

AKTUÁLNÍ VLASTNOSTI ETHANOLOVÝCH EXTRAKTŮ CHMELE VE SROVNÁNÍ S CO₂-EXTRAKTY

Dr. MARTIN BIENDL, Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft m.b.H., Mainburg (Holedavská společnost pro zpracování chmele, s. s. r. o.)

Klíčová slova: chmel, CO₂-extrakt, ethanolový extrakt, hořké látky, chmelové silice

Při výrobě chmelových extraktů se dnes používá hlavně dvou extrakčních postupů: extrakce ethanolom a extrakce tekutým nebo superkritickým oxidem uhličitým. Jiná rozpouštědla (např. hexan, methylenchlorid) se vzhledem k jejich toxicitě už téměř nepoužívají. Kromě toho jsou jak ethanol, tak i oxid uhličitý látkami pro pivo a pivovarství typickými, takže při jejich použití odpadá jakákoli diskuse o případném zbytkovém obsahu těchto rozpouštědel. Ve Spolkové republice Německo jsou v současné době v provozu tři extrakční stanice, z nichž jedna pracuje s ethanolom a dvě s oxidem uhličitým, přičemž kvantitativně odpovídá výroba stanice pracující s ethanolom zhruba součtu produkce obou výroben aplikujících CO₂. Obě zmíněné varianty výrobního postupu pro zpracování chmelové suroviny byly v provozním měřítku realizovány v 80. letech. Právě ethanolová extrakce byla však v průběhu 90. let dále optimalizována, takže extrakty nynější generace jsou s extrakty výchozích let těžko srovnatelné. Tento článek informuje o aktuálních vlastnostech ethanolových extraktů ve srovnání s CO₂-extrakty.

1. POPIS EXTRAKCE CHMELE ETHANOLEM

Výchozím produktem je hlávkový chmel v obvyklém obchodním balení (žoky, baloty). Sacím zařízením se chmelové hlávky dopravují od příjmu do extrakční stanice, kde se po odloučení v cyklonu extrahují rozpouštědlem. Jde přitom o fermentační alkohol získaný zkvašením rostlinných surovin a smísený s 10 % vody.

Extrakce chmelových hlávek se uskutečňuje ve dvou hvězdicových rotorech, z nichž každý je rozdělen do 16 komor. Pomalým otáčením rotoru se extrahované chmelové hlávky posunují kruhovým pohybem od vstupního k výstupnímu místu. V protiproudě postupuje rozpouštědlo a obohacuje se při tom rozpustnými chmelovými látkami.

Takto získaný roztok cenných složek chmele (miscella) postupuje k odpařování a tím zahuštění v extrakt. To se uskutečňuje nejprve ve čtyřstupňové vakuové odparce. Úplné odstranění ethanolu až na zbytkový podíl pod 0,3 % se zajišťuje návazně na odpařování působením vodní páry v tzv. dopravovacím stupni (fázi dodatečného ošetření).

Po odpaření rozpouštědla lze výsledný extrakt mechanicky rozdělit na polární a nepolární část. Polární část sestává polovinou z vody, zbytek tvoří hydrofilní složky jako minerální látky, nízkomolekulární uhlohydráty, bílkoviny a třísloviny. Tato část se v od-

borném žargonu označuje jako „tříslovinný extrakt“ (vodní podíl). Nepolární část je tvořena lipofilními složkami chmele, hořkými látkami a silicemi. Tuto část nazýváme „pryskyřičným extraktem“, resp. „extraktem čistých pryskyřic“. Ethanolové pryskyřičné extrakty mohou být tudíž získávány a baleny odděleně od hydrofilních složek. Na přání zákazníka se někdy při plnění do obalů tříslovinný a pryskyřičný extrakt směšuje na určitý obsah hořkých látek kvůli standardizaci. V těchto případech se hovoří o „standardizovaných extraktech“.

2. POPIS EXTRAKCE OXIDEM UHLIČITÝM

Při extrakci oxidem uhličitým se používá jako výchozí produkt chmelové pelety. Vlastní extrakci tedy předchází další výrobní fáze, peletizace chmelových hlávek, což je hlavním důvodem vyšší nákladovosti extrakce oxidem uhličitým ve srovnání s ethanolovou metodou.

Extrakce chmelových pelet oxidem uhličitým probíhá ve vysokotlakých nádobách, v nichž se podle zvolené varianty technologického postupu používá tlak od 65 do 300 barů. Teploty extrakce se pohybují mezi 15 °C a 130 °C. Za těchto podmínek přechází oxid uhličitý, plyný za normálního tlaku, do tekutého, resp. superkritického stavu (od 73 barů, 31 °C) a vykazuje vlastnosti nezbytné pro extrakci. Čím vyšší je tlak a teplota, tím polárnější se stává sám o sobě relativně nepolární oxid uhličitý. Polarita extrakčního prostředí je však v každém případě tak nízká, aby nedocházelo k rozpouštění hydrofilních složek.

Odpaření extrakčního prostředí probíhá u extrakce s CO₂ mnohem jednodušeji než u ethanolové metody. Oxid uhličitý vyprchá jako plyn při uvolnění tlaku v extrakčních nádobách. Současně se vyloučí rozpouštěné látky.

Takto získaný extrakt se následně plní do obalů. Protože se v oxidu uhličitým nerozpouštějí žádné hydrofilní složky, jde u extraktů s CO₂ vždy o čisté pryskyřičné extrakty, i když mohou být pro standardizaci následně směšovány s tříslovinnými extrakty z ethanolové extrakce, jak tomu na přání zákazníků také často bývá.

3. VLASTNOSTI PRYSKYŘIČNÝCH EXTRAKTŮ Z EXTRAKCE ETHANOLEM A OXIDEM UHLIČITÝM

Při objektivním porovnávání extraktů z ethanolové a CO₂-extrakce je třeba dbát

toho, aby byly vždy vzájemně srovnávány příslušné čisté pryskyřičné typy extraktů, protože příměsí hydrofilních složek nepříznivě ovlivňuje řadu vlastností (homogenitu, trvanlivost, obsah škodlivých látek). Tato nezbytná diferenciací se však bohužel ve všech případech nedodrží. S ethanolovými extrakty si mnozí ztotožňují často jen standardizovaný extrakt, který se v počáteční době uplatnění ethanolové extrakce vyráběl také mnohem častěji než typ čistě pryskyřičný. Od té doby došlo však právě v tomto směru k zřetelným změnám. Dnes tvoří 80 % extraktů vyráběných ethanolovým postupem pryskyřičné extrakty.

Srovnávají-li se vlastnosti pryskyřičných extraktů, vyrobených jednak s ethanolom, jednak s CO₂, nejsou zjišťovány výraznější rozdíly.

Složení

Oba typy pryskyřičných extraktů jsou prakticky prosté tříslovin a vykazují obsahy celkových pryskyřic cca 90 % a vyšší. Zbytek tvoří silice (éterické oleje). Zatímco však pryskyřičné extrakty z extrakce CO₂ obsahují chmelové silice výchozího chmele téměř úplně – až na nepatrné ztráty při peletizaci – dochází u ethanolové extrakce nevyhnutelně k vyšším ztrátám u zvlášť snadno tekavých sloučenin.

Přesně naopak je tomu u chmelových pryskyřic. Při extrakci oxidem uhličitým se nepřenáší do extraktu úplné spektrum hořkých látek z výchozího chmele, nýbrž dochází k extrakci především jen α- a β-kyselein. Ethanolové extrakty však obsahují všechny hořké látky výchozího chmele. Za nevýhodu se zde sice považuje průběh určité předizomerizace, k níž dochází v tzv. dopravovacím stupni (fázi dodatečného ošetření) popsaném v kapitole pojednávající o technologii extrakcí. Podmínky panující v této fázi, vodní pára a pH cca 5 (na základě acidity hořkých látek) představují však parametry blízké podmínkám chmelovaru v pivovaru, takže může docházet k analogickým reakcím, a to právě k izomerizaci α-kyselin.

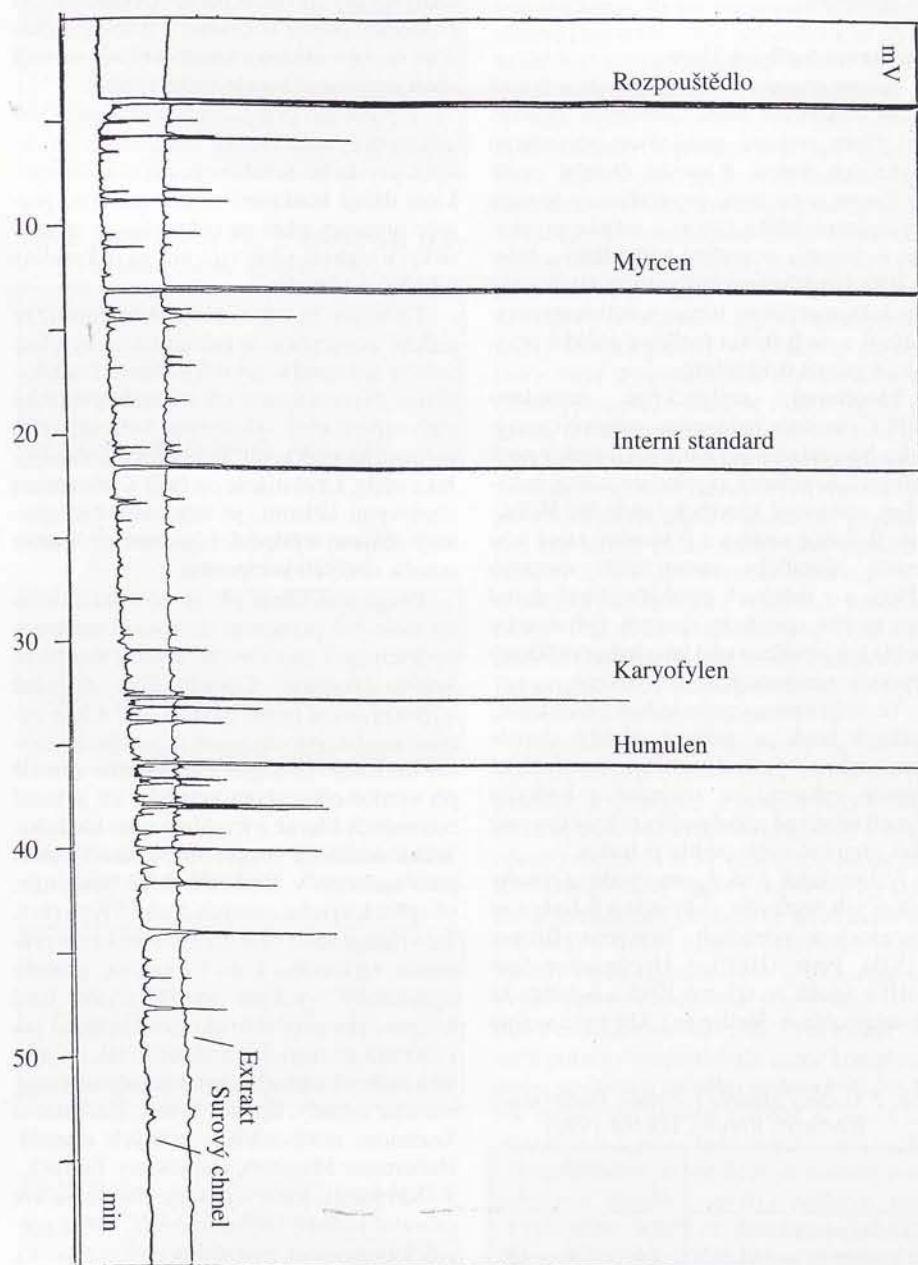
Homogenita a skladovatelnost

Oba typy pryskyřičných extraktů jsou velmi homogenní. Neodděluje se ani při delším skladování a jejich trvanlivost při teplotách pod 10 °C je víceletá bez analyticky zjistitelných signifikantních ztrát.

Redukce škodlivých látek

V obou typech pryskyřičných extraktů je řada škodlivých látek ve srovnání s výchozím chmelem zřetelně redukována. Polární

Obr. 1 Plynový chromatogram surového chmele odrůdy Hallertauer Hersbrucker Spät (sklizeň 1994) a výsledného ethanolového pryskyřičného extraktu A 12



škodlivé látky (dusičnany, těžké kovy, některé pesticidy) jsou v oxidu uhličitém prakticky nerozpustné a odstranění je tím u nich úplné, zatímco ethanolové pryskyřičné extrakty mohou obsahovat stopové koncentrace těchto látek.

Nepolární škodlivé látky se chovají opačným způsobem. Oxidem uhličitým jsou kvantitativně extrahovány a dostávají se tak téměř v úplnosti do CO_2 – pryskyřičného extraktu, zatímco při extrakci polárním rozpouštědlem ethanolem jsou alespoň zčásti redukovány. Mnoho prostředků na ochranu rostlin (např. pyretroidy) vykazuje nepolární charakter. Právě prostředky biologicky těžko odbouratelné, prokazatelné často ještě i po sklizni, jsou téměř všechny nepolární. Tato zvlášť problematická rezidua se tedy u ethanolové extrakce redukují silněji než u extrakce oxidem uhličitým.

4. ZLEPŠENÍ ETHANOLOVÝCH EXTRAKTŮ V POSLEDNÍCH LETECH

Na základě řady změn, provedených v posledních letech v postupu extrakce, se podařilo zlepšit vlastnosti ethanolových extraktů. V následující části sdělení jsou nejdůležitější změny stručně objasněny.

1989: Instalace výkonnější odstředivky k optimalizaci mechanického fázového oddělení mezi třísloviným a pryskyřičným extraktem

Od této doby jsou také ethanolové pryskyřičné extrakty prakticky prosté polárních složek, tzn. nejsou obsaženy třísloviny a polární škodlivé látky jsou silně redukovány. Daří se od té doby například redukovat z 98 % relativně vysoký obsah dusičnanů v hlávkovém chmelu.

1990: Instalace pásové sušárny bezprostředně za příjmovou stanicí k zajištění obsahu vody pod 12 % v hlávkovém chmelu určeném k extrakci

V průběhu zimních měsíců adsorbují uskladněné chmele něco vláh, takže jejich obsah vody překročí hodnoty, jichž po sklizni dosáhl pěstitel. Voda však při extrakci ethanolom zředuje rozpouštědlo, a tím zvyšuje jeho polaritu. To podporuje rozpouštění hydrofilních složek. Sušení chmele bezprostředně před extrakcí zabraňuje uvedeným nepříznivým účinkům. Sníží se rozpouštění obsažených polárních látek a fázový poměr se přesouvá ve prospěch nepolárních látek. Tím se zpracování v odstředivce stává efektivnějším a výše popsané příznivé účinky se dále posilují.

1993: Přebudování dopravovacího stupně (fáze dodatečného ošetření) na vakuový provoz k omezení transformačních reakcí

Před touto změnou se poslední zbytky rozpouštědla odstraňovaly ve fázi dodatečného ošetření pomocí vodní páry pod atmosférickým tlakem, tj. při 100 °C. Zavedením vakuového provozu se podařilo snížit procesní teplotu v tomto kroku na 60 °C. Za těchto podmínek jsou procesy přeměn výrazně omezeny. Tak mohl být obsah izo- α -kyselin v extraktech z aromatických chmelů snížen cca na 0,5 % a v extraktech z hořkých chmelů na cca 1 %, zatímco dříve byly obvyklé koncentrace mezi 3 a 4 %.

1993: Instalace zařízení na rekuperaci aroma ke zvýšení obsahu silic

Při odstraňování rozpouštědla se vedle ethanolu odpařují částečně též chmelové silice. V prvních odpařovacích stupních se jedná výhradně o zvlášť snadno těkavé komponenty, hlavně myrcen. Této složce chmelových silic se však připisují negativní aromatické vlastnosti, takže její odstranění může být hodnoceno spíše jako přednost ethanolové extrakce. Při posledním kroku odpařování, tj. v dopravovací fázi využívající vodní páry, se zčásti vypuzují i další těkavé složky (např. karyofylen a humulen), jimž je přisuzována pozitivní úloha. Rekuperací odpařených silic z kondenzovaných brýd této odpařovací fáze a jejich zpětným přidáváním k extraktu ve zcela uzavřeném koloběhu jsou tedy u ethanolového postupu eliminovány ztráty těchto cenných komponent chmelových silic.

1993: Instalace číření miscelly k odstranění jemných částic chmele z extrakčního roztoku

Jemné částice v extrakčním roztoku způsobují usazeniny v odparkách a zvyšují viskozitu zahuštěného extraktu. Úplným odstraněním těchto jemných částic bezprostředně před vstupem do odparky se lze těmto problémům vyhnout. Efektivnost odpařování se tak zvyšuje a vcelku lze vystačit s nižšími teplotami. Rozsah možných transformačních reakcí se tím minimalizuje. Přejed na procesní teplotu 60 °C ve fázi dodatečného ošetření by bez čištění miscelly nebyl možný.

5. DŮSLEDKY ZLEPŠENÍ VE SLOŽENÍ CHMELOVÝCH SILIC A HOŘKÝCH LÁTEK V ETHANOLOVÉM PRYSKYŘIČNÉM EXTRAKTU

Se všemi pozitivními účinky na vlastnosti ethanolových extraktů docílenými na základě popsaných technických změn a zásahů byla německá pivovarská veřejnost seznámena sděleními v odborném časopise Brauwelt [1, 2, 3] a od té doby je v praxi ocenila řada zákazníků z pivovarského průmyslu. Pro mnohé pivovary, které dosud používaly chmelový extrakt nebo aplikovaly jen CO₂-extrakt, byly zprávy o zlepšených vlastnostech ethanolových extraktů podnětem k vyzkoušení pro ně nového chmelového produktu, ethanolového extraktu.

V dalším jsou speciálně diskutována spektra chmelových silic a hořkých látek; diskuse vede k zajímavému aspektu, jímž jsou výhody ethanolových extraktů nové generace oproti extraktům s oxidem uhličitým.

Spektrum chmelových silic

Z hlediska chmelových silic byla dosud CO₂-extraktům dáována přednost. Na základě docílených zlepšení se však nyní daří i u ethanolového postupu – až na nevyhnutelnou redukci myrcenu v prvních stupních odpařování – přenést celé spektrum silic z výchozího chmele bez přeměn do extraktu. Cenné a odrůdově typické složky silic jsou vesměs méně těkavé. Redukci myrcenu nelze hodnotit ani jako zásadní výhodu ani jako zásadní nevýhodu, protože se tato lehce těkavá látka při chmelovaru rychle a dokonale odpaří.

Důkazem pokroků v ethanolové extrakci jsou v tab. 1 údaje o výtěžku chmelových silic z deseti šarží chmele zpracovaných na ethanolový pryskyřičný extrakt. Lehce těkavý myrcen se redukuje zhruba z poloviny, zatímco hůře těkavé sloučeniny karyofylen a humulen přecházejí do extraktu téměř beze ztráty. Navíc ukazuje obr. 1 na příkladu zpracování aromatické chmelové odrůdy Hersbrucker Spät, že výchozí chmel i z něho vyrobený ethanolový pryskyřičný extrakt vykazují až do nejpodrobnější struktury prakticky identické spektrum chmelových

silic, což znamená, že v průběhu extrakce nedošlo k žádným přeměnám aromatické komponenty.

Spektrum hořkých látek

Sušené chmelové hlávky obsahují cca 15 až 30 % hořkých látek (celkových pryskyřic). Tyto celkové pryskyřice pozůstávají z různých frakcí. Klasické členění podle Wöllmera je na tvrdé pryskyřice (v hexanu nerozpustné hořké látky) a měkké pryskyřice (v hexanu rozpustné hořké látky), které se dále rozdělují na α -kyseliny (stanovené konduktometrickou titrací s octanem olovnatým) a na β -frakci (celkové měkké pryskyřice minus α -kyseliny).

Moderními analytickými metodami (HPLC) se dnes α -kyseliny stanovují specificky. Na základě toho může být β -frakce nově definována: celkové pryskyřice minus α -kyseliny stanovené specificky metodou HPLC. Tato β -frakce sestává z β -kyselin, které jsou rovněž specificky stanovitelné metodou HPLC, a z měkkých pryskyřic, které dosud není možné specificky stanovit. β -frakce by mohla být označena také jako frakce měkkých pryskyřic nezahrnujících α -kyseliny.

Ve vzájemném vztahu jednotlivých frakcí hořkých látek se některé odrůdy chmele mezi sebou výrazně odlišují. Aromatické chmele vykazují ve srovnání s hořkými chmeli relativně nízké podíly α -kyselin, zato však zřetelně vyšší podíly β -frakcí.

V tabulkách 2 až 4 jsou uvedeny obsahy celkových pryskyřic, α -kyselin a β -frakce ve chmelových odrůdách Northern Brewer (HNB), Perle (HPE) a Hersbrucker Spät (HHE), všech ze sklizně 1995 z holedavské pěstební oblasti (Hallertau). Aby bylo možno

si vytvořit představu o šíři intervalu, v jehož rámci hodnoty kolísají, byly u každé odrůdy analyzovány tři různé partie. Dodatečně byl propočten poměr α -kyselin k β -frakci. Ukazuje se, že z hlediska tohoto kritéria existují mezi odrůdami chmele velké rozdíly.

V poslední době jsou to ve srovnání s obsahem α -kyselin vysoké koncentrace „měkkých pryskyřic nezahrnujících α -kyseliny“, které dělají konkrétní chmel cenným, protože pivovary platí za α -kyseliny z aromatických chmelů vždy více než za α -kyseliny z hořkých chmelů.

Tento jev se zdůvodňuje skutečností, že měkké pryskyřice nezahrnující α -kyseliny sice ve srovnání s izo- α -kyselinami vznikajícími při chmelovaru z α -kyselin vyvolávají v pivu méně silně vyhraněnou hořkost, o této hořkosti se však tvrdí, že je zaokrouhlenější. Jako vždy, když máme co činit s přírodními chuťovými látkami, je nejzajímavější chuťový dojem výslednicí jedinečné souhry mnoha různých komponent.

Primárním cílem při zpracování chmele by mělo být přenesení různorodé struktury hořkých látek ze surového chmele do chmelového produktu. Chmelu jako suroviny v jeho přírodní formě nebude jistě nikdo vytýkat nepříznivé vlastnosti ve vztahu ke kvalitě hořkosti vznikající z původního chmele při výrobě piva; shora vytyčený cíl je tudíž zdůvodněn hlavně z kvalitativního hlediska. Velká odrůdová různorodost, jakou chmel jako surovina v současné době poskytuje, přispívá k výrobě různých druhů a typů piva. Tato různorodost zůstane pivovarskému průmyslu zachována i do budoucna, protože chmelářský výzkum vyvíjí trvalé úsilí k tomu, aby produkoval nová šlechtění jak v okruhu aromatických chmelů, tak i v sektoru hořkých chmelů (nové holedavské aromatické odrůdy: Spalter Select, Hallertauer Tradition; nové odrůdy hořkých chmelů: Hallertauer Magnum, Hallertauer Taurus).

Nevýhody, které vykazuje chmel ve své přírodní podobě (nehomogenita, nízká specifická hmotnost, nestabilita hořkých látek), mohou být překonány výrobou chmelových preparátů. Ne ve všech chmelových produktech jsou však k dispozici ve své úplnosti substance vytvářející hořkost původního chmele se svým charakteristickým vztahem α -kyselin k měkkým pryskyřicím nezahrnujícím α -kyseliny.

Pelety jsou nejbezprostřednější formou zpracovaného chmele. Rozlišují se pelety „Typ P 90“ a „Typ PUC“. Při výrobě pelet Typ P 90 se chmel napřed dosušuje, čistí (zbavuje cizích předmětů jako kamínků, drátků, hrudek hlíny) a následně peletuje. U pelet Typ PUC se dodatečně mechanicky oddělují části chmelových hlávek, které neobsahují hořké látky. U tohoto typu se proto mluví o koncentrovaných peletách. Dříve bylo obvyklé označení Pelety 45, protože byla při výrobě většinou dosahována kvantitativní výtěžnost 45 % (u P 90 je tato výtěžnost cca 90 %). V současné době se při výrobě pelet dosahují nejružnější stupně koncentrovanosti.

Tab. 1 Výtěžnosti chmelových silic při výrobě ethanolových pryskyřičných extraktů nové generace

Odrůda chmele	Výtěžnost (%)		
	myrcen	karyofylen	humulen
Hallertauer Magnum	43	97	97
Northern Brewer	48	93	93
Brewers Gold	51	100	99
Hüller Bitterer	38	89	90
Orion	56	90	96
Perle	38	98	93
Hallertauer Tradition	41	98	93
Spalter Select	54	99	95
Hersbrucker Spät	49	96	94
Tettangere	42	96	99
Průměrná hodnota	46	96	95

Tab. 2 Složení chmele (odrůda Hallertauer Northern Brewer, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	17,6	17,9	18,1
α -kyseliny (%)	7,4	7,4	7,8
β -frakce (%)	8,1	8,4	8,1
poměr α -kyseliny/ β -frakce	0,91	0,88	0,96

Tab. 3 Složení chmele (odrůda Hallertauer Perle, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	13,7	13,2	15,2
α -kyseliny (%)	5,1	5,2	5,5
β -frakce (%)	6,8	6,6	7,6
poměr α -kyseliny/ β -frakce	0,75	0,79	0,72

Tab. 4 Složení chmele (odrůda Hallertauer Spät, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	11,7	13,3	11,9
α -kyseliny (%)	2,2	2,6	2,2
β -frakce (%)	8,2	9,5	8,5
poměr α -kyseliny/ β -frakce	0,27	0,27	0,26

Tab. 5 Složení pelet Typ P 90 (odrůda Hallertauer Northern Brewer, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	19,7	20,7	20,9
Celkové α-kyseliny (%)	7,9	8,4	8,5
β-frakce (%)	9,7	9,9	10,0
poměr celk. α-kys./β-frakce	0,81	0,85	0,85

Tab. 6 Složení pelet Typ P 90 (odrůda Hallertauer Perle, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	15,7	16,2	17,4
Celkové α-kyseliny (%)	5,5	5,6	6,4
β-frakce (%)	8,2	8,6	9,0
poměr celk. α-kys./β-frakce	0,67	0,65	0,71

Tab. 7 Složení pelet Typ P 90 (odrůda Hallertauer Spät, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	13,7	13,3	13,5
Celkové α-kyseliny (%)	2,3	2,0	2,2
β-frakce (%)	10,1	9,9	9,8
poměr celk. α-kys./β-frakce	0,23	0,20	0,22

Tab. 8 Složení pelet Typ PUC (odrůda Hallertauer Northern Brewer, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	33,6	32,7	32,8
α-kyseliny (%)	13,7	14,3	14,2
β-frakce (%)	16,0	15,0	15,1
poměr α-kyseliny/β-frakce	0,86	0,95	0,94

Tab. 9 Složení pelet Typ PUC (odrůda Hallertauer Perle, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	22,3	24,1	23,4
Celkové α-kyseliny (%)	8,2	9,3	9,1
β-frakce (%)	11,3	12,0	11,5
poměr celk. α-kys./β-frakce	0,73	0,78	0,79

Tab. 10 Složení pelet Typ PUC (odrůda Hallertauer Hersbrucker Spät, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	21,8	22,6	22,2
α-kyseliny (%)	3,9	3,9	3,5
β-frakce (%)	15,8	16,6	16,5
poměr α-kyseliny/β-frakce	0,25	0,23	0,21

Tabulky 5 až 10 obsahují pro chmelové produkty P 90 a PUC kritéria, která byla v předchozích tabulkách uvedena pro surový chmel. Jde zde při tom o tytéž odrůdy a ročníky. Porovná-li se poměr α-kyselin k β-fra-

kci pelet s hodnotami původního chmele, ukazují se obdobné kvantitativní proporce, což dokazuje, že při peletizaci zůstává odrůdová charakteristika zachována a že při náhradě hlávkového chmele peletami lze očekávat v pivu obdobnou kvalitu hořkosti.

Jako u pelet jde ještě i u extraktů o chmelové produkty s přirozenými hořkými látkami. Další stupeň zpracování chmele, který tvoří izomerované chmelové produkty, už nevykazuje přirozené hořké látky, nýbrž sloučeniny, které jinak vlastně vznikají až v procesu výroby piva. V redukováných extraktech (tetrahydro- anebo hexahydroextrakty izo-α-kyselin) se dokonce objevují látky, které se netvoří ani v pivovarském výrobním procesu, o nichž se však tvrdí, že vykazují zvlášť pozitivní vlastnosti (stabilitu vůči světlu, stálost pěny). U izomerovaných a redukováných-izomerovaných chmelových přípravků už jde zčásti o syntetické produkty, pro něž slouží různé hořké látky chmelové rostliny už jen jako výchozí surovina. Ty se chemicky přeměňují a z velké části úplně odštěpí. Přirozená mnohotvárnost chuťových látek se tím ztrácí a také znaky charakterizující příslušnost k odrůdě nelze už ve stadiu chmelového produktu stanovit.

Naproti tomu má pivovarník ve chmelových extraktech obdobně jako v chmelových peletách k dispozici přirozené hořké látky, získává však ve formě extraktu další výhody oproti peletám, a to ve vztahu k homogenitě, koncentrovanosti (úspory dopravních a skladovacích nákladů) a stabilitě při skladování. Jak bylo v tomto článku osvětleno, nejsou rozdíly mezi ethanolovými a CO₂-extrakty zvlášť velké. V celkovém pojetí však rezultuje z extrakce oxidem uhličitým na základě nižší polarizace rozpouštědla méně komplexní směs, v níž částí úplného spektra hořkých látek výchozího chmele chybí. Cílem CO₂-extrakce je v první řadě extrakce α-kyselin. Cílem extrakce ethanolom je naproti tomu přenesení úplného spektra hořkých látek z výchozího chmele do extraktu, jehož identita se surovinou je tím zdůrazněna.

V dřívějších letech byla tato výhoda ethanolové metody opět omezena na základě transformačních reakcí, k nimž docházelo při odpařování rozpouštědla. Uskutečnila se sice dokonalá extrakce všech frakcí hořkých látek, ale následkem příliš vysokých teplot se následně podíly frakcí při odpařování opět poněkud posunuly. Tak vznikaly z cca 10 % α-kyselin izo-α-kyseliny a nespecifikované měkké pryskyřice, z β-kyselin rovněž nespecifické měkké pryskyřice a z nespecifických měkkých pryskyřic se zčásti vytvořily tvrdé pryskyřice. Relativní složení hořkých látek se tedy celkově posunulo ve směru k tvrdým pryskyřicím.

Ačkoliv může být preizomerace s ohledem na výtěžnost hořkých látek ve varné považována zásadně za výhodu a ačkoliv se jedná o procesy, které probíhají i při chmelovaru, byl to právě tento aspekt, který od počátku oslaboval image ethanolových extraktů.

Na základě technických zlepšení, popsáných v tomto sdělení, mohou však být nyní

procesní teploty udrženy na tak nízké úrovni, že se vytváří jen mimořádně nízký podíl izo-α-kyselin a jiné reakce už nejsou analyticky zjištělné.

K úplnému podchycení očekávané hořkosti piva související se specifickým obsahem α-kyselin musí však být nyní jako dříve k α-kyselinám stanoveným metodou HPLC přičítány izo-α-kyseliny stanovené metodou HPLC:

Celková hodnota α-kyselin (α-HPLC) = α-kyseliny (EBC 7.4.1/7.4.2.) + izo-α-kyseliny (EBC 7.4.2).

S octanem olovnatým reagují izo-α-kyseliny nikoli jako α-kyseliny ve stechiometrickém poměru 1:2, nýbrž 1:1. Jsou tudíž izo-α-kyseliny zachyceny v konduktometrické hodnotě (KH) jen z poloviny. K analyticky zjištěné konduktometrické hodnotě musí být proto připočtena polovina obsahu izo-α-kyselin specificky stanovitelných metodou HPLC. Z toho resultuje tzv. konduktometrická hodnota hořkosti (KBW):

$$KBW = KH (EBC 7.3.5) + \frac{\text{izo-}\alpha\text{-kyseliny (EBC 7.4.2)}}{2}$$

K vyjádření pivovarské hodnoty chmelových extraktů se používá hlavně konduktometrická hodnota hořkosti (KBW). Protože jsou v ní vedle specifických α-kyselin podchyceny i části nespecifických měkkých pryskyřic, které rovněž přispívají k hořkosti piva, koreluje tento analytický údaj lépe s hořkostí piva než hodnota HPLC. Jako u hlávkového chmele nebo u pelet může pro počet dávkování hořkých látek pouze podle hodnoty HPLC vést za určitých podmínek k velmi rozdílné hořkosti. Naproti tomu u CO₂-extraktů vedou analýzy konduktometrické hodnoty (KH) a HPLC k prakticky identickým výsledkům, takže dávkování tohoto chmelového produktu se může řídit podle hodnot HPLC.

K podpoře uvedeného tvrzení, že u ethanolových extraktů lze počítat s podíly hořkých látek identickými se surovinou, a tím analogickými k hlávkovému chmelu i peletám, jsou v tabulkách 11 až 13 kritéria tabulek 2 až 10 uvedena pro chmelový produkt ethanolový extrakt. Také zde jde opět vždy o tři produkty z různých partií proveniencí Hallertauer Northern Brewer, Hallertauer Perle a Hallertauer Hersbrucker Spät, všech ze sklizně 1995. Ačkoliv tyto extrakty pozůstávají z více než 90 % z pryskyřic, v jejich relativním složení ve srovnání s přírodním chmelem se nic nezměnilo. Charak-

Tab. 11 Složení ethanolového extraktu (odrůda Hallertauer Northern Brew, sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	92,7	92,8	91,5
Celkové α-kyseliny (%)	38,1	39,0	38,8
β-frakce (%)	45,7	44,2	43,0
poměr celk. α-kys./β-frakce	0,83	0,88	0,90

Tab. 12 Složení ethanolového extraktu (od-
růda Hallertauer Perle, sklizeň
1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	91,4	91,3	90,9
Celkové α -kyseliny (%)	31,8	32,5	33,4
β -frakce (%)	48,3	47,8	47,3
poměr celk. α -kys./ β -frakce	0,66	0,68	0,71

Tab. 13 Složení ethanolového extraktu (od-
růda Hallertauer Hersbrucker Spät,
sklizeň 1995)

	vzorek		
	1	2	3
Celkové pryskyřice (%)	89,2	88,6	90,0
Celkové α -kyseliny (%)	17,5	16,6	18,0
β -frakce (%)	63,9	64,5	63,5
poměr celk. α -kys./ β -frakce	0,27	0,26	0,28

teristický poměr α -kyselin k β -frakci zůstává jednoznačně zachován.

U chmelového produktu CO₂-extrakt byl analyzován pro každou odrůdu jen jeden vzorek ze sklizeň 1995 (tab. 14). Posun podílů hořkých látek je zde přesto zřetelně rozpoznatelný. Rozsah posunu je odvislý od základních parametrů extrakčního postupu, které podléhají silné variaci přinejmenším mezi jednotlivými výrobními závody. Proto je zde možno jen v obecnější poloze konstatovat, že u extrakce oxidem uhličitým do-

Tab. 14 Složení CO₂-extraktu (všechny
vzorky sklizeň 1995)

	odrůda		
	Hallertauer Northern Brewer	Hallertauer Perle Hersbrucker Spät	Hallertauer Hersbrucker Spät
Celkové pryskyřice (%)	89,3	92,2	93,7
Celkové α -kyseliny (%)	45,4	41,3	23,9
β -frakce (%)	42,4	46,2	66,4
poměr celk. α -kys./ β -frakce	1,07	0,89	0,36

Tab. 15 Srovnání poměru (celkových) α -ky-
selin k β -frakci v různých odrůdách
chmele a chmelových přípravcích
(tab. 2–14)

	odrůda		
	Hallertauer Northern Brewer	Hallertauer Perle Hersbrucker Spät	Hallertauer Hersbrucker Spät
Chmel	0,88-0,96	0,72-0,76	0,26-0,27
Pelety P 90	0,81-0,85	0,65-0,71	0,20-0,22
Pelety PUC	0,86-0,95	0,73-0,78	0,21-0,25
Ethanolový extrakt	0,83-0,90	0,66-0,71	0,26-0,28
CO ₂ -extrakt (příklad)	1,07	0,89	0,36

chází ke změně relativního složení mezi vý-
chozím chmelem a výsledným extraktem.
Při použití tekutého CO₂ jsou tyto změny vy-
hraněnější než při aplikaci superkritického
CO₂, ale i u superkritického postupu existuje
řada variant, které vedou k rozdílným struk-
turám hořkých látek v extraktech.

V souhrnné tab. 15 je pro různé odrůdy
a produkty chmele rekapitulován poměr α -
kyselin k β -frakci jako charakteristický
znak. Zatímco se u surového chmele a chme-
lových produktů P 90, PUC i ethanolového
extraktu ukazuje dalekosáhlá identita, po-
skytují CO₂-extrakty odchylný obraz. Ve sle-
dovaném znaku se aromatické chmele ex-
trakcí oxidem uhličitým posunují směrem
k hořkým chmelům. CO₂-extrakt z odrůdy
Perle vykazuje hodnotu řádově blízkou od-
růdě Northern Brewer u hlávkového chmele,
P 90, PUC a ethanolového extraktu.

Neměla by však být přehlédnuta skuteč-
nost, že α -kyseliny jsou zdaleka nejinten-
zivnější hořké látky a při CO₂-extrakci do-
chází dokonce k jejich obohacování. Rozdíly
v relativním složení hořkých látek, které
byly právě vytyčeny, neznamenají tedy bez-
podmínečně sensoricky jednoznačné ovliv-
nění hořkosti piva v pozitivním nebo nega-
tivním směru. Takové zjištění bude silně
odvislé od faktorů specifických pro jednot-
livé pivovary a druhy piva. Diskutované po-
suny ve spektru hořkých látek však silně

zpochybňují názor, který je dodnes ještě
velmi rozšířený, že totiž aromatické chmele
by měly být extrahovány jen oxidem uhliči-
tým. Při přenosu chmelových silic nevyka-
zuje ethanolový postup oproti extrakci CO₂
žádné nevýhody a u hořkých látek se ele-
mentární charakteristiky aromatických
chmelů uchovávají jen u ethanolových ex-
traktů.

Analytika komponent chmelových silic

Metoda používaná firmou

Isolace komponent chmelových silic de-
stilací vodní párou s navazující extrakcí
pevné fáze kondenzované páry. Eluce s di-
ethyleterem. Kvantifikace myrcenu, karyo-
fyleny a humulenu plynovou chromatogra-
fií (DB Wax 60 m × 0,32 mm, 0,25 m, He 2
ml/min, 50 °C – 3 °C/min – 150 °C – 6
°C/min – 200 °C – 20 min, FID)

Analytika hořkých látek

Sbírka metod Analytica-EBC, 4. vydání

Celkové pryskyřice stanovení podle EBC
7.3.4/7.3.5

α -kyseliny: specifické stanovení meto-
dou HPLC (EBC 7.4.2)

Celkové α -kyseliny: α -kyseliny (EBC
7.4.2) + iso- α -kyseliny (EBC 7.4.2)

β -frakce: měkké pryskyřice (EBC
7.3.4/7.3.5) minus (celkové-) α -kyseliny
(EBC 7.4.2)

LITERATURA

- [1] ERTLMAIER, S.: Brauwelt **131**, 1991, str. 1864
- [2] BIENDL, M.: Brauwelt **134**, 1994, str. 1810
- [3] BIENDL, M.: Brauwelt **135**, 1995, str. 872

Do redakce došlo 28. 6. 1996

Přeložil: Dr. Jindřich Kurz

Lektoroval: Ing. Jan Kubíček, CSc.

Bezpečné meranie pH

Nový pH-meter PASVE umožňuje sen-
zorom prístroja čistenie a kalibráciu bez
prerušenia procesu merania. Výrobca VAL-
MET AUTOMATION uvádza, že pH-me-
ter PASVE chráni senzor pred odieraním
pri kontinuálnych procesoch. Vstavaný
premývací systém odstraňuje priebežne
kontaminácie a udržiava senzor chladený.
Pri údržbe sa ventil premiestni do inej po-
lohy, čím sa senzor izoluje od procesu a
umožní, aby sa bezpečne odstránil. Systém
PASVE predlžuje životnosť elekt-
ród pH-metra a vcelku zjednodušuje aj ich
demontáž pri údržbe.

Safe pH connection. Chemical Technology
Europe, **3**, 1996, č. 2, s. 38.

Minárik

Food Ingredients Asia '96

V Hong-Kongu sa v dňoch 4.–6. marca
1996 konala veľká medzinárodná výstava po-
travinárskych aditívov. Eastman Chemicals
Asia Pacific prezentovali svoj nový vysoko-
účinný prípravok EASTMAN SAIB-SG –
sucrose acetate isobutyrate-Special Grade ur-
čený na aplikáciu do sytených i nesýtených
nápojov. Preparát bol zatiaľ povolený v 30
krajinách. Sacharózo-acetátový izobutyran
vzbudil na výstave značnú pozornosť. Firma
Asahi Chemical Industry Co., Ltd. predsta-
vila čiastočne želatinový škrob s vysokou
schopnosťou viazať vodu, ktorým sa zvyšujú
vlastnosti a štruktúra rôznych potravín.

Food Engineering International, June
1996, s. 15–16.

Minárik

Mnohostranný účelový analyzátor CO₂

Environmental Instruments, Leamington
Spa, Warwickshire, England zabezpečujú
účelové zariadenia pre potraviny a nápoje.
Zariadenia Anagas CD 95 meria okrem CO₂
aj kyslík a teplotu. Je ideálny pre kontrolu
kvality výrobkov, na monitorovanie fermen-
tačného procesu a oxidu uhličitého. Vyrába
sa v 9 rôznych rozsahoch merania. Zariađe-
nie používa techniku digitálnej kalibrácie.
Automaticky kompenzuje účinky barome-
trického tlaku a teploty. Umožňuje až 800
odčítaní vrátane času/dátumu, ktoré možno
ukladať do pamäti pripojeného osobného po-
čítača. Je vhodný na monitoring prostredia.

Versatile CO₂ analyzer. Food Enginee-
ring International, April 1996, s. 12.

Minárik