

## VPLIV STARANJA NA KEMIJSKO SESTAVO HMELJA

Ksenija RUTNIK<sup>1</sup>, Iztok Jože KOŠIR<sup>2</sup> in Miha OCVIRK<sup>3</sup>

Strokovni članek / professional article

Prispelo / received: 25. oktober 2018

Sprejeto / accepted: 9. december 2018

### Izveček

Med obdelavo in skladiščenjem je hmelj izpostavljen številnim neugodnim dejavnikom, na primer visoki temperaturi, kisiku ter svetlobi. Ti dejavniki v hmelju sprožijo procese, ki povzročijo spremembo kemijske sestave hmelja, ter s tem padec kakovosti hmelja. Najpomembnejši kakovostni parametri so alfa- in beta-kisline ter eterično olje hmelja, ki s časom razpadejo ali pa tvorijo oksidacijske produkte, ki negativno vplivajo na okus in aromo piva. Vsebnost oksidacijskih produktov je odvisna od načina skladiščenja, za najprimernejšega se je izkazalo skladiščenje pri anaerobnih pogojih ter nizkih temperaturah. Zelo uporaben pokazatelj kakovosti oziroma svežine hmelja je indeks staranja hmelja (HSI). Ta se tekom staranja viša, hmelj z visokim indeksom staranja pa je za proizvodnjo piva neuporaben. Tako je za hmeljarje in prodajalce hmelja velikega pomena poznavanje vpliva različnih načinov skladiščenja na spremembo kemijske sestave hmelja.

**Ključne besede:** hmelj, staranje, skladiščenje, alfa-kisline, beta-kisline, eterična olja, polifenoli, indeks staranja hmelja

## IMPACT OF AGING ON HOP CHEMICAL COMPOSITION

### Abstract

During the processing and storage, hops are exposed to numerous unpleasant factors, such as high temperature, aerobic conditions and light. These factors initiate processes that cause changes in the hop chemical composition and consequently decreasing of the hop quality. Main quality parameters of hops are alpha-acids, beta-acids and essential oils, which decay over time or form oxidizing products, which adversely affect beer flavor and aroma. Content of oxidizing decomposition products depends on storage method and among different methods, storage at anaerobic conditions and low temperatures turned out to be most

<sup>1</sup> Mag. inž. kem. teh., Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Cesta Žalskega tabora 2, 3310 Žalec, Slovenija, e-pošta: ksenija.rutnik@ihps.si

<sup>2</sup> Dr., univ. dipl. kem., prav tam, e-pošta: iztok.kosir@ihps.si

<sup>3</sup> Dr., univ. dipl. kem. teh., prav tam, e-pošta: miha.ocirk@ihps.si

appropriate. Recently, the hop storage index (HSI) has become a very useful indicator of hop freshness for brewers. Hop storage index increases during aging hops and hops with high storage index are useless for the brewing industry. Therefore, knowing the impact of different storage methods on the hop chemical composition is of great importance for hop growers, merchants and brewers. **Keywords:** hop, aging, hop storage, alpha-acids, beta-acids, essential oils, polyphenols, hop storage index

## 1 UVOD

Spremljanje kakovostnih parametrov hmelja je za pivovarje že od nekdaj velikega pomena, saj jim ti parametri podajo oceno kakovosti kupljenega hmelja. Med klasične parametre kakovosti spadata vsebnost grenčic (alfa- in beta-kislina), ter količina in sestava eteričnega olja. Za pivovarje je vedno večjega pomena tudi starost hmelja, saj pri daljšem in neprimernem skladiščenju hmelja kakovost tega hitro pada, kar vpliva na okus in aromo piva. Staranje hmelja lahko spremljamo z indeksom staranja hmelja (Hop storage index - HSI). Med procesom staranja hmelja prihaja do oksidacijskih in razpadnih procesov, s čimer se spreminja sestava in količina grenčičnih hmeljnih smol, eteričnega olja, polifenolov, ter posledično tudi vrednost indeksa staranja hmelja. Hitrost spreminjanja parametrov je odvisna od vpliva več faktorjev, med odločilnejše pa spadajo temperatura skladiščenja, prisotnost kisika in svetlobe ter sama sorta hmelja (Čerenak in Košir, 2016).

Alfa-kislina, ki v osnovi niso grenkega okusa, med vrenjem pri proizvodnji piva izomerizirajo. Ta oblika izo-alfa-kislina pa pivu doda značilen grenak okus. V kolikor so alfa-kislina tekom staranja hmelja izpostavljene kisiku, ta povzroči njihovo oksidacijo in s tem preprečuje reakcijo izomerizacije alfa-kislina. Alfa-kislina lahko oksidirajo do različnih maščobnih kislina, ki dajejo hmelju privonj po sesirjenem (Roberts, 2016). Eterično olje hmelja daje pivu zanj značilen vonj in aromo. Med obdelavo in skladiščenjem hmelja hlapne komponente eteričnega olja izhlapevajo, zaradi česar se spreminja sestava eteričnega olja, poleg tega pa prihaja do oksidacijskih procesov, ki sestavo še dodatno spremenijo. Stopnja sprememb v sestavi in količini je poleg osnovnih faktorjev, kot so temperatura, prisotnost kisika in svetlobe, ter sorta hmelja, odvisna tudi od stopnje poškodb, ki jih utrpijo lupulinska zrna med obiranjem, sušenjem in pakiranjem (Eyres in Dufour, 2009). Z vse večjim zavedanjem pozitivnih učinkov polifenolov na zdravje, se večja tudi obseg raziskav na tematiko le-teh v hmelju. Polifenoli zlahka oksidirajo, zato delujejo kot antioksidanti. Nizko molekularni polifenoli v hmelju delujejo kot naravni antioksidanti in ščitijo pivo pred oksidacijo, hkrati pa izboljšujejo stabilnost okusa piva. Višje molekularni polifenoli prispevajo k barvi piva in povzročajo njegovo motnost (Almaguer in sod., 2014).

## 2 VPLIV STARANJA NA PARAMETRE KAKOVOSTI HMELJA

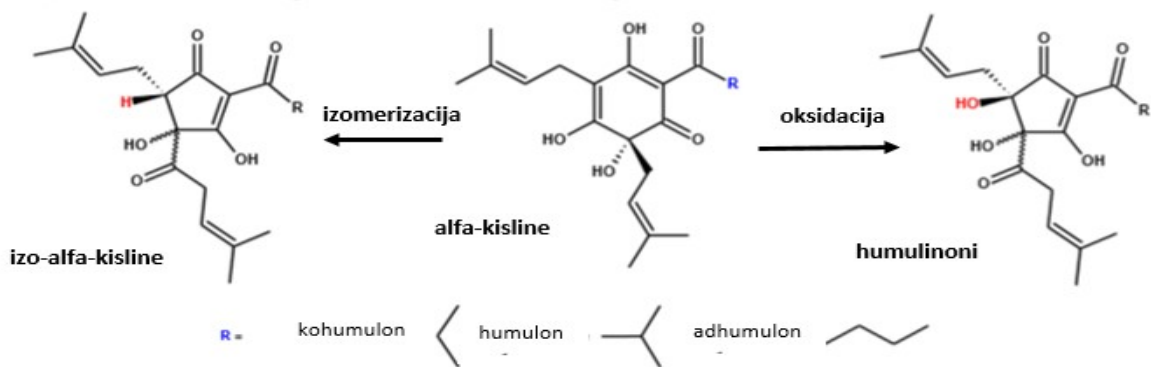
V nadaljevanju so predstavljeni bistveni parametri, ki se tekom staranja spreminjajo in tako vplivajo na kakovost hmelja, s tem pa posledično na kakovost, okus in aromo piva.

### 2.1 Alfa- in beta-kislina

Alfa- in beta-kislina v hmelju prištevamo med hmeljne smole, natančneje med mehke hmeljne smole. Glavni predstavniki alfa-kislin so humulon, kohumulon in adhumulon, poleg njih pa še prehumulon in posthumulon. Njihovo razmerje je odvisno od sorte hmelja. V vodi so zelo slabo topni, zato imajo na okus piva v takšni obliki zelo malo vpliva. Med samim postopkom proizvodnje piva, se pri dodatku hmelja v sladico alfa-kislina ekstrahirajo, zaradi termične obdelave med vretjem pa izomerizirajo v pripadajoče izo spojine, ki so dobro topne v vodi in dajejo pivu grenak okus. Podobno kemijsko strukturo kot alfa-kislina imajo tudi beta-kislina, katerih glavni predstavniki so lupulon, kolupulon in adlupulon. Beta-kislina so v vodi zelo slabo topne in v večini ne prispevajo h grenčici piva, saj so za njihovo izomerizacijo potrebni ekstremni pogoji (Roberts, 2016).

Splošno znano dejstvo je, da vsebnost alfa- in beta-kislin prične upadati takoj po obiranju hmelja, upad pa se nadaljuje tudi med samim skladiščenjem. Različni avtorji navajajo do 25 % upad alfa-kislin tekom enega leta pri skladiščenju hmeljnih briketov pri sobni temperaturi, brez prisotnosti kisika. Pri skladiščenju na zraku pri sobni temperaturi se vsebnost alfa-kislin lahko zmanjša do 90 % od začetne vsebnosti. Pri skladiščenju na hladnem, brez prisotnosti kisika, je upad alfa-kislin izrazito manjši. Beta-kislina so se izkazale za zelo obstojne pri anaerobnih pogojih, ob prisotnosti kisika pa njihova vsebnost zelo hitro pada. Poleg pogojev skladiščenja na znižanje vsebnosti alfa- in beta-kislin močno vpliva sorta hmelja, saj se nekatere sorte starajo in s tem izgubljajo vsebnost kislin bistveno hitreje kot druge (Mikyška in Krofta, 2012; Čerenak in Košir, 2016).

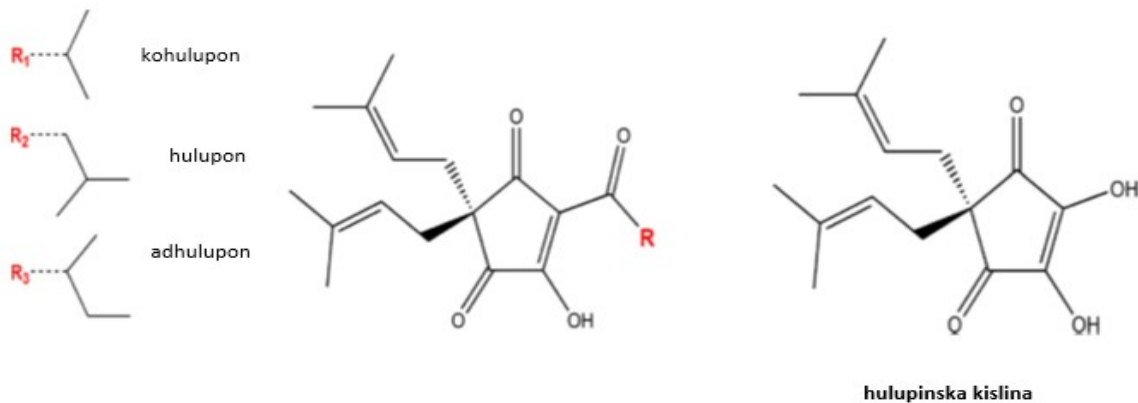
Glavni razlog za razpad alfa- in beta-kislin med skladiščenjem je reakcija oksidacije (Mikyška in Krofta, 2012). Primarni razpadni produkti alfa-kislin, ki jih imenujemo tudi humoloni, so humulinoni. Humulinoni so po kemijski strukturi skoraj identični izo-alfa-kislinam, razlika je le v dodatnem kisikovem atomu na ogljikovem obroču. Zaradi dodatne hidroksilne skupine je molekula humulinona bolj polarna, višja polarnost pa privede do večje topnosti v vodi, oziroma v pivu. Nastanek izo-alfa-kislin in humulinonov je prikazan na sliki 1.



**Slika 1:** Tvorba izo-alfa-kislin in humulinonov iz alfa-kislin (Maye in sod., 2016)

V primerjavi z izo alfa-kislinami so humulinoni za 34 % manj grenki, vendar zaradi večje topnosti lažje prehajajo v pivo (Maye in sod., 2016). Iz tega vidika bi lahko bil hmelj z višjo vsebnostjo humulinona zelo zanimiv predvsem za pivovarje, ki pivo pripravljajo po postopku hladnega hmeljenja.

Razpadni produkti beta-kislin so huluponi, prikazani na sliki 2.



**Slika 2:** Struktura huluponov in hulupinske kisline (Almaguer in sod., 2014)

Huluponi, za razliko od beta-kislin, dajejo pivu grenak okus, zato so za pivovarje bolj zanimivi kot same beta-kislina. Študije navajajo, da dajejo pivu le 26 % manj grenkobe kot izo-alfa-kislina (Algazzali in Shellhammer, 2016). Hulupone lahko okarakteriziramo tudi kot intermediarne oksidacijske produkte, saj se z nadaljnjo oksidacijo pretvorijo v hulupinsko kislino. Hulupinska kislina ne povzroča grenkega okusa, njena vsebnost pa narašča s staranjem hmelja.

Alfa- in beta-kislina ter njune razpadne produkte v hmelju določamo s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) v povezavi z DAD detektorjem. Prvi korak v analizi je ekstrakcija z mešanico dietiletra, metanola in razredčene klorovodikove kisline. Željene komponente v postopku ekstrakcije preidejo v etno

fazo, ekstrakciji pa sledita ločitev s tekočinsko kromatografijo in detekcija (Analytica-EBC 7.7, 2005).

## 2.2 Eterično olje in njegova sestava

Eterično olje hmelja prispeva k okusu in aromi piva. Sestavljeno je iz več kot 1000 komponent, v grobem pa jih lahko razdelimo na ogljikovodike, spojine s kisikom in spojine z žveplom (Almaguer in sod., 2014). Ogljikovodiki zlahka oksidirajo in polimerizirajo, med samim vrenjem pa ponavadi izhlapijo in so v pivu prisotni v majhnih količinah. Najbolj zastopan predstavnik je mircen. Spojine s kisikom so za pivovarje večjega pomena, saj le-te lažje preidejo v končni produkt, pivo. Žveplo vsebujoče spojine so v hmelju zastopane v sledovih, vendar imajo zelo nizko mejo zaznavnosti pri vonju in okusu, zato imajo lahko na aromo in okus piva velik vpliv. Komponente v eteričnem olju hmelja lahko po skupinah razdelimo tudi glede na tip arome. Povzročijo lahko sadno, citrusno, zeliščno, cvetlično ali pa tipično hmeljno aromo (Almaguer in sod., 2014).

S staranjem hmelja se izgublja hlapna frakcija, s tem pa se niža količina eteričnega olja pridobljenega iz hmelja. Raziskave navajajo, da se lahko v 6 mesecih količina eteričnega olja hmelja, skladiščenega pri sobni temperaturi, zniža za kar 90 % odstotkov. Izguba je manjša v kolikor hmelj skladiščimo v hladnih prostorih (Canbaş in sod., 2001). S spreminjanjem količine eteričnega olja se spreminja tudi njegova sestava in v nadaljevanju aroma in okus, ki jo hmelj daje pivu. Dosedanje raziskave navajajo, da se s staranjem hmelja zmanjša količina ogljikovodikov. Najbolj zastopan ogljikovodik v svežem hmelju, mircen, se tekom staranja, ob prisotnosti zraka, oksidira in pretvori v več kot 40 različnih spojin, mednje pa spadata tudi linalol in geraniol. Tako se na račun zmanjšanja količine ogljikovodikov zviša vsebnost kisikovih spojin. Kljub temu, da lahko svežemu hmelju glede na sestavo eteričnega olja določimo tip arome, se lahko ta tekom staranja spremeni v drug tip arome, na račun spremembe razmerij komponent v eteričnem olju (Roberts, 2016; Liu in sod., 2017). Intenziteta teh sprememb je odvisna tudi od sorte hmelja.

Količino eteričnega olja v hmelju določamo s klasično destilacijo z vodno paro. Destilacija poteka 3 ure, iz pridobljenega olja pa nato izvedemo analizo sestave s pomočjo plinske kromatografije, povezane s plamensko-ionizacijskim detektorjem (Analytica-EBC 7.10, 2002; Analytica-EBC 7.12, 2006).

## 2.3 Polifenoli

Hmelj vsebuje med 2 - 6 % polifenolov, za katere velja, da imajo visok antioksidativni učinek. Polifenolne spojine v hmelju veljajo za stabilizatorje grenčice in pene v pivu. Nekatere delujejo kot inhibitorji oksidaz alfa-kislin, ki

katalizirajo oksidacijo alfa-kislin. Kljub nekaterim pozitivnim učinkom, so polifenoli v pivu nezaželeni. Ti se med varjenjem piva povežejo z beljakovinami in tvorijo agregate, ki povzročajo motnost piva (Krottenthaler, 2009; Zhao in Sun-Waterhouse, 2019).

Večina študij, ki obravnava tematiko staranja hmelja je osredotočena na grenčice in eterična olja, le redke so pozornost posvetile polifenolom. Raven polifenolov skozi čas pada, posebej zanimiva pa je dinamika zniževanja njihove vsebnosti. V začetni fazi hrambe se porabi določena količina polifenolov, ki nato nekaj mesecev ostaja stabilna. V tem času se tudi vsebnost alfa-kislin ne znižuje z visoko hitrostjo (pri skladiščenju na hladnem). Po nekaj mesecih se pojavi nenaden padec količine polifenolov, s tem pa se začne tudi upad alfa-kislin. Velja omeniti, da ima na vsebnost polifenolov način skladiščenja minimalen vpliv, medtem ko je za alfa-kislino izjemno pomemben parameter (Mikyška in Krofta, 2012).

Skupne polifenole določujemo z UV-VIS spektrofotometrično metodo (Analytica-EBC 7.14, 2016).

## 2.4 Indeks staranja hmelja

Indeks staranja hmelja je za hmeljarje in pivovarje uporaben indikator kakovosti hmelja. Vrednost HSI nam 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, njuni oksidacijski produkti pa pri valovni dolžini 275 nm. Indeks staranja hmelja predstavlja razmerje med absorbanco pri 275 nm in absorbanco pri 325 nm ( $A_{275}/A_{325}$ ), torej razmerje med oksidacijskimi produkti kislin, ter med samimi kislinami (Analytica-EBC 7.13, 2007). Glede na vrednost HSI, lahko hmelj razporedimo v 5 kategorij starosti, prikazanih v preglednici 1 (Foster, 2001).

**Preglednica 1:** Kategorizacija hmelja glede na vrednost indeksa staranja hmelja (Foster, 2001)

Kategorija hmelja	Indeks staranja hmelja (HSI)
Svež	< 0,32
Rahlo postaran	0,33 – 0,40
Star	0,40 – 0,50
Močno star	0,51 – 60
Prestar	> 0,61

Hitrost naraščanja indeksa staranja hmelja je odvisna od treh dejavnikov: temperature skladiščenja, časa skladiščenja in poškodb hmelja med procesom obdelave in skladiščenja.

Pri izbiri temperature je optimalna izbira hramba v hladilnici pod 4 °C, vendar se s časom kljub nizki temperaturi vrednost HSI viša (Virant in Majer, 2003). Prav tako se vrednost zviša pri postopku briketiranja, saj je hmelj tekom obdelave izpostavljen visokim temperaturam in mehanskim silam. Poleg teh dejavnikov je HSI odvisen tudi od same sorte ter od klimatike letnika pridelave hmelja. Jasne meje med hmeljem, ki je še uporaben za hmeljenje in med tistim, ki to ni, raziskovalcem še ni uspelo začrtati.

### 3 ZAKLJUČEK

Pravilnost načina skladiščenja se izkaže za zelo pomembno zlasti v obdobjih s presežki hmelja na tržišču. V takšnih obdobjih so pridelovalci in prodajalci hmelja primorani ohraniti kakovost hmelja, saj s padcem kakovosti pada tudi cena hmelja. Kljub temu je nemogoče preprečiti nekatere procese, ki se odvijajo med skladiščenjem hmelja skozi daljše časovne obdobje. Tako s časom pada vsebnost alfa- in beta- kislin, spreminjata se količina in sestava eteričnega olja, vsebnost polifenolov, posledično s staranjem pa narašča vrednost indeksa staranja hmelja. V naboru raziskav na tematiko skladiščenja in obstojnosti hmelja manjka tista, ki bi med sabo povezala vse parametre kakovosti hmelja in podala jasno primerjavo med tistimi načini skladiščenja, ki so danes v uporabi. Da zapolnimo vrzel, bomo na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije v naslednjih letih spremljali navedene parametre kakovosti petih sort hmelja, pri različnih načinih skladiščenja, ter poskušali ovrednotiti vpliv staranja hmelja na senzorično pivo.

### 4 LITERATURA

- Algazzali V., Shellhammer T. Bitterness Intensity of Oxidized Hop Acids: Humulinones and Hulupones, *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 74(1): 36-43, 2016.
- Almaguer C., Schönberger C., Gastl M., Arendt E.K., Becker T. *Humulus lupulus – a story that begs to be told. A review.* *Journal of the Institute of Brewing*, 120: 289-314, 2014.
- Analytica-EBC/European Brewery Convention. Section 7 Hops, Method 7.7, Hop storage index of hops and hop pellets, *The Brewers of Europe*, Bruselj, 2005
- Analytica-EBC/European Brewery Convention. Section 7 Hops, Method 7.10, Hop storage index of hops and hop pellets, *The Brewers of Europe*, Bruselj, 2002
- Analytica-EBC/European Brewery Convention. Section 7 Hops, Method 7.12, Hop storage index of hops and hop pellets, *The Brewers of Europe*, Bruselj, 2006
- 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
- Analytica-EBC/European Brewery Convention. Section 7 Hops, Method 7.14, Hop storage index of hops and hop pellets, *The Brewers of Europe*, Bruselj, 2007
- Canbaş A., Erten H., Özşahin F. The effects of storage temperature on the chemical composition of hop pellets, *Process Biochemistry*, 36: 1053-2058, 2001.
- Čerenak A., Košir I.J. Skladiščna obstojnost slovenskih dišavnih sort hmelja, *Hmeljarski bilten*, 23: 5-13, 2016.

- Eyres G., Dufour J.P. Hop Essential Oil: Analysis, Chemical Composition and Odor Characteristics *Beer in Health and Disease Prevention*, 239–254, 2009.
- Foster A. The quality chain from hops to hop products. Proceedings of the Technical Commission IHGC of the 48th IHGC Congress. Canterbury. 2001.
- Krottenhaler M. Hops, *Handbook of brewing*, 85-104, 2009.
- Liu Z., Wang L., Liu Y. Analyzing Differences in Freshness of SA-1 Hops by Headspace Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry Combined with Chemometrics, *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 75(3):193-200, 2017
- Maye J.P., Smith R. Dry Hopping and Its Effects on the International Bitterness Unit Test and Beer Bitterness, *MBAA TQ*, 53(3): 134-136, 2016.
- Mikyska A., Krofta K. Assessment of changes in hop resins and polyphenols during long-term storage, *Journal of the Institute of Brewing*, 118: 269–279, 2012.
- 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.
- Zhao H., Sun-Waterhouse D. Interactions Between Proteins and Polyphenols in Beer, *Encyclopedia of Food Chemistry*, 550-553, 2019.