

## Vliv chmelových pryskyřic na hořkost piva

MIROSLAV VANČURA a JAROMÍR BEDNÁŘ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.42

Význam jednotlivých podílů chmelových pryskyřic a jejich vliv na hořkost piva zůstává stále problémem, kterým se zabývá mnoho výzkumných pracovníků a v kterém nebylo dosud v mezinárodním měřítku dosaženo jednotného názoru. Za této situace jsou někdy prosazovány způsoby hodnocení chmele, které nejsou plně vystihující a zcela objektivní. V této souvislosti je zapotřebí se zmínit v první řadě o Wöllmerově [1] vzorci, podle kterého se v některých zahraničních pivovarech zjišťuje tzv. hodnota hořkosti chmele. Na základě tohoto výpočtu se dává chmel. Wöllmer zjistil pokusnými várkami, že největší význam má alfa-hořká kyselina a na základě těchto pokusů odvodil svůj známý vzorec hodnoty hořkosti chmele:

alfa +  $\frac{\text{beta}}{9}$  (alfa je množství alfa-hořké kyseliny, beta je beta podíl, tj. beta-hořká kyselina + alfa a beta měkké pryskyřice). Wöllmer dále zjistil, že tyto vztahy platí pouze pro čerstvý chmel, to je takový chmel, jehož podíl tvrdých pryskyřic nepřesahuje 15 % veškerých pryskyřic. Později navrhl Kolbach [2] vzorec, podle něhož lze vypočítat hodnotu hořkosti také u starého chmele:

$$\text{hodnota hořkosti} = \frac{a(100 - 0,4b)}{100 - 2,2b}$$

kde  $a$  je hodnota hořkosti podle Wöllmera

$b$  — tvrdé pryskyřice v procentech veškerých pryskyřic — 15

0,4 a 2,2 — konstanty.

Jak je patrné z obou vzorců, byla by jen alfa-hořká kyselina zdrojem hořkosti piva. Proti tomu však svědčí řada poznatků z výzkumných prací našich i cizích pracovníků. Již práce Salačovy a Dyrový [3] prokázaly význam oxydačních produktů beta-hořké kyseliny. Jmenovaní pracovníci zjistili, že v hořkosti mladín a pív se nejméně uplatňuje beta-hořká kyselina a nejvíce beta-měkká pryskyřice. Byly také provedeny pokusy tato chuťová zjištění prokázat analyticky, a to extrakcí vázaných pryskyřičných podílů z mladín a pív. Výsledky ukázaly, že hodnota hořkosti by měla být vyjádřena

vzorcem  $\text{alfa} + \frac{\text{beta}}{3}$ . Z hlediska chuťového by se

tento vzorec ještě více pozměnil ve prospěch beta-hořkých podílů. Dalšími pracemi Salače a spolu-pracovníků [4] byly tyto výsledky plně potvrzeny. Wöllmerův vzorec kritizovalo i mnoho zahraničních výzkumných pracovníků. Z nich je třeba např. Tombeur a De Clerck [5], z jejichž práce vyplývá, že Wöllmerův vzorec nedává spolehlivou hodnotu ani pro čerstvé chmele. Tito autoři navrhnou vzorec

$\text{alfa} + \frac{\text{beta}}{4}$ . Zajímavé jsou poslední práce Mikschikovy [6], které rovněž prokazují, že vzájemné vztahy mezi alfa-hořkou kyselinou a beta podílem nejsou ve Wöllmerově vzorci správně vyjádřeny a navrhnou pro hodnotu hořkosti chmele vzorec  $\text{alfa} +$

$\frac{\text{beta}}{3,3}$ , který je skoro totožný s našim vzorcem.

V posledních letech byl navržen nový způsob stanovení hodnoty hořkosti chmele, který spočívá jen v analytickém stanovení množství alfa-hořké kyseliny ve chmelu a izohumulonů v pivě. Alfa-hořké kyseliny ve chmelu se stanoví konduktometrickou metodou a množství izohumulonů v pivě se zjišťuje spektrofotometricky. Podkladem pro hodnocení a dávkování chmele tímto způsobem je názor, že alfa-hořká kyselina, resp. její hydrolytický produkt izohumulon, je prakticky jediným zdrojem hořkosti piva. K tomu je však nutno říci, že stanovení alfa-hořké kyseliny ve chmelu konduktometrickou metodou dává ve srovnání s gravimetrickou metodou vyšší výsledky. Rozdíl, který zjistili Stevens a Wright [7] dosáhl až 1,4 % (abs.). Rovněž použití spektrofotometrické metody pro stanovení izohumulonu v pivě není přesné a podle uvedených autorů je zatíženo chybou, způsobenou jednak nečistotami, jednak tzv. hulupony. Nepříznivý vliv těchto látek při spektrofotometrických metodách byl prokázán tak, že bylo vyrobeno pivo, chmelené jen kohuluponem (analog huluponu). Při stanovení hořkosti tohoto piva metodou Rigbyho a Brennera bylo zjištěno 13 mg hořkých látek, vyjádřených jako izohumulon. Z uvedeného vyplývá, že hodnocení hořkosti chmele na principu analytického stanovení množství alfa-hořké kyseliny není objektivní. Potvrzením toho jsou i práce Kotrlé-Hapalové [8]. Autorka provedla srovnání spektrofotometrické a gravimetrické metody na stanovení hořkých látek v pivě a zjistila, že spektrofotometrická metoda neposkytuje obraz o skutečném množství hořkých látek v pivě a nemůže proto sloužit jako exaktní podklad pro vyhodnocení hořkosti.

Na rozdíl od gravimetrické metody se spektrofotometricky stanoví pouze podíl celkové hořkosti a proto pro vyjádření skutečné hořkosti piva je tento způsob stanovení hořkých látek málo výstižný, neboť registruje pouze část hořkých látek. Neobjektivnost hodnocení hořkosti chmele podle obsahu alfa-hořké kyseliny je dána kromě uvedených poznatků i tou skutečností, že při skladování chmele ubývá i za příznivých skladovacích podmínek alfa-hořká kyselina. To by znamenalo, že hodnota hořkosti chmele by se neustále snižovala a v určitém případě, když již není možné analyticky zjistit alfa-hořkou kyselinu, by chmel nedal pivu žádnou hořkost. Praxe však ukazuje, že tomu tak není.

Zajímavé jsou studie Hudsona a spol. [9], kteří provedli pokusné várky se 7 let starým chmelem o obsahu 0,8 % alfa-hořké kyseliny a čerstvým chmelem s 4,1 % alfa-hořké kyseliny téže odrůdy. Dávkování chmelů bylo provedeno v první sérii podle množství alfa-hořké kyseliny. V pivě, chmeleném starým chmelem bylo analyticky prokázáno dvojnásobné množství hořkých látek než v pivě, které bylo chmeleno čerstvým chmelem. Toto zjištění bylo potvrzeno i organoleptickými zkouškami. Změnou



dávek chmele byla v druhé sérii pokusných várek vyrobená piva se stejným množstvím hořkých látek. V tomto případě nebyly při organoleptickém hodnocení zjištěny rozdíly v chuti.

Přesto, že beta-hořkým kyselinám a jejich oxydačním produktům nebyla věnována taková pozornost, objevují se v posledních letech nové práce, z nichž vyplývá, že vliv beta-hořkých kyselin a zvláště jejich oxydačních produktů na vytváření celkové hořkosti piva nelze podceňovat. Kromě již citovaných autorů je nutno uvést práce *Spetziga* a *Steiniga* [10], *Howarda* a *Slatera* [11], *Wrighta* [12], kteří se zabývali studiem huluponů. Bylo zjištěno, že hulupony vznikají oxydací beta-hořkých kyselin a přispívají k vytváření celkové hořkosti piva. Je logické, že dobou skladování chmele se množství těchto látek ve chmelu zvyšuje a tím se také zvyšuje i podíl těchto oxydačních produktů beta-hořkých kyselin na vytváření hořkosti. Je zapotřebí také vzít v úvahu, že nově identifikované látky tvoří jen určitý podíl z celkového komplexu beta-měkkých pryskyřic.

Nejméně probádaným úsekem chmelových pryskyřic jsou tvrdé pryskyřice. Dlouhou dobu byly považovány z pivovarského hlediska za bezcenné. Později se podařilo rozdělit komplex tvrdých pryskyřic na tzv. delta-pryskyřice a gama-pryskyřice. Delta-pryskyřice jsou na rozdíl od gama-pryskyřic rozpustné ve vodě a proto budou mít vliv na hořkost piva. Dosavadní výzkumy nepokročily tak daleko, abychom mohli s jistotou říci, jaký vliv mají delta-pryskyřice na hořkost piva, a to jak z hlediska kvantity, tak i kvality. Poslední práce *Kuroiwoy* a *Kokuby* [13] a *Jackovy* a *Walkerovy* [14] se zabývají analytickým stanovením delta-pryskyřic. Přesto, že delta-pryskyřice jsou v čerstvém chmelu zastoupeny v malém množství, nesmíme zapomínat, že skladováním chmele jejich množství vzrůstá a proto jejich vliv nelze podceňovat.

V roce 1962 jsme se zabývali znovu na našem ústavě problematikou chmelových pryskyřic. Pro omezený rozsah tohoto článku uvedeme jen stručné výsledky jednoho úseku zprávy, v kterém jsme zjišťovali, jakým podílem přispívají jednotlivé složky chmelových pryskyřic k vytváření celkové hořkosti, a to z hlediska kvantity.

Vzhledem k tomu, že práce při izolaci jednotlivých komplexů chmelových pryskyřic jsou velmi náročné, provedli jsme s těmito izoláty jen laboratorní chmelovary a v pokusných mladínách jsme vázkově stanovili celkové množství hořkých látek. Při laboratorních pokusech jsme vyšli z předpokladu, že největší podíl na vytváření hořkosti mají měkké pryskyřice. Izolaci měkkých a tvrdých pryskyřic jsme provedli z jedné odrůdy chmele celkem třikrát během roku v různých stadiích skladování. Laboratorní chmelovary byly provedeny vždy se 3 litry kmenové 10<sup>0</sup> sladiny. Chmelové pryskyřice byly přidávány najednou před začátkem varu. Doba chmelovaru byla vždy 60 minut.

Z laboratorních pokusů vyplynulo, že převážná část hořkosti mladín byla vytvořena komplexem měkkých pryskyřic. V době, kdy ve chmelu nejsou podstatné oxydační změny, činí tento podíl téměř 92 % celkových hořkých látek a po ročním sklado-

vání chmele poklesl na 80 %. Tvrdé pryskyřice se zpočátku uplatňují v nepatrné míře, ale později jejich vliv na vytváření hořkosti vzrůstá a dosahuje téměř 20 %. To znamená, že při delším skladování chmele bude nutno s nimi počítat.

Zajímavé jsou výsledky dalších laboratorních pokusů, při nichž byl ověřován význam alfa-hořké kyseliny. Pro tato zjištění jsme volili nepřímý způsob, spočívající v odstranění alfa-kyseliny z komplexu měkkých pryskyřic.

Laboratorní chmelovary jsme provedli se 2 žateckými chmelu ze sklizní 1961 a 1962, které měly toto složení:

Žatecký chmel

	Sklizeň 1961		Sklizeň 1962	
	v pův. %	v suš. %	v pův. %	v suš. %
Voda	9,4		9,0	
Veškeré pryskyřice	15,7	17,3	14,1	15,5
Měkké pryskyřice	11,4	12,6	12,9	14,2
Tvrdé pryskyřice	3,8	4,2	1,2	1,3
Humulon	3,8	4,2	5,5	6,0
Lupulon + ostatní měkké pryskyřice	7,6	8,4	7,4	8,2
Tříslovina	4,4	4,9	4,2	4,6

Volba těchto chmelů pro izolaci jednotlivých podílů byla záměrná a umožnila zjistit podíl alfa-hořké kyseliny na množství hořkých látek v mladínách vyrobených, jednak z čerstvého, jednak delší dobu skladovaného chmele.

#### Pořadí a druh laboratorních várek:

Várka č. 1 — veškeré pryskyřice, izolované z 10 g chmele + chmelová drť po extrakci

Várka č. 2 — měkké pryskyřice, izolované z 10 g chmele, zbavené alfa-hořké kyseliny + chmelová drť po extrakci

Várka č. 3 — tvrdé pryskyřice, izolované z 10 g chmele + chmelová drť po extrakci

Várka č. 4 — korekční (ke sladince byla přidána chmelová drť z 10 g chmele, zbaveného pryskyřic)

V první sérii byl zpracován chmel ze sklizně 1962, v druhé chmel ze sklizně 1961. Množství hořkých látek, zjištěných v pokusných mladínách je uvedeno v tabulce 1 po přepočtení na stupňovitost 10,0 a po odečtení hodnot korekční sladin (várka č. 4).

Při hodnocení výsledků I. série pokusných várek, ve které byl zpracován čerstvý chmel, je z tabulky patrné, že alfa-hořká kyselina se podílí na celkovém množství hořkých látek asi 65 %, kdežto ostatní

Tabulka 1

Rozbor pokusných mladín

Označení várky	Hořké látky v mg/1000 g	Podíl v %
I. série — chmel ze sklizně 1962		
Várka č. 1	112,5	—
Várka č. 2	32,3	28,7
Várka č. 3	6,8	6,0
II. série — chmel ze sklizně 1961		
Várka č. 1	158,6	—
Várka č. 2	58,9	37,1
Várka č. 3	33,3	21,0



měkké pryskyřice spolu s tvrdými pryskyřicemi asi 35 %. V druhé sérii pokusných várek (chmel ze sklízně 1961) se tento poměr mění v neprospěch alfa-hořké kyseliny, kde její podíl na množství celkových hořkých látek je asi 40 %, kdežto podíl ostatních měkkých a tvrdých pryskyřic dosahuje téměř 60 %. Tyto výsledky znovu potvrzují, že u starších chmelů, kde vznikají značné oxydační změny pryskyřic se musí počítat nejen s vyšší rozpustností měkkých pryskyřic, ale také s dosti značným vlivem i pryskyřic tvrdých.

Vraťme se však ještě k I. sérii pokusných várek, při kterých byl zpracován čerstvý chmel, u kterého se dá předpokládat, že oxydační změny původních hořkých kyselin jsou minimální. Zjištěná množství hořkých látek v mladínách č. 2 a 3 proto nepřímě dokazují vliv samotné alfa-hořké kyseliny na celkové množství hořkých látek. Jak jsme již uvedli, činil by tento podíl asi 65 %. Z toho vyplývá, že hodnocení hořkosti podle Wöllmerova vzorce není objektivní ani u čerstvých chmelů a proto není možné při jeho použití dosáhnout z hlediska kvantity stejné hořkosti. Totéž platí i pro ty metody, které hodnotí chmel jen podle množství alfa-hořké kyseliny.

Tyto laboratorní pokusy naopak potvrdily výsledky dřívějších našich prací, které hodnotily vzájemný vztah mezi alfa-hořkou kyselinou a beta podílem

z hlediska kvantity vzorcem  $\alpha + \frac{\beta}{3}$ . Důkazem toho jsou hodnoty, uvedené v tabulce 1 u várky č. 2 z I. série pokusů.

Výsledky tohoto dílčího úseku, který je součástí výzkumného úkolu, řešícího problém dávkování chmele naznačily možnost hodnocení chmele podle celých skupin pryskyřic.

### Souhrn

V laboratorním měřtku byla provedena izolace jednotlivých podílů chmelových pryskyřic pro zjištění jejich vlivu na množství celkových hořkých látek v pivě. Bylo prokázáno, že převážná část hořkosti je vytvářena komplexem měkkých pryskyřic. Tvrdé pryskyřice se uplatňují u čerstvého chmele v nepatrné míře, ale později jejich vliv nelze zanedbat. Dále bylo zjištěno, že u čerstvého chmele se podíl alfa-hořké kyseliny na celkovém množství hořkých látek asi 65 %, kdežto u starších chmelů se tento podíl snižuje asi na 40 %. Z toho vyplývá, že vzájemný poměr alfa-hořké kyseliny a beta podílu u čerstvých chmelů by měl být u čerstvých

chmelů vyjádřen vzorcem  $\alpha + \frac{\beta}{3}$ . U starších

chmelů význam beta podílu vzrůstá a nelze zanedbat ani stoupající vliv rozpustného podílu tvrdých pryskyřic.

### Literatura

- [1] Wöllmer: Tageszeitung für Brauerei 39, 171 (1932).
- [2] Kolbach: Wissensch. Beilage der Monatschrift für Brauerei 7, 18 (1954).
- [3] Salač, Dyr: Gambrinus 5(72), 63 (1944).
- [4] Salač, Kotrlá, Vančura: Bulletin d l'Association des Anciens Etudiants en Brasserie de l'Université de Louvain, č. 3, 4 (1954).
- [5] Tombeur, De Clerck: Wochenschrift für Brauerei 51, 180 (1934).
- [6] Mikschik: Brauwissenschaft 16, 272 (1961).
- [7] Stevens, Wright: Journal of the Inst. of Brewing 67, 496 (1961).
- [8] Kotrlá-Hapalová: Brauwelt 99, 689, 971 (1959).
- [9] Hudson, Stevens, Whitear: Journal of the Inst. of Brewing 68, 431 (1962).
- [10] Spetzig, Steininger: Journal of the Inst. of Brewing 66, 413 (1960).
- [11] Howard, Slater: Journal of the Inst. of Brewing 66, 305 (1960).
- [12] Wright: Proc. chem. Society, 315 (1961).
- [13] Kuroiwa, Kokubo: Report of Research Laboratories of Kirin Brewery, Co. Ltd, 1958, str. 13.
- [14] Jackson, Walker: Journal of the Inst. of Brewing 65, 497 (1959).

Došlo do redakce 5. 4. 1963.

### ВЛИЯНИЕ ХМЕЛЕВЫХ СМОЛ НА ПИВНУЮ ГОРЕЧЬ

Результаты лабораторных исследований показывают, что горький вкус пива вызывают преимущественно мягкие смолы присутствующие в хмеле. Твердые смолы влияют лишь в случае применения долго складированного хмеля. Испытания подтвердили, что у свежего хмеля соотношение между  $\alpha$  и  $\beta$  — составляющими выражается достаточно точно формулой  $\alpha + \frac{\beta}{3}$ . Влияние  $\beta$ -составляющих резко повышается у хмеля поступающего на заводы после продолжительного складирования.

### EINFLUß DER HOPFENHARZE AUF DIE BIERBITTERE

Die Laborversuche zeigten, daß den überwiegenden Bitterkeitsanteil der Komplex der Weichharze bildet. Die Hartharze kommen erst nach längerer Hopfenlagerung zur Geltung. Es wurde wieder bestätigt, daß für Frischhopfen das Verhältnis zwischen den Alpha-Bitterharzen und dem Beta-Anteil mittels der Formel  $\alpha + \frac{\beta}{3}$  ausgedrückt werden sollte. Bei älteren Hopfen wächst die Bedeutung der Beta-Anteile.

### EFFECT OF HOP RESINS UPON BEER BITTER

The results of laboratory analyses indicate, that the bitter taste of beer is caused mainly by soft resins. Hard resins participate more significantly only in hops used after a long storing. It has been confirmed that for fresh hops the proportions of  $\alpha$  and  $\beta$ -components can be expressed by relation  $\alpha + \frac{\beta}{3}$ . After a prolonged storing the effect of  $\beta$ -components is more pronounced.