

Fotochémia piva

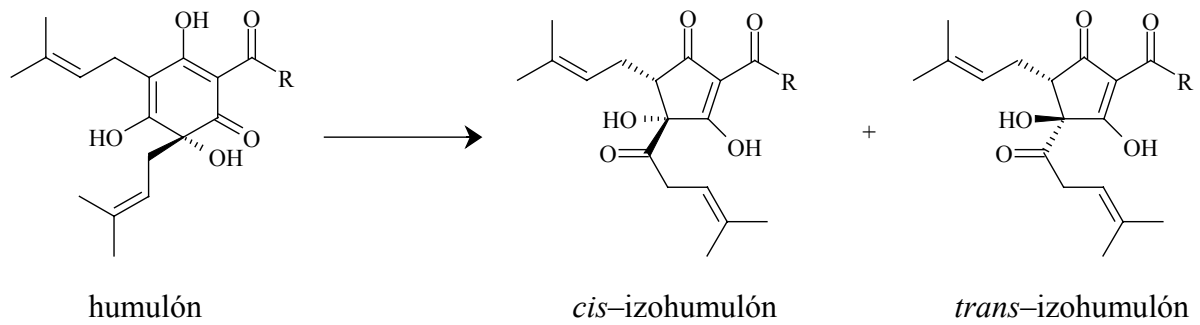
Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Katedra anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

Každý pivár si rád spomenie na chvíle strávené s priateľmi pri pohári chladeného piva. Obzvlášť v horúcich letných dňoch, keď slnko nemilosrdne páli. Skúsme sa pozrieť, čo sa deje v pohári chladeného žltkastého moku, kým si priatelia rozprávajú napr. zážitky z celodennej šichty. Z vedeckého pohľadu je až zarážajúce ako málo vedia aj tí najväčší pivári o fenoméne nazývanom „lightstruck flavor“ piva. Je zrejmé, že pivo je obľúbený nápoj po celom svete. Priemerne ho na svete denne vypije každý asi 60ml, čo je asi toľko ako mlieka a päťkrát viac ako napr. vína. Má to aj svoju príčinu. Je to síce alkoholický nápoj, avšak veľmi zriedený (obsahuje vyše 90 % vody). Jeho pitie spôsobuje pocit relaxácie. Niektorí pijú pivo, keď je smädný, iní rád vychutnáva obrovské množstvo chutí rôznych druhov piva. V poslednej dobe sa dokonca objavujú aj vedecké štúdie o blahodárnom účinku piva na ľudský organizmus. Pivo sa spomína aj ako časť zdravého životného štýlu.

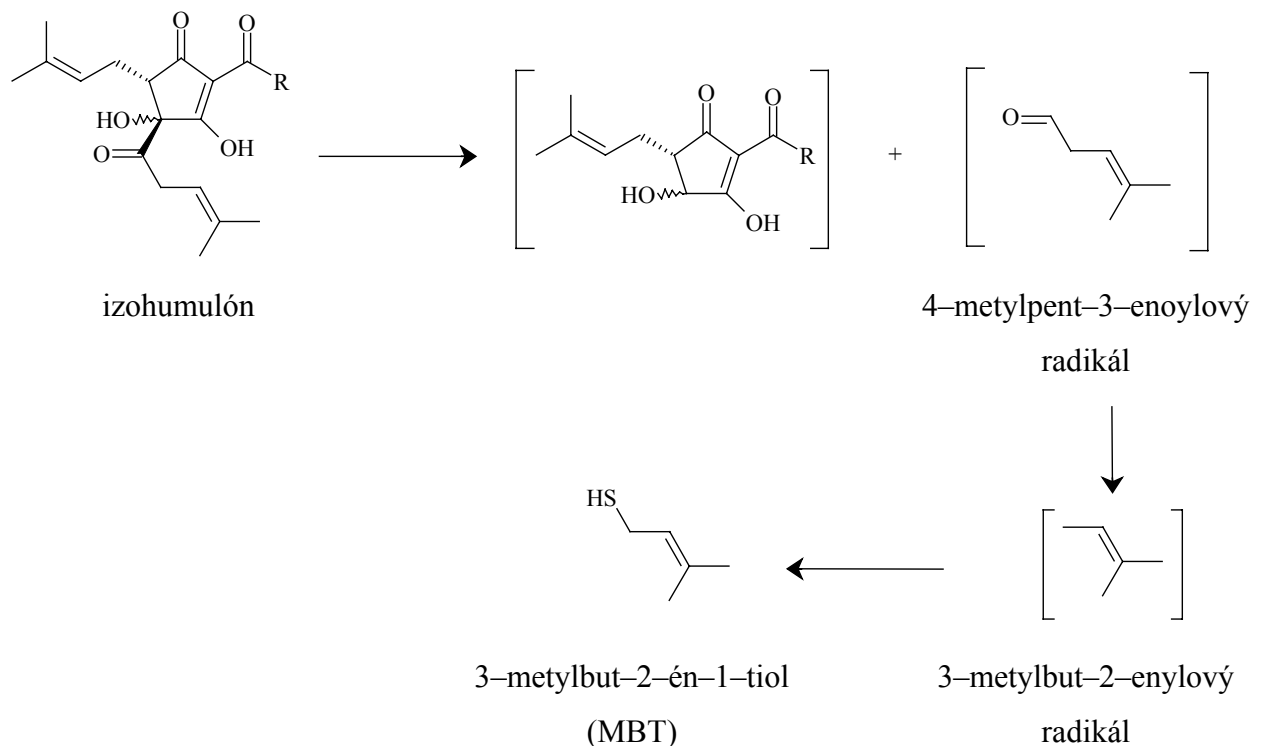
Keďže pivo je zmes veľkého počtu látok, chemické zmeny spôsobené vplyvom tepla a čiastočne i svetla, môžu spôsobiť aj zmenu chuti piva. Mechanizmy ďalších reakcií takto látok vznikajúcich nie je dnes ešte celkom objasnený, avšak dajú sa sledovať produkty týchto reakcií. Prvý serióznejší výskum vzniku nežiadúcej chuti piva vplyvom svetla sa uskutočnil v roku 1875. Spočíval v testovaní rôznych farebných skiel na výrobu fliaš, do ktorých sa malo pivo skladovať. Ukázalo sa, že najefektívnejšie bolo hnedé sklo. Ďalšie výskumy Graya a kol. ukázali, že za samotnú zlú chuť piva sú zodpovedné látky patriace svojim zložením medzi tioly. V šesťdesiatych rokoch Kuroiwa a kol. skúmali modelovo reakcie vyvolané vplyvom svetla v rozsahu 350–500 nm, a dokázali že na vznik nepríjemnej chuti piva majú významnú úlohu skupina látok zvaných flavíny (napr. riboflavín, vitamín B), izohumulóny (látky spôsobujúce typickú horkú chuť piva), a zlúčeniny obsahujúce síru, ktoré vedú v konečnom dôsledku k vzniku spomínaných tiolov. Iné nápoje, napr. šampanské, víno, mlieko sú napr. tiež citlivé na svetlo, ale žiadny z nich neprodukuje jedinečné pivné tioly a preto nenadobúdajú ani typickú chuť pokazeného piva.

Okrem vody a kvasiniek a jačmenného sladu ako hlavných ingrediencií pri výrobe piva sa ako esenciálna zložka vždy pridávajú šišťice chmeľu (*Humulus lupulus* L.). Práve ich prídavok odlišuje v konečnom dôsledku svojou chuťou pivo od ostatných alkoholických nápojov. Chmeľ sa pokladá za hlavnú pivnú rastlinu, hoci sa jej pri výrobe piva pridáva len malé množstvo (1–2 g na liter piva). Napr. jačmenný slad sa pridáva v oveľa väčších dávkach (200–300 g na liter piva) a tak tvorí „telo“ piva, obsahujúce bielkoviny, dextríny a iné dôležité látky. Počas varenia piva sa kyseliny z chmeľu, volané humulóny, menia teplom na izomerizované cis– a trans–izohumulóny v pomere as 7:3 ako to ukazuje nasledujúca schéma:



Tieto látky majú extrémne horkú chuť a so svojou hranicou zaregistrovania chuti ca. 5 mg na liter sú porovnateľné napr. s chinínom pridávaným napr. do Tonic-u. Celkove je názvom izohumulóny označených asi šesť významných látok obsiahnutých v pive. Celková koncentrácia v hotovom pive je medzi 10–100 mg na liter piva. Zároveň s takýmto vznikom horkej chuti vzniká inými biochemickými reakciami vďaka kvasinkám štiepením cukrov alkohol a oxid uhličitý. Cele zretie piva trvá aj niekoľko týždňov.

Aj keď je spomenutých látok z chmeľu celkovo v pive menej než 100 mg na liter, hrajú aj ioné dôležitú úlohu, napr. sú prirodzenými konzervačnými látkami hlavne čo sa týka bakteristickej aktivity, a tiež napr. stabilizujú bublinky v povestnej pivnej pene. Žiaľ sú veľmi citlivé na ultrafialové a viditeľné svetlo a tak vlastne vystupujú v úlohe fotosenzitizéra (schéma 2):

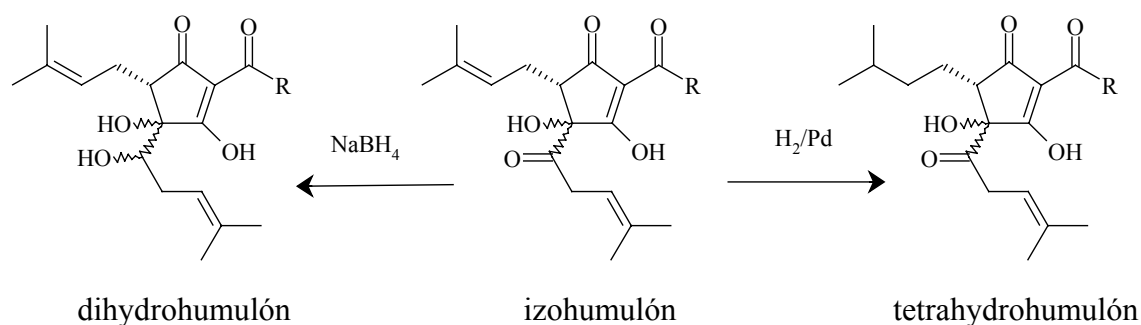


Od excitovaných izohumulónov k „lightstruck flavor“

Formálny mechanizmus vzniku nepríjemnej chuti piva v modelových systémoch, zložených z izohumulónov, riboflavínu a cysteínu, vystavených vplyvu svetla skúmali v 1963 Kuroiwa a kol. Fotoaktivovaný riboflavín spôsobuje deštrukciu izohumulónov na 4-metylpent-3-enoylový radikál, ktorý prechádza dekarboxyláciou na 3-metylbut-2-enoylový radikál. Záchyt tohto stabilného radikálu tiolovým radikálom vznikajúcim z cysteínu vedie k vzniku 3-metylbut-2-én-1-tiol (MBT) (schéma 2). Tento mechanizmus bol veľakrát označený za hlavnú cestu vzniku nepríjemnej chuti piva. MBT získal kvôli svojim nápadným vlastnostiam prezývku „smradľavý tiol“. Práve on, spolu s ďalšími látkami obsahujúcimi síru bol identifikovaný vo výlučkoch tchorov (*Mustela vison* L.) Jeho vznik v pive vystavenému vplyvu svetla bol jednoznačne dokázaný. Je to jedna z hlavných látok určujúcich chuť a vôňu piva, keďže už jeho koncentrácia ca 1 ng (nanogram) na liter (t. j. ca. 9,8 pM) urobí pivo nepiteľným. A tak už malá fotochemická konverzia môže zapríčiniť tento efekt.

Prevenia pred vznikom „lightstruck flavor“

Neuvažujúc ochranu piva jeho uskladňovanie v kontajnéroch chrámených pred svetlom, či v plechovkách a sudoch, fotosenzitivite piva môže byť zabránené aj zhasaním excitovaného tripletového stavu izohumulónov a/alebo použitím chemicky modifikovaných izohumulónov, vďaka čomu je vznik tiolových produktov zakázaný. Napr. kvantitatívna redukcia na dihydroizohumulóny pôsobením borohydridu sodného, alebo katalytickou hydrogenáciou na tetrahydroizohumulóny (schéma 3). To sa dnes používa práve v moderných technológiách varenia piva, využívajúcich najnovšie poznatky biofotochémie. Tieto tzv. Pokročilé chmeľové produkty sú dnes s úspechom využívané po celom svete. V princípe by aj modifikované tetrahydrohumulóny mohli vplývať na vznik nežiadúcej chuti piva, ale nič také sa zatiaľ nepozorovalo.



V USA dnes bežne dostať kúpiť napr. pivo balené v bielych fľašach. Takéto pivo obsahuje potrebné množstvo borohydrátu sodného čím bránia podľa spomínaného fotocitlivosti izohumulónov v ňom obsiahnutých.

Čo ostáva dodať? – "Na zdravie!"