

VPLIV SORTE IN LOKACIJE NA VSEBNOST KSANTOHUMOLA V HMELJU

Robert HRASTAR¹, Milica KAČ², Iztok Jože KOŠIR³

UDK/UDC 633.791:543.6 (045)

izvirni znanstveni članek/original scientific article

prispelo/received: 10. 10. 2006

sprejeto/accepted: 24. 11. 2006

IZVLEČEK

Hmelj je naravni vir ksantohumola. Posušeni hmeljevi storžki vsebujejo od 0,2 % do 1,1 % ksantohumola, ki se nahaja v lupulinskih žlezah skupaj z alfa- in beta- kisljinami ter eteričnimi olji. Namen dela je bil ugotoviti vpliv sorte (Aurora, Bobek, Celeia, Savinjski golding, Magnum) in lokacije (vzhodni in zahodni Žalec, Ptuj, Koroška) na vsebnost ksantohumola v posušenih hmeljnih storžkih. Raziskave so bile opravljene na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije v maju 2006. Vsi vzorci hmeljnih storžkov so bili letnik 2005, obrani v tehnološki zrelosti. Vzorcem smo gravimetrično določili delež vlage, KVH vrednost, s HPLC metodo pa vsebnosti ksantohumola ter alfa- in beta-kislin. Rezultati potrjujejo vpliv sorte na vsebnost ksantohumola, medtem ko je vpliv lokacij le neznamen. Od slovenskih kultivarjev po veliki vsebnosti ksantohumola izstopa sorta Aurora (0,38 % v suhi snovi) in z nizkimi vrednostmi sorta Celeia (0,16 % v suhi snovi).

Ključne besede: kultivarji hmelja, ksantohumol, alfa-kisljine, beta-kisljine

INFLUENCE OF CULTIVAR AND LOCATION ON THE CONTENT OF XANTHOTHUMOL IN HOPS

ABSTRACT

Hops are a rich natural source of xanthohumol. Dried hop cones contain from 0,2 % to 1,1 % of xanthohumol, which is found in the lupulin glands together with alpha- and beta-acids as well as essential oils. The main purpose of this work was to determine the influence of the cultivar (Aurora, Bobek, Celeia, Savinjski golding, Magnum) and the location (Žalec East, Žalec West, Ptuj, Koroška region) on the content of xanthohumol in dried hop cones. The analyses were carried out at the Slovenian Institute for Hop Research and Brewing in May 2006. All samples of hop cones were from 2005, picked in the time of technological maturity. The content of moisture was determined gravimetrically, those of xanthohumol, alpha-acids and beta-acids by HPLC, LCV was also measured. Results confirm the cultivar influence on the xanthohumol content, while the influence of the cultivar is hardly noticeable. Among Slovene cultivars Aurora (0,38 % in dry matter) is the one standing out for its high, while cultivar Celeia (0,16 % in dry matter) for its low xanthohumol content.

Key words: hop cultivars, xanthohumol, alpha-acids, beta-acids

¹ univ. dipl. inž. živ. tehnol., Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Žalskega tabora 2, SI-3310 Žalec
e-pošta: robert.hrastar@guest.arnes.si

² doc., dr. kem. zn., Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1111 Ljubljana,
e-pošta: milica.kac@bf.uni-lj.si

³ dr., Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Žalskega tabora 2, SI-3310 Žalec,
e-pošta: iztok.kosir@guest.arnes.si

1 UVOD

Ksantohumul je sekundarni metabolit hmelja. Sodi v skupino prenilflavonoidnih polifenolov. *In vitro* raziskovanja kažejo, da je potrebnih samo 100 μM prenilflavonoidov, da v kulturi 500.000 tumorskih celic zaznamo inhibicijo rasti in citotoksičen vpliv. *In vitro* laboratorijski testi niso zaznali nobene toksičnosti. Prenilflavonoidi imajo antialergijske in antioksidacijske lastnosti, delujejo proti virusom, bakterijam in glivicam [3].

Svet se vse bolj zaveda prednosti izdelkov, ki blagodejno vplivajo na metabolizem, ki je dandanes podvržen različnim stresom iz okolja. Izdelke s povečano vsebnostjo vitaminov, mineralov, biokultur ipd., uvrščamo med funkcionalne izdelke. Piva, kljub vsebnosti mnogih vitaminov, mineralov in ogljikovih hidratov, zaradi alkohola v to skupino ne moremo uvrščati. Pivovarska industrija ima možnost uvedbe novega izdeleka, ki bi konkuriral skupini funkcionalnih izdelkov. Pivo s povečano vsebnostjo ksantohumola to vsekakor je. Ker so alfa-kislina primarna surovina za pivovarstvo, bi lahko na podlagi podatkov o ugodnejšem razmerju med ksantohumulom in alfa-kislinami za hmeljenje piva uporabljali sorte hmelja, ki imajo to razmerje bolj v korist ksantohumola.

Znanost neprestano izvaja eksperimente o pozitivnih specifičnih vplivih ksantohumola na metabolizem živega dela sveta. Prenilflavonoidna pot je možna tarča nadaljnjih križanj in biotehnoloških modifikacij hmelja v smislu povečanja končne vsebnosti ksantohumola [4]. V primeru medicinske potrditve lahko pričakujemo nov pomen hmelja kot prehranskega dodatka ali tudi kot naravnega zdravila, ki preprečuje razvoj rakastih obolenj.

Ksantohumul, polifenol iz skupine prenilflavonoidov, je del lupulina hmelja skupaj s hmeljnimi smolami in aromatičnimi snovmi. Vsebnost ksantohumola in njegovo razmerje z alfa-kislinami je odvisno od sorte hmelja, lokacije in rastnih razmer [2].

Namen raziskave je bil pridobiti podatke o vsebnosti ksantohumola v hmeljnih storžkih različnih sort hmelja iz različnih geografskih področij v Sloveniji za leto 2005. Pridobljene rezultate smo vključili v bazo podatkov, ki bi bila pomembna v primeru večjega zanimanja trga za to pomembno antikancerogeno spojino. Baza omogoča večjo preglednost in splošno primerljivost rezultatov o vsebnosti ksantohumola v hmelju v Sloveniji. V Sloveniji pridelan hmelj letnika 2005 smo reprezentativno predstavili z vzorci z različnih lokacij: pet sort (Aurora, Bobek, Celeia, Savinjski golding, Magnum) iz štirih lokacij.

2 MATERIAL IN METODE

2.1 Material

Pri določevanju vpliva sorte in lokacije na vsebnost ksantohumola smo analizirali 27 vzorcev hmeljnih storžkov: Aurora (7 vzorcev), Bobek (5 vzorcev), Celeia (5 vzorcev), Savinjski golding (5 vzorcev), Magnum (5 vzorcev). Vzorce smo analizirali iz štirih različnih lokacij: Vzhodni (V) Žalec (Petrovče in Celje), Zahodni (Z) Žalec (Braslovče, Vransko, Šempeter, Prebold in Mozirje), Koroška (Radlje ob Dravi), Ptuj. Pri sorti Bobek ni bilo vzorcev s Koroške, medtem ko pri sorti Celeia vzorcev s Ptujja. Vsi vzorci so bili letnik 2005, obrani v času tehnološke zrelosti. Hmelj letnika 2005 je karakteriziran z visoko vsebnostjo alfa-kislin. Vzrok temu so bile ugodne vremenske razmere, še posebej pa povečana količina padavin od julija dalje in višje temperature od dolgoletnih povprečij.

Preglednica 3: Pregled preučevanih parametrov za sorto Celeia**Table 3:** Parameter review for cultivar Celeia

Vzorec	koh (%)	n+adh (%)	alfa (%)	kol (%)	n+adl (%)	beta (%)	ksan (%)	KVH (%)
V Žalec	0,68	2,00	2,68	1,44	1,15	2,59	0,16	2,73
V Žalec	0,60	1,97	2,56	1,11	0,90	2,01	0,15	2,81
Koroška	0,82	2,73	3,54	1,33	1,06	2,40	0,18	3,73
Z Žalec	0,59	1,83	2,42	1,45	1,14	2,59	0,15	2,74
Z Žalec	0,84	2,82	3,65	1,56	1,44	3,00	0,13	3,60
\bar{x}	0,71	2,27	2,97	1,38	1,14	2,52	0,15	3,12
min	0,59	1,83	2,42	1,11	0,90	2,01	0,13	2,73
max	0,84	2,82	3,65	1,56	1,44	3,00	0,18	3,73
s	0,12	0,47	0,58	0,17	0,20	0,36	0,02	0,50
RSD	16,65	20,56	19,54	12,26	17,08	14,18	12,18	16,02
n	5	5	5	5	5	5	5	5

Preglednica 4: Pregled preučevanih parametrov za sorto Savinjski golding**Table 4:** Parameter review for cultivar Savinjski golding

vzorec	koh (%)	n+adh (%)	alfa (%)	kol (%)	n+adl (%)	beta (%)	ksan (%)	KVH (%)
Z Žalec	0,77	1,71	2,47	0,90	0,98	1,88	0,23	2,51
Koroška	1,09	2,68	3,76	1,11	1,22	2,33	0,25	3,69
Ptuj	0,79	1,70	2,49	0,96	1,00	1,95	0,21	3,24
V Žalec	0,79	1,83	2,62	0,79	0,84	1,63	0,21	2,75
Z Žalec	0,90	2,11	3,00	0,97	1,07	2,04	0,26	3,10
\bar{x}	0,87	2,00	2,87	0,95	1,02	1,97	0,23	3,06
min	0,77	1,70	2,47	0,79	0,84	1,63	0,21	2,51
max	1,09	2,68	3,76	1,11	1,22	2,33	0,26	3,69
s	0,13	0,41	0,54	0,11	0,14	0,25	0,03	0,45
RSD	15,21	20,56	18,92	12,07	13,78	12,92	10,70	14,82
n	5	5	5	5	5	5	5	5

Preglednica 5: Pregled preučevanih parametrov za sorto Magnum**Table 5:** Parameter review for cultivar Magnum

vzorec	koh (%)	n+adh (%)	alfa (%)	kol (%)	n+adl (%)	beta (%)	ksan (%)	KVH (%)
Koroška	2,47	6,33	8,81	2,47	2,79	5,26	0,38	7,57
Ptuj	2,57	7,22	9,79	2,41	2,99	5,40	0,29	9,41
Z Žalec	2,34	6,18	8,52	2,63	3,18	5,82	0,30	8,54
V Žalec	2,61	7,33	9,94	2,02	2,43	4,45	0,31	9,64
V Žalec	2,09	6,05	8,14	1,57	1,88	3,45	0,31	8,80
\bar{x}	2,42	6,62	9,04	2,22	2,65	4,87	0,32	8,79
min	2,09	6,05	8,14	1,57	1,88	3,45	0,29	7,57
max	2,61	7,33	9,94	2,63	3,18	5,82	0,38	9,64
s	0,21	0,60	0,79	0,43	0,51	0,94	0,04	0,82
RSD	8,70	9,12	8,75	19,24	19,37	19,22	11,40	9,28
n	5	5	5	5	5	5	5	5

Legenda: koh – kohumulon, n+adh – n+adhumulon, alfa – alfa-kislina, kol – kolupulon, n+adl – n+adlupulon, beta – beta-kislina, ksan – ksantohumul, KVH – konduktometrična vrednost hmelja, \bar{x} – povprečje, min – minimum, max – maksimum, s – standardni odklon, RSD – relativni standardni odklon, n – število vzorcev

Legend: koh – cohumulon, n+adh – n+adhumulon, alfa – alpha-acids, kol – colupulon, n+adl – n+adlupulon, beta – beta-acids, ksan – xanthohumol, KVH – lead conductance value, \bar{x} – average, min – minimum, max – maximum, s – standard deviation, RSD – relative standard deviation, n – number of samples

3.2 Delež ksantohumola (HPLC)

Iz slike 1 so razvidni deleži ksantohumola v suhem hmelju različnih sort hmelja glede na loakcijo. Največji povprečni delež ksantohumola v storžkih je imela sorta Aurora (0,38 %), sledili so ji Magnum (0,32 %), Bobek (0,30 %) in Savinjski golding (0,23 %). Najmanjši povprečni delež med vsemi je imela sorta Celeia (0,16 %).

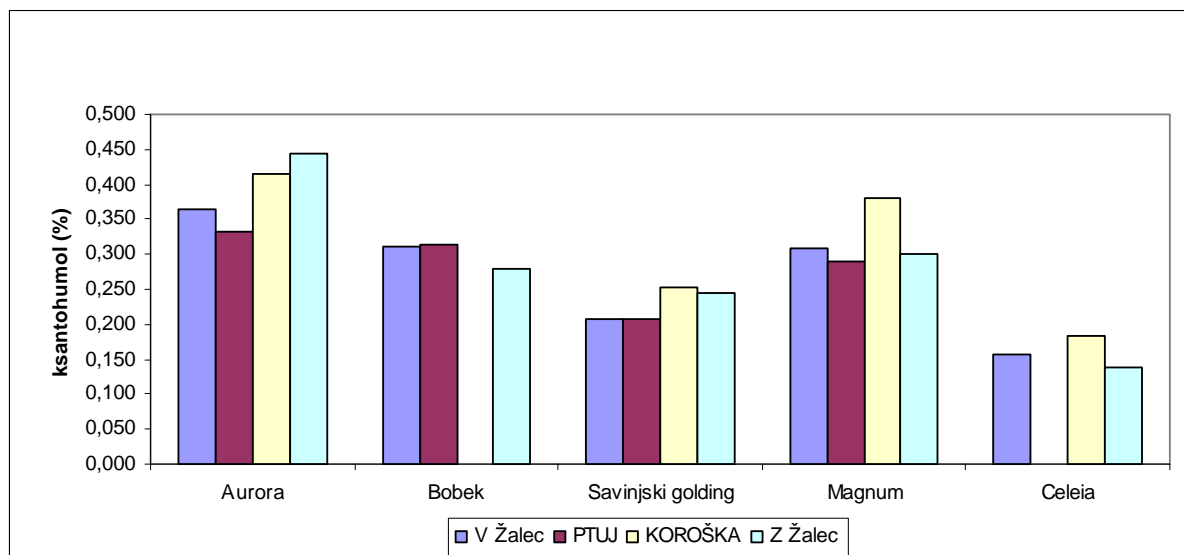
Pri sorti Aurora je bil delež ksantohumola največji pri vzorcih iz Z Žalca (0,44 %), sledila sta vzorca s Koroške (0,42%) in V Žalca (0,36 %), tem pa vzorec s Ptuja (0,34 %).

Pri sorti Bobek je bil delež ksantohumola vzorcev iz V Žalca 0,31 %, kakor tudi v vzorcu s Ptuja, delež ksantohumola v vzorcu iz Z Žalca pa je bil 0,28 %.

Največji delež ksantohumola pri sorti Savinjski golding je imel vzorec s Koroške (0,25 %), sledila sta vzorca iz Z Žalca (0,24 %), vzorec iz V Žalca in vzorec s Ptuja (oba 0,21 %).

Največji delež ksantohumola pri sorti Magnum je imel vzorec s Koroške (0,38 %), sledila sta mu vzorca iz V Žalca (0,31 %), vzorec iz Z Žalca (0,30 %) in vzorec s Ptuja (0,29 %).

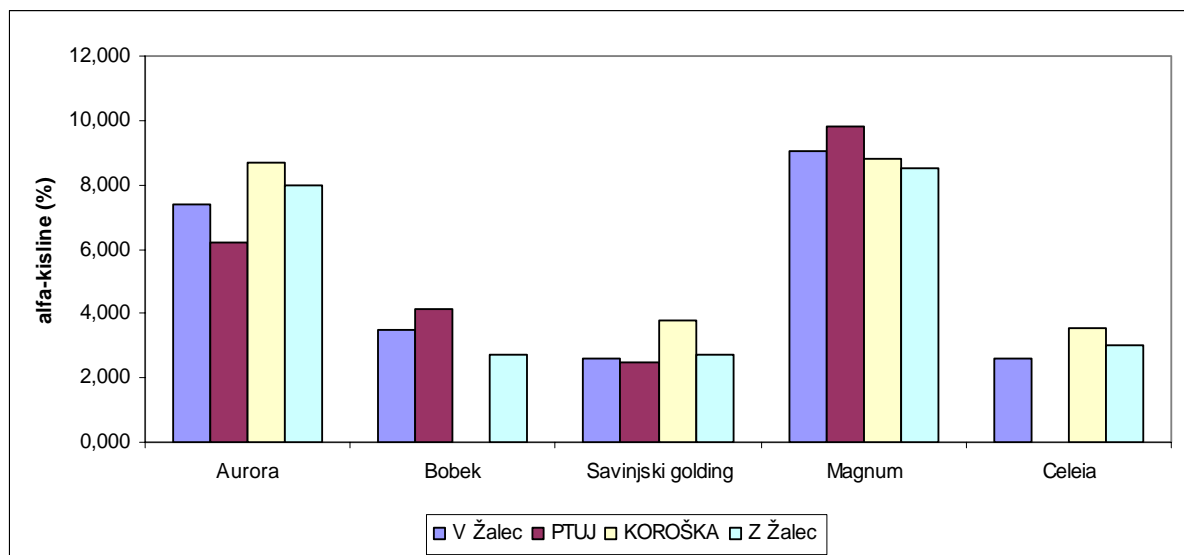
Delež ksantohumola pri sorti Celeia je bil največji pri vzorcu s Koroške (0,18 %), sledila sta mu vzorca iz V Žalca (0,16 %), tem pa vzorca iz Z Žalca (0,14 %).



Slika 1: Delež ksantohumola različnih sort hmelja glede na lokacijo
Figure 1: Content of xanthohumol in different hop cultivars for different growing areas

3.3 Delež alfa-kislin (HPLC)

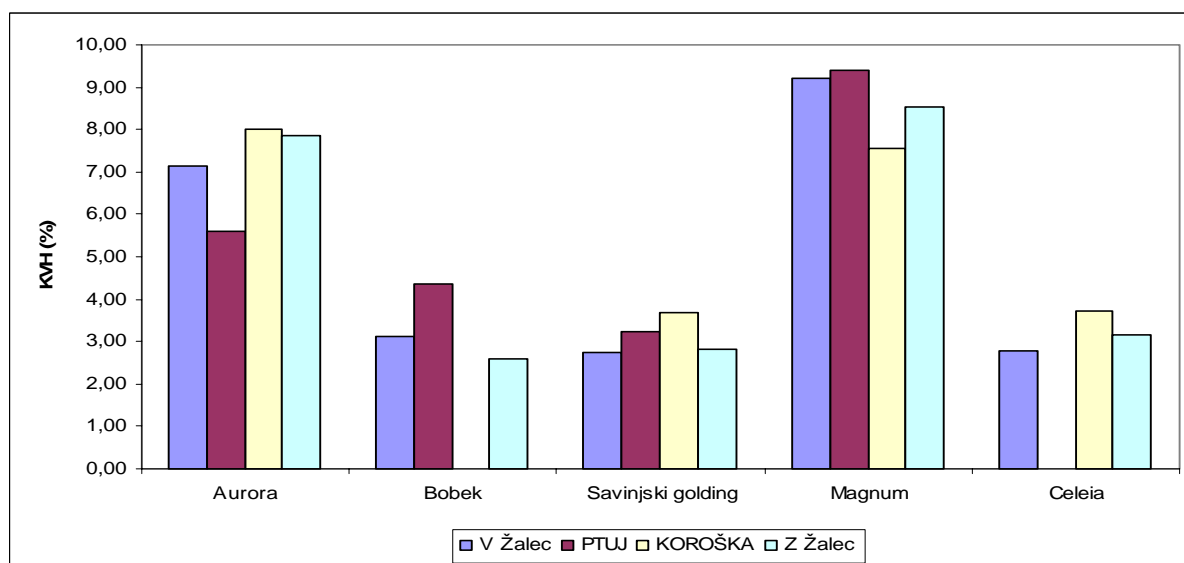
Slika 2 prikazuje delež alfa-kislin, kar je pomemben podatek v proizvodnji piva. Alfa-kislina so namreč primarna surovina pri izdelavi piva. Največji povprečni delež alfa-kislin je imela sorta Magnum (9,04 %), sledili so ji Aurora (7,71 %), Bobek (3,47 %), Celeia (2,97 %) in Savinjski golding (2,87 %). Glede na rezultate lahko oblikujemo dve skupini. V prvi skupini sta Magnum in Aurora z največjima deležema alfa-kislin (grenčične sorte). Drugo skupino sestavljajo Bobek, Celeia, Savinjski golding (aromatične sorte). Vzorce s Koroške so vsebovali večinoma več alfa-kislin. Med vzorci, kjer so deleži alfa-kislin manjši, bi izpostavili lokacijo Z Žalca, kjer je delež alfa-kislin najmanjši.



Slika 2: Delež alfa-kislin različnih sort hmelja glede na lokacijo
Figure 2: Content of alpha-acids in different hop cultivars for different growing areas

3.4 Konduktometrična vrednost hmelja (KVH-TE)

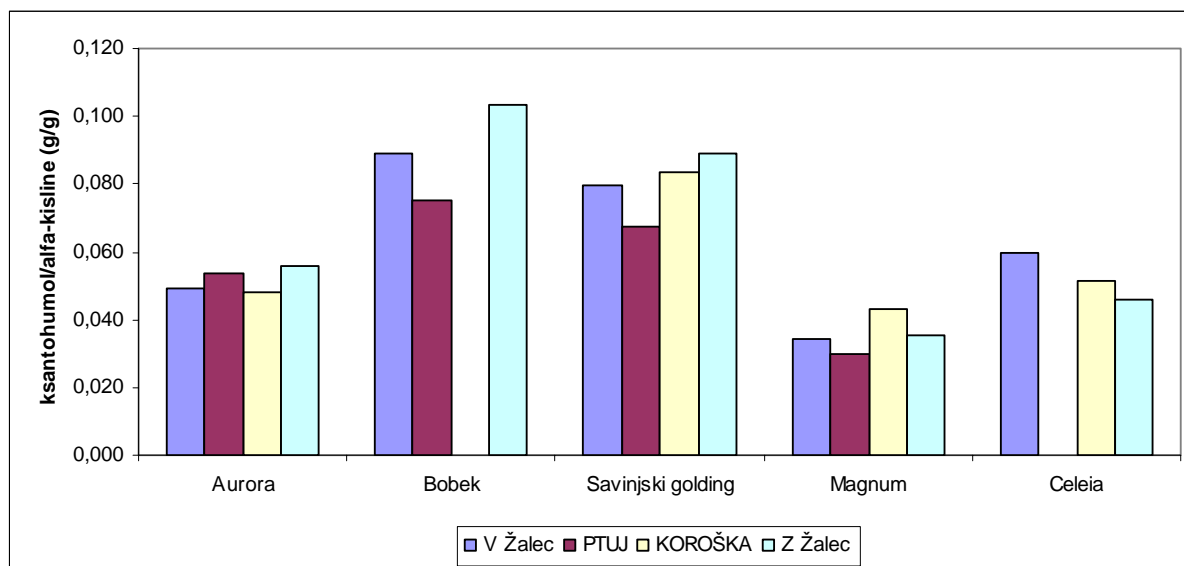
Slika 3 predstavlja vrednost KVH-TE različnih sort hmelja glede na lokacijo. Največjo povprečno vrednost so imeli vzorci sorte Magnum (8,79 %), sledili so ji vzorci sorte Aurora (7,05 %), Bobek (3,26 %), Celeia (3,12 %) in Savinjski golding (3,02 %). Vzorci sorte Magnum in Aurora (grenčične sorte) predstavljajo skupino z največjimi vrednostmi KVH-TE. Vzorci sorte Bobek, Celeia in Savinjski golding (aromatične sorte) predstavljajo drugo skupino z opazno manjšimi vrednostmi KVH-TE.



Slika 3: Vrednost KVH-TE različnih sort hmelja glede na lokacijo
Figure 3: Lead conductance value (LCV) in different hop cultivars for different growing areas

3.5 Razmerje med ksantohumolom in alfa-kislinami (HPLC)

Razmerje med ksantohumolom in alfa-kislinami različnih sort hmelja glede na lokacijo prikazuje slika 4. Omenjeno razmerje bi lahko v prihodnosti predstavljalo pomemben podatek pri izbiri sorte hmelja, s katerim bomo hmeljili sladico. Najbolj ugodno povprečno razmerje (0,089 g/g) je imela sorta Bobek. Sledili so ji Savinjski golding (0,082 g/g), Celeia (0,053 g/g), Aurora (0,051 g/g) in Magnum z najmanjšim razmerjem (0,035 g/g).



Slika 4: Razmerje med ksantohumolom in alfa-kislinami različnih sort hmelja glede na lokacijo
Figure 4: Ratio between xanthohumol and alpha-acid content in different hop cultivars for different growing areas

4 ZAKLJUČKI

Rezultati analiz kažejo močan vpliv sorte na vsebnost ksantohumola. Največji povprečni delež med sortami ima sorta Aurora (0,38 % v suhi snovi), najmanjši delež pa sorta Celeia (0,16 % v suhi snovi). Lokacija le delno vpliva na delež ksantohumola. Koroška je imela v letu 2005 najbolj ugodne razmere za rast hmelja s povečanim deležem ksantohumola, vendar so razlike med lokacijami majhne. Primerjava vsebnosti ksantohumola in vsebnosti drugih sekundarnih metabolitov, kot smo jih določili s HPLC in KVH-TE, kaže, da vsebujejo sorte, ki vsebujejo več alfa-kislin tudi več ksantohumola, kar nakazuje na podobnost metabolnih poti.

5 LITERATURA

1. Analytica – EBC. Nürnberg, European Brewery Convention Analysis Committee, Verlag Hans Carl, Getränke Fachverlag, 1997, 496 p.
2. Biendl M. Untersuchungen zum Xanthohumol-Gehalt in Hopfen. Hopfen-Rundschau International, 2002/2003 (2002), p. 72 – 75.
3. Miranda C.L., Stevens J.F., Helmrich A., Henderson M.C., Rodriguez R.J., Yang Y.H., Deinzer M.L., Barnes D.W., Buhler D.R. Antiproliferative and cytotoxic effects of prenylated polyphenols from hops (*Humulus Lupulus* L.) in human cancer cell lines. Food Chemistry and Toxicology, 37 (1999), p. 271 – 285.
4. Stevens J.F., Page J.E. Xanthohumol and related prenylflavonoids from hops and beer: to your good health! Phytochemistry, 65 (2004), p. 1317 – 1330.

ZAHVALA

Hvala pridelovalcem hmelja za vzorce, s katerimi smo lahko reprezentativno predstavili hmelj v Sloveniji.