při stárnutí piva

Chmel je jednou ze základních surovin, která se pro výrobu piva používá. Využívá se samičích rostlin chmele, které ve svých listenech obsahují stovky sekundárních metabolitů mnoha různých skupin organických látek. Jsou to zejména chmelové pryskyřice složené z chmelových alfa- a beta- hořkých kyselin, dále pak chmelové silice a chmelové polyfenoly. Z hlediska světelné degradace je důležité, že chmel dodává látky schopné uvolnit prekurzory pro vznik sloučeniny zodpovědné za tvorbu letinkového aroma.

Nejdůležitější složkou chmelových pryskyřic jsou hořké chmelové kyseliny, které dosud nebyly nalezeny v žádné jiné rostlině. Až 30 % látek ze sušené samičí hlávky chmele mohou být právě hořké kyseliny. Obecně pro rostliny platí, že obsah sekundárních metabolitů je relativně nízký, neboť mohou být pro samotnou rostlinu toxické. Chmel tuto skutečnost dokázal obejít vylučováním a ukládáním metabolitů do mimobuněčných orgánů – tzv. lupulinových žláz. Hořké kyseliny chmelu jsou dvojího druhu – α-kyseliny a β-kyseliny, pojmenované podle pořadí jejich

objevení. Jsou slabými organickými kyselinami jen mírně rozpustnými ve vodě s taktéž slabou hořkou chutí. Označení „hořké chmelové kyseliny“ odkazuje na skutečnost, že jako prekurzory dávají vznik tzv. iso- α -kyselinám zodpovědným za hořkou chuť v pivu. Alfa kyseliny, označované také jako humulony (podle většinové komponenty jejich směsi), se skládají ze tří hlavních složek – jednoho homologu – humulonů, a dvou isomerů – kohumulony a adhumulony, které se liší pouze postranním řetězcem na uhlíku C-2 podle připojení různých hydrofobních reziduí aminokyselin leucinu, valinu či isoleucinu. Podobně také β -kyseliny, neboli lupulony, sestávají ze tří analogů, lupulonů, kolupulonů a adlupulonů².

Ačkoliv všechny chmelové kyseliny pocházejí ze stejného prekurzoru (6-deoxy- α -kyseliny), různá substituce na uhlíku C-6 mění výrazně jejich vlastnosti. Při pH mladiny je rozpustnost humulonů několikanásobně vyšší (cca 40–60 mg l⁻¹ v závislosti na teplotě v rozmezí 25 až 100 °C) než u lupulonů (1–9 mg l⁻¹). Jiné rozpuštěné materiály se při zchlazení vysrážejí. Při vaření mladiny dochází k izomerizaci humulonů (pKa ~ 5) na isohumulony (s pKa ~ 3), které jsou mnohem více rozpustné ve vodných roztocích. Lupulony díky absenci skupiny terciárního alkoholu nepodstupují podobnou reakci a jsou náchylné k oxidativní degradaci, zejména na dvojných vazbách postranních řetězců². Isohumulony díky své náchylnosti na světlo hrají hlavní roli při světelné degradaci piva a tvorbě letinkové příchuti.

Chmel obsahuje kromě hořkých kyselin množství dalších látek jako jsou chmelové silice, humuleny aj. Při vaření mladiny se ze směsi mnoho látek ztratí či přemění na jiné své deriváty, jako jsou oxidy, epoxidy a další kyslíkaté látky, často zodpovědné za typickou vůni a chuť výsledného produktu.

2.3. Isohumulony, jejich vznik a vlastnosti

Základem pro typickou chuť piva jsou hořké látky z chmele a to i přesto, že poměr použitého chmele při výrobě piva vůči množství ječmene je velmi nízký. Humulony (α -kyseliny) jsou jednou z hlavních složek hořkých kyselin chmele a jsou taktéž nejvíce zodpovědné za hořkost výsledného produktu. Při varu mladiny dochází k isomerizaci humulonů a vzniku tzv. isohumulonů – (viz obr. 2). Typická koncentrace isohumulonů v pivu je v rozmezí 10–100 mg l⁻¹. Prahová hranice senzorického vnímání jejich hořkosti ve vodě je kolem 6 mg l⁻¹. V pivu díky dalším látkám, jako jsou proteiny či jiné uhlovodíky, které mohou chuťový efekt isohumulonů zakrývat, je senzorické vnímání jejich hořkosti méně intenzivní. Isohumulony jsou také zapojeny do tvorby a zachování stability pивní pěny, kdy může docházet v důsledku tvorby komplexů s proteiny obsaženými v pivu ke zpevnění pěnových bublin. V neposlední řadě chrání isohumulony pivo před nárůstem Gram-pozitivních bakterií. V membránách bakterií se chovají jako iontové kanály a narušují gradient těchto membrán. Na druhou stranu jsou to však právě isohumulony, které jsou spolu zodpovědné za zranitelnost

piva vůči světlu, neboť po pohlčení záření či přenosu energie z fotoreaktivní látky absorbující světlo mohou dát vznik 3-methylbut-2-enylovému radikálu. Z tohoto prekurzoru pak následně vzniká 3-methylbut-2-en-1-thiol (MBT), původce letinkové příchuti piva².

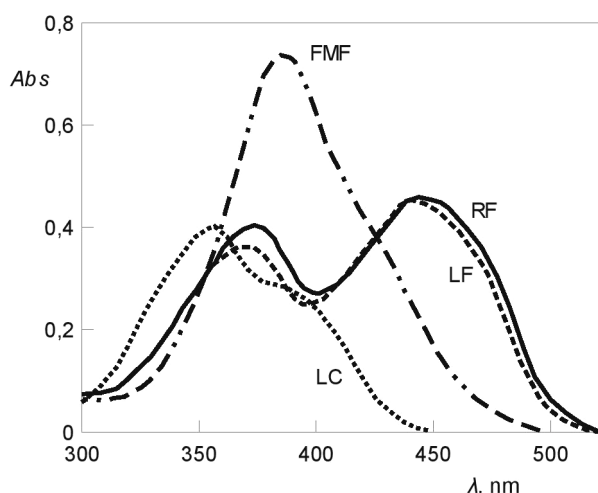
2.4. Význam riboflavinu a jeho fotoproducty

Flaviny jsou skupinou látek odvozených od 7,8-dimethylisoalloxazinu (7,8-dimethylbenzo[g]pteridin-2,4-dion), žlutě zbarvené organické sloučeniny s třemi cykly. Dle navázané funkční skupiny v pozici 10 pak rozlišujeme různé flaviny. Je známo, že hrají důležitou roli v mnoha enzymatických reakcích a také zásadní roli v biologických procesech při přenosu elektronů v dýchacím řetězci a při dějích jako je fototropismus (růst rostlin v závislosti na světle) či fototaxe (pohyb rostlin za světlem) a mnoha dalších. Nejznámější a v přírodě nejběžnější jsou flavinmononukleotid (FMN), flavinadeninindinukleotid (FAD) a riboflavin (vitamin B₂)³.

Z našeho pohledu je důležitý právě poslední ze zmíněných flavinů – riboflavin. Tento vitamin je obsažen z pivovarnických surovin nejvíce v ječmeni. Je poměrně termostabilní, takže přežívá beze změn i teplotu varu sladiny. Jeho koncentrace se při výrobě piva navíc mění působením kvasnic. Zvyšuje se při jejich růstu, aby se část pak následně spotřebovala při stacionární fázi jejich života. Typické hodnoty obsahu riboflavinu v hotovém pivu se pohybují kolem 0,02–1 mg l⁻¹ (cit.¹).

Absorpční spektra riboflavinu obsahují 4 významné píky na 220 nm, 265 nm, 375 nm a 445 nm. Všechny čtyři mají vysoké molární extinkční koeficienty, což značí přechody $\pi \rightarrow \pi^*$. Všechny flaviny ve vodním roztoku vykazují žlutou fluorescenci s maximem 520 nm (cit.²).

Sírné aminokyseliny (cystein jakožto pravděpodobný dárcé thiolového radikálu při vzniku MBT) ani hořké ky-



Obr. 1. Absorpční spektra riboflavinu a jeho fotoproductů (riboflavin (RF), lumichrom (LC), lumiflavin (LF), formylmethylflavin (FMF))

seliny neabsorbují viditelné světlo. Právě riboflavin však funguje jako tzv. fotosenzitizér – umožňuje přenos energie na zmíněné látky a tvorbu jejich excitovaných stavů. Princip tohoto přenosu je popsán dále.

Riboflavin byl důkladně studován v průběhu posledních desítek let zejména pro svou důležitost v medicíně a farmacii (jako člen vitaminů skupiny B, důležitých pro správné fungování metabolismu). Jeho fotochemické vlastnosti jsou podobné s ostatními flaviny, kdy při osvětlení může docházet ke třem základním reakcím – fotoredukce, fotodealkylace a fotoadice. Podle druhu flavinu a dalších podmínek reakce může docházet i k jejich kombinaci a vzniku různých fotoproduktů^{2,4–8}. Hlavními fotoprodukty těchto reakcí po osvětlení riboflavinu (RF) jsou lumichrom (LC), formylmethylflavin (FMF) a lumiflavin (LF) s poněkud odlišnými absorpčními spektry (viz obr. 1).

3. Světelná degradace piva a letinková příchut'

3.1. Historie výzkumu světelného stárnutí

Již v roce 1875 popsal Němec Lintner účinky světelného záření na kvalitu a chuť piva. Nepříjemnou pachut' piva po ponechání na světle označil za tzv. letinkovou (angl. lightstruck flavour, LSF), často také zmiňovanou jako skunkovou⁹. Od té doby se výzkumu její tvorby věnovalo mnoho desítek týmů vědců. De Clerck v roce 1934 ukázal souvislost tvorby letinkové příchuti s poklesem redoxního potenciálu¹⁰. Gray a spol.¹¹ tuto teorii potvrdili zjištěním, že měď a molekulární kyslík zmírňují tendenci k jejímu tvoření. Navíc jako první poukázali na přítomnost thiolů a sirovodíků ve světelně poškozeném pivu. K témuž závěru následně došli také Jacobssen a Högberg¹² pomocí činidel vázajících právě thiole, kteří zároveň zúžili efektivní oblast světla způsobujícího tvorbu letinkové příchuti na vlnové délky cca 420–520 nm. Obata a spol.¹³ byli v roce 1958 prvními, kteří spojili tvorbu letinkové příchuti s obsahem hořkých chmelových látek humulonů a lupulónů v pivu. O tři roky později pak již bylo jasné, že jsou to deriváty těchto hořkých látek – iso- α -kyseliny, jenž slouží jako prekurzory vzniku 3-methylbut-2-en-1-thiolu.

Tato látka byla v následujícím roce 1962 konečně s jistotou identifikována jako původce letinkové příchuti^{2,14}. Kuroiwa a spol.^{15–17} prokázali velkou část z chemických pochodů doprovázejících vznik letinkové příchuti. Nejprve zjistili, že k tvorbě typické skunkové příchuti nedochází u bezchmelového piva. Po přidání hořkých látek pocházejících z chmelového extraktu se již tato schopnost znovu objevovala. I další studie s modelovými roztoky ukázaly, že k tvorbě letinkové příchuti dochází při světlem vyvolané neenzymatické reakci flavinu (např. riboflavinu) jako senzitivizéru isohumulonů a vhodné látky jako zdroje siry. Skunková příchut' je jednoznačně spojena se vznikem látky 3-methylbut-2-en-1-thiolu (MBT). Zjistili také, že při tvorbě této látky je nejučinnější světlo o vlnové délce v rozmezí 350–500 nm. Na druhou stranu kyslík a další oxidační činidla, jako peroxid vodíku či

manganistan draselný v modelovém roztoku její tvorbu potlačují. MBT je díky své výrazné specifické chuti i při prahových koncentracích hlavní složkou letinkové příchuti. K její celkové chuti přispívají však i další sirmé látky včetně sirovodíku a methylthiolu, které vznikají taktéž působením světelného záření na velice různorodou směs látek v pivu^{2,14}.

Blondeel a spol. roku 1987 publikovali výsledky své práce ozařování roztoku isohumulonů v methanolu¹⁸. Při osvětlování transisohumulonů světlem vlnové délky 254 nm dochází k fotodegradaci transisohumulonů (a také isohumulonů obecně) se současným uvolněním prekurzoru MBT. Tyto reakce jsou proto označovány jako klíčové ke tvorbě letinkové příchuti při ozařování. Žádné jiné látky získané z chmele nenaznačují jakékoliv ovlivnění tohoto procesu².

Ke kvantifikování obsahu MBT po expozici piva na světlo byla vyvinuta analytická technika zachycování a koncentrace MBT v polymerní pasti (Tenax TA) v kombinaci s analýzou plynovou chromatografií¹⁹. Bylo tak zjištěno, že u stejného druhu piva, avšak v jiných typech láhve, bylo množství vytvořeného MBT úměrné schopnosti láhve propouštět světlo o vlnových délkách mezi 350 a 500 nm. Pokud se však porovnála tvorba MBT ve stejné láhvi pro různé druhy piva, objevily se podstatné rozdíly. Pro porozumění bylo provedeno osvětlování modelových roztoků obsahujících riboflavin, isohumulony a sirmé látky (cystein, cystin, sirovodík) v různých kombinacích. Následně se určovalo množství vytvořeného MBT. Po dodání riboflavinu se tvorba thiolu rázem zvýšila, v případě záměny sirmého proteinu za sirovodík v modelovém roztoku bylo k detekci MBT potřeba přidat kyselinu askorbovou v koncentraci vyšší než 50 mg l⁻¹. Výsledky experimentu tak ukázaly, že riboflavin je pro tvorbu MBT z isohumulonů a sirmého proteinu nezbytný coby fotochemický senzitivizér².

K dalšímu objasnění možného přispívání jednotlivých složek piva při formování MBT byly látky spjaté právě s tvorbou letinkové příchuti přidávány do piva v zelené láhvi, která byla následně vystavena slunečnímu záření. Tvoření MBT bylo velmi zrychleno přidáním isohumulonů i riboflavinu. Stejný efekt mělo přidání sirmých aminokyselin i askorbové kyseliny, sirovodík neměl efekt žádný a sulfit naopak tvorbu MBT tlumil. Stejně tak tmavší barva piva potlačila množství MBT po osvětlení. Sakuma a spol.¹⁹ došli z těchto výsledků k závěru, že hlavní cesta k letinkové příchuti a tvorbě MBT při osvětlení zahrnuje rozklad isohumulonů na 3-methylbut-2-enylový radikál, zatímco proteiny či aminokyseliny obsahující síru jsou zdrojem thiolového radikálu v riboflavinem fotosenzitivizovaných reakcích. Spojením obou radikálů pak nakonec vznikne MBT. V těchto procesech hraje významnou roli množství riboflavinu v pivu. Zejména toto má za následek rozdílnou náchylnost piv různých značek ke tvorbě letinkové příchuti. Z těchto poznatků vycházely i návrhy, že v případě odstranění riboflavinu z piva by bylo možné vyrobit světlu odolné pivo^{2,14}.

3.2. Vlastnosti a analýza 3-methylbut-2-en-1-thiolu

MBT (3-methylbut-2-en-1-thiol, reg. č. CAS 5287-45-6) je kapalina s bodem varu 123–126 °C. Je slabou kyselinou s rel. molární hmotností 102,2 (vypočtená hodnota $pK_a = 9,999$ (cit.²⁰)), obsahující jednu dvojnou vazbu a thiolovou funkční skupinu.

MBT je stabilní po dobu 2–4 týdnů dle skladování, se zvyšující teplotou jeho stabilita klesá, při působení ultrafialového záření dochází k tvorbě cyklických sloučenin.

Chuťová aktivita MBT je velmi vysoká. Čistá látka má palčivý pronikavý zápach, označovaný také jako „skunkový“ kvůli podobnosti se zápachem tchořích výměšků. Prahové hodnoty lidským čichem detegovatelné se pohybují v rozmezí 0,2–0,4 ng l⁻¹ ve vodě, v pivu pak je látka o něco méně aktivní s prahovým detekčním obsahem 4–35 ng l⁻¹. Detekční schopnost je však velmi osobitá a závislá na kvalitě čichu daného člověka^{14,21}.

Díky vysoké chuťové aktivitě je detekce a analýza MBT velmi náročná, neboť je zapotřebí velké přesnosti a citlivosti měřících metod. Tyto požadavky splňuje např. plynová chromatografie, ale také další metody. Některé z nich určují přímo množství MBT, jiné obsah sekundárních fotoproduktů po působení světla. Mezi tyto metody patří titrace měřící obsah thiolů, kolorimetrické stanovení

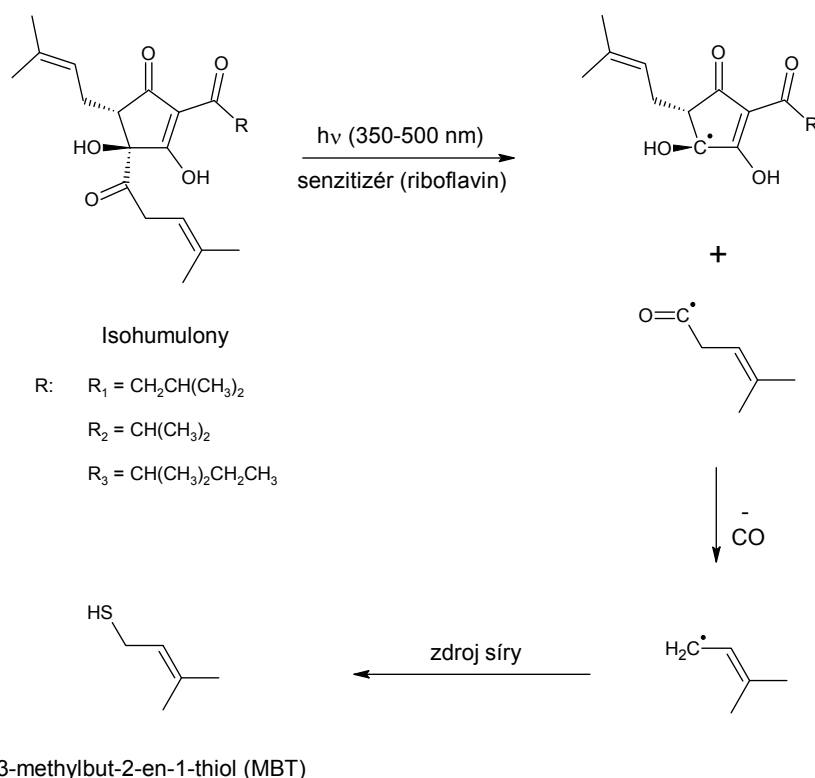
obsahu sirovodíku, měření změn redoxního potenciálu piva či chromatografie na silikagel¹⁴.

3.3. Mechanismus světelného stárnutí

Základem v současnosti obecně přijatého mechanismu tvorby letinkové příchuti je přenos excitační energie po absorpci světelného záření. První možností je excitace riboflavinu viditelným světlem (350–500 nm) do svého singletního stavu, který dává následně vznik tripletnímu stavu mezisystémovou konverzí. Tento excitovaný stav pak předá svoji energii isohumulonům, čímž vznikne jejich tripletní excitovaný stav. Ten může vzniknout také přímým osvitěním isohumulonů ultrafialovým zářením. V excitovaném stavu se isohumulony štěpí (tzv. Norrish Type I štěpení), čímž vzniká 4-methylpent-3-enylový radikál, který se po dekarboxylaci změní již na radikálový prekurzor MBT – 3-methylbut-2-enylový radikál. Ten se poté naváže na vhodný zdroj síry za vzniku MBT, jak je zobrazeno na obr. 2 (cit.^{2,22}).

3.4. Další aspekty tvorby letinkové příchuti

Již v polovině 20. století bylo určeno modré, fialové a blízké ultrafialové světlo jako světlo, které způsobuje



Obr. 2. Reakce štěpení isohumulonů po absorpci energie světla a následný vznik 3-methylbut-2-en-1-thiolu

poškození piva. Z dalších analýz vyplynulo, že jako nejvíce poškozující a vyvolávající tvorbu letinkové příchuti a jiných thiolů je oblast vlnových délek mezi 350–500 nm. Zelené a čiré sklo propouští oproti hnědému mnohem více světla z této oblasti a výrobky stáčené do lahví vyrobených z těchto skel jsou proto také více náchylné k světelnému poškození. Letinková příchut' se vyvíjí pouze během působení světla. Důležitá je celková světelná expozice, které je pivo vystaveno. Po krátkém osvitě a následném uskladnění ve tmě k dalšímu vývinu daného typu nežádoucí příchuti již nedochází¹⁴.

Jak již bylo zmíněno, sirmé aminokyseliny (např. cystein jakožto pravděpodobný dárcé thiolového radikálu při vzniku MBT) ani hořké kyseliny nemohou viditelně světlo absorbovat. Riboflavin funguje jako tzv. fotosenzitizer, který umožňuje přenos energie na zmíněné látky a tím tvorbu jejich excitovaných stavů. Kromě riboflavinů jsou v pivu obsaženy i další flaviny – flavinmononukleotid, flavinadeninukleotid či flavoproteiny, tedy bílkoviny obsahující jeden ze dvou předešlých flavinů. Tyto látky podstupují podobnou degradaci po působení světla a mohou se proto reakci vzniku MBT také účastnit¹⁴.

Nežádoucí vlastnosti isohumulonů při tvorbě MBT se výrobci piva v praxi snažili vylepšit použitím jejich redukováných derivátů. Redukci isohumulonů na různých místech jejich postranních řetězců (dvojně vazby či ketofunkční skupiny) vznikají dihydroisohumulony, tetrahydroisohumulony či hexahydroisohumulony². Nedávný výzkum však vyvrátil domněnku možnosti výroby světelně odolného piva za pomoci těchto redukováných derivátů, neboť i u nich dochází k jejich fotochemické degradaci²³. Tetrahydroisohumulony po ozáření vedou podobně jako isohumulony ke vzniku odštěpeného radikálu a následně vzniku MBT. Ostatní redukováné deriváty jsou ještě víc náchylné k rozkladu a dávají vzniknout aldehydům a následně velmi nepříjemné lepenkové příchuti²⁴.

Irwin a spol. zjistili²¹, že při změně koncentrace cysteinu při ponechání konstantní koncentrace riboflavinu a isohumulonů byla letinková příchut' intenzivní i pro nejnižší koncentrace cysteinu. To naznačovalo, že cystein není látkou řídící celkovou rychlost reakce. Naproti tomu intenzita letinkové příchuti se zvyšovala se zvyšováním koncentrace riboflavinu ve vzorku. Riboflavin je řídící komponentou v kinetice reakce. Snížení koncentrace riboflavinu by proto pro omezení citlivosti piv na světlo mělo být více efektivní než snížení koncentrace cysteinu.

3.5. Možnosti omezení a kontroly tvorby letinkové příchuti

Je množství metod, kterými lze kontrolovat či omezit světelné stárnutí piva. První, nejjednodušší a zároveň nejefektivnější z nich je omezení množství světla procházejícího obalem výrobku přímo do nápoje. Toho se dá docílit různými způsoby. Průchod světla lze omezit použitím tmavších a tlustších lahví či lahví potažených speciálními absorbujícími vrstvami. V praxi se však takových obalů nevyužívá příliš často vzhledem k jejich výrobní ceně či

váze. Pro pivo jsou nejčastěji používané láhve z hnědého či zeleného skla. Díky svým absorpčním vlastnostem (pohlcení záření kratších vlnových délek) jsou láhve z hnědého skla v omezení vzniku letinkové příchuti účinnější. Zelené láhve jsou však z pohledu spotřebitele často více žádoucí. Totéž platí i pro pivo stáčené do plechovek. Zde je sice zaručena úplná neprostupnost světla obalem a tím i imunita vůči vzniku světelné degradace, plechovky však mnohdy navozují u spotřebitelů pocit nižší kvality výrobku¹⁴. U sudového piva pochopitelně problém světelné degradace nehrozí.

Další možností prevence světelného stárnutí piva je úprava technologie výroby, tedy změna výrobních surovin či přidání vhodných aditiv do výsledného produktu. Dřívější práce popisují možnost vyloučení vzniku letinkové příchuti záměnou hořkých isohumulonů ve výrobním procesu za jejich redukováné deriváty, ovšem jak již bylo zmíněno výše, světelná degradace se tím nezastaví, pouze dojde ke vzniku jiných fotoproduktů a též jiných nežádoucích thiolových látek²⁴.

Snížení citlivosti piva vůči působení světla lze dosáhnout přidáním antioxidantů do finálního produktu. Citlivost vůči vzniku MBT je snížena i při vyšším obsahu rozpuštěného kyslíku v pivu, což je však nepříjemné, protože v takovém případě dochází k rychlé degradaci piva v důsledku jiných chemických pochodů. Další studie^{25–27} se věnují možnosti zhášení excitovaného stavu riboflavinu různými látkami, jako jsou tokoferoly, polyfenoly či terpeny, v souvislosti s možností zabránit z hlediska optického poškození piva nebezpečným procesům excitace kyslíku do singletního stavu či popsání tvorbě letinkového aroma. Sledováním vlivu různých druhů inhibitorů na tvorbu MBT (anthokyanogeny, tryptofol, kyselina askorbová) se věnovali zejména Pozdrik a spol.²⁸

Zkoumáním deaktivace excitovaného tripletního stavu riboflavinu bylo zjištěno, že polyfenolové látky mají oproti isohumulonům 550× větší šanci k získání energie z riboflavinu. Energie takto přenesená na fenolické látky však poté nejspíše stejně přejde na isohumulony, čímž dojde k jejich aktivaci a následnému rozkladu, jako v případě aktivace riboflavinem. Mechanismus vzniku MBT je přítomností těchto látek odkloněn jiným směrem, princip však zůstává stejný. V případě terpenů bylo na druhou stranu zjištěno, že excitaci riboflavinu vůbec nezahájejí.

4. Závěr

Výzkum posledních let objasnil mechanismy vzniku letinkové příchuti světelně poškozeného piva. Z hlediska těchto fotodegradacních procesů jsou z látek obsažených v pivu nejdůležitější tři základní komponenty – hořké kyseliny obsažené v chmelových pryskyřicích, riboflavin sloužící jako fotosenzitizer přenášející energii viditelného světla na hořké kyseliny a cystein, který zde vystupuje jako zdroj síry. Při varu mladiny dochází k isomerizaci hořkých kyselin a vzniku tzv. isohumulonů. Po své excita-

ci, ke které dojde buď přímo osvitěním ultrafialovým zářením či nepřímo po přenosu energie viditelného světla z excitovaného riboflavinu, se isohumulony štěpí a reagují s cysteinem za vzniku MBT – 3-methylbut-2-en-1-thiolu – látky zodpovědné za nepříjemnou letinkovou příchut' světelně degradovaného piva.

Omezit světelné stárnutí a tvorbu letinkové příchuti v pivu je možné především zabráněním přístupu světelného záření do nápoje při přepravě a skladování. Hnědé láhve mají lepší absorpční vlastnosti než zelené láhve, propouštějí méně světla v modré části spektra, plechovky zamezují průchodu světla úplně. S ohledem na různé požadavky spotřebitelů na obaly je stále aktuální problematika vývoje takové výrobní technologie piva, která by zajistila, aby pivo nepodléhalo světelné degradaci. Dostatečné fotostability piva při zachování uspokojivé sensorické kvality však nebylo dosud dosaženo.

LITERATURA

- Kosař K., Procházka S. (ed.): *Technologie výroby sladu a piva*, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., Praha, 2000.
- Heyerick A.: *Dissertation*. University Ghent, Ghent 2001.
- Insińska-Rak M., Golczak A., Sikorski M.: *J. Phys. Chem. A* 116, 1199 (2012).
- Ahmad I., Rapson D. C.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 8, 217 (1990).
- Ahmad I., Fasihullah Q., Noor A., Ansari I. A., Ali Q. N. A.: *Int. J. Pharm.* 280, 199 (2004).
- Ahmad I., Fasihullah Q., Vaid F. H. M.: *J. Photochem. Photobiol.*, B 75, 13 (2004).
- Ahmad I., Fasihullah Q., Vaid F. H. M.: *J. Photochem. Photobiol.*, B 82, 21 (2006).
- Ahmad I., Fasihullah Q., Vaid F. H. M.: *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 5, 680 (2006).
- Lintner C.: *Lehrbuch der Bierbrauerei*. Braunsch. Vieweg, 1875.
- De Clerck J.: *J. Inst. Brew.* 40, 407 (1934).
- Gray P., Stone I., Rothschild H.: *Wallerstein Lab. Commun.* 4, 29 (1941).
- Jacobssen, B., Högberg, B.: *Wallerstein Lab. Commun.* 10, 5 (1947).
- Obata Y., Koshika M.: *Agr. Biol. Chem.* 25, 588 (1961).
- Templar J., Arrigan K., Simpson W. J.: *Brew. Dig.* 70, 18 (1995).
- Kuroiwa Y., Hashimoto H.: *Rep. Res. Lab. Kirin Brew. Co.* 3, 35 (1961).
- Kuroiwa Y., Hashimoto H.: *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.* 1961, 28.
- Kuroiwa Y., Hashimoto N., Hashimoto H., Kobuko E., Nakagawa K.: *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.* 1963, 181.
- Blondeel G. M. A., De Keukeleire D., Verzele M.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* 1, 2715 (1987).
- Sakuma S., Rikimaru Y., Kobayashi K., Kowaka M.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 49, 162 (1991).
- Chembase.cn: <http://en.chembase.cn/molecule-173420.html>, staženo 30. června 2014
- Irwin A. J., Bardeleau L., Barker R. L.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 51, 1 (1991).
- De Keukeleire D., Heyerick A., Huvaere K., Skibsted L. H., Andersen M. L.: *Cerevisia* 33, 133 (2008).
- Heyerick A., Zhao Y., Sandra P., Huvaere K., Roelens F., De Keukeleire D.: *Photochem. Photobiol. Sci.* 2, 306 (2003).
- Huvaere K., Olsen K., Andersen M. L., Skibsted L. H., Heyerick A., De Keukeleire D.: *Photochem. Photobiol. Sci.* 3, 337 (2004).
- Cardoso D. R., Olsen K., Moller J. K. S., Skibsted L. H.: *J. Agric. Food Chem.* 54, 5630 (2006).
- Shen L., Ji H.-F.: *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 199, 119 (2008).
- Shen L., Ji H.-F.: *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 854, 106 (2008).
- Pozdrik R., Roddick F. A., Rogers P. J., Nguyen T.: *J. Agric. Food Chem.* 54, 6123 (2006).

J. Škoda^a, P. Gabriel^a, and M. Dienstbier^b
^aDepartment of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in Prague, Prague, ^bResearch Institute of Brewing and Malting, Prague): **Photodegradation of Beer and Formation of Lightstruck Flavor**

Beer as well as all other non-distilled fermented beverages suffers from light induced chemical changes which result in flavor degradation. As a consequence, specific off-flavor called lightstruck (skunky) is developed in beer exposed to light. The compound responsible for skunky flavor is 3-methylbut-2-en-1-thiol. The present review summarizes the knowledge about light induced beer aging. It focuses on the chemical composition of substances affecting the degradation processes in beer, mechanisms of lightstruck flavor formation, history of the study of these processes and finally the possibilities of controlling and reducing the lightstruck flavor formation.