

KEMIJSKE ZNAČILNOSTI NA RASTLINI NARAVNO POSUŠENEGA HMELJA IN NJIHOV VPLIV NA KAKOVOST PIVA *

Majda VIRANT ^{a)}

^{a)} Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Žalec, Cesta Žalskega tabora 2, SI-3310 Žalec, Slovenija.

Delo je prispelo 15. aprila 2003, sprejeto 10. novembra 2003.

Received April 15, 2003, accepted November 10, 2003.

IZVLEČEK

V obdobju 5 let smo spremljali kemijski sestav hmelja kultivarjev Aurora in Bobek obranega v času tehnološke zrelosti in naravno (v hmeljišču na rastlini) posušenega hmelja, obranega koncem novembra, oziroma v začetku decembra. Vpliv kemijskih sprememb hmeljnih smol, ter količine eteričnega olja in njegove sestave smo ugotavljali na pivu proizvedenem v pilotni varilnici. Izsledki kažejo, da pozno obiranje tako imenovanega 'ledenega hmelja' vpliva na intenzivnejšo barvo pivine in piva, na zmanjšano vsebnost polifenolov in antocianogenov, na boljši izkoristek alfa kislin in na senzorično oceno piva.

Ključne besede: hmelj / kultivar / kemijske lastnosti / hmeljne smole / hmeljno olje / pivo / kakovost / barva / polifenoli / antocianogeni / alfa kisline

CHEMICAL PROPERTIES OF THE NATURALLY DRIED HOP PLANT AND ITS INFLUENCE ON THE QUALITY OF BEER †

ABSTRACT

In the past five years we have been monitoring the chemical composition of two hop cultivars Aurora and Bobek, harvested during the time of technical maturity and naturally dried on the hop plant in the hop garden. The hop was harvested at the end of November or at the beginning of December. The influence of chemical changes on hop resins, the quantity of essential oil and the composition of the oils was measured in beer, brewed in the pilot brewery. The results show that late harvest of so-called 'Ice Hop' affects the colour of wort and beer (more intense), the content of polyphenols and anthocyanogenes is reduced and the utilisation of alpha acids is better. It also affects the sensory estimates of beer.

Key words: hop / cultivar / chemical properties / hop resins / hop essential oil / beer / quality / colour / polyphenols / anthocyanogenes / alpha acids

UVOD

Kemijska sestava hmelja je odvisna od sorte hmelja, porekla, pridelave, letine, časa obiranja, sušenja in skladiščenja (Narziss, 1985). Hmelj se obira, ko je popolnoma zrel, to je v času

* Prispevek je bil objavljen v Proceedings of the 28th EBC (European Brewery Convention) congress: Budapest 12–17 May 2001. Nürnberg: Fachverlag Hans Carl, cop. 2001.

† The article was published in Proceedings of the 28th EBC (European Brewery Convention) congress: Budapest 12–17 May 2001. Nürnberg: Fachverlag Hans Carl, cop. 2001.

tehnološke zrelosti. Vsebnost celokupnih grenčičnih sestavin kot tudi vsebnost alfa kislin je odvisna od stadija zrelosti hmelja. Pri zgodnjem obiranju so vrednosti teh parametrov do 20 % manjše od normalnih vrednosti, pri poznem obiranju pa je lahko vsebnost alfa kislin za cca 10 % nižja od normalno obranega hmelja (Narziss, 1985). Delež kohumulona je v času optimalne zrelosti 25 %, lahko pa pri prezgodnjem ali poznem obiranju pade pod 20 % (Maier, 1971). Vsebnost celokupnega hmeljnega olja in njegova sestava je sortna značilnost in je odvisna od letine, časa obiranja oziroma faze zrelosti (Maier, 1977, Kammhuber, 2000, Garden, 1994). Vsebnost olja in njegova sestava se začne oblikovati z zapiranjem storžka in izrazito narašča do polne zrelosti. Sinteza hmeljnega olja traja dalj kot sinteza grenčičnih sestavin. Po zrelosti, pri posameznih sortah hmelja, vsebnost olja narašča zaradi naraščanja vsebnosti mircena, pri čemer pa vsebnost seskviterpenov (razen farnesena) pada. Povečuje se tudi količina linaloola in 2-metilbutilizobutirata. Pivo z vsebnostjo linaloola več kot 20 $\mu\text{l/l}$ ima izrazito hmeljno aromo (Kaltner in sod., 2001). Oksidacijski produkti α -humulena in β -kariofilena verjetno niso posledica biosinteznih procesov, pač pa stopnje oksidacije poznega obiranja hmelja (Deinzer, Yang, 1994). Količina in sestav polifenolov sta odvisna od sorte in porekla hmelja, še bolj pa od načina in časa skladiščenja. V času skladiščenja hmelja se odvijajo oksidacijski procesi, ki vplivajo na izgubo grenčičnih sestavin, hmeljnega olja in polifenolov. Njihovi oksidacijski produkti značilno vplivajo na okus piva, kar zmanjšuje njegovo pivovarsko vrednost (Garden, 1994). V pivovarski praksi, zaradi ohranjanja daljše fizikalno kemijske stabilnosti piva, delež oziroma vsebnost polifenolov (kot tudi drugih beljakovinskih sestavin) v tehnološkem postopku zmanjšajo s PVPP (sredstvo za stabilizacijo) filtracijo (Watzl in Litzman, 1999). Vendar pa ni nujno, da je visok delež polifenolov v pivu povezan z zmanjšanjem koloidne stabilnosti piva. Z izbiro primerne surovine (npr. svežega aromatičnega hmelja) ter srednjega in krajšega časa kuhanja sladice, je mogoče ugodno vplivati na okus in stabilnost piva (Foster in sod., 1999).

Cilj naše raziskave je bil spremljanje kemijske sestave hmelja v času tehnološke zrelosti in v času fiziološke zrelosti, ko se je hmelj naravno posušil na rastlini in je bil izpostavljen naravni oksidaciji in staranju z namenom, da ugotovimo pivovarsko vrednost takšnega hmelja.

MATERIAL IN METODE DELA

Hmelj

Poskus smo izvajali od leta 1995 do 2000 v hmeljišču zasajenim s slovenskima aromatičnima hmeljnima kultivarjema Aurora in Bobek.

V času tehnološke zrelosti, odvisno od sorte in letine, smo v mesecu avgustu oziroma septembru, hmelj strojno obrali in posušili v sušilnici. V hmeljišču smo pustili še naprej po 20 rastlin vsakega hmeljnega kultivarja (fiziološko dozorevanje hmelja). Vsak mesec smo ročno obrali po dve rastlini, ki smo jih sprva še posušili v pilotni sušilnici. Zadnje obiranje hmelja smo opravili, ko je bila temperatura teden dni pod 0 °C. Ta hmelj ni bil umetno sušen, ker se je na rastlini naravno dovolj posušil.

Pilotno varjenje piva

Varjenje piva smo opravili na pilotni varilnici firme Ziemann kapacitete 35 l na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Žalec. Sladico (12 % ekstrakta) smo hmeljili s hmeljnima kultivarjema Aurora in Bobek v obliki storžkov, obranem v času tehnološke zrelosti in z na rastlini posušenim hmeljem "ledenim hmeljem". Na osnovi vsebnosti alfa kislin v zračno suhem vzorcu (LCV metoda) smo izračunali odmerek hmelja za hmeljenje sladice, pri čemer je bil dodatek čistih alfa kislin 8,0 g hl^{-1} sladice v vseh poskusih. Hmeljili smo po postopku razdelitve odmerka v tri enake dele in dodali hmelj v treh časovnih intervalih: na začetku kuhanja sladice s

hmeljem, 60 minut po začetku kuhanja in 10 minut pred koncem kuhanja. Skupni čas kuhanja je bil 90 minut. Edina spremenljivka v celotnem tehnološkem postopku varjenja piva, je bil hmeljni kultivar, ki je bil obran v različnih časovnih obdobjih. Pred nastavitvijo sladice s kvasom (sev W 34), smo opravili analize pivine. Pivo je odležavalo tri tedne na temperaturi 0 °C do +1 °C. Po filtraciji piva skozi pilotni ploščni kiselgur filter, smo pivo napolnili v steklenice. Pivo ni bilo niti pasterizirano niti stabilizirano.

Analizne metode

V hmelju smo določili vsebnost alfa kislin z LCV metodo (EBC 7.4), hmeljne smole z Wöllmerjevo (EBC 7.5) in HPLC analizo (EBC 7.7), količino in sestavo eteričnega olja pa s parno destilacijo in plinskromatografsko analizo (MEBAK 8. 1. 13).

Za ugotavljanje razlik v sestavi eteričnega olja med tehnološko in fiziološko zrelim hmeljem, smo uporabili statistično metodo ANOVA - analizo variance, kjer so ponovitve predstavljale leta ($n = 6$). Ničelno hipotezo (H_0), da med različnimi datumi vzorčenja ni statistično značilnih razlik, smo testirali s F-testom pri standardni stopnji tveganja $p = 0,05$.

Pivino in pivo smo analizirali po metodah Analytica-EBC, 1998 in MEBAK Band II, III, 1993, 1983. Analize komponent hmeljnega olja v pivu niso bile opravljene. Peno piva smo ocenili samo vizuelno, ker zaradi pilotno vodenega tehnološkega postopka proizvodnje piva meritve ne bi bile dovolj natančne.

Za senzorično oceno piva smo uporabili metodo DLG test (MEBAK Band II, 1993). Ocenjevali smo intenzivnost (1 ni prisotna – 5 zelo intenzivna) in kakovost hmeljne arome (1 neprijetna – 5 prijetna) ter intenzivnost grenčice (1 zelo slaba – 5 zelo močna) in kakovost grenčice (1 neprijetna – 5 prijetna) z možnostjo dodelitve od 1 do 5 točk.

Preglednica 1. Oznake poskusov mikrovarjenja piva z uporabo različno obranih hmeljnih kultivarjev Aurora in Bobek. A, B, C, D, E, F označujejo obiranje v času tehnološke a, b, c, d, e, f pa v času fiziološke zrelosti.

Table 1. List of the experiments of pilot brewing using hop cultivars Aurora and Bobek picked at different stages of ripeness. A, B, C, D, E, F stand for picking at technological state of ripeness and a, b, c, d, e, f for picking at physiological state of ripeness in v času fiziološke zrelosti.

Oznaka Marked as	A	a	B	b	C	c	D	d	E	e	F	f
Datumi obiranja Picking date	30. 8.	7. 11.	3. 9.	6. 12.	4. 9.	4. 11.	29. 8.	2. 11.	6. 9.	29.10	22. 8.	1. 11.
Letnik Crop	1995	1995	1996	1996	1997	1997	1998	1998	1999	1999	2000	2000

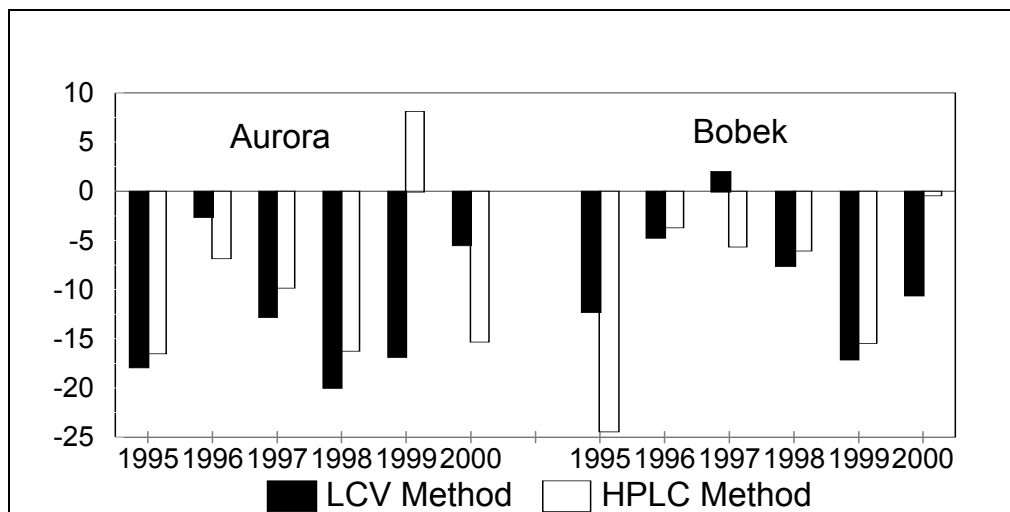
REZULTATI IN DISKUSIJA

V hmelju smo spremljali vsebnost alfa kislin in hmeljnih smol v času tehnološke (A, B, C, D, E, F) in fiziološke zrelosti (a, b, c, d, e, f) v obdobju 6 let, to je od 1995 – 2000. Podan je le del rezultatov opravljenih analiz.

Vsebnost alfa kislin

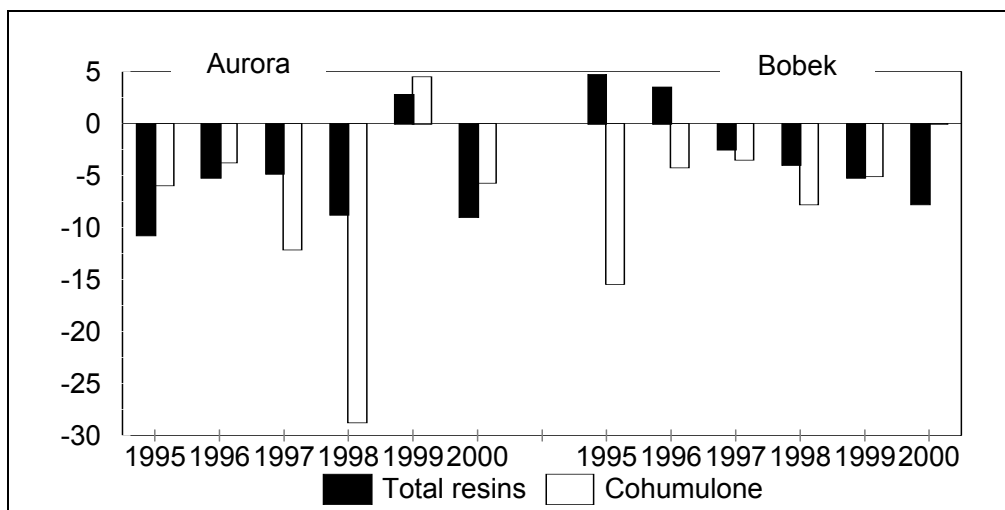
Pri kultivarju Aurora je vsebnost alfa kislin v času tehnološke zrelosti glede na leta nihala od 6,7 % do 12,6 % v suhi snovi, pri kultivarju Bobek pa od 4,9 % do 10,0 % v suhi snovi, kar je normalno, saj je vsebnost alfa kislin odvisna od pridelave in letine (Kralj in Zupanec, 1992). V

času fiziološke zrelosti je bila vsebnost alfa kislin, določenih z LCV metodo, nižja glede na tehnološko zrelost pri kultivarju Aurora (od 5,5 %–11,4 % v suhi snovi).



Slika 1. Izguba alfa kislin v času fiziološke zrelosti (%).
Figure 1. The loss of alpha acids due to physiological ripening (%).

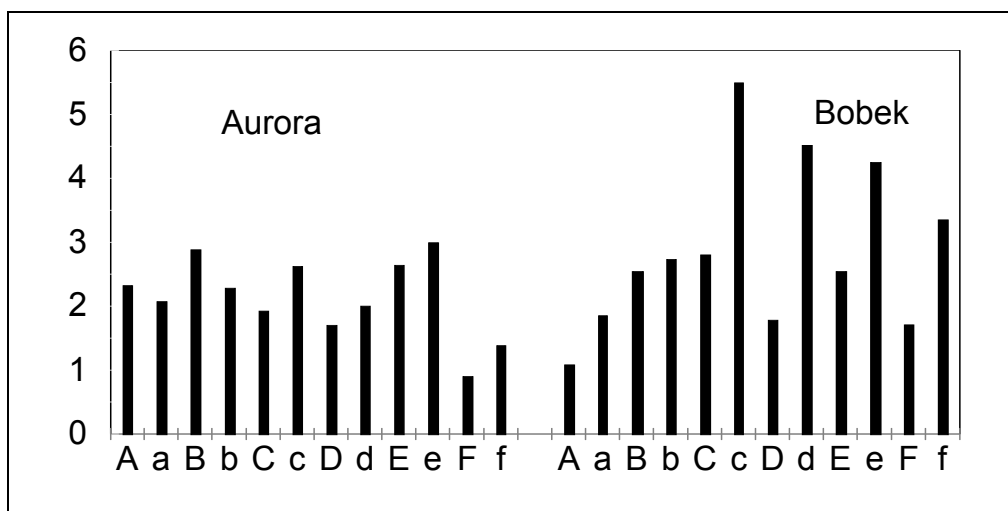
Izguba vsebnosti alfa kislin je bila različna glede na letino in sicer od 2,6 % leta 1996 do 19,9 % leta 1998 (slika 1). Za obdobje vseh 6 let je bila povprečna izguba vsebnosti alfa kislin pri fiziološki zrelosti glede na tehnološko zrelost 12,6 % (LCV metoda) z HPLC metodo pa 12,8 %.



Slika 2. Izguba celokupnih smol in kohumulona (%).
Figure 2. The loss of total resins and cohumulone (%).

Za kultivar Bobek je tudi razvidna nižja vsebnost alfa kislin v času fiziološke zrelosti, čeprav smo v letniku 1997 določili za 0,2 % višjo vsebnost alfa kislin z LCV metodo (10,2 %) glede na tehnološko zrelost, s HPLC metodo pa za 0,1 % nižjo vsebnost. Povprečna izguba vsebnosti alfa kislin je bila za vsa leta preskušanja 10,4 % (LCV metoda) s HPLC metodo pa 9,2 % (slika 1). Povprečne izgube vsebnosti alfa kislin fiziološko zrelega hmelja kultivarjev Aurora (12,6 %) in Bobek (10,4 %) zaenkrat še ne moremo primerjati s skladiščno obstojnostjo teh kultivarjev, ki se

določa iz tehnološko zrelega, posušenega in skladiščenega hmelja, kajti teh raziskav in primerjav še ni. Kultivar Aurora ima sicer zelo dobro skladiščno obstojnost, kultivar Bobek pa dobro skladiščno obstojnost (Kralj in Zupanec, 1992).

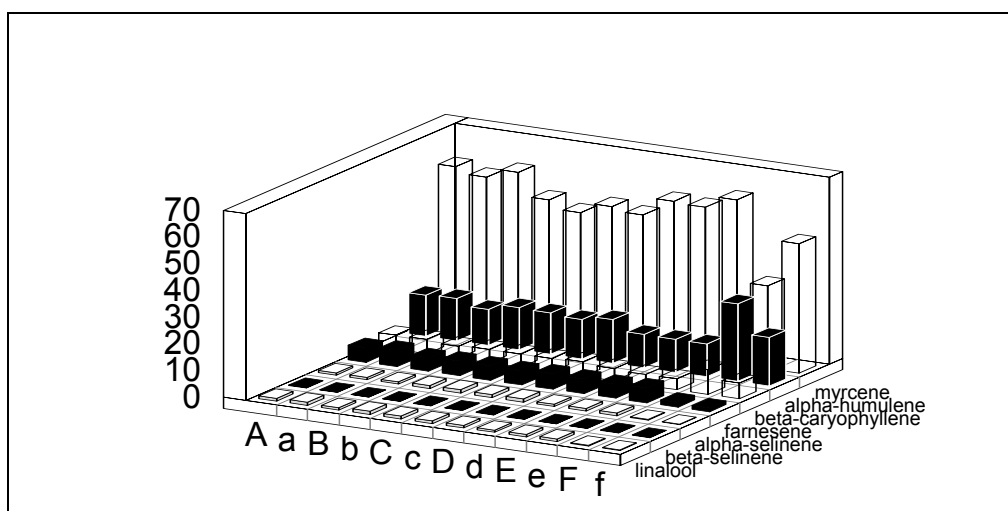


Slika 3. Vsebnost hmeljnega olja v kultivarjih Aurora in Bobek (ml/100 g).

Figure 3. Hop oil content in cultivars Aurora and Bobek (ml/100 g).

Vsebnost celokupnih smol in kohumulona

Povprečna izguba skupnih smol je bila pri kultivarju Aurora 7,6 %, pri čemer nismo upoštevali leta 1999, ko je bila večja vrednost v fiziološko zrelem hmelju. Pri kultivarju Bobek je bila povprečna izguba v vseh letih 4,8 %, pri čemer so bile v letniku 1995 in 1996 vrednosti višje in jih nismo upoštevali. Vsebnost kohumulona se je v kultivarju Aurora znižala v povprečju v celotnem obdobju raziskave za 11,2 %, pri kultivarju Bobek pa za 7,1 % (slika 2).



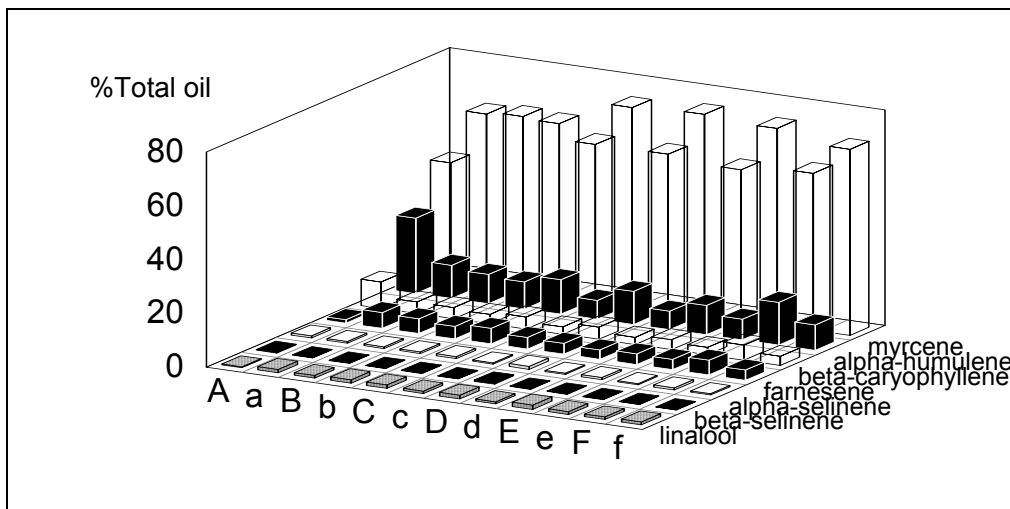
Slika 4. Komponente eteričnega olja kultivarja Aurora (% v celokupnem olju).

Figure 4. The oil components in cultivar Aurora (% of total oil).

Hmeljno olje in komponente hmeljnega olja

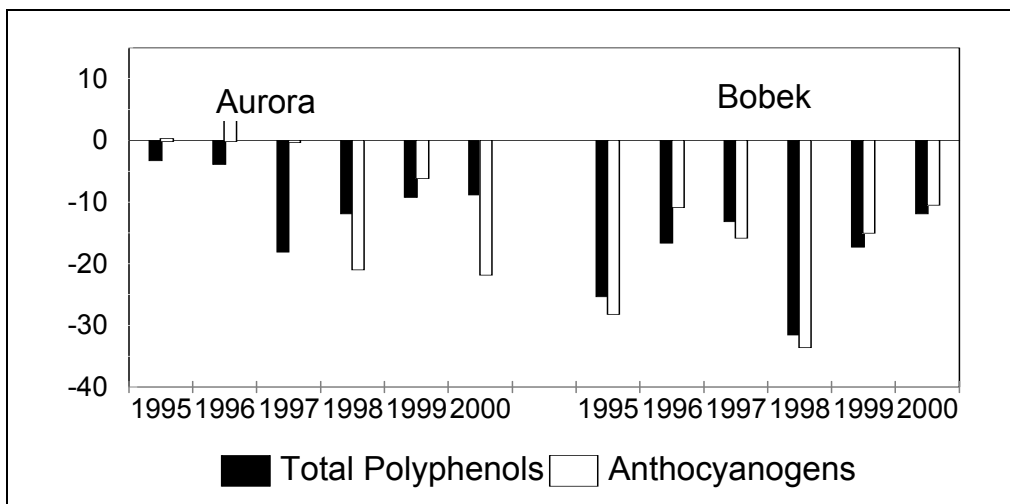
Iz rezultatov ugotavljanja količin hmeljnega olja, določenega s parno destilacijo za oba kultivarja, je razvidno, da je vsebnost izrazito naraščala od tehnološke do fiziološke zrelosti in je

bila najvišja pri kultivarju Aurora 2,99 ml/100g leta 1999, pri kultivarju Bobek pa 5,49 ml/100g leta 1997 (slika 3), kar potrjuje, da je vsebnost celokupnega eteričnega olja odvisna od časa obiranja oziroma faze zrelosti.



Slika 5. Komponente eteričnega olja kultivarja Bobek (% v celokupnem olju).
Figure 5. The oil components in cultivar Bobek (% of total oil.)

Na osnovi analize variance komponent eteričnega olja (slika 4, slika 5) smo ugotovili, da so spremembe v sestavi eteričnih olj med tehnološko in fiziološko zreli storžki hmelja značilne za kultivar Bobek, za kultivar Aurora pa ne.

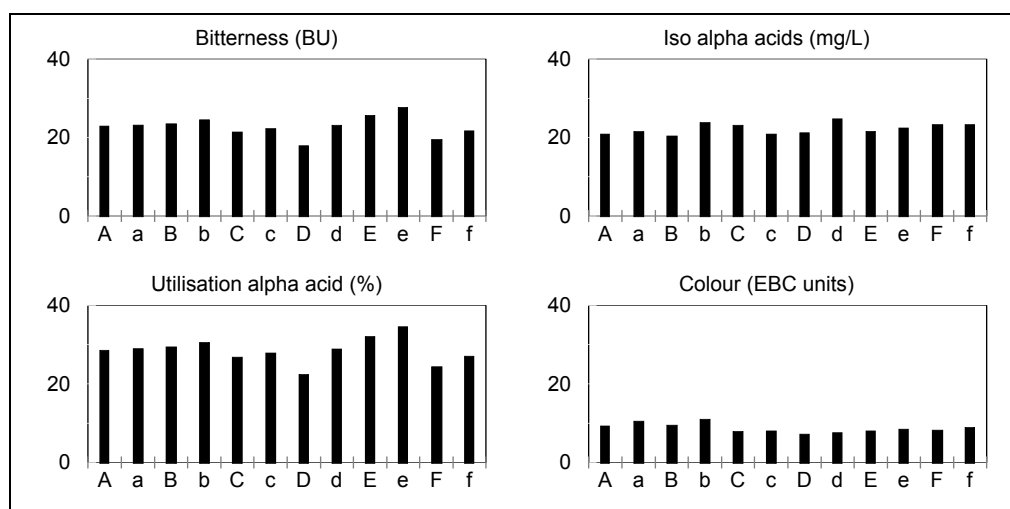


Slika 6. Izguba celokupnih polifenolov in antocianonegov v pivu (%).
Figure 6. The loss of total polyphenols and anthocyanogenes in beer (%).

V eteričnem olju kultivarja Bobek je v fiziološki zrelosti storžkov značilno manjši odstotek mircena ($p = 0,05$) in značilno višji odstotek alfa selinena, humulen epoksida-1 in humulen epoksida-2 ($p = 0,05$). Večji je tudi odstotek ($p = 0,05$) alfa humulena in beta kariofilena.

Analize pilotno varjenega piva

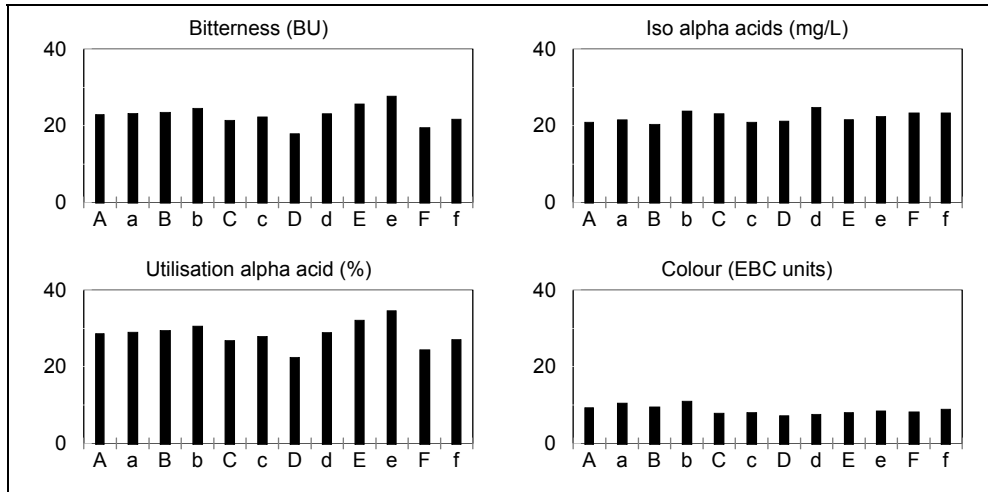
Vsebnost celokupnih polifenolov in antocianogenov je bila v pivu hmeljenem s kultivarjema Aurora in Bobek, obranima v času fiziološke zrelosti nižja, kot v pivih hmeljenimi s hmeljem obranim v času tehnološke zrelosti. Vsebnost celokupnih polifenolov je bila v pivu varjenim s kultivarjem Aurora v povprečju 6 let zmanjšana za 9,1 %, antocianogenov pa za 12,2 %, v pivu varjenim s kultivarjem Bobek pa je bila vsebnost celokupnih polifenolov nižja za 19,2 %, antocianogenov pa za 18,8 % (slika 6). Pri enakem odmerku čistih alfa kislin (8 g hl⁻¹ sladice), je bila vsebnost grenčice večja v pivih hmeljenima z kultivarjema Aurora in Bobek, obranima v času fiziološke zrelosti, kar je razvidno tudi iz izkoristka alfa kislin. Izkoristek alfa kislin v pivu varjenim s kultivarjem Aurora, obranim v času tehnološke zrelosti je bil 27,3 %, s fiziološko zrelim hmeljem pa 29,7 %. Enako je bilo pri kultivarju Bobek, kjer je bil izkoristek alfa kislin s tehnološko obranim hmeljem 28,1 %, s fiziološko obranim pa 31,2 % (sliki 7 in 8). Pozno obiranje obeh kultivarjev je vplivalo tudi na povečanje barve pivine in piva (sliki 7 in 8). Barva pivine, oziroma piva, fiziološko obranega hmelja kultivarja Aurora je bila v povprečju za 6 let povečana za 1,4 (pivina) oziroma 0,7 EBC enot (pivo), v primerjavi s tehnološko zrelim hmeljem. V pivini, oziroma pivu, varjenim s kultivarjem Bobek je bilo to povečanje za 1,1 (pivina), oziroma 0,6 EBC enot pri pivu. Tudi fizikalno kemijska stabilnost piva varjenega s fiziološko zrelim hmeljem obeh kultivarjev je bila boljša za 0,5 toplega dneva (forsirni test 0 °/40 °/0 °C).



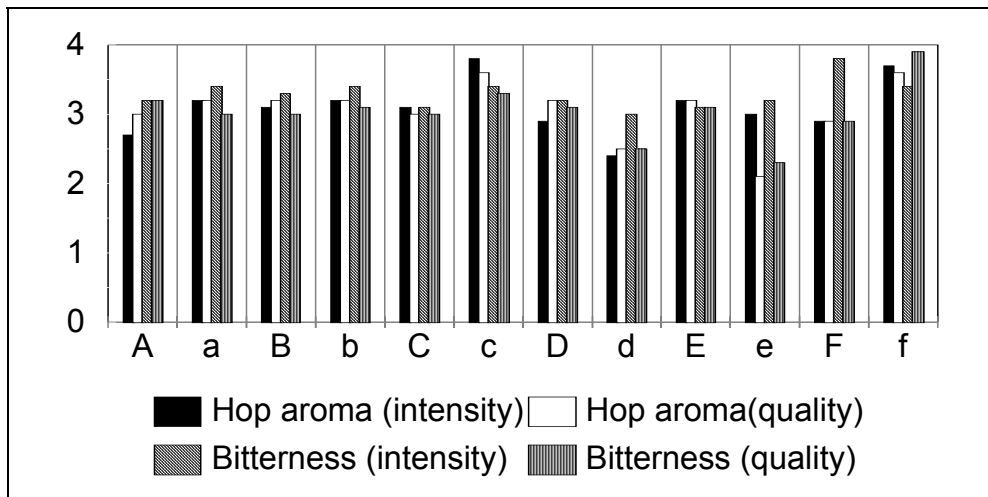
Slika 7. Kemijska analiza piva hmeljnega s kultivarjem Aurora.

Figure 7. Chemical analysis of beer, hopping with cultivar Aurora.

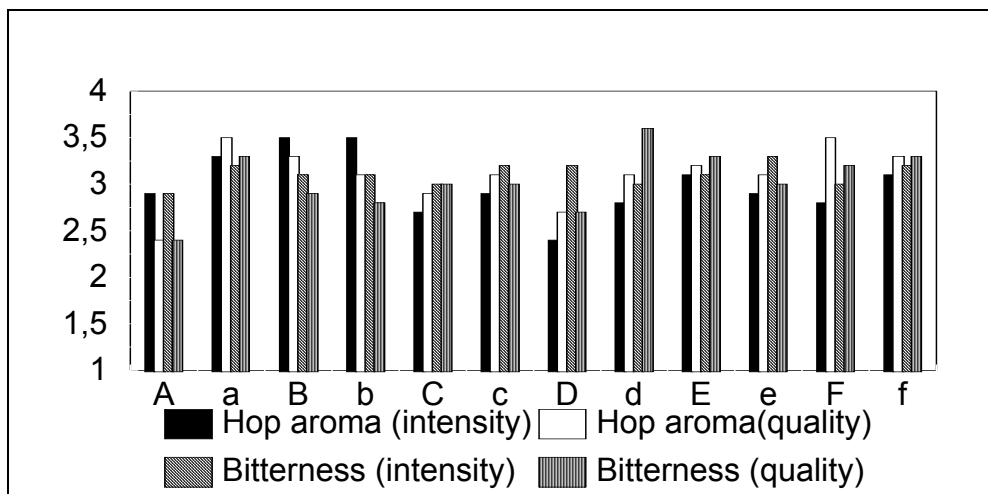
Povprečna ocena vseh štirih kakovostnih parametrov pri senzorični oceni za obdobje 6 let, piva varjenega z 'ledenim hmeljem' kultivarja Aurora je 3,14 točk, s hmeljem obranim v času tehnološke zrelosti pa 3,10. To potrjuje tudi sestava eteričnega olja, kjer ni bilo značilnih razlik. V pivu varjenim s kultivarjem Bobek, pa je povprečna vrednost pri uporabi 'ledenega hmelja' 3,16 točk, medtem ko je bilo pivo z uporabo hmelja obranega v času tehnološke zrelosti, ocenjeno s povprečno oceno za obdobje 6 let z 2,97 točke (sliki 9 in 10). Razlika med ocenitvami je posledica predvsem boljših ocen intenzivnosti in kakovosti arome pri pivu varjenim s hmeljem Bobek, obranim v času fiziološke zrelosti.



Slika 8. Kemijska analiza piva hmeljenega s kultivarjem Bobek.
Figure 8. Chemical analyses of beer, hopping with cultivar Bobek.



Slika 9. Senzorična ocena piva hmeljenega s kultivarjem Aurora.
Figure 9. Sensory analysis of beer, hopping with cultivar Aurora.



Slika 10. Senzorična ocena piva hmeljenega s kultivarjem Bobek.
Figure 10. Sensory analysis of beer, hopping with cultivar Bobek.

ZAKLJUČEK

Glede na to, da gre verjetno za prvo tovrstno raziskavo uporabe fiziološko zrelega hmelja, ki smo ga poimenovali 'ledeni hmelj', v proizvodnji piva v primerjavi z uporabo hmelja, ki je obran v času tehnološke zrelosti in se kot takšen ali v obliki hmeljnih proizvodov uporablja v proizvodnji piva, lahko na osnovi dosedanjih rezultatov zaključimo:

- povprečna izguba vsebnosti alfa kislin pri fiziološko zrelem hmelju je za kultivar Aurora 12,5 %, za kultivar Bobek pa 10,4 %, glede na tehnološko zrelo hmelj;
- primerjava skladiščne obstojnosti (izguba vsebnosti alfa kislin) z izgubo vsebnosti alfa kislin v fiziološko zrelem hmelju še ni možna;
- količina eteričnega olja je izrazito naraščala od tehnološke zrelosti do fiziološke zrelosti v obeh kultivarjih;
- kemijske spremembe v sestavi eteričnega olja med tehnološko in fiziološko zrelim hmeljem so značilne za kultivar Bobek, medtem ko pri kultivarju Aurora ni bilo dokazanih razlik;
- vsebnost celokupnih polifenolov in antocianogenov v pivu je bila pri uporabi fiziološko zrelega hmelja manjša v primerjavi z uporabo tehnološko zrelega hmelja pri obeh kultivarjih;
- izkoristek alfa kislin v pivu je bil večji pri uporabi fiziološko zrelega hmelja obeh kultivarjev;
- barva pivine in piva je bila pri uporabi fiziološko zrelega hmelja povečana;
- senzorična ocena piva je bila pri uporabi fiziološko obranega hmelja kultivarja Bobek boljša, predvsem v intenzivnosti in kakovosti hmeljne arome.

Ugotavljamo, da je uporaba fiziološko zrelega hmelja (ledeni hmelj) v proizvodnji piva, primerna zlasti za proizvodnjo posebnih tipov piva.

SUMMARY

Chemical composition of hop depends on hop variety, origin, year, technology used, date of picking, time of drying and storing. Hop is normally picked at technological ripeness. However, late picking, at the stage of physiological ripeness may have significant effect on the content of aromatic substances and alpha acids. In the past five years we have been monitoring the chemical composition of two hop cultivars Aurora and Bobek, harvested at their technical maturity and naturally dried on the hop plant in the hop garden until physiological maturity. The hop was harvested at the end of November or at the beginning of December. The influence of chemical changes on hop resins, the quantity of essential oil and the composition of the oils was measured in beer, brewed in the pilot brewery.

Based on our results, which probably represent the first systematic study on the use of hop, picked at physiological maturity (we called it »ice hop«), for beer brewing, we can conclude that:

- average loss of alpha acids in physiological mature hop was 12.5 % for cultivar Aurora and 10.4 % for cultivar Bobek, compared to hop at technical maturity
- comparison of storage stability (loss of alpha acids content) with the loss of alpha acids in hop at physiological maturity is not possible yet;
- the content of oils significantly increased in the period from technical to physiological maturity in both cultivars;
- chemical changes in the oil composition at physiological maturity compared to technical maturity are significant for cultivar Bobek, whereas differences for cultivar Aurora were not significant;

- the content of total polyphenols and anthocyanogens in beer was lower in case of physiologically mature hop compared to technically mature hop of both cultivars;
- the utilisation of alpha acids in beer was better in the case of hope picked at physiological maturity in both cultivars;
- the wort colour was improved when physiologically mature hop was used;
- sensory estimates of beer were better when physiologically mature hop cultivar Bobek was used. Especially intensity and quality of hop aroma were improved.

We conclude that the late harvest of so-called 'Ice Hop' might be an interesting alternative, especially for the production of special beers, characterized by stronger colour and hop aroma.

VIRI

Deinzer, M./ Yang, X. Monograph XXII, EBC – Symposium on Hops, Zoeterwoude, 1994, 181–195.

Europa Brewery Convention. Analytica-EBC, 1998.

Foster, A./ Beck, B./ Schmidt, R. Hopfenrundschaue International, 1999, 68–74.

Garden, D.S.J. Monograph XXII, E. B. C.-Symposium on Hops, 1994, 114–124.

Hops and Hop Products. EBC Manual of Good Practice, 1997, 25–36.

Kaltner, D./ Thum, B./ Back, W. Brauwelt International 2001/1, 2001, 40–45.

Kammhuber, K. Monatschrift für Brauwissenschaft Heft 7/8, 2000, 138–142.

Kralj, D./ Zupanec, J. Monatschrift für Brauwissenschaft, Heft 5, 1992, 165–169.

Maier, J. Dtsch. Brauwirtschaft 80, 1971, Spezialausgabe, Mai, 25.

Maier, J. Hopfenrundschaue 28, 1977, 298.

Mitteleuropaischen Brautechnischen Analysenkommission. MEBAK Band III, 1983.

Narziss, L. Die Technologie der Würzebereitung 6. Auflage, 1985, 63–77.

Watzl, B./ Litzman. Hippokrates Verlag, Stuttgart, 1999, 254.