

Ochranný vliv barvy lahví proti škodlivému působení slunečního světla na pivo

VSEVOLOD POSPÍŠIL, pokusné a vývojové středisko VÚPS Praha - Braník, MOJMÍR KRÍŽ, výzkumné pracoviště n. p. Obalové a lisované sklo Dubí u Teplic

621.798.14 : 663.4

Stále vzrůstající poptávkou po lahrovém pivu bylo vyvoláno mnoho otázek, týkajících se zachování dobré kvality piva v lahvích. Studium všech vlivů, které působí na pivo v lahvích, je v zahraniční literatuře věnováno mnoho odborných a vědeckých článků. Jednou z řešených otázek je také vliv slunečního světla na chuťové vlastnosti piva (letinková příchut) a ochranný vliv lahví proti škodlivému slunečnímu záření.

Gray, Stone a Rothchild [1] provedli velmi podrobná studia v tomto směru, ale již dříve byly zkoumány mnohé fotochemické reakce u aldehydů, ketonů, čistých cukrů a otázky vlivu světla na bílkoviny a podobné látky. Podle těchto údajů lze si vytvořit všeobecnou představu o charakteru fotochemického rozkladu složek piva.

Pokusy s letinkovou příchutí prováděl již v roce 1876 Huth [2] a došel k závěru, že ji nezpůsobuje ani alkohol, ani chmelové a bílkovinné složky, ale nějakým neznámým způsobem kvasnice. Také Brand [3] v r. 1908 rozebíral charakteristickou pachut a popsal metody pro zkoušení ochranné schopnosti různých druhů lahví. Došel k podobnému závěru, a to, že látky vyvolávající letinkovou příchut přišly do piva při kvašení. Mendlik [4] zjistil pokles r_H a vytvoření stop CO v pivě vystaveném světlu a doporučoval určení stop CO jako měřítko doby účinku světla. Tento problém však není tak jednoduchý. De Clerck [5] ve svém článku o oxydačně redukčním potenciálu piva se zmiňuje o pokusech s účinkem světla na pivo a dochází k závěru, že letinková příchut piva je spojena s určitým druhem redukčního procesu.

Pivo je vodný roztok alkoholu, uhlohydrátů, kyslíčnicku uhličitého, bílkovin a jejich štěpných produktů, tříslovin, chmelových pryskyřic a malých množství barvicích a chuťových látek. Vezmeme-li v úvahu tuto skutečnost, nepřekvapí nás, že v takovém roztoku musí nastat fotochemický rozklad

při působení slunečního světla. Účinek světla na pivo se studoval různými způsoby [6]. Měřil se jeho vliv na chuť piva, na redox-potenciál a na tvorbu sirovodíku a kyslíčnicku uhelnatého. Pro experimentální účely se srovnávalo fluoreskující světlo se slunečním světlem. Určovala se část spektra, která působí nejúčinněji znehodnocování piva. Zkoumaly se různé barevné pivní láhve jak pro jejich spektrální znaky, tak i pro schopnost chránit pivo. Nebylo opomenuto ani zkoumání složení letinkové přichuti a její kvantitativní určení [7].

Pivo má tu vlastnost, že stopy látek vytvořených fotochemickými reakcemi se ihned zjistí podle vůně a změnou chuti. Pivo může obsahovat až 1 % bílkovinných látek ze sladu, v nichž je charakteristickou složkou síra, a může také obsahovat různé rozpustné sloučeniny síry, které jsou výsledkem metabolismu kvasnic. Sloučeniny síry jako cystein a glutathion, které obsahují sulfhydrylovou skupinu, jsou obsaženy v kvasnicích. Složitější látky se sulfhydrylovými skupinami jsou bez zápachu, ale jednodušší látky této skupiny jako merkaptany s nízkou molekulovou hmotností mají charakteristický zápach. Jejich přítomnost i v nejnepatrnějším množství stačí, aby vyvolala zjistitelný zápach. Přidáním nepatrné stopy etylmerkaptanu a jiných látek se sulfhydrylovými skupinami s nízkou molekulovou hmotností k normálním pivům se vytvoří charakteristická letinková vůně. Není pochyby, že přítomnost sloučenin, které mohou vytvořit stopy jednodušších látek se sulfhydrylovými skupinami způsobují patrnou citlivost piva k slunečnímu světlu. Nejjednodušší složkou této skupiny je sirovodík. Bylo potvrzeno, že fotochemickými reakcemi v pivě se vytváří sirovodík a na tomto principu byla vyvinuta kapková zkouška, která spočívá na vytvoření tmavé skvrny na papírku s octanem olovnatým stopami sirovodíku v plynech vznikajících v pivu.

Kapková zkouška umožňuje objektivní měření fotochemického účinku slunečního světla na pivo a je vhodným doplňkem organoleptického posouzení zvláště v těch případech, kdy je toto odkázáno na čichovou nebo chuťovou paměť u vzorků posuzovaných s určitým časovým odstupem. Kapkovou zkouškou se vytvoří skvrna, jejíž intenzita kolísá podle koncentrace sirovodíku v plynech, uvolňovaných ze vzorku piva. Je nutno zdůraznit, že letinková příchutí piva je tvořena komplexem zapáchajících sloučenin, z nichž jednou složkou je sirovodík, který je z nich nejtěkavější a nejsnáze oxydatelný vzduchem. Vzhledem k této snadné oxydatelnosti lze letinkovou příchutí pozorovat i v případech, kdy kapková zkouška je negativní (nevytvoří se skvrna).

V souvislosti se spojenými vlivy světla a vzduchu na pivo jsou zajímavé výsledky, které uvádějí Gray, Stone a Rothchild (tabulka 1).

Tabulka 1

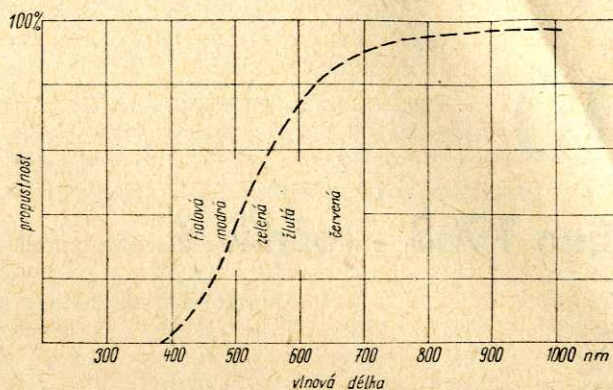
Doba vystavení účinku světla	ITT ve vteřinách		Relativní letinková příchutí	
	malý objem vzduchu	velký objem vzduchu	malý objem vzduchu	velký objem vzduchu
bez expozice (kontrola)	190	255	—	—
3 h	115	630	+++	++
7 h	105	1000	++	+

Snížení hodnot ITT u vzorků s malým obsahem vzduchu je výsledkem vytvoření redukčních látek. Zvýšení hodnot ITT u vzorků s vysokým obsahem vzduchu ukazuje v jakém rozsahu nastala oxydace.

Novější práce ve studiu letinkové příchuti piva ukazují, že při fotochemických reakcích se uplatňuje také humulon a lupulon [8]. Vztah k letinkové příchuti mají zvláště prenylové skupiny¹⁾ humulonové a lupulonové molekuly. Z pokusů vyplynulo, že prenylmercaptan je látkou, která způsobuje letinkovou příchutí piva. Knorrova práce [9] vysvětlila některé vztahy mezi sloučeninami síry, letinkovou příchutí a stabilitou piva. Mezi látkami, které vyvolávají zákaly, jsou významné ty, jejichž -SH skupiny při oxydaci vytvářejí -S-S- vazby, a tím i větší flokulující částice. Letinková příchutí je podle zjištění podmíněna přesně definovatelnými látkami.

Sledováním tvorby letinkové příchuti bylo potvrzeno, že pivo v hnědých lahvích je lépe chráněno před škodlivými vlivy světla než pivo v zelených lahvích [10]. Neodborné a dlouhé skladování, jakož i nechráněná přeprava mohou vést ke zřejmému poškození chuti piva. V praxi je nutné, aby láhve poskytovaly pivu úplnou ochranu proti škodlivému vlivu světla.

Vzhledem k tomu, že i u nás stále stoupá obyt lahvevého piva, je třeba věnovat otázce ochranného vlivu skloviny používané k výrobě lahví zvýšenou pozornost. Tyto otázky byly podrobně sledovány výzkumným pracovištěm n. p. Obalové a lisované sklo, kde v rámci výzkumu spektrální propustnosti obalového skla byly prověřeny možnosti zvýšení ochranného vlivu skleněných obalů



Obr. 1. Spektrální propustnost světlého 10° piva (měřená síla vrstvy 30 mm proti kypetě s vodou)

pro potraviny. Ve spolupráci s pokusným střediskem VÚPS v Braníku byl pak prakticky ověřen ochranný vliv lahví před slunečními paprsky škodlivými pro pivo.

Aby bylo možno vyslovit požadavek na propustnost skleněných obalů — v našem případě pivních lahví — a vymezit vlnový rozsah světelného spektra pro hodnocení ochranné schopnosti lahví, byla nejdříve stanovena spektrální propustnost světlého piva. Barvu piva tvoří karamelové látky vzniklé z uhlohydrátů a melanoidy, které vznikají reakcí uhlohydrátů s aminokyselinami. Menší úloha se přičítá flobafenům. Ostatní složky piva jsou hlavně bezbarvé látky, které neabsorbují jakékoli záření viditelného spektra. Barevné látky piva mají svou barvu proto, že selektivně absorbují světlo v krátkovlnných částech viditelného spektra a současně propouštějí záření v pásmu žlutém, oranžovém a červeném. Společným působením dávají vjem hnědé barvy.

Podle provedených měření absorbuje světlé pivo především paprsky ultrafialové, ve viditelné části spektra pak převážnou část paprsků fialových a modrých. Dobře je to patrné na obr. 1, kde je znázorněna propustnost 3 cm silné vrstvy světlého 10° piva v závislosti na vlnové délce světla. Paprsky o delší vlně, zvláště paprsky žluté, červené a infračervené již pivo většinou propouští. Na základě těchto skutečností můžeme vyslovit požadavek na propustnost skleněných lahví, které by měly pohlcovat co nejdokonaleji všechny paprsky o vlnové délce kratší než 500 nm²⁾ a propouštět pokud možno jen paprsky žluté a červené. Z hlediska sklářské výrobní technologie je žádoucí, aby sklo dobře propouštělo infračervené záření. Vzhledem k tomu, že bílé obalové sklo propouští ultrafialové paprsky asi od 300 nm, bylo navrženo hodnocení ochranné schopnosti lahví na pivo podle propustnosti v rozmezí vlnových délek 300 až 500 nm, kterou je vymezen úsek škodlivého působení slunečních paprsků na pivo. K ověření správnosti těchto závěrů bylo vybráno 9 druhů lahví, proměřena jejich spektrální propustnost a byly provedeny zkoušky na ochranné působení proti vlivu škodlivých paprsků na pivo.

Křivky spektrální propustnosti těchto lahví jsou na obr. 2 a 3. Vlastnosti lahví použitých pro zkouš-

¹⁾ Dimetyllallylové skupiny z postranního řetězce strukturního vzorce.

²⁾ nm (nanometr) = 10⁻⁹ cm (dříve milimikron mμ.)

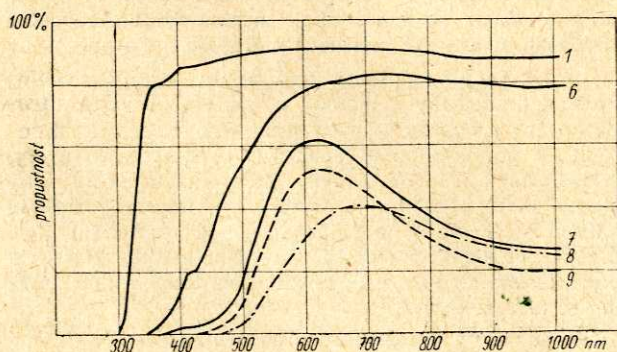
ky jsou uvedeny v tabulce 2 (hodnoty platí pro uvedenou průměrnou tloušťku stěn).

Tabulka je přehledem o barevném odstínu, použitých barvivech, průměrné tloušťce stěn, dominantní vlnové délce (která vyjadřuje barevný odstín číselně), dále o světlosti (celkové světelné propustnosti vzhledem k citlivosti lidského oka) a konečně o propustnosti v rozmezí vlnových délek 300 až 500 nm, kterou navrhujeme pro hodnocení ochranného účinku skel, neboť v tomto úseku je žádoucí plná absorpce světelných paprsků. Tato hodnota je vypočtena z poměru plochy pod křivkou propustnosti daného skla k celkové ploše ve zmíněných hranicích vlnových délek na obr. 2 a 3. Pro úplnost jsou v tabulce uvedeny také hodnoty infračervené (tepelné) propustnosti na vlnové délce 1000 nm. Prohlídkou křivek propustnosti použitých lahví lze zjistit, že i hnědými lahveami prochází sluneční světlo fialového, modrého a zeleného pásma, ale s malou intenzitou pro fotochemický účinek.

Tabulka 2

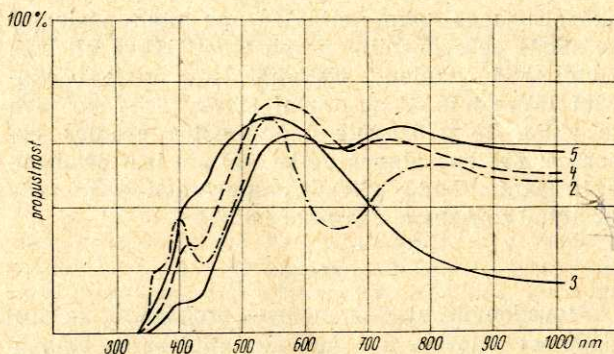
Číslo vzorku	Barva	Barviva	Prům. tloušťka stěny v mm	Dominantní vlnová délka nm	Světlost %	Propustnost při 300–500 nm	Tepelná propustnost při 1000 nm
1	bílá	—	4,5	531,0	83,1	74,0 %	88,0 %
2	smaragd. zelená	Fe, Cr	3,5	556,9	51,7	22,1 %	48,0 %
3	zelená	Fe, Cr	2,9	558,2	60,4	30,9 %	16,0 %
4	olivově zelená	Fe, Mn, Cr	3,7	567,0	62,6	22,8 %	51,0 %
5	olivová	Fe, Mn, Cr	3,2	570,3	53,9	12,3 %	57,5 %
6	světle hnědá	Mn, Fe	3,2	574,6	64,3	18,2 %	78,0 %
7	hnědá	Mn, Fe	3,0	578,2	40,5	3,2 %	26,5 %
8	tmavohnědá	Mn, Fe	4,6	581,9	16,2	0,4 %	25,0 %
9	tmavohnědá	ambr	3,8	579,0	35,4	1,1 %	18,5 %

Ochranný vliv jednotlivých druhů lahví byl zkoušen při ozařování slunečním světlem. Láhve byly naplněny standardním světlým pivem a vystaveny účinkům slunečních paprsků v době od 11 do 14 h, tj. polednímu slunci tak, aby podmínky zkoušky byly jednotné. Doba ozařování byla zvolena od 1/2 do 3 hodin působení slunečních paprsků (interval 1/2, 1, 1 1/2, 2 a 3 hod.). Po ozaření byly láhve s pivem uloženy ve sklepním prostoru, aby se vyrovnaly teploty. Před organoleptickým posouzením byla piva vytemperována na teplotu 15 °C k snadnějšímu rozlišení chuti a vůně. Hodnotilo se podle této stupnice:



Obr. 2. Spektrální propustnost lahví použitých pro zkoušky s pivem (křivky jsou přepočteny na průměrnou tloušťku stěny, uvedenou v tabulce)

1 — bílá; 6 — světle hnědá; 7 — hnědá; 8 — tmavohnědá;
9 — tmavohnědá (ambr)



Obr. 3. Spektrální propustnost lahví použitých pro zkoušky s pivem (křivky jsou přepočteny na průměrnou tloušťku stěny, uvedenou v tabulce)

2 — smaragdově zelená; 3 — zelená; 4 — olivově zelená;
5 — olivová

0 — bez chuťových změn

1 — postřehnutelná letinková příchut' nebo změna vůně

2 — slabá letinková příchut' nebo změna vůně

3 — výrazná letinková příchut' nebo změna vůně

4 — silná letinková příchut' nebo změna vůně

5 — velmi silná letinková příchut' nebo změna vůně.

Výsledky organoleptického posouzení jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

Číslo láhve		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ozařování 1/2 h	vůně	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	chuť	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ozařování 1 h	vůně	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	chuť	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Ozařování 1 1/2 h	vůně	2	2	2	1	1	2	0	0	0
	chuť	2	1	1	1	0	2	0	0	0
Ozařování 2 h	vůně	3	2	2	2	2	3	0	0	0
	chuť	3	3	3	2	1	3	0	0	0
Ozařování 3 h	vůně	5	4	4	4	2	3	0	0	0
	chuť	5	4	4	4	2	3	0	0	0

Zkoušky prakticky potvrdily již dříve známou zkušenost, že před slunečními paprsky je pivo nejlépe chráněno hnědými lahveami, včetně lahví z ambrové skloviny. Je to patrné i z tabulky výsledků organoleptického posouzení ozařovaných pív, kde letinková příchut' u piva v tmavohnědých lahvích nebyla zjištěna ani po tříhodinovém ozařování na slunci.

Vzhledem k tomu, že fotochemický účinek světla na pivo končí při délce vln asi 520 nm, tj. v zelené části spektra, lze předpokládat, že zvolené rozmezí hodnocení ochranné schopnosti lahví pro pivo podle propustnosti škodlivých paprsků v rozmezí 300 až 500 nm lze použít jako kritéria pro posuzování vhodnosti lahví pro pivo.

Zkoušky plně potvrdily zvolený rozsah i když se v zahraniční literatuře uvádí, že světelné paprsky s vlnovou délkou kratší než 400 nm jsou pohlcovány sklem láhve bez ohledu na jeho barvu. Křivky propustnosti skel zkoušených lahví však ukazují, že hranice plné absorpce u barvených skel je asi 350 nm a u bezbarvého skla 300 nm. Zvolený rozsah škodlivé propustnosti 300 až 500 nm je tedy účelný a láhve by měly mít v tomto vymezeném úseku světelného spektra minimální propustnost.

Z hlediska poskytované ochrany se hnědé láhve

ukázaly jasně jako nejlepší,³⁾ po nich následují ve shodě se spektrální propustností láhve olivové, žlutohnědé a zelené. Nejhorší jsou podle očekávání láhve bílé. Z absorpční křivky světelného piva je vidět, že neexistuje žádná ostrá hranice absorpce. Zvolená vlnová délka 500 nm leží přibližně v inflexním bodu křivky propustnosti a je tedy určitým způsobem charakteristická.

Závěr

Provedenými zkouškami bylo prokázáno, že propustnost skloviny a s ní související barva skleněných lahví má značný vliv na ochranné vlastnosti lahví proti škodlivému působení slunečního světla na pivo. Letinková příchutí, která je výsledkem fotochemického účinku slunečního světla na pivo, nevzniká v pivě stočeném do hnědých lahví ani po tříhodinovém ozáření slunečními paprsky, zatímco v lahvích ze zelené skloviny a v lahvích bezbarvých je znatelná již po 1—1 ½ hod. ozáření. Účelem zkoušek bylo nalézt vhodný způsob hodnocení lahví podle jejich ochranného vlivu poskytovanému pivu před škodlivým působením slunečních paprsků. Na základě provedených měření a praktické zkoušky byla pro posuzování ochranného vlivu lahví zvolena propustnost v rozmezí vlnových délek 300—500 nm, která se ukázala

³⁾ V SSSR je navrženo uvést v normě na pivní láhve jen barvu hnědou. V NSR je dán požadavek na láhve zlatožluté, které při vlnové délce 520 nm nemají propouštět více než 15 % záření.

ЗАЩИТНОЕ ВЛИЯНИЕ ЦВЕТА БУТЫЛОК ПРОТИВ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА ПОВРЕЖДАЮЩЕГО КАЧЕСТВО ПИВА

При помощи спектрального анализа изучалась светопроницаемость пива и девяти сортов бутылок изготовленных из стекла разного цвета. На основании измерений и результатов органолептических испытаний рекомендуется оценивать защитное качество пивных бутылок по критерию их светопроницаемости. Решающей является область вредных лучей, находящихся в пределах от 300 до 500 нм.

DIE SCHUTZWIRKUNG DER FARBE DER BIERFLASCHEN GEGEN DEN BIERSCHÄDIGENDEN EINFLUSS DES SONNENLICHTS

Es wurden Bestimmungen der spektralen Lichtdurchlässigkeit bei Bier und 9 Bierflaschensorten mit verschiedener Glasverfärbung durchgeführt. Aufgrund ausführlicher Messungen und organoleptischer Proben wird empfohlen, bei der Bewertung der Eignung von Bierflaschen die schädliche Lichtdurchlässigkeit in dem kritischen Umfang 300 bis 500 nm zu verfolgen.

PROTECTING EFFICIENCY OF BEER BOTTLES COLOUR AGAINST HARM- FUL SUNLIGHT

Light transmitting properties of beer and of 9 sorts of beer bottles of different colours have been studied by means of spectral analysis. The results of accurate measurements and organoleptic tests indicate that the protecting properties of bottles should be determined by measuring the light transmission in the 300—500 nm range this being the critical band of radiation harmful to beer.

účelnou. Láhve vhodné pro pivo musí v tomto rozmezí propouštět minimální množství záření, tj. pohlcovat prakticky veškeré škodlivé paprsky. Zjišťováním navrhované propustnosti bude možno přesně vymezit vhodnost a použitelnost lahví pro pivo a vznést přísnější požadavek na jejich ochranné vlastnosti proti škodlivému slunečnímu záření.

Literatura

- [1] Gray P. P., Stone I., Rotschild H.: The Action of Sunlight on Beer Wallerstein Laboratories Communications 1941, díl 4, str. 29.
- [2] Von Wagner L.: „Handbuch der Bierbrauerei“, citováno podle díla S. von Hutha, vyd. Voigt, Weimar, 1877, str. 959.
- [3] Brand J.: Zur Prüfung des Bierflaschenglases und seine Schutzwirkung gegenüber den Einfluss des Lichtes. Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 31, 333 (1908).
- [4] Mendlik F.: Einiges über die Einwirkung des Lichtes auf Bier. Wochenschrift für Brauerei 55, 393 (1938).
- [5] De Clerck J.: Journal of the Inst. Brewing 40, 407 (1934).
- [6] Jacobsson B., Högborg B.: The Sensitivity of Beer to Light Protection Afforded by Glass Bottles. Wallerstein Laboratories Communications 1947, díl X, str. 5—16.
- [7] Kuroiwa Y., Hashimoto N.: Composition of sunstruck flavour substance and the mechanism of its evolution. Proc. A. M. Amer. Soc. Brew. Chem. 1961, str. 28—35, Journ. Inst. Brew., LXVIII, čís. 2, 216 (1962), Monatschrift f. B. 15, čís. 10, 180 (1962).
- [8] Kuroiwa Y., Hashimoto N., Nakagawa K.: Quantitative Bestimmung des Lichtgeschmacks von Bier. Agr. Biol. Chem. (Tokyo) 25, čís. 6, 427 (1961).
- [9] Obata Y., Koshika M., Tanaka H.: Sunlight flavour of Beer. VIII. Mechanism of the formation of sunlight flavour. Agr. Biol. Chem., Japan 25, čís. 7, 538—593 (1961), Journ. Inst. Brew., LXVII, čís. 6, 550 (1961), Brauwissenschaft 15, čís. 10, str. 337 (1962).
- [10] Knorr F.: Über einige Zusammenhänge zwischen Schwefelverbindungen, Lichtgeschmack und Bierstabilität. Brauwissenschaft 15, čís. 3, str. 3 a 71—75 (1962).
- [11] Steiner K., Stocker H. R.: Über den Lichtgeschmack des Bieres. Schweizer Brauerei Rundschau 73, čís. 9, 455—16C (1962).

Došlo do redakce 14. 5. 1963