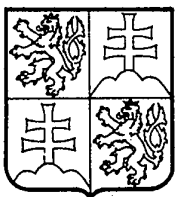


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 402

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 12 H 1/12

(21) PV 2215-83

(22) Přihlášeno 30 03 83

(40) Zveřejněno 12 09 90

(45) Vydáno 30 10 92

(72) Autor vynálezu PALAMAND S.R., ST. LOUIS, MISSOURI (US)

(73) Majitel patentu ANHEUSER-BUSCH COMPANIES, INC.,  
ST. LOUIS, MISSOURI (US)

(54) Způsob řízení světlostálosti sladových  
nápojů

(57) Řešení se týká způsobu řízení světlo-  
stálosti sladových nápojů tím, že se ke  
sladovému nápoji přidá stabilizační mate-  
riál ze skupiny organických látek s obsa-  
hem 1,8- a 1,4-epoxyskupin, a to 1,8-ci-  
neol, směs 1,8-cineolu a 1,4-cineolu nebo  
přírodní silice s obsahem uvedených slou-  
čenin v množství alespon 0,25 ppb. Takto  
ošetřené nápoje odolávají změnám chuti a  
vůně, k nimž dochází působením světla a  
které jsou označovány jako "sluneční pří-  
chut".

Vynález se týká způsobu řízení světlostálosti sladových nápojů, například světlého a tmavého piva, piva typu porter a shandy a dalších sladových nápojů, které se vyrábějí ze sladových extraktů nebo tyto extrakty obsahují. Způsobem podle vynálezu je možno zlepšit stálost uvedených nápojů proti světlu.

Je dobře známo, že světlé pivo, tmavé pivo a další nápoje, které obsahují slad nejsou stálé proti světlu. Viditelné i ultrafialové světlo nepříznivě ovlivňuje chuť i vůni těchto nápojů a vyvolává tak zvanou světelnou nebo sluneční příchut, která se jinak také nazývá pachem, podobným zápachu skunka "skunky flavor". Je také známo, že tento nepříjemný zápach vzniká chemickou reakcí, při níž vznikají merkaptany, například 3-methyl-2-buten-1-thiol (MBT). Smyslové zkoušky ukazují, že čichový práh pro tyto látky je pouze několik ppb (částic na bilión).

Byly vyvíjeny velké snahy vyrovnat se s tímto problémem. Výsledkem těchto snah bylo například plnění uvedených nápojů do lahví z tmavě hnědého skla. Některé nápoje byly také konzervovány. Plechové konzervy zajišťují téměř úplnou ochranu proti shora uvedené nepříjemné vůni a chuti, tmavě hnědé lahve poskytují ochranu pouze na několik hodin v případě, že je lahev vystavena přímému slunečnímu světlu.

Jsou také užívány další typy skleněných lahví, například lahve olivově zelené a světle zelené, v případě zelených lahví je však ochrana daleko nižší než v případě lahví hnědých, v případě lahví z čirého skla se nepříjemná příchut dostavuje téměř okamžitě po vystavení přímému slunečnímu světlu. Účinnost skla před vznikem nepříjemné příchuti v podstatě závisí na schopnosti skla odfiltrovat účinné záření, aby se vůbec nedostalo k produktu, který má být chráněn. Světelná energie, již je zapotřebí k vyvolání svrchu uvedené nepříjemné chuti a zápachu se pohybuje v rozmezí 1000 až 10 000 Å, jak bylo uvedeno v US patentovém spisu č. 3 044 870. Pokud jde o stupeň účinnosti zbarveného skla, tmavě hnědé lahve jsou nejlepší, olivově zelené jsou středně účinné a nejméně účinné jsou světle zelené lahve. Lahve z bílého skla poskytují velmi malou nebo žádnou ochranu proti nepříznivým účinkům světelného záření.

Ochrana nápoje zabalením nechrání nápoj úplně před vznikem nepříjemné příchuti a vůně. I krátké vystavení produktu například slabému světlu ve sklepe nebo přímému slunečnímu světlu ve sklenici, jak tomu může být v případě, že se nápoj nalévá v přírodě při sportovních podnicích nebo vystavení difuznímu světlu v domácnosti může vyvolat vznik nepříjemného pachu a příchuti.

Bylo by proto žádoucí, aby produkt sám byl chráněn proti působení škodlivého záření místo jeho stínění balením. Výsledky snah o přímé chránění produktu jsou uvedeny v několika patentových spisech, například v US patentových spisech č. 3 044 879, 3 798 332, 3 558 326 a 3 536 495. Zásadně spočívá způsob podle svrchu uvedených patentových spisů v tom, že se chmel zpracovává chemicky tak, aby hořké kyseliny chmele, které jsou citlivé na světlo byly stabilizovány katalytickou redukcí a bylo tedy zabráněno jejich případné reakci se sulhydrilovými skupinami za vzniku sloučenin typu MBT. Způsob zpracování chmele je komplexní, pracný a velmi nákladný.

Mimoto bylo prokázáno, že ani pivo nebo jiné nápoje s obsahem takto zpracovaného chmele nemají neomezenou životnost při vystavení záření, přičemž zpracování chmele uvedeným způsobem znamená tak velkou odchylku od běžné výroby piva, že pivo, tímto způsobem vyrobené již nemá zcela stejnou chuť jako pivo, při jehož výrobě bylo užito neporušeného chmele.

Vynález si klade za cíl chránit nápoje před škodlivým vlivem světla, aniž by bylo zapotřebí k výrobě těchto nápojů užít extraktu chmele nebo jinak zpracovaného chmele při použití jednoduchého málo pracného způsobu.

Předmětem vynálezu je tedy způsob řízení světlostálosti sladových nápojů tím,

že se ke sladovému nápoji přidá stabilizační materiál ze skupiny organických látek s obsahem 1,8- a 1,4-epoxyskupin, a to 1,8-cineol, směs 1,8-cineolu s 1,4-cineolu nebo přírodní silice s obsahem uvedených sloučenin v množství alespoň 0,25 ppb.

Ve výhodném provedení se jako stabilizační materiál přidává 1,8-cineol v množství s výhodou 0,25 až 6,0 ppb.

V dalším výhodném provedení se jako stabilizační materiál užije látka ze skupiny kardamon, eukalypt, máta peprná, levandule, vavřín, badyán, popřípadě směs těchto látek.

V dalším výhodném provedení se stabilizační materiál užije v množství 50 až 60 ppb, vztaženo na hmotnost sladového nápoje.

Je výhodné užít tyto látky v čisté formě, vyrobené buď synteticky nebo izolované z přírodních zdrojů. Tyto sloučeniny je možno užít ve směsi s podobnými látkami nebo jednotlivě. Z přírodně se vyskytujících zdrojů účinných látek je možno uvést některé rostliny, například kardamon, eukalypt, mátu peprnou, levanduli, vavřín a badián. Podle jednoho provedení způsobu podle vynálezu je možno užít extrakty z těchto přírodně se vyskytujících rostlin přímo jako přísadu ke sladovému nápoji.

Škodlivé vlivy světla je tedy možno omezit tak, že se k nápojům přidá účinné množství shora uvedených látek. Protože celá řada uvedených sloučenin má sama o sobě výraznou vůni nebo chuť, mělo by se účinné množství těchto látek pohybovat v rozmezí, při němž nedojde k přenesení této charakteristické chuti nebo vůně do ochráněného nápoje současně s dosaženou ochranou proti působení světla. V dolní části spektra je možno postupovat tak, že se nápoje, které již byly částečně chráněny proti světlu například použitím příslušně zpracovaných chmelových extraktů dále chrání přidáním svrchu uvedených látek. Vyšší množství těchto látek je v případě potřeby možno použít pro nápoje, které jsou zvláště určeny pro použití, při němž mohou být vystaveny velkým dávkám světla nebo ultrafialového záření.

Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu je možno užít svrchu uvedených látek ke zvýšení stálosti piva, prodáváného v čirých lahvích tak, aby odolnost tohoto nápoje proti světlu byla ekvivalentní odolnosti piva, které se obvykle dodává v lahvích z tmavě hnědého skla. K tomuto účelu je zapotřebí velmi malého množství, například 0,25 ppb 1,8-cineolu. V tomto případě je dosažená ochrana přibližně stejná, jako při použití lahví z hnědého skla.

Podle dalšího výhodného provedení způsobu podle vynálezu je možno užít 1,0 až 6,0 ppb čistých epoxysloučenin za vzniku přijatelné ochrany nápoje proti vzniku nepříjemné příchuti při balení sladového nápoje do lahví z čirého skla. Při použití tohoto množství stabilizátoru nebylo možno pozorovat žádnou podstatnou změnu vůně a chuti nápoje, kterou by bylo možno připsat užití sloučenině, například 1,8-cineolu. V případě potřeby je možno užít i vyšších hladin, například 20 ppb nebo více v případě, že vlastní chuť a vůně užití sloučeniny není na závadu obvyklé chuti ošetřeného nápoje. S výhodou je možno užít také přírodně se vyskytujících materiálů jako silice z kardamonu, eukalyptu, máty peprné, levandule, vavřínu nebo badiánu, nejvýhodnější je použití kardamonu. Například 60 ppb kardamonu účinně snižuje citlivost na světlo při použití čirých lahví tak, že tato odolnost je stejná jako při použití lahví hnědých. V tomto případě nebylo možno pozorovat zřetelný účinek na chuť a vůni produktu. Je však možno uvést, že v případě, že bylo užito 18 ppb 1,8-cineolu a 60 ppb kardamonu, bylo stejného účinku možno dosáhnout přidáním pouze 2,0 ppb čistého cineolu. Uvedené látky je možno přidávat do piva, ale i do dalších podobných nápojů v kterémkoli stupni výroby. Výhodné je jejich přidání k výslednému produktu před balením, protože přidávané množství je tak malé, že při přidání v dřívějším stupni výroby by mohlo dojít ke ztrátám.

Příčina, proč 1,8-epoxysloučeniny jsou v tomto případě účinné není zcela známa. Jde patrně o to, že při záření o vlnové délce 1000 až 10 000 Å dochází v nepřítomnosti epoxysloučenin k odštěpení fragmentu s obsahem 5 uhlíkových atomů (isopentenylového řetězce) z isohexenoylového postranního řetězce isokyseliny a odštěpený řetězec pak reaguje se sulfhydrylovými skupinami za vzniku isopentenymerkaptanu (methylbutenymerkaptan - MBT), který je účinnou nepříjemnou chutí a vůní. Po přidání 1,8-epoxysloučenin k uvedeným nápojům patrně nedochází ke vzniku MBT buď reakcí s isopentenylovým fragmentem nebo ochranou isohexenoylového postranního řetězce před fragmentací nebo blokováním sulfhydrylové skupiny před reakcí s isopentenylovým fragmentem. Tento blokující mechanismus může být zvláště důležitý při vzniku světlostálosti sladových nápojů a patrně se podstatně liší od důsledků chemické redukce chmelových extraktů. Je samozřejmé, že ke stejnému účelu je možno užít také další látky, zajišťující světlostálost, i když nejsou zvláště uvedeny v průběhu přihlášky. Je nutno uvést, že přestože čistý 1,4-cineol nezajišťuje odolnost proti světlu, 1,4-cineol v kombinaci s 1,8-cineolem nijak neruší účinnost 1,8-cineolu a spíše ji zvyšuje.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

#### Příklad 1

V následující tabulce je uveden vliv různých přísad na světlostálost piva, baleného do čirých lahví.

Tabulka 1

| Prísada                      | Změna chuti a vůně způsobená přísadou | Nepříjemná příchut' po vystavení slunečnímu světlu na 15 minut |
|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Kontrola bez přísady         | 0                                     | silná                                                          |
| 1 ppb 1,8-cineolu            | 0                                     | mírná                                                          |
| 2 ppb 1,8-cineolu            | 0<br>prokazatelná příchut'            | stopy                                                          |
| 4 ppb 1,8-cineolu            | mírná vůně                            | 0                                                              |
| 6 ppb 1,8-cineolu            | vůně cineolu                          | 0                                                              |
| 60 ppb kardamonu             | 0                                     | 0                                                              |
| 50 ppb Cubeb                 | prokazatelná změna                    | 0                                                              |
| 50 ppb silice z máty peprné  | prokazatelná změna                    | 0                                                              |
| 50 ppb silice z rozmarýnu    | prokazatelná změna                    | 0                                                              |
| 100 ppb Cubeb                | podstatná změna                       | 0                                                              |
| 100 ppb silice z máty peprné | podstatná změna                       | 0                                                              |
| 100 ppb silice z rozmarýnu   | podstatná změna                       | 0                                                              |

Vzorky piva byly vyhodnoceny po zchlazení na teplotě 5 °C. Ke zkouškám bylo užito 10 osob. Uvedené výsledky jsou průměrem výsledků, udávaných všemi deseti osobami.

#### Příklad 2

Pokusy byly prováděny stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že byl přidán 1,8-cineol ve směsi s 1,4-cineolem v hmotnostním poměru přibližně 3 : 5. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 2

| Množství přísady | Změna chuti a vůně<br>způsobená přísadou | Nepříjemná příchut'<br>po vystavení sluneč-<br>nímu světlu<br>na 15 minut |
|------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 0,89 ppb         | 0                                        | 0                                                                         |
| 1,58 ppb         | 0                                        | 0                                                                         |
| 3,16 ppb         | 0                                        | 0                                                                         |
| 4,74 ppb         | 0 prokazatelná<br>příchut'               | 0                                                                         |
| 6,32 ppb         | mírná vůně cineolu                       | 0                                                                         |

#### Příklad 3

V příkladu 3 byly provedeny srovnávací pokusy, v nichž byl užit pouze 1,4-cineol.

Tabulka 3

| Množství přísady  | Změna chuti a vůně<br>způsobená přísadou | Nepříjemná příchut'<br>po vystavení sluneč-<br>nímu světlu<br>na 15 minut |
|-------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 1 ppb 1,4-cineolu | 0                                        | silná                                                                     |
| 2 ppb 1,4-cineolu | 0                                        | silná                                                                     |
| 4 ppb 1,4-cineolu | mírná vůně cineolu                       | silná                                                                     |
| 6 ppb 1,4-cineolu | mírná vůně cineolu                       | silná                                                                     |

Je zřejmé, že čistý 1,4-cineol je neúčinný pro řízení světlostálosti.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob řízení světlostálosti sladových nápojů, vyznačující se tím, že se ke skladovému nápoji přidá stabilizační materiál ze skupiny organických látek s obsahem 1,8- a 1,4-epoxyskupin, a to 1,8-cineol, směs 1,8-cineolu a 1,4-cineolu nebo přírodní silice s obsahem uvedených sloučenin v množství alespoň 0,25 ppb.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako stabilizační materiál přidává 1,8-cineolu v množství s výhodou 0,25 až 6,0 ppb.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se jako stabilizační materiál užije látka ze skupiny kardamon, eukalypt, máta peprná, levandule, vavřík, badyán, popřípadě směs těchto látek.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se stabilizační materiál užije v množství 50 až 60 ppb, vztaženo na hmotnost sladového nápoje.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se jako stabilizační materiál užije 1,8- a 1,4-cineol.