

# Chemie éterických olejů (silic) chmele a jejich pivovarský význam

JOSEF MOŠTEK, JAROSLAV ČEPIČKA, katedra kvasné chemie a technologie VŠCHT v Praze

663.423  
547.913

Třetí hlavní skupinu pivovarsky cenných látek chmele tvoří látky typu éterických olejů, zvané u nás dříve též chmelový olejíček, který naše odborná chmelařská i pivovarská literatura stále častěji nazývá „silice“. Za éterické oleje, resp. silice se podle DAB 6 označují těkavé olejovité látky, které lze získat z různých rostlinných výtažků nebo výlisků destilací vodní párou [1].

Chmelové silice mají význam jak obchodní, tak i technologický. Při subjektivním posuzování chmele na burze má aroma chmele nemalý vliv na ohodnocení jednotlivých vzorků chmelů [2]. Zvlášť ušlechtilým intenzivním aromatem vyniká chmel žatecký, které ve smyslu kvalitativní a kvantitativní skladby silic je dosud pro zahraniční šlechtitele nedostižné.

Na obsah aromatických složek v chmelovém olejíčku upozornil již v roce 1919 Hanin [3]. Podrobněji chmelový olejíček prostudoval teprve v roce 1929 Chapman [4], který určil první základní složky chmelových silic, tj. myrcen, humulen a linalool. Klasickými metodami fyzikální a preparativní chemie bylo později určeno ještě několik dalších, obsahově nejvíce zastoupených složek v silicích chmele [5].

Nová a na výsledky bohatá epocha výzkumu jednotlivých složek chmelových silic přichází se zavedením moderních chromatografických a spektrometrických metod do chmelařské a pivovarské analytiky. Protiproudou rozdělovací chromatografií identifikují v roce 1953 Rigby a Bethune [6] 26 nových složek chmelových silic. Později Rigby a Bethune [7, 8], Howard [9] a Slater [5, 10] použitím plynové chromatografie dále podstatně rozšířili poznatky o kvalitativním i kvantitativním složení chmelových silic identifikací nových složek. Z těchto studií, kdy celkový počet známých složek silic dosáhl již čísla 45, vyplynulo také až dosud použí-

vané dělení chmelových silic na frakci uhlovodíkovou a na frakci oxidovaných uhlovodíků, někdy nazývanou také oxi-frakci, frakci kyslíkatých, resp. kyslík obsahujících sloučenin.

Poslední, nejnovější studie dalších, zpravidla méně známých složek chmelových silic jsou založeny na postupné aplikaci selektivních sorpčních preparátů, plynové chromatografie, stanovení IČ-spekter a NMR-spekter [11–13], jimiž bylo postupně určeno mnoho dalších složek chmelových silic, kterých je dnes podle Jansena [14] známo již asi 200.

Než se budeme podrobněji věnovat hlavním skupinám chmelových silic, povšimněme si základních prvků chemie terpenů a terpenoidů [16] a soudobých názorů na jejich pravděpodobný vznik — biosyntézu u dozrávajícího chmele [17, 18].

## I. Terpeny a terpenoidy

Do přirozených látek skupiny terpenů zahrnujeme látky, jejichž uhlíkový skelet lze na základě tzv. izoprenového principu rozložit na jednotky izoprenové (viz vzorec V, obr. 1).

Naproti tomu do skupiny terpenoidů řadíme látky, jejichž uhlíkový skelet lze alespoň částečně rozložit na izoprenové jednotky.

Podle počtu uhlíkových atomů, resp. izoprenových jednotek ( $C_5H_8$ ) se terpeny dělí na:

1. monoterpeny s  $C_{10}$ , tj.  $(C_5H_8)_2$
2. seskviterpeny s  $C_{15}$ , tj.  $(C_5H_8)_3$
3. diterpeny s  $C_{20}$ , tj.  $(C_5H_8)_4$
4. triterpeny s  $C_{30}$ , tj.  $(C_5H_8)_6$
5. tetraterpeny nebo též karotenoidy s  $C_{40}$ , tj.  $(C_5H_8)_8$
6. polyterpeny složené z velkého počtu izoprenových jednotek  $(C_5H_8)_n$ .

V přírodě se vyskytují látky s násobkem izoprenu 2, 3, 4, 6 a 8. Zástupcem polyterpenů je přírodní kaučuk. Ve chmelových silicích byla zatím zjištěna

přítomnost látek skupiny mono-, seskvi- a triterpenů [16, 19].

Spojením dvou molekul izoprenu  $C_5H_8$  vznikají nejjednodušší alifatické monoterpeny, z nichž byly dosud izolovány dva přírodní uhlovodíky, ocimen (vzorec VII, obr. 1, který je směsí dvou stereoisomerů) a myrcen (vzorec VIII, obr. 1).

Podle konstituce se terpeny obecně dělí do tří hlavních skupin:

1. alifatické neboli acyklické terpeny (ve chmelových silicích jsou vedle terpenických uhlovodíků zastoupeny ještě tyto látky od nich odvozené: terpenické alkoholy, např. geraniol, linalool, ... terpenické aldehydy a ketony),

2. hydroaromatické neboli monocyklické terpeny (u chmelu např. farnesen, nerolidol, ...),

3. bicyklické terpeny (u chmelu např. humulen, karyofylen, selineny, kadineny a jiné).

Ze soudobé odborné literatury se nám nepodařilo zjistit žádné diterpenické složky chmelových silic.

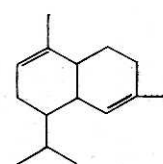
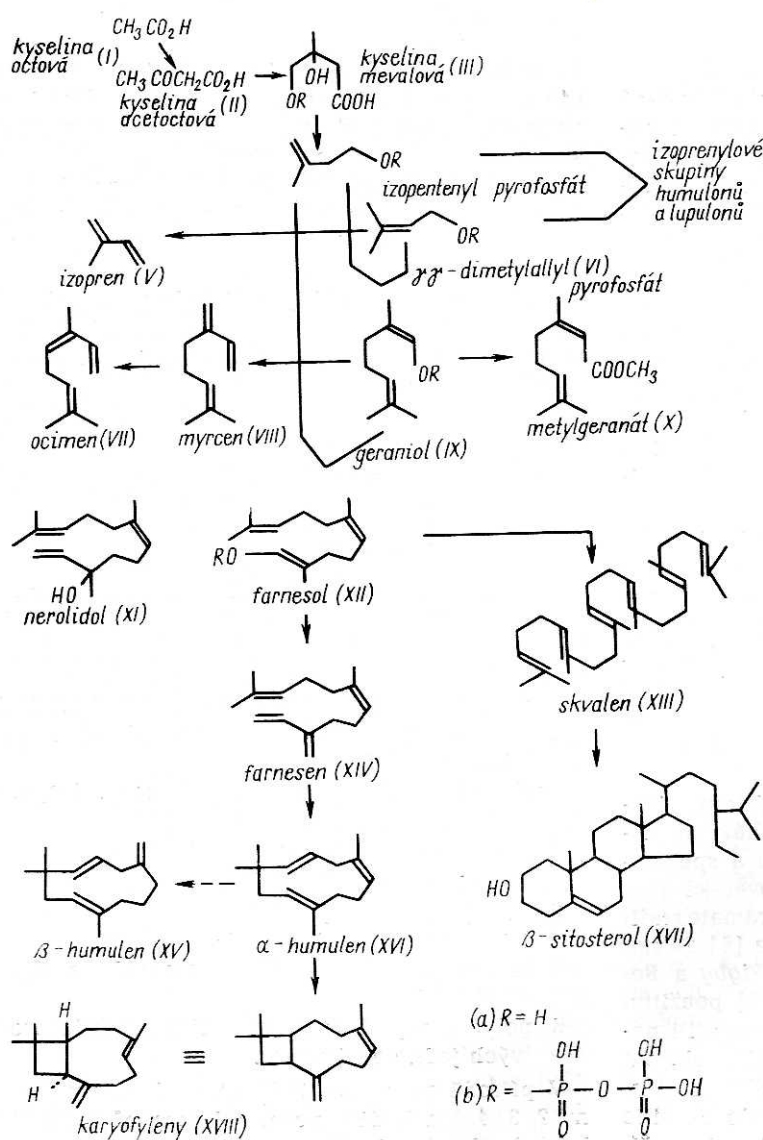
Z triterpenů je ve chmelové silici přítomen dobře známý skvalen.

## II. Složení a biogeneze chmelových silic se zvláštním zřetelem ke složkám terpenických uhlovodíků [17]

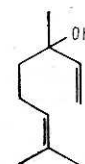
Z hlediska strukturální chemie byl uvedený izoprenový princip ověřen řadou prací, avšak biochemické základy takového spojování  $C_5$  stavebních složek byly až do nedávna neznámé. Znalosti o biosyntéze terpenů vyplynuly teprve ze studií provedených v posledních letech na podobných sloučeninách — steroidech [20–23]. Souhrnné poznatky těchto prací jsou podle Robertse a Stevensa [17] v podstatě uvedeny na obr. 1.

Hendrickson [25] uvádí, že biochemická přeměna cis-farnesyl kationtu dává vedle humulenů a karyofylenů vznik i tricyklickému seskviterpenu longifolenu, který nebyl dosud ve chmelových silicích prokázán.

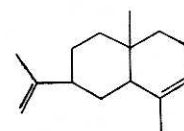
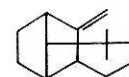
Při biosyntéze sterolů kondezují dvě molekuly farnesylpyrofosfátu za vzniku skvalenu (XIII), který dále cyklizuje (při event. eliminaci angulárních methylskupin) za vzniku sterolů, např.  $\beta$ -sitosterolu (XVII), který byl nalezen v tuku pecek chmelových hlávek [18].



kadinen



linalool

 $\alpha$ -selinen

longifolen

Pozn. Izopentenyl — pyrofosfát má být správně označen izopentenyl — pyrofosfát (IV).

Obr. 1. Schéma předpokládané biosyntézy některých významnějších složek chmelové silice (17).



### III. Klasifikace chmelových silic

Za základ zde uvedené klasifikace chmelových silic jsme použili nejnovějších prací Howarda [2] a Butteryho a Lingové [28], které jsme ještě doplnili poznatky jiných autorů.

Éterické oleje (silice) chmele:

#### I. Uhlovodíková frakce

1. Nižší alifatické uhlovodíky (např. n-pentan, n-oktan, izopren, ...).
2. Monoterpeny (např.  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen, myrcen, ocimen, limonen, p-cimen, ...).
3. Seskviterpeny (např. humuleny,  $\beta$ - a  $\gamma$ -karyofyleny,  $\alpha$ -,  $\beta$ -selineny,  $\gamma$ - a  $\delta$ -kadineny, farnesen).
4. Triterpeny a ostatní látky (např. skvalen).

#### II. Frakce sloučenin obsahujících kyslík (oxi-frakce)

1. Alifatické alkoholy (např. metanol, izopentanol, opt. akt. pentanol, n-alkoholy obsahující  $C_5$ — $C_{11}$ ).
2. Terpenické alkoholy (např. linalool, geraniol, nerolidol, nerol, terpinol, humulenol, ...).
3. Ostatní alkoholy (např. fenyletanol).
4. Alifatické ketony  $CH_3$ -CO-R, kde R je řetězec s  $C_1$  až  $C_{14}$  rozvětvený i nerozvětvený, s nasycenými i nenasycenými vazbami; 3-metyl-butan-2-on, undekan-2-on, pentadeka-6,9-dien-2-on; existuje určitá korelace mezi obsahem metylketonů a metylesterů. Undekan-2-on poprvé ve chmelové silici stanovil Šorm [29]. Tento a další nasycené ketony se obvykle vyskytují v evropských chmelech ve větším množství než u amerických odrůd.
5. Alifatické aldehydy (např. propanal a všechny další homologické aldehydy do  $C_{11}$ , z toho jsou některé s nenasycenou vazbou a rozvětveným řetězcem).
6. Terpenické aldehydy (např. citral, ...).
7. Estery alifatických a terpenických alkoholů:
  - a) Metylestery — tvoří pravděpodobně nejpočetnější složku oxi-frakce chmelových silic (např. kapranan metylatý, deka-4,8-dienonan metylatý).

O

b) Methylthioestery — obecný vzorec  $H_3C-S-C-R$  (např. S-thiokapronan metylatý ...).

c) Máselnany — i přes své pouze stopové zastoupení mají velký vliv na aroma chmele (např. izomáselnan butylatý, izomáselnan geraniolatý, 2-metyl-máselnan 2-metylbutylatý, 3-metylmáselnan 2-metylbutylatý ...).

d) Ostatní estery, zejména acetáty, propionáty, kapronáty a heptanoáty — tyto estery tvoří hlavní složku silic chmele většiny amerických odrůd, kde tvoří až 2 % z celkového obsahu silic, zatímco v evropských odrůdách nejsou téměř přítomny. U chmele Tettnang jich bylo stanoveno pouze 0,02 % z celkových silic [28] (např. octan geraniolatý, propionan hexylatý, kapronan 2-metylbutylatý, enantan etylatý, ...).

### IV. Obsahové poměry hlavních složek chmelových silic a jejich pivovarský význam

#### A. Uhlovodíková frakce

Uhlovodíková, resp. terpenická frakce tvoří 40 až 80 % chmelové silice. Zhruba polovina této frakce jsou monoterpeny ( $C_{10}$ ) a zbytek jsou hlavně seskviterpeny ( $C_{15}$ ), kromě menšího množství látek s  $C_{30}$ . Hlavním monoterpenem je myrcen, hlavními seskviterpeny jsou karyofyleny, humulen a farnesen. Tyto čtyři hlavní jmenované složky mohou tvořit až 90 % terpenické frakce, tj. zhruba polovinu celkového obsahu chmelových silic [2] (viz tab. 2 a 3).

Myrcen, humuleny, karyofyleny a farnesen tvoří obvykle hlavní část silic evropských odrůd chmele (viz tab. 2 a 3). Naproti tomu u některých anglických a amerických odrůd a u australské odrůdy Golden Cluster se vyskytují humuleny a karyofyleny jen v relativně malém množství a převládají selineny, jejichž obsah dosahuje kolem 38 %, zatímco humulenů bývá pouze 2,7 % z celkového obsahu silic [28].

Kadineny jsou zpravidla přítomné ve všech odrůdách chmele.

Obsah farnesenu značně závisí na odrůdě [13]. U evropských odrůd Tettnang, Spalt a Styrian připadá na farnesen kolem 10 % z celkového množství silic, avšak u většiny amerických odrůd méně než 1 % [28]. Praktický příklad zastoupení těchto látek v různých chmelech udávají hodnoty tab. 1 až 3 [1, 28].

Tabulka 1. Vztahy mezi obsahy  $\alpha$ -hořkých kyselin a celkovým obsahem i jednotlivými frakcemi silic a subjektivně hodnoceným aromatem u evropských a amerických chmelů [1]

Původ chmele	Obsah vláhy %	Obsah $\alpha$ -hořkých kyselin %	Hodnocení aroma počtem bodů	Obsah silic v sušině chmele %	Podíl frakce z celkových silic	
					Uhlovodíková frakce %	Oxid. frakce %
Žatec	9,0	5,5	24	1,56	34,88	65,12
Tettnang, NSR	9,0	6,5	27	1,45	48,45	51,55
Spalt, NSR	9,9	4,8	20	1,47	50,31	49,69
Jura	10,6	5,9	27	1,75	50,92	49,08
Hersbruck	7,8	5,3	16	1,50	49,15	50,85
Wolznach, NSR	12,2	5,6	28	1,83	57,94	42,06
Idaho, USA	8,1	8,2	19	1,11	32,99	67,01
Steirer	12,2	6,9	23	1,74	49,72	50,28
Elsaský	8,3	5,2	9	1,66	50,58	49,42
Northern Brewer (oblast Hallertau)	9,0	10,1	17	2,43	63,43	26,57

Tvorba a kvalitativní skladba chmelové silice je, obdobně jako u hořkých látek, genetickou vlastností jednotlivých klonů chmele, avšak může být dosti silně ovlivněna ekologickými faktory [2].

Chmely žateckého původu jsou po této stránce charakterizovány nízkým podílem myrcenu. Z převážné části dosud publikovaných prací vyplývá, že obsahy kohumulonu a myrcenu vzájemně u jednotlivých klonů chmele korespondují. Z celkového množství chmelových silic, které se u různých chmelů pohybují v rozmezí 0,5 až 2,0 %, přechází asi ¼ až do hotového piva a podle své skladby ovlivňuje jeho organoleptické vlastnosti.

Righby [33] např. uvádí, že myrcen uděluje pivu ostré aroma a tvrdou chuť. Nepříjemnou a nevyrovanou hořkost piv připravených z čerstvých chmelů přisuzuje Kieninger [34] rovněž myrcenu. Seskviterpeny, humuleny a karyofyleny udělují podle Righbyho [33], Robertse a Stevense [13] pivu naopak ušlechtilé aroma. O organoleptickém významu, popř. vlivu farnesenu na aroma piva nejsou dosud v odborné literatuře zprávy. Podle soudobých poznatků jsou pro získání piva ušlechtilých aromatických vlastností vhodné chmely s nízkým obsahem myrcenu a vysokým podílem seskviterpenů humulenu, posthumulenu a karyofylenů. Pivovarníci proto dávají zpravidla přednost chmelům s nízkým obsahem myrcenu. Tento požadavek splňují až dosud nejlépe chmely žateckého původu [1, 29].

Složky kyslíkaté frakce chmelových silic ovlivňují výrazně aroma piva — na rozdíl od terpenické frakce — již v mnohem menším množství.

U terpenické frakce silic bývá zpravidla poměr hlavních seskviterpenů farnesenu, humulenu a karyofylenů zcela rozdílný u téhož klonu chmele z různých proveniencí [1]. Pro kyslíkatou frakci silic nebyly podobné podíly v závislosti na provenienci pozorovány.

#### B. Frakce sloučenin obsahujících kyslík (oxi-frakce)

Tato frakce tvoří zpravidla proti uhlovodíkové frakci menší podíl celkových silic (15 až 40 %; viz tab. 1 a 3). Množství složek této frakce je však mnohem větší než u uhlovodíkové frakce a závisí nejen na odrůdě, ale značně také na způsobu sušení chmele a jeho skladování. Jednotlivé složky uhlovodíkové frakce vznikají především ve fázi dozrávání chmelové hlávky, kdežto složky oxidované frakce vznikají mimo tuto fázi ještě i vlivem teploty a vzdušního kyslíku při sušení a skladování chmele [8, 9, 14, 29, 35].

Při studiu oxi-frakce chmelových silic plynovou chromatografií se tato frakce dělí zpravidla na část snadno těkavých a na část málo těkavých složek. Dosud byla podrobněji prozkoumána pouze skupina snadno těkavých látek oxi-frakce. Identifikace jednotlivých složek netěkavého podílu je zatím nedostatečná, přestože pro svůj vysoký bod varu nejsou pravděpodobně během chmelovaru odstraněny z mladiny a mohou se uplatňovat v konečné chuti a vůni piva [36, 37].

**Alkoholy:** Obsah volných alkoholů ve chmelové silici, který zpravidla nepředstavuje 1 % celkových silic, prostudoval zejména Jansen [14, 35]. Stanovil tyto alkoholy: izobutanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, oktanol, nonanol, dekanol, undekanol, dodekanol a dále nerol, linalool, geraniol, terpineol a nerolidol.

**Ketony:** Prvním stanoveným ketonem ve chmelových silicích byl nejvíce zastoupený metyl-nonylketon, původně nazývaný luparon [38, 39]. Jeho obsah se pohybuje v rozmezí 5 až 13 %. Jansen [35]

Tabulka 2. Vztahy mezi obsahy hlavních složek uhlovodíkové frakce silic různých evropských a amerických chmelů [1]

Původ chmele	Obsah složek v mg/100 g sušiny chmele*)			
	Myrcen	Karyofylen	Farnesen	Humulen
Žatec	140	36	114	160
Tettang, NSR	223	43	173	185
Elsaský	246	89	99	267
Spaltský, NSR	214	99	86	322
Steirer	324	125	68	200
Hersburcký	374	123	4	253
Jura	262	145	1	499
Wolznach	246	134	1	540
Northern Brewer	590	134	1	600
Idaho, USA	165	33	1	95

\*) Podrobnější zhodnocení technologického významu těchto analytických hodnot vzhledem k žateckému chmelu je uvedeno v práci [47].

Tabulka 3. Obvyklý rozsah koncentrací některých složek terpenické frakce chmelové silice u různých chmelů [28] a jejich obsah v žateckém chmelu sklizně roku 1966 [48]

Číslo maxima při plynové chromatografii*	Složka silice	% z celkových silic	
		Obvyklý rozsah obecně (28)	Žatecký chmel* (48)
2	$\alpha$ — pinen	0,04—0,2	0,02
4	$\beta$ — pinen	0,4 — 1,4	— +
6	myrcen	20—70	1,32
10	limonen	0,04—0,3	0,08
12	ocimen	0,04—1,1	0,04 <sup>1</sup>
40	seskviterpeny	0,04—0,1	0,25
41	kopaen	0,1 — 0,7	0,62
47	karyofylen	8—13	9,71
50	humulen	13—50	47,45 <sup>2</sup>
50a	farnesen	0—17	—
52	seskviterpeny (látky typu santalenu)	0,4 — 1,5	2,30
54	$\beta$ — selinen	0,3 — 2	0,75
56	$\alpha$ — selinen	0,3 — 2	3,09 <sup>3</sup>
58	$\gamma$ — (nebo $\pi$ ) — kadinen	0,4 — 1,5	2,01
60	$\delta$ — kadinen	0,7 — 1,7	2,90
61	selina—4 (14), 7 (11)—dien	0,06—1,6	0,18
62	selina—3, 7 (11)—dien	0,1 — 1,6	0,75

\*) Analytické hodnoty obou sloupců byly získány v téže laboratoři [28], Buttery, USA.

\*) Žatecký chmel (průměrný vzorek) měl při vlhkosti 6,8 % celkových hořkých látek 13,3 %, n-hexanový podíl činil 11,7 % a obsah humulonů 4,4 %; obsah silic činil 0,26 %, z toho terpenická frakce dosahovala 51,2 % a tzv. oxi-frakce 48,8 %. Podrobněji viz práce [48].

<sup>1)</sup> Ocimen + izomáselelan amylnatý, <sup>2)</sup> včetně nerylpropionátu,

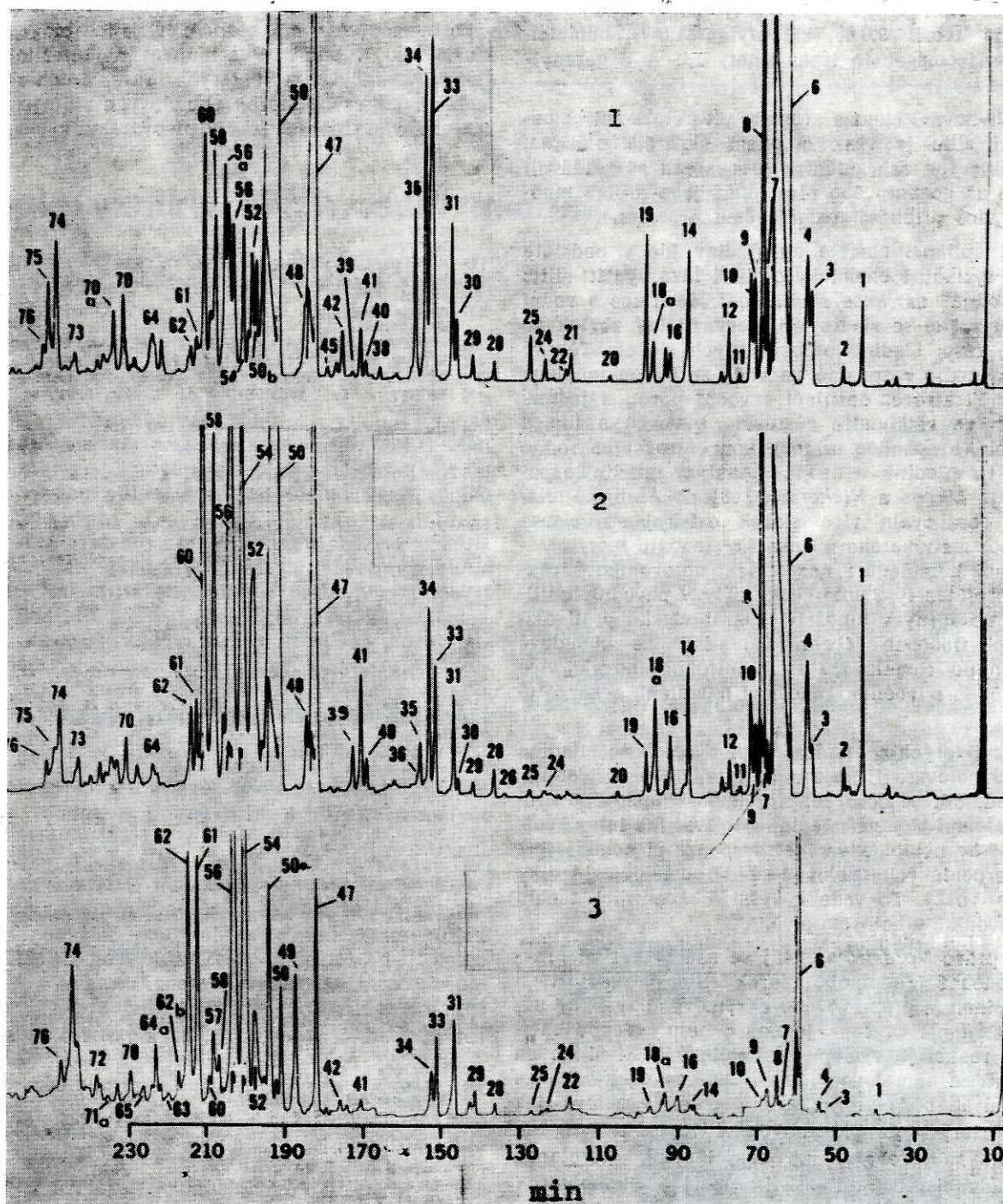
<sup>3)</sup> včetně 2-tri-dekanonu.



nalezl mezi karbonylovými látkami oxí-frakce chmelových silic řadu ketonů s rozvětveným řetězcem.

**Aldehydy:** Přítomnost aldehydů ve chmelových silicích prokázal teprve nedávno Jansen [14, 35], který identifikoval tyto aldehydy: hexanal, heptanal, 2-hexanal, oktanal, 2-heptanal, 2-oktanal, nonanal, 2-nonanal, dekanal, undekanal, dodekanal a tetradekanal a citral. Jejich obsah je však velmi nízký.

**Volné kyseliny:** Teprve za použití plynové chromatografie stanovil Jansen [35] stopy 9 volných kyselin s rovným řetězcem od  $C_6$  do  $C_{10}$  a s rozvětveným řetězcem od  $C_4$  do  $C_{10}$ . Domníval se, že většina těchto kyselin je přítomna ve formě metylesterů, což později potvrdil Roberts [40]. Jansen [35] zjistil, že chmelové silice na 60 metylesterů s rovnými i rozvětvenými řetězci a s nasycenými i nenasycenými vazbami.



Obr. 2. Srovnání plynových chromatogramů silic velmi rozdílného amerického (1), japonského (2) a australského (3) chmele [28]

**Popis:** Chromatogram 1 washingtonský chmel Early Cluster (USA), 2 japonský chmel Shinshuwase, 3 australský (Tasmanie) chmel Golden Cluster, u něhož se k analýze pipetovalo proti chmelům 1 a 2 pouze poloviční množství vzorku. Chromatografováno s programovanou teplotou na kapilární koloně.



Howard a Stevens [41] a Righby [33] provedli studie o chuťové a vonné vydatnosti jednotlivých složek chmelových silic rozpustných ve vodě. Z jejich prací vyplývají zajímavé poznatky o aditivnosti intenzit vůní [42]. Výpočty těchto aditivních intenzit vůní jsou založeny na olfaktometrických prazích a koncentracích jednotlivých složek. U silic chmele odrůdy Bullion, zředěných ve vodě, bylo zjištěno, že myrcen tvoří asi 58 % celkové vonné intenzity. Druhou nejdůležitější složkou byl metylthiohexanoát se 4,8 % intenzity, deka-4-enoát metylnatý tvořil 3,0 %, karyofylen 1,6 %, humulen 1,5 %, izomáseľnan izoamylatý 1,2 % a geranylacetát 1 %.

Ovlivňování chuti a aromatu piva složkami chmelových silic je však mnohem složitější otázkou. V některých zahraničních pivovarech se přidávají silice až do hotového piva, čímž jeho aroma mnohem více přibližují chmelovému aromatu.

Při aplikaci chmele do sladiny jde v podstatě o tři fyzikálně chemicky odlišné fáze využití silic: 1. „vodná“ extrakce sladinou, 2. destilace s vodní párou vařící se sladinou, 3. nevyužitelný zbytek ve vodě, resp. sladině nerozpustných složek. Těkavé složky málo rozpustné ve vodě se budou mnohem snadněji ztrácet destilací s vodní párou a jednak budou ve větší míře zůstávat ve vosku a tucích chmele, a nebudou se tedy koncentrovat ve vodné fázi, tj. mladíně, a naopak. Analýzy mladin to potvrzují. Likens a Nickerson [43] dokázali, že mladina obsahovala více složek oxifrakce (deka-4-enoátu metylnatého a deka-4,8-dienoátu metylnatého) než humulenů a karyofylenů uhlovodíkové frakce, přestože tyto uhlovodíky byly v původních silicích obsaženy v množství 10krát větším proti oxifrakci. Obdobně Likens [44] zjistil, že chmelové mláto po chmelovaru stále ještě obsahovalo více než 50 % původního množství humulenů a karyofylenů.

V některých zahraničních pivovarech se mladina po chmelovaru filtruje nebo intenzivně odstřeďuje. Vyžaduje-li se dosažení silnějšího chmelového aromatu, není vhodné mladinu filtrovat tak intenzivně, neboť by nemohla vznikat suspenze či emulze seskviterpenických uhlovodíků s chmelovými tuky nebo vosky. To vede k vyšší koncentraci těchto uhlovodíků v hotovém pivě.

Z práce Nordströma [45] se zdá být velmi pravděpodobné, že mnoho složek silic extrahovaných mladinou je přeměňováno enzymovými systémy působícími při kvašení. Jednou z nejpravděpodobnějších reakcí je výměna alkoholické části siličných esterů za etanolovou [46]. Další reakcí, kterou lze očekávat, bude tvorba esterů kyseliny octové, jak z některých již přítomných siličných esterů, tak i volných alkoholů jako jsou linalool,  $\alpha$ -terpineol, humulenol a ostatní seskviterpenické alkoholy.

Množství různých složek chmelových silic v pivě závisí na dávce chmele, použitém typu chmele, obsahu a kvalitativní skladbě silice ve chmelu, na způsobu chmelovaru a kvalitě chmele při jeho aplikaci. Značná část chmelového aromatu je odvozena od

velmi těkavých látek, které při chmelovaru rychle těkají. U jednotlivých zvláštních případů to může znamenat, že se podaří vyrobit pivo uspokojivých organoleptických vlastností i ze chmelů neobvyklého aromatu, neboť vůně jsou aditivní a nemalý nivelizační vliv zde mohou tvořit ještě kvasné zplodiny [2, 45, 46].

## Souhrn

Je podán přehled základního chemismu chmelových éterických olejů, resp. silic, jejich biogeneze, klasifikace a poměru zastoupení nejdůležitějších složek v žateckých a některých zahraničních chmelech. U některých složek chmelových silic je charakterizován rovněž jejich pivovarský význam.

## Literatura

- [1] SILBEREISEN, K. - KRÜGER, E.: Monatschrift f. Brauerei, **20**, 1957: 184.
- [2] HOWARD, G. A.: Brew. Guardian, **17**, 1965.
- [3] HANIN, L.: Cours de Maliere Medical, **1**, 1919: 332 (podle cit. 1).
- [4] CHAPMAN, G. A. - SLATER, C. A.: J. Inst. Brew. **63**, 1957: 491.
- [5] HOWARD, G. A. - SLATER, C. A.: J. Inst. Brew. **63**, 1957: 491.
- [6] RIGHBY, F. L. - BETHUNE, J. L.: Proc. ASBC 1953: 174.
- [7] RIGHBY, F. L. - BETHUNE, J. L.: Proc. ASBC 1957: 86.
- [8] RIGHBY, F. L. - BETHUNE, J. L.: J. Inst. Brew. **63**, 1957: 154.
- [9] HOWARD, G. A.: J. Inst. Brew. **63**, 1957: 128.
- [10] HOWARD, G. A. - SLATER, C. A.: J. Inst. Brew. **64**, 1958: 234.
- [11] GOEDKOOP, W.: T. Brow. Mout. **3**, 1961/62: 80.
- [12] SHIGEMATSU, N. - KITAZAWA, R.: Bull. Brew. Sc. **8**, 1962: 23.
- [13] ROBERTS, J. B. - STEVENS, R.: J. Inst. Brew. **68**, 1962: 420.
- [14] JANSEN, V. J.: J. Inst. Brew. **69**, 1963: 460.
- [15] BUTTERY, R. G. - MACFADEN, W. H. - LUNDIN, R. E. - KEALY, M. P.: J. Inst. Brew. **70**, 1964: 395.
- [16] BEYER, H.: Organická chemie, SNTL, Praha 1958.
- [17] ROBERTS, J. B. - STEVENS, R.: J. Inst. Brew. **68**, 1962: 420.
- [18] ČEPIČKA, J.: Dosud nepublikovaná práce.
- [19] VESELÝ, F. - PETRČ, F.: Úvod do organické chemie. Díl I, Praha 1952.
- [20] POPIJAK, G. - CORNFORTH, J. W.: Adv. Enzymol. **22**, 1960: 281.
- [21] WAGNER, A. F. - FOLKERS, K.: Ebdeavour **20**, 1961: 177.
- [22] WAGNER, A. F. - FOLKERS, K.: Adv. Enzymol. **23**, 1961: 471.
- [23] WALSTENHOHNE, G. E. W. - O'CONNOR, M.: J. Inst. Brew. **68**, 1962: 420.
- [24] TAVORMINA, P. A. - GIBBS, M. H.: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956: 6210.
- [25] HENDRICKSON, J. B.: Tetrahedron, **7**, 1959: 82.
- [26] BIRCH, A. J.: Forsch. Chem. Org. Natursch. **16**, 1957: 186.
- [27] WRIGHT, D. - HOWARD, G. A.: J. Inst. Brew. **67**, 1961: 236.
- [28] BUTTERY, R. G. - LING, L. C.: Brew. Dig. August, **71**, 1966.
- [29] ŠORM, F. - MLEZIVA, J. - ARNOLD, Z. - PLÍVA, J.: Collection Czech. Chem. Commun. **14**, 1949: 699.
- [30] TATCHELL, A. R.: Ref. J. Inst. Brew. **63**, 1967: 162.
- [31] TRIEBE, W.: Chem. Ber. **80**, 1947: 56.
- [32] LIKENS, S. T. - NICKERSON, G. B.: Amer. Brew. **2**, 1963.
- [33] RIGHBY, F. L.: Brew. Dig. **33**, 1958: 50.
- [34] KIENINGER, H.: Brauwelt. **62**, 1966: 1125.
- [35] JANSEN, J. V.: Nature. **196**, 1952: 474.
- [36] LIKENS, S. T.: Ref. Kvasný průmysl. **9**, 1963: 253.
- [37] ZEINTARA, F. - OWADES, J. L.: Ref. J. Inst. Brew. **67**, 1961: 79.
- [38] CHAPMAN, A. C.: Chem. Soc. 1928: 1303.
- [39] ŠORM, F. - MLEZIVA, J. - ARNOLD, Z.: Coll. Czech. Chem. Commun. **14**, 1949: 693.
- [40] ROBERTS, J. B.: J. Inst. Brew. **68**, 1962: 198.
- [41] HOWARD, G. A. - STEVENS, R.: J. Inst. Brew. **65**, 1959: 494.
- [42] GUADAGNI, D. G. - BUTTERY, R. G. - OKAMO, S. - BURR, H. K.: Nature. **200**, 1963: 1285.
- [43] LIKENS, S. T. - NICKERSON, G. B.: Proc. Amer. Soc. Brew. Chem. **5**, 1964.
- [44] LIKENS, S. T.: Tech. Proc. Master Brewers Assoc. Amer. **10**, 1962.
- [45] NORDSTRÖM, K.: J. Inst. Brew. **70**, 1964: 209.
- [46] NICKERSON, G. B. - LIKENS, S. T.: J. Chromatog. **21**, 1965: 1.
- [47] MOŠTEK, J. - DYR, J.: Chmelářství **41**, 1938: 8-9, 24-25.
- [48] TOMÁŠEK, K.: Kandidátská disertační práce na SVŠT, Bratislava 1967.

Lektoroval J. Hubáček

**ХИМИЗМ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ  
ХМЕЛЯ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ  
ПИВОВАРЕННОЙ ПРОМЫШЛЕН-  
НОСТИ**

В статье рассматривается химизм эфирных масел, находящихся в хмеле, объясняется их биогенез и сравнивается их содержание в чехословацком хмеле из района Жатец и в некоторых сортах заграничного хмеля. Отмечается значение отдельных масел с точки зрения пивоваренной промышленности.

**CHEMISM OF VOLATILE OILS PRE-  
SENT IN HOPS AND THEIR ROLE  
IN BREWING INDUSTRY**

The article deals with the chemism of volatile oils present in hops, their biogenesis and their proportions in Czechoslovak hops from the Žatec district and in several sorts of foreign hops. The properties of some oils — important for brewing industry — are discussed in details.

**DIE CHEMIE DER ÄTHERISCHEN  
HOPFENÖLE UND IHRE BRAUTECH-  
NOLOGISCHE BEDEUTUNG**

Es wird eine Übersicht des Grundchemismus der Hopfenöle, ihrer Biogenese und der Vertretung der Hauptbestandteile in den saazer und einigen ausländischen Hopfen gegeben. Bei einigen Bestandteilen der Hopfenöle wird auch ihre brautechnologische Bedeutung charakterisiert.