

VPLIV BAKRA NA INDEKS STARANJA HMELJA

Miha OCVIRK¹, Ksenija RUTNIK² in Iztok Jože KOŠIR³

Izvirni znanstveni članek / original scientific paper

Prispelo / received: 25. 10. 2021

Sprejeto / accepted: 10. 12. 2021

Izvleček

Med skladiščenjem hmelja je le-ta, poleg svetlobi in visoki temperaturi, lahko izpostavljen tudi kisiku. Zaradi prisotnosti kisika se v hmelju prične proces oksidacije, ki povzroči spremembo kemijske sestave hmelja in s tem padeč njegove kakovosti. Oksidacijski produkti imajo negativen vpliv na okus in aromo piva, zato je njihova vsebnost v hmelju nezaželena. Poleg same prisotnosti kisika, lahko oksidacijske procese dodatno pospešijo določeni kemijski elementi, kot sta baker (Cu) in železo (Fe), ki v kemiji veljata za dobra reducenta, kar pomeni, da privlačita kisikove atome. V raziskavi smo spremljali, kako vsebnost bakra vpliva na staranje hmelja, s spremljanjem indeksa staranja hmelja (HSI), ki velja za pokazatelja svežine hmelja. Iz rezultatov je razvidno, da se hmelj z višjimi vsebnostmi bakra stara hitreje kot hmelj brez oziroma z nizkimi vsebnostmi bakra.

Ključne besede: hmelj, staranje hmelja, HSI

INFLUENCE OF COPPER CONTENT ON HOP STORAGE INDEX

Abstract

Hops are during storage exposed to light and high temperature, but hops can also be exposed to oxygen. Due to its presence, the oxidation process begins, which causes a change in the chemical composition of hops secondary metabolites and thus a decrease in its quality. Oxidation products have a negative effect on the taste and aroma of beer, so their content in hops is undesirable. In addition to the presence of oxygen, the oxidation reaction is further accelerated by certain chemical elements, such as copper (Cu) and iron (Fe), which are considered good reductants in chemistry, which means that they attract oxygen atoms. In the study, we monitored how the copper content affects the aging of hops by monitoring the hop storage index (HSI), which is considered an indicator of hop freshness. The results show that hops with higher copper contents age faster than hops without or with low copper contents.

Key words: hop, hop aging, HSI

¹ Dr., univ. dipl. kem. teh., Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Cesta Žalskega tabora 2, 3310 Žalec, e-pošta: miha.ocvirk@ihps.si

² Mag. inž. kem. teh., prav tam, e-pošta: ksenija.rutnik@ihps.si

³ Dr., univ. dipl. kem., prav tam, e-pošta: iztok.kosir@ihps.si

1 UVOD

Proizvodnja piva je zaradi svoje bogate in dolgoletne tradicije tipičen primer tradicionalne biotehnologije. Vsem dobro znana okus in aroma piva sta rezultat finega in subtilnega ravnovesja med številnimi aktivnimi spojinami, ki izvirajo iz surovin uporabljenih v pivovarskem procesu, skupaj s tistimi, ki izvirajo iz kvasovk med fermentacijo. Kombinacija okusa in vonja je ključnega pomena za sprejemljivost piva s strani potrošnikov. Surovina, ki je večinoma odgovorna za tipično aromo piva, je nedvomno hmelj (*Humulus lupulus* L.). Poleg klasičnih kakovostnih parametrov hmelja je izjemno pomembna tudi t.i. skladiščna obstojnost hmelja, saj se pri daljšem in neprimernem skladiščenju kakovost hmelja hitro zmanjša, kar ima močan negativen učinek na aromo piva. Staranje hmelja se ovrednoti z indeksom staranja hmelja (Hop storage index - HSI). Med staranjem je hmelj izpostavljen več nezaželenim dejavnikom, kot so visoka temperatura ter prisotnost kisika in svetlobe. Ti dejavniki pospešijo proces staranja, ki spremeni kemijsko sestavo hmelja (Čerenak in Košir, 2016). Hmelj je ob nepravilnem skladiščenju izpostavljen t.i. avtooksidaciji. Gre za oksidacijo organske snovi, ki je izpostavljena zračnemu kisiku, in ravno do tega prihaja v nepravilno skladiščenem oz. pakiranem hmelju (Virant in Majer, 2003).

Vrednost HSI podaja stopnjo oksidacije alfa- in beta-kislin tekom skladiščenja. Določanje poteka z UV-VIS spektrofotometrično analizo hmelja. Alfa- in beta-kislina absorbirajo svetlobo pri valovni dolžini 325 nm, njihovi oksidacijski produkti pa pri valovni dolžini 275 nm. Indeks staranja hmelja predstavlja razmerje med absorbanco pri 275 nm in absorbanco pri 325 nm (A275/A325), torej razmerje med oksidacijskimi produkti kislin ter med samimi kislinami (Analytica-EBC 7.13, 2007). Kisik povzroča oksidacijo alfa-kislin, s čimer se zmanjša in spremeni grenkoba hmelja, hkrati pa preprečuje izomerizacijo alfa-kislin, ki je pomemben proces tekom hmeljenja piva. Oksidirane spojine povzročijo vonj po sesirjenemu, ki ga zaznamo pri starem hmelju (Mikyška in Krofta, 2012). Pakiranje storžkov hmelja ali briketov v nepredušno zaprte aluminijaste vrečke zagotavlja dobro zaščito pred izpostavljanjem hmelja zraku. Znano je, da so reakcije avtooksidacije katalizirane reakcije, kot katalizator pa nastopajo ioni prehodnih elementov (baker in železo). Ti elementi v stiku s kisikom izmenjujejo elektrone. Oksidacija je namreč proces oddajanja elektronov. Koncentracije bakra so v hmelju relativno visoke, okrog 100 mg/kg, saj se za zatiranje nekaterih bolezni hmelja uporabljajo bakrovi pripravki (Chrisfield in sodelavci, 2021). Dodatno težavo predstavlja termin tretiranja hmelja z bakrovimi pripravki, v kolikor se le tega uporablja za zaključna škropljenja in v kolikor v tem času ni obilnejših padavin, je koncentracija bakra v hmelju lahko zelo visoka. Kmetje tako nevede z bakrovimi pripravki v hmelj vnesejo katalizator, ki je odgovoren za hitrejše staranje hmelja. Do danes je znano, da uporaba starega hmelja (visoka vrednost HSI) povzroči različne, t.i. negativne arome in spremeni prijetno hmeljno grenkobo v neprijetno, ki zastaja v

ustni votlini. Starost hmelja lahko, glede na vrednost HSI indeksa, opišemo s 5 stopnjami (Foster, 2001):

- svež < 0,32
- rahlo postaran 0,33 – 0,40
- star 0,41 – 0,50
- močno star 0,51 – 0,60
- prestar > 0,61

Do danes je izkustveno znano, da je v pivu, hmeljenem s hmeljem čigar indeks HSI je 0,35, že moč zaznati nepravilnosti. V kolikor pa je zvarjeno pivo s hmeljem, ki ima indeks HSI 0,50, je tako rekoč označeno kot neprimerno.

Namen raziskave je bil ugotoviti korelacijo med vsebnostjo bakra v hmelju in hitrostjo staranja hmelja.

2 MATERIAL IN METODE

2.1 Priprava in pakiranje vzorcev

Analizirali smo 7 svežih vzorcev hmelja sorte Celeia (skladiščno manj obstojna sorta), ki so bili tretirani z različnimi fitofarmaceutskimi sredstvi v različnem časovnem intervalu. Vseh 7 vzorcev smo takoj po obiranju posušili na primerno vlago (okoli 10 %) v pilotni sušilnici IHPS. Pri dveh vzorcih hmelja smo še dodatno nanесли različni količini FFS v WG formulaciji, ki je vseboval 35 % Cu, v obliki bakrovega oksiklorida, z namenom umetno povečati koncentracijo bakra v vzorcih. Po aplikaciji smo tudi ta dva vzorca posušili na primerno vlago. Suhe vzorce storžkov hmelja smo v laboratoriju pripravili za nadaljnje analize. Štirideset gramov suhega vzorca smo zapakirali v vrečke, ki so omogočale dostop zraka, in jih hranili v hladilnici (4 °C) do analize. Analize smo izvajali enkrat mesečno pol leta. Tekom analiz smo tako dobili dinamiko spreminjanja vsebnosti HSI indeksa v vzorcih hmelja.

2.2 Opis vzorcev in začetne vrednosti merjenih parametrov

Obravnavanja:

- Vzorec hmelja Š2 je bil tekom rastne sezone 4x tretiran s 35 % bakrovim oksikloridom v WG formulaciji, v odmerku 5,5 kg pripravka na ha (skupaj 7,7 kg Cu na ha); ta vzorec hmelja smo še pred sušenjem še dodatno obogatili z bakrom (500 mL; 5 g/L).
- Vzorec hmelja Š3 tekom rastne sezone ni bil tretiran z bakrovimi pripravki.
- Vzorec hmelja Š4 je bil tekom rastne sezone 4x tretiran z raztopino bakrovih kelatov poliaminokarboksilnih kislin (baker 7,6 %), v odmerku 1,8 L/ha; skupaj 0,5 kg Cu na ha).

- Vzorec hmelja Š5 je bil tekom rastne sezone 4x tretiran z raztopino bakrovih poliamin kelatov (baker 8,0 %), v odmerku 1,8 L/ha, skupaj 0,6 kg Cu na ha).
- Vzorec hmelja M1 tekom rastne sezone ni bil tretiran z bakrovimi pripravki.
- Vzorec hmelja M2 je enak vzorcju M1, ki tekom rastne sezone ni bil tretiran z bakrovimi pripravki, z ročno škropilnico pa mu je bila dodana dvojna količina bakra pred sušenjem 500 mL; 10 g/L.
- Vzorec hmelja M3 je realen vzorec, ki je bil pred obiranjem dvakrat tretiran s 35 % bakrovim oksikloridom v WG formulaciji (skupaj 3,9 kg Cu na ha).

V preglednici 1 so podane začetne vrednosti alfa-kislin, beta-kislin, vrednosti HSI in vsebnosti bakra v posameznih vzorcih.

2.3 Analiza vsebnosti bakra

Baker v hmelju določamo z atomsko absorpcijsko spektrometrijo. 1 g zračno suhega vzorca hmelja žarimo čez noč v žarilni peči pri temperaturi 550°C. Prežarjenem vzorcju po kapljicah dodajamo 5 mL 20 % HCl. Vzorec nekoliko segrejemo, da se pepel bolje raztopi, in ga nato vročega filtriramo v merilne bučke 50 mL. Ko se ekstrakt ohladi, ga dopolnimo z demineralizirano vodo do oznake. Vsebnost bakra izmerimo direktno iz osnovne raztopine s pomočjo atomske absorpcijske spektrometrije (AAS) (Bevc in Košir, 2005).

2.4 Indeks staranja hmelja

Vrednost HSI določamo spektrofotometrično. V posodico natehtamo 2,5 g zmlatega hmelja in dodamo 25 mL toluena. Vzorec stresamo 45 min, po pretečenem času vzorec prefiltriramo. V 50 mL bučko prenesemo 2,0 mL filtrata in dopolnimo do oznake z metanolom. Tako pridobimo raztopino A. Raztopino A nato redčimo z alkalnim metanolom (0,5 mL 6 M NaOH/250 mL MeOH) v razmerju 1:24 (v:v). Absorbanco nastale raztopine izmerimo z UV-VIS spektrofotometrom, ($\lambda = 275$ nm in 325 nm) glede na slepi vzorec, ki namesto filtrata vsebuje toluen. HSI izračunamo kot razmerje med absorbanco pri 275 nm in absorbanco pri 325 nm (Analytica-EBC 7.13, 2007).

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

Pred hranjenjem vzorcev v hladilnici, smo vsem vzorcjem pripravljenega hmelja izmerili vsebnosti bakra, alfa- in beta-kislin ter začetne vrednosti HSI. Rezultati so predstavljeni v preglednici 1. Iz rezultatov je razvidno, da so vzorci med sabo po začetnih kakovostnih parametrih med sabo primerljivi. Iz vizualnega izgleda je bilo

mogoče sklepati, da so bili vzorci v primerljivem zdravstvenem stanju. Noben vzorec ni izstopal kot poškodovan.

Preglednica 1: Začetne vrednosti alfa-kislin, beta-kislin, HSI in vsebnosti bakra

Oznaka vzorca	alfa-kisline [%]	beta-kisline [%]	HSI	Cu [mg/kg]
M1	5,23	4,70	0,28	12,1
M2	4,62	4,24	0,27	551,2
M3	4,71	2,36	0,28	120,0
Š2	5,83	5,09	0,27	303,3
Š3	5,91	5,33	0,26	22,8
Š4	5,58	4,97	0,26	21,6
Š5	5,31	4,89	0,29	17,9

Iz preglednice 2 in slike 1, ki prikazujeta dinamiko spreminjanja vrednosti HSI, je razvidno, da se hmelj, ki vsebuje več bakra stara občutno hitreje, kot hmelj, ki vsebuje baker v nizkih vsebnostih (pod 25 mg/kg). Po štirih mesecih so imeli vrednost HSI pod ali enako 0,40 vsi vzorci, ki so vsebovali manj kot 25 mg/kg bakra (M1, Š3, Š4 in Š5), ostali trije vzorci pa so imeli to vrednost nad 0,44. Najnižje vrednosti HSI po štirih mesecih staranja so imeli vzorci M1 in vzorca Š4 in Š5, ki sta bila tretirana samo s hraniloma, ki sta vsebovala baker v kelatni obliki. Skupni odmerek bakra v zadnjih dveh primerih je bila tako samo 0,5 oziroma 0,6 kg Cu na ha, medtem, ko je bil odmerek Cu na ha v primeru vzorca Š2 kar 7,7 kg. Ti odmerki se odražajo tudi v izmerjenih koncentracijah bakra v vzorcih.

Za hmelj z vrednostmi HSI nad 0,40 velja, da je močno postaran in se pri proizvodnji piva pričakujejo negativni vplivi na sensoriko. To je razlog, da takšnemu hmelju močno upade tržna vrednost. Zaradi tega je izrednega pomena, da se staranje upočasni do te mere, da je hmelj pred predelavo v brikete in nadaljnje skladiščenje v tej obliki primerne kvalitete. Eden osnovnih dejavnikov ocene kvalitete so ravno vrednosti HSI pod 0,40. V praksi se predvideva, da je večina hmelja predelana v brikete v času 4 mesece po obiranju. Po predelavi se hrani v običajni embalaži (evakuirane ali z inertnim plinom prepihane zavarjene ALU vreče, brez prisotnosti kisika), na temperaturah pod 4 °C. V takšni obliki je hmelj potem stabilen, odvisno od kvalitete ob predelavi, vsaj naslednje eno leto.

Razlike v višanju vrednosti HSI po 5 mesecih staranja niso več tako izrazite, saj takrat HSI vrednost pri vseh vzorcih doseže in preseže vrednost 0,40. Najbolj se poveša vrednost pri vzorcu Š2 (štirikratno tretiranje z bakrovim oksikloridom na njivi), kjer celo preseže vrednost 0,50.

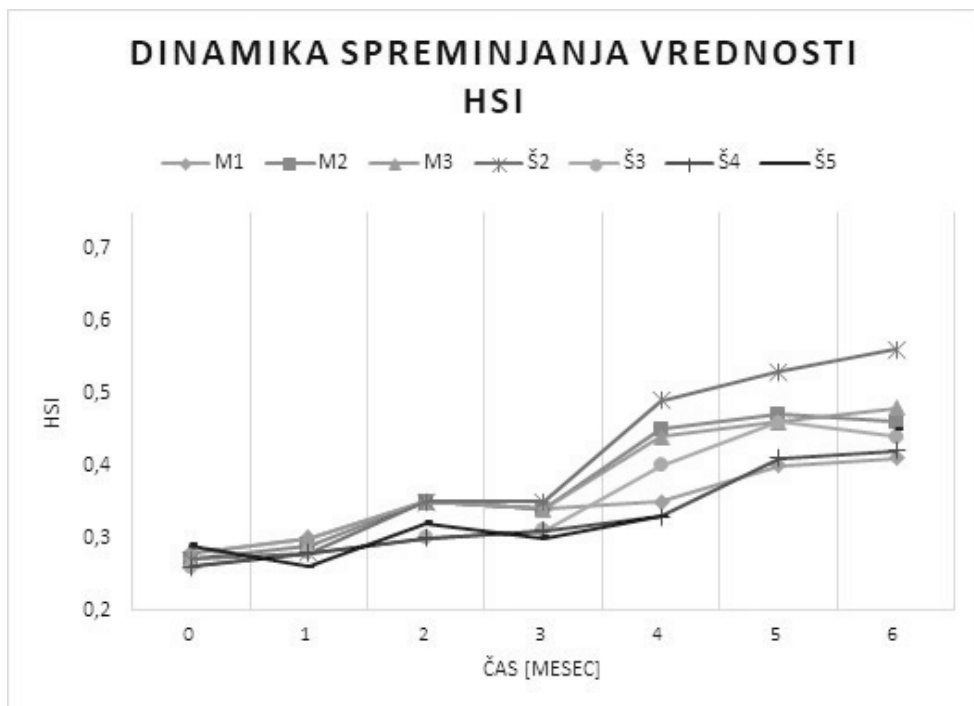
Po šestih mesecih hranjenja so vrednosti HSI v vseh vzorcih že močno povišane. Kljub temu je najnižjo vrednost HSI dosegel vzorec M1, ki tekom rastne sezone ni bil tretiran z bakrovim pripravkom, prav tako mu baker ni bil dodan pred sušenjem. Vzorci Š3, Š4 in Š5, ki so vsebovali nizke vrednosti bakra (med 17 in 23 mg/kg), so se starali s primerljivo hitrostjo, vendar nekoliko počasneje v primerjavi z vzorci, ki so bakra vsebovali več. Vzorec z največ bakra M2 (551,2 mg/kg) je dosegel HSI 0,56.

S tem se je zmanjšal čas absorpcije bakra v samo rastlino, kar je posledično pomenilo manj časa od pričetka oksidacijskih procesov.

Preglednica 2: Dinamika spreminja vrednosti HSI

Vzorec/čas [mesec]/HSI	Cu [mg/kg]	0	1	2	3	4	5	6
M1	12,1	0,28	0,30	0,35	0,34	0,35	0,40	0,41
M2	551,2	0,27	0,29	0,35	0,34	0,45	0,47	0,46
M3	120,0	0,28	0,30	0,35	0,34	0,44	0,46	0,48
Š2	303,3	0,27	0,28	0,35	0,35	0,49	0,53	0,56
Š3	22,8	0,26	0,28	0,30	0,31	0,40	0,46	0,44
Š4	21,6	0,26	0,28	0,30	0,31	0,33	0,41	0,42
Š5	17,9	0,29	0,26	0,32	0,30	0,33	0,42	0,45

Na splošno je največji porast vrednosti HSI se je zgodil med 3. in 4. mesecem, ko je vrednost HSI pri vzorcih, ki vsebujejo več kot 25 mg/kg, narasla krepko nad 0,40 s čimer označimo t.i. star hmelj, ki ima za posledico odstopanja oz. zaznavanje produktov staranja v sami aromi piva. Vzorci z manj bakra primerljivo vrednost dosežejo nekje med 5. in 6. mesecem. Celoten diagram, prikazan na sliki 1, potrjuje tezo, da se hmelj z dodanim bakrom v začetni fazi stara občutno hitreje kot hmelj, ki ga vsebuje manj. Opazimo lahko tudi, da se HSI najprej ne povečuje – dokler se ne začne oksidacija, ko pa se enkrat oksidacija prične, se začne HSI indeks močno povečevati, se pa tekom daljšega časovnega intervala ta hitrost staranja nekoliko umiri.



Slika 1: Spreminjanje vrednosti HSI med skladiščenjem hmelja

4 ZAKLJUČEK

Vsebnost bakra, ki se nahaja v storžkih hmelja po obiranju, sušenju in pakiranju vpliva na hitrost procesov oksidacije in s tem staranja hmelja. Ta vpliv je še posebej izražen v prvih štirih mesecih po obiranju. V tem času se običajno hmelj predela večinoma v brikete, ki se v nadaljevanju skladiščijo pod primernimi pogoji (nizka temperatura, preprečen dostop kisika). V nadaljevanju skladiščenja količina prisotnega bakra ne pride več do izraza, čeprav so vrednosti HSI v vzorcih, ki vsebujejo višje koncentracije bakra še vedno višje od tistih vzorcev, kjer je prisotnega bakra manj. Zaradi tega sklepamo, da bi bilo v prizadevanju za doseganje upočasnjenega staranja smiselno razmisliti o zmanjševanju količine uporabljenih pripravkov, ki vsebujejo baker, še posebej v zaključnih tretiranjih pred obiranjem. V vsakem primeru je primerna alternativa čimprejšnja predelava hmelja v briketirane ali ekstrahirane proizvode, za katere je ob pravilnem skladiščenju znano bistveno upočasnjeno staranje.

5 VIRI

- Analytica-EBC/European Brewery Convention. Section 7 Hops, Method 7.13, Hop storage index of hops and hop pellets, The Brewers of Europe, Bruselj, 2016
- Bevc M., Košir I.J. Določevanje mineralnih komponent v rastlinskih tkivih in gnojevkah – baker (Cu), Preskusne metode za rastlinska tkiva, MRG 06, 2005.
- Chrisfield Benjamin J. Gugino Beth K. Hopfer Helene Elias Ryan J., Effect of Copper-Based Fungicide Treatments on the Quality of Hop Produced in the Northeastern United States, *Journal of the American Society of Brewing Chemists*. 2021; 1-11.
- Čerenak A., Košir I.J. Skladiščna obstojnost slovenskih dišavnih sort hmelja, *Hmeljarski bilten*. 2016; 23: 5-13.
- Foster A. The quality chain from hops to hop products. Proceedings of the Technical Commission IHGC of the 48th IHGC Congress. Canterbury. 2001.
- Mikyska A., Krofta K. Assessment of changes in hop resins and polyphenols during long-term storage, *Journal of the Institute of Brewing*. 2012; 118: 269–279.
- Virant M., Majer D. Hop storage index – indicator of a brewing quality. Proceedings of the Technical Commission IHGC of the 49th IHGC Congress. Sofia, 2003.