

## Šetření o chuťových a aromatických vlastnostech chmelové silice rozpuštěné v pivu a destilované vodě

PŘEMYSL HAUTKE a DRAHOMÍR PETŘÍČEK, Výzkumný ústav chmelařský, Žatec

663.423 : 668.5

Chmelové silici, její biosyntéze, otázce chuťového a čichového uplatnění v pivu byla již v minulosti věnována pozornost, avšak není zde jednoznačných výsledků. Chmelová silice se tvoří při zrání chmele v pohárkovitých žlázkách na bázi palistů hlávek. Proces kvantitativního a kvalitativního přírůstku byl sledován *Howardem* a *Slaterem* (8), *Chapman* (2), *Rigby* a *Bethune* (16) a *Howard* a *Slater* (7), rozdělují složky chmelové silice do dvou skupin: prvou skupinu tvoří terpenické uhlovodíky, druhou kyslíkaté látky. Doposud bylo zjištěno asi 45 složek, z nichž 20 patří k první a 25 k druhé skupině. Za nejdůležitější jsou pokládány všechny složky první skupiny. Podle *Howarda* (5) dosahují u čerstvého chmele asi 80 % celkového množství silic. Podle *Rigby* a *Bethune* činí podíl myrcénu a humulenu 70 až 80 % z celkového kvanta silic. Americké chmele jsou v poměru ke chmelům evropského původu charakterizovány vyšším obsahem myrcénu.

Zvýšený obsah myrcénu se projevuje nepříznivě tím, že podporuje oxydaci alfa hořké kyseliny; o tom podal důkaz *Goedkoop* (3). Tento autor provedl zajímavý a zároveň i průkazný pokus se žateckým chmelem, který jak je známo, obsahuje malé množství myrcénu. Princip tohoto pokusu spočíval v tom, že do dvou lahví z hnědého skla vpravil žatecký chmel. Do jedné z nich přidal na dno určité množství myrcénu a potom je uchovával po dva roky při skladovací teplotě 0 °C. Po této době analyzoval tyto vzorky chmelů na obsah alfa hořké kyseliny a zjistil údaje, uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1

Odrůda chmele	% obsahu alfa hořké kyseliny v sušině na počátku pokusu	% obsahu alfa hořké kyseliny v sušině po 2 letech skladování
Žatecký 1953	4,6	3,8
Žatecký 1953 + myrcén	4,6	3,0

Tyto výsledky ukazují, že obsah myrcénu působí „katalyticky“ na oxydaci alfa hořké kyseliny. Porovnáním lze vidět velké přednosti chmelů, majících

nízký obsah myrcénu, tj. chmelů evropských a zejména chmele českého.

Někteří pracovníci uvádějí, že existuje vztah mezi frakcí chmelové silice a frakcí měkké pryskyřice — *Rigby* a *Bethune* (17), *Howard* a *Slater* (6). Podle nich je tento vztah zakotven v dědičnosti. Tuto teorii vyvrací *Neve* a *Weston* (15).

Rozsáhlou analytickou prací zaměřenou na identifikaci silic v pivu provedl *Harold* a spol. (4), kteří zjistili v éterickém extraktu piva (ze 400 l a 200 l piva) plynovou chromatografií přítomnost myrcénu, metylonyl ketonu, karyofylenu, humulenu, isokaryofylenu a farnesenu. Domnívají se, že dosažených výsledků bude možno využít ve šlechtění chmele. Vhodným výběrem rodičovských párů by mohly být namnoženy rostliny s příznivým poměrem jednotlivých složek silic. K témuž závěru dochází i *Likens* a *Bullis* (13), kteří sledovali obsah silic u samičích květů a zjistili, že obsahují stejné frakce jako hlávky samičích rostlin. Podle názoru těchto pracovníků vzroste poptávka po chmelech se specifickou chmelovou vůní. Skladba a množství silic je pravděpodobně dána genetickým základem chmelné rostliny [*Likens* a *Brooks* (12)]. Lze souhlasit s názorem *Likensových* (11), že přínos chmelové silice nespočívá ve složkách maximálně v ní zastoupených, ale naopak spíše ve složkách zastoupených velmi málo, avšak veliké smyslové účinnosti. V této souvislosti je třeba vzít v úvahu výsledky práce *Haroldovy* a spol. (4), kteří dokázali, že v pivu se nachází myrcén, o kterém je známo, že velmi nepříznivě ovlivňuje chuť piva. *Kolbach* (10) a *De Clerck* (1) se zmiňují o praxi některých pivovarníků, kteří na dochmelování dávají chmele s jemnou chmelovou vůní. Při tomto způsobu se nevyužije hořkých látek z této části chmele, avšak do piva patrně přecházejí silice. Uvedený zvyk pivovarníků nemá ovšem ještě exaktního šetření jak dalece přecházejí silice při tomto způsobu do piva. *Chapman* (2) udává, že při dvouhodinovém varu vytěká asi 90 % silic. Pokusy *Salačovy* (18), při kterých byly silice vařeny v mladince, ukázaly, že při dvouhodinovém varu nastaly ztráty silic v rozsahu 77 až 78 %. Tyto při další



přípravě piva stoupaly na 88 až 96 %. Jak uvádí *Schilfarth* (19), čím déle se chmel vaří, tím více složek vytěká, zejména myrcén a lehkotěkající kyslíkaté složky, mající nepříjemnou chuť. Tato domněnka souhlasí s našimi výsledky smyslových hodnocení jednotlivých frakcí silic, jak bude uvedeno v experimentální části této práce. Koncentraci silic, kterou lze ještě chuťově postihnout v pivu a vodě, věnovali pozornost *Howard* a *Stevens* (9). Tito pracovníci udávají, že v pivu je možno chuťově postihnout koncentraci silic 3 p. p. m., ve vodě 1 p. p. m.\*) Dále zjistili, že kyslíkatá frakce je v pivu postihnutelná ještě v koncentraci 0,3 p. p. m.

Podstatný vliv na složení silic má proces sušení a uskladnění chmele. Při sušení se mění vlivem oxydace složení silic. *Likens* a *Nickerson* (14) uvádějí, že největší ztráty při skladování připadají na myrcén.

### Experimentální část

#### Izolace silic

K jednotlivým šetřením byly použity chmele z Domoušic. Silice byly získány z chmele přeháněním vodní parou a jímány v kolimátoru, ze kterého byla jejich směs převedena do n-hexanu, protřepána a silice rozpuštěná v n-hexanu vysušeny bezvodým síranem sodným v Erlenmeyerově baňce. Po dosušení byla směs přefiltrována do destilační aparatury, oddestilován hexan, zbývající silice zváženy a převedeny do varné baňky, nasazen zpětný chladič s kolimátorem. Protom bylo započato s opětným přeháněním vodní parou a silice jímány v půlhodinových intervalech od počátku objevení první kapky kondenzátu pod zpětným chladičem. Tímto způsobem byly získány jednotlivé frakce v čase. Pro degustační účely nebyla použita frakce č. 1 (0 až 1/2 h), vzhledem k tomu, že pro svou těkavost se nemůže uplatnit v pivu. Byly zkoušeny teprve následující tři frakce vytěkávací vždy po 1/2 hodinovém intervalu varu. Izolace silic jednotlivých frakcí byla provedena vždy stejným způsobem. Jednotlivé frakce silic byly převedeny do odměrných baněk a rozpuštěny v 96% etylalkoholu. Tímto způsobem byly připraveny základní roztoky, které byly používány k těmto šetřením:

#### Způsob degustace pív a hodnocení

Veškeré hodnocení bylo prováděno přísně anonymně, takže nikdo z účastníků nevěděl co piva obsahuje. Byla hodnocena intenzita hořkosti, příjemnost hořkosti, dojem po napití a intenzita vůně. Každý degustátor umístil jednotlivá piva v určitém pořadí, tak aby odpovídalo požadovanému kritériu. Pivo hodnotilo 6 až 7 degustátorů.

Šetření o chuťových vlastnostech jednotlivých frakcí silic a jejich uplatnění na chuť a vůni piva

a) Šetření se skupinou lidí s malou spotřebou piva

Použito se frakcí č. 2, 3 a 4, odpovídající těkání v časových intervalech 1/2 až 1 h, 1 až 1 1/2 h a 1 1/2 až 2 h. Schéma degustovaných pív bylo:

Pivo č. 1 — koncentrace 4 p. p. m. silic frakce č. 2

Pivo č. 2 — koncentrace 4 p. p. m. silic frakce č. 3

Pivo č. 3 — koncentrace 4 p. p. m. silic frakce č. 4

Pivo č. 4 — bez silic.

Každá z uvedených dávek byla dodána do piva ve 2 ml alkoholického roztoku. Do piva bez silic byly přidány pouze 2 ml etylalkoholu. Po vyhodnocení

výsledků degustace byly učiněny tyto závěry o vlivu jednotlivých frakcí silic na chuť a vůni piva:

1. Intenzita hořkosti — u všech pív bylo použito stejné koncentrace silic, tj. 4 p. p. m. Nejintenzivnější hořkost měla frakce silic z časového úseku 1/2 až 1 h. Méně hořké jsou silice z následující půlhodinové frakce a nejméně hořké z posledního časového úseku. V tomto případě jsou výsledky výsoce průkazné. Z toho tedy vyplývá, že intenzita hořkosti silic klesá s dobou varu. To znamená, že podíl silic, které těkají v závislosti na čase, jsou pro chuť nepříznivé, patrně se zde projevuje nepříznivý účinek myrcénu a dalších složek, dávajících pivu drsnou chuť.

2. Příjemnost hořkosti — vykazovala opačné umístění jednotlivých frakcí. Jako chuťově nejpříjemnější se jevílo pivo bez přísady silic. Pořadí pív bylo opačné, než tomu bylo u kritéria předešlého. I zde byla průkaznost výsledků dostatečná, degustátoři ohodnotili lépe piva, která obsahovala frakce silic těkající později v čase.

3. Dojem po napití — toto kritérium a jeho výsledky byly opět v přímém rozporu s intenzitou hořkosti a v kladné korelaci s příjemností hořkosti. Umístění jednotlivých frakcí bylo u kritéria „dojem po napití“ a „příjemnost hořkosti“ zcela stejné. Opět byla nejlépe ohodnocena piva bez silic, popř. ta, která obsahovala poslední frakci (1 1/2 až 2 h).

4. Vůně — pokud jde o uplatnění frakcí silic na vůni piva, pak se zde projeví nejmarkantnější rozdíly vyjádřené vysokou průkazností. Na vůni piva se nejvíce uplatnila frakce silic vytěkávací v období 1/2 až 1 h varu. Zdá se tedy, že ty složky silic, které těkají napočátku varu, mají největší aromatický efekt, který s dobou varu klesá. Jsou tedy chuťové a aromatické vlastnosti složek, těkajících v závislosti na době varu, shodné.

Šetření o koncentraci silic, která je v pivu ještě chuťově a čichově postížitelná

K tomuto šetření bylo použito frakce silic vytěkávacích v období 1 až 1 1/2 h varu. Degustovány byly tyto koncentrace silic:

Pivo č. 1 — kontrola, pouze 2 ml etylalkoholu

Pivo č. 2 — koncentrace 1 p. p. m.

Pivo č. 3 — koncentrace 2 p. p. m.

Pivo č. 4 — koncentrace 4 p. p. m.

Hodnotilo se stejným způsobem jako předešlé degustace. Vyhodnotit nebylo možno kritérium „Intenzita hořkosti“ pro velkou variabilitu výsledků. Výsledky hodnocení dalších kritérií lze shrnout v těchto bodech:

1. Vzhledem k tomu, že degustátoři byli nuceni zhodnotit další série 4 vzorků pív ještě téhož dne, utrpěla průkaznost výsledků u kritéria „Intenzita hořkosti“, takže bylo upuštěno od jeho vyhodnocení a nelze činit v tomto případě platný závěr.

2. Podstatné zlepšení v hodnocení se projevilo u dalšího kritéria „příjemnost hořkosti“, kde byla dostatečná průkaznost závislosti mezi množstvím silic v pivu a chuťovým ohodnocením. Nepříjemnost hořkosti stoupala v přímé závislosti s množstvím dodaných silic.

3. Kritérium „dojem po napití“ je jedním z nejdůležitějších bodů hodnocení a je ve shodě s výsledky předešlého kritéria. Pořadí v tomto případě bylo stejné jako v předešlém. Z dosažených výsledků můžeme vyvodit, že smyslově postížitelná koncentrace silic, dodaných do piva, bude okolo hodnoty

\*) p. p. m. = pars pro milion, počet částí na milión, např. 1 mg na 1 milión mg, tj. 1 mg asi v 1 litru piva.



1 p. p. m. a může být i pod ní, takže pravděpodobná hranice činí asi 0,75 p. p. m.

4. Intenzita vůně — zde se projevila jasná závislost mezi intenzitou vůně a množstvím dodaných silic. Smyslově postižitelné je množství silic odpovídající 1 p. p. m.

Uvedená šetření provedli lidé s malou spotřebou piva, popř. ti, kteří jej pijí pouze občas. Pro zjištění chuťových nároků, a tím i rozdílů mezi lidmi s malou a velkou spotřebou piva, bylo provedeno šetření o koncentracích silic s další skupinou lidí, kteří spotřebují více piva.

b) Šetření se skupinou lidí s větší spotřebou piva

Uspořádání degustovaných piv bylo stejné jako u kupiny předešlé, takže není třeba jej zde opakovat.

Srovnáme-li výsledky stejného šetření mezi lidmi s malou spotřebou piva a lidmi, které lze označit za pijáky piva, pak výsledky ukazují, že u první skupiny je vyvinuta lepší rozlišovací schopnost. Projevilo se to na stupni průkaznosti výsledků. U skupiny degustátorů s větší spotřebou piva je sice určitá průkaznost, avšak ne tak vysokého stupně jako u skupiny lidí s malou spotřebou. Jinak v hodnocení jednotlivých kritérií je naprosto stejná shoda mezi oběma skupinami, takže není nutno opakovat dosažené výsledky.

Šetření o koncentracích silic chuťové a čichové ve vodě postižitelných

Toto šetření provedli opět lidé s malou spotřebou piva. Bylo použito silic z chmele z Domoušic. V destilované silice byly opět rozpuštěny v etylalkoholu a připraveny vzorky těchto koncentrací:

Vzorek č. 1 — 4,4 p. p. m. v destilované vodě

Vzorek č. 2 — 0,0088 p. p. m. v destilované vodě

Vzorek č. 3 — 0,000035 p. p. m. v destilované vodě

Vzorek č. 4 — bez silic, pouze destilovaná voda

U jednotlivých vzorků bylo hodnoceno: Intenzita hořkosti, příjemnost hořkosti a intenzita vůně.

Z dosažených výsledků lze učinit tyto závěry:

1. Výsledky ukázaly, že většina degustátorů chuťově zjistila ještě silice v koncentraci 0,000035 p. p. m. ve vodě, tedy mnohem menší množství, než jaké udává Howard a Stevens (9). Pořadí jednotlivých vzorků podle intenzity hořkosti odpovídá a je v přímé závislosti na koncentraci ve vodě rozpuštěných silic. Dosažené výsledky jsou vysoce průkazné.

2. Přítomnost hořkosti — v tomto případě nebylo průkazností v umístění jednotlivých vzorků. Téměř všichni degustátoři dali přednost vzorkům s obsahem silic před čistou destilovanou vodou. Jako první se umístil vzorek s obsahem 0,0088 p. p. m. silice. Vzorek s obsahem 4,4 p. p. m. silice se umístil jako třetí. Zdá se, že pro člověka existuje určité rozmezí koncentrace, které má nejprůzračnější chuťový efekt. V tomto případě to byla koncentrace 0,0088 p. p. m. U tohoto kritéria, stejně jako tomu bylo v ostatních případech, se objevuje to, že „příjemnost hořkosti“ je závislá na individuálním názoru každého degustátora. Naopak „intenzita hořkosti“ byla každému jasným a jednoznačným pojmem a byla tudíž jasně vyhodnocena.

3. Intenzita vůně — i zde bylo dosaženo jasné průkaznosti. Zdá se, že hranice čichového zachycení vůně silice chmele rozpuštěné ve vodě je při

koncentraci 0,000035 p. p. m. a je tudíž společná hranicí chuťové.

### Souhrn

Účelem této práce bylo zjistit, jak se uplatňuje chmelová silice na chuť piva. Byly zkoušeny chuťové a čichové vlastnosti jednotlivých frakcí silic těkajících v čase. Byla také zjištěna mezná, smyslově postižitelná koncentrace silic, dodaná jak do piva, tak i do destilované vody. Nutno také podotknout, že účelem této práce nebylo zjistit, jak chmelová silice přechází při chmelovaru do roztoku.

Bylo zjištěno, že smyslově, tj. chuťově a čichově můžeme postihnout v pivu ještě koncentraci silic 1 p. p. m. a že mezná koncentrace činí asi 0,75 p. p. m. Dodané silice do piva se uplatňují na jeho chuť velmi nepříznivě.

Při sledování chuťového a čichového účinku jednotlivých frakcí do piva dodaných silic bylo zjištěno, že nepříznivý vliv klesá s časem, resp. s dobou varu. Velmi nepříznivě se uplatňují složky silic vytékající na počátku varu. Chuťový a čichový efekt složek silic klesá tedy s dobou varu.

Tato práce tedy sloužila pouze k tomu, aby bylo zjištěno, která koncentrace silic v pivu je ještě chuťově a čichově postižitelná. Nelze ji považovat za řešení otázky silic v pivu, vzhledem k tomu, že silice dodané do piva neprošly kvasným procesem a vůbec celým technologickým procesem výroby piva. Tato otázka bude vyžadovat ještě dalšího šetření, zejména pokusných várek. Je možno říci, že silice mají mnohem větší chuťový efekt než hořké látky.

Dále je třeba upozornit na to, že silice byly degustovány v 12° pivech, která mají sama o sobě velký chuťový efekt, takže poznat uvedené koncentrace bylo velmi obtížné a vyžadovalo od degustátora dokonalé soustředění. Zdá se být opodstatněnou domněnka, že průkaznost výsledků degustací s uvedenými koncentracemi by patrně stoupla při použití piv nižší stupňovitosti. Tím by se snižovala i hranice smyslově detekovatelného množství silic. Jsou tedy výsledky reprodukovatelné za dodržení všech podmínek které byly v této práci popsány.

### Literatura

- [1] De Clerck, J.: Brauwissenschaft 14, 48 (1961).
- [2] Chapman: Journal of the Institute of Brewing 35, 247 (1929).
- [3] Goedkoop: Brouwerij en Mouterij 57 (1956).
- [4] Harold, Hildebrand, Morison, Murray: Journal of the Institute of Brewing 66, 395 (1960).
- [5] Howard: Journal of the Institute of Brewing 63, 126 (1957).
- [6] Howard, Slater: Journal of the Institute of Brewing 63, 491 (1957).
- [7] Howard, Slater: Journal of the Institute of Brewing 62, 158 (1956).
- [8] Howard, Slater: Journal of the Institute of Brewing 64, 234 (1958).
- [9] Howard, Stevens: Journal of the Institute of Brewing 65, 494 (1959).
- [10] Kolbach: Wschr. Brauerei 1, 8 (1944).
- [11] Likens: M. B. A. A. Diamond Jubilee Convention (1963).
- [12] Likens, Brooks: Modern Brewery Age 50 (1961).
- [13] Likens, Bullis: Brewers Digest 37, 54 (1962).
- [14] Likens, Nickerson: American Brewer 2 (1963).
- [15] Neve, Weston: Journal of the Institute of Brewing 64, 247 (1958).
- [16] Rigby, Bethune: Amer. Soc. of. Brew. Chem. 174 (1955).
- [17] Rigby, Bethune: Journal of the Institute of Brewing 63, 154 (1957).
- [18] Salač: Mitteilungen der Versuchsstation, Wien 117 (1956).
- [19] Schilfarth: Die Brauerei, Wissenschaftliche Beilage 12, 108 (1959).

Dáto do redakce 30. 9. 1963.



ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИ-  
ЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ХМЕЛЕВОГО ЭФИР-  
НОГО МАСЛА РАСТВОРЕННОГО  
В ПИВЕ И ДЕСТИЛЛИРОВАННОЙ  
ВОДЕ

Было установлено неблагоприятное влияние хмелевого эфирного масла на органолептические качества пива. Отрицательно влияют в первую очередь составляющие масла улетучивающиеся в первых фазах варки. С увеличивающейся продолжительностью варки влияние составляющих масла на аромат и вкус отвара уменьшается. В статье приводятся данные о предельных концентрациях эфирных масел поддающихся органолептической оценке.

STUDIUM DER GESCHMACKLICHEN  
UND AROMATISCHEN  
EIGENSCHAFTEN DER IN BIER UND  
DESTILLIERTEM WASSER GELÖSTEN  
HOPFENÖLE

Es wurde ein ungünstiger Einfluß der Hopfenölgabe auf den Biergeschmack festgestellt. Sehr ungünstig zeigte sich der Einfluß der am Anfang des Hopfenkochens flüchtigen Hopfenölbestandteile. Mit der Dauer des Hopfenkochens vermindert sich der Geschmacks- und Geruchseffekt der Ölbestandteile. Wichtig sind auch die Ermittlungen der Grenzwerte der Hopfenölkonzentration für die organoleptischen Prüfungen.

ORGANOLEPTIC AND AROMATIC  
PROPERTIES OF HOP OIL  
SOLUTIONS IN BEER AND DESTILLED  
WATER

The article deals with the results of research works studying in which way individual components of hop oil effect the organoleptic properties of beer. It has been established, that some components are harmful, especially volatile ones evaporating in the first phases of brewing process. With increasing length of brewing the effect of hop oil upon taste and flavour of beer is gradually diminishing. Limits of concentrations are indicated for organoleptic evaluation.