

KVALITATIVNÍ A EKONOMICKÉ ASPEKTY STÁRNUTÍ ČESKÝCH ODRŮD CHMELE

QUALITATIVE AND ECONOMIC ASPECTS OF AGEING OF CZECH HOP VARIETIES

KAREL KROFTA¹, VLADIMÍR NESVADBA¹, JANA TICHÁ², JAROSLAV URBAN², JAROSLAV ČEPIČKA³

¹Chmelařský institut s. r. o., Kadaňská 2525, 438 46 Žatec/Hop Research Institute Co. Ltd., Kadaňská 2525, 438 46, Žatec

²Chmelařství, družstvo Žatec, Mostecká 2580, 438 19 Žatec/Chmelařství, cooperative Žatec, Mostecká 2580, 438 19 Žatec

³Český svaz pivovarů a sladoven, Lípová 15, 120 00 Praha/Czech Beer and Malt Association, Lípová 15, 120 00 Praha

Klíčová slova: *chmel, stárnutí chmele, α -hořké kyseliny, chmelové silice, index stárnutí chmele, oxidační index silic, hořkost piva*

Keywords: *hops, hops ageing, α -bitter acids, hop oils, hop storage index, oxidative hop oils index, beer bitterness*

1 ÚVOD

Chemické složení chmele se mění nejen v průběhu zrání, ale i při posklizňovém zpracování na výrobky, a zejména při skladování, případně přepravě k zákazníkovi [1, 2]. Po sklizni chmel stárne. Stárnutím se rozumí nevratné změny ve složení chmelových pryskyřic, silic a dalších složek chmele, způsobené oxidací. Nejzávažnější kvalitativní změnou při stárnutí chmele je pokles obsahu α -hořkých kyselin. Rychlost oxidačních procesů je ovlivňována řadou faktorů, z nichž nejdůležitější jsou čas, teplota, přístup vzduchu, světlo. Je známo, že dynamika procesů stárnutí je rovněž značně závislá na odrůdě chmele. Z časového hlediska jsou důležitá období od sklizně do zpracování a od zpracování do spotřeby v pivovarech, protože mohou trvat několik týdnů i měsíců, výjimečně i déle. První informace o dynamice procesů stárnutí v českých hybridních odrůdách byly publikovány na stránkách tohoto časopisu v roce 1999 [3]. Hodnocení skladovací pokus trval sedm měsíců. Pivovary jsou však nuceny zpracovávat v určitém období chmele minimálně 12 měsíců staré. Z tohoto důvodu byl v roce 2000 založen nový dlouhodobý skladovací pokus, do kterého byly zahrnuty tři odrůdy – Žatecký červenák, Sládek a Premiant – skladované po dobu 12 měsíců v nezpracované hlávkové formě a ve formě granulí v klimatizovaném i neklimatizovaném skladu. V roce 2001 byl založen obdobný pokus s novou odrůdou Agnus, o které nejsou dosud k dispozici žádné informace týkající se rychlosti stárnutí. Kromě úbytků hořkých kyselin byly v nově založených pokusech sledovány i změny obsahu a složení chmelových silic. Chmelové silice obsahují řadu složek, které vlivem oxidace mění své složení, a tím i některé fyzikální vlastnosti, jako je například těkavost nebo rozpustnost ve vodě [4]. Současně se mění i senzorický profil těchto látek. K takovým složkám patří především seskviterpenické uhlovodíky β -karyofylen a α -humulen, které se vzdušným kyslíkem i za relativně nízkých teplot snadno oxidují především na příslušné epoxidy [5].

Skladovací testy byly završeny sérií pivovarských testů ve čtvrtprovozním měřítku pokusného minipivovaru Chmelařského institutu v Žatci. Dílčí závěry výše uvedených aktivit byly již prezentovány na několika seminářích [6, 7]. Protože se, zejména u pivovarské veřejnosti, setkaly s poměrně značnou pozorností, rozhodli se autoři zpracovat téma do formy odborného článku.

2 MATERIÁL A METODY

Provozní skladovací pokus byl založen tím způsobem, že v klimatizovaných i neklimatizovaných prostorech byly, po jednom od každé odrůdy, umístěny baloty lisovaného chmele o rozměrech 0,5x0,5x1,0 m a hmotnosti 50 kg. Při každém vzorkování byly odebírány dílčí vzorky z horní, střední a spodní

1 INTRODUCTION

Chemical composition of hops changes not only in the course of ripening but during post-harvest processing to hop products and above all during storage period and transport to customers [1, 2] as well. Hop ages after harvest. Ageing means irreversible changes in the composition of hop resins, hop oils and other components caused by oxydation. Decline of α -acid contents is the most relevant qualitative change in the course of hops ageing. The dynamics of oxydative processes is influenced by many aspects. Time, temperature, oxygen and light are the most relevant from this point of view. It is known, that ageing is effected by a hop variety too. The periods from harvest to processing and from processing to consumption in breweries are important because they can last for several weeks, months or longer. First information concerning dynamics of ageing processes in Czech hop varieties were published in this Journal in 1999 [3]. Assessed storage test took seven months time. In some period breweries are forced to use one year old hops or often even older ones. Therefore new long-term storage test was established in 2000. Czech hop varieties Saazer, Sládek and Premiant stored for 12 months in the form of unprocessed cones form and pellets in air-conditioned and non-conditioned warehouse were tested. In 2001 similar test was started with a new variety „Agnus“ because no information concerning aging parameters had been known up to that time. Except for reduction of bitter acid contents changes in hop oils contents and composition of hops were evaluated in the course of established storage tests. Hop oils contain many components that in consequence of oxydation change their composition and physical properties like volatility or solubility in the water [4]. Simultaneously sensory profile of these components changes too. Sesquiterpenic hydrocarbons β -caryophyllene and α -humulene belong to such compounds. Both are easily oxydized by air oxygen at relatively low temperatures to corresponding epoxides [5].

Storage tests were completed by a series of brewing tests performed in a pilot scale in an experimental brewery of Hop Research Institute in Žatec. Preliminary results of activities mentioned above have already been presented at several meetings [6, 7]. Because they met relatively high attention the authors decided to elaborate the topic to the form of a paper.

2 MATERIAL AND METHODS

Full scale storage test was established by putting retransformation bales (0,5 x 0,5 x 1,0 m, weight 50 kg) of varieties Saazer, Sládek, Premiant into an air-conditioned and a non-conditioned warehouse. Sub-samples from the top, middle and bottom part of a bale were taken at every sampling time and

části balotu a důkladně promíchány. Granulované chmele typu 90 všech testovaných odrůd byly v inertní atmosféře zabaleny do 3 kg sáčků a umístěny v klimatizovaném i neklimatizovaném skladu v takovém počtu, aby při každém termínu vzorkování byl použit nový sáček. Z provozních důvodů pocházely hlávkové a granulované chmele z různých partií. Vzorky se odebíraly v období říjen 2000 až leden 2001 v měsíčních intervalech, dále v březnu, květnu, červenci a září 2001. Skladovací pokus odrůdy Agnus probíhal obdobným způsobem v období září 2001 až září 2002 s tím, že stárnutí bylo sledováno pouze u hlávkového lisovaného a granulovaného chmele, skladovaného v neklimatizovaných podmínkách. Teplota v klimatizovaném skladu se pohybovala v rozmezí +3 až +4 °C v průběhu celého pokusu. Teploty v neklimatizovaných prostorech kopírovaly průběh vnějších teplot s určitou časovou prodlevou. Krátkodobé teplotní výkyvy se ve skladu vůbec neprojevily. V tab. 1 jsou uvedeny průměrné, maximální a minimální měsíční teploty v době trvání skladovacích pokusů. Dynamika procesů stárnutí byla analyticky sledována na základě:

- analýzy obsahu a složení hořkých kyselin metodou HPLC
- stanovení indexu skladování chmele (HSI)
- stanovení obsahu a složení chmelových silic
- výpočtu oxidačního indexu silic (OIS).

Obsah a složení hořkých kyselin bylo stanoveno podle metody EBC 7.7. [8] na kapalinovém chromatografu Shimadzu LC-10A a koloně Nucleosil RP C₁₈ (Macherey Nagel, Německo), 250 x 4,6 mm, 5 µm. Průtok mobilní fáze o složení methanol-voda-kyselina fosforečná (850:190:5 obj.) byl 0,8 ml/min. Analytický signál byl snímán DAD detektorem při vlnové délce 314 nm.

Index skladování chmele se stanovil podle metody ASBC, Hops-6 na spektrofotometru Shimadzu UV 1601 [9]. Jedná se o bezrozměrný parametr známý z anglického překladu pod zkratkou HSI (Hop Storage Index). Je definován jako poměr absorbcí toluenového extraktu chmele v prostředí alkalického methanolu při 275 a 325 nm ($HSI = A_{275}/A_{325}$).

Chmelové silice byly izolovány destilační metodou, obsah silic stanoven jako hmotnostní podíl vytěkaný v průběhu devadesátiminutového varu ze 100 g chmele. Složení silic bylo určeno plynovou chromatografií na chromatografu Varian 3400 ve spojení s hmotnostním detektorem Finnigan ITD 800 a kapilární koloně DB5 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm s teplotním programem v intervalu 60–250 °C. Nosným plynem bylo hélium o průtoku 1 ml/min, nástřik dělený v poměru 1:50. Složky chmelových silic byly identifikovány na základě porovnání elučních časů a hmotnostních spekter složek se standardy a pomocí knihovny hmotnostních spekter. Semikvantitativní hodnocení složení silic formou relativního zastoupení obsahů složek vycházelo z ploch elučních pásů jednotlivých látek vztažených na celkovou integrovanou plochu všech složek.

Oxidační index silic (OIS), byl definován jako poměr součtu obsahů oxidačních produktů β-karyofylenu a α-humulenu k zastoupení obou seskviterpenů. Identifikace a kvantifikace

they were thoroughly mixed. Pellets 90 of all the tested varieties were packed under inert gas into 3 kg bags and placed into a conditioned and a non-conditioned warehouse. A new bag was sampled at each sampling term. From operation reasons raw hops and pellet hops originated from different hops batches. During the period since October/2000 till January/2001 samples were taken monthly, later in March, May, July and September 2001. Storage test of Agnus variety was performed similarly in the period September 2001 – September 2002. Ageing process was investigated only in raw hops and pellets stored in a non-conditioned warehouse. The temperature in air-conditioned warehouse moved at the range of +3 °C till +4 °C in the course of the whole test. Temperatures in a non-conditioned warehouse copied the course of outside weather temperatures with a time delay. Short-term deviations of outside temperatures did not influence indoor temperatures. Average, maximum and minimum month temperatures in the time of test performance are summarized in the Tab. 1. The dynamics of ageing processes was analytically controlled on the basis following:

- analysis of the contents and composition of bitter acids by HPLC method
- determination of hop storage index (HSI)
- analysis of the contents and composition of hop oils
- calculation of oxydative hop oils index (OIS).

Determinations of contents and composition of bitter acids were performed according to the method EBC 7.7. [8] on a liquid chromatograph Shimadzu LC-10A and Nucleosil RP C₁₈ (Macherey Nagel, Germany), 250 x 4,6 mm, 5 µm chromatography column. The flow of mobile phase methanol-water-phosphoric acid (850:190:5 vol.) was 0,8 ml/min. Analytical signal was measured by a DAD detector at the wavelength of 314 nm.

Hop storage index (HSI) was determined according to ASBC, Hops-6 method on the spectrophotometer Shimadzu UV 1601 [9]. It is dimensionless parameter defined as an absorbance ratio of hops toluene extract at the environment of alkali methanol at 275 a 325 nm ($HSI = A_{275}/A_{325}$).

Hop oils were isolated by a steam-distillation method. Contents of oils were determined as a portion of volatiles obtained in the course of 90 minutes from 100 g of hops. The composition was analysed by a gas chromatography on GC Varian 3400, mass detector Finnigan ITD 800 and capillary column DB5 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm programmed at the interval of 60–250 °C. Carrier gas was helium at the flow 1 ml/min, split injection 1:50. Hop oils components were identified on the basis of elution times comparison and with the help of mass spectra base. Semiquantitative evaluation of hop oils composition was performed on the basis of peak areas of individual components and expressed relatively to the total area of all substances involved.

Oxydative hop oils index (OIS) was defined as a ratio of contents β-caryophyllene and α-humulene oxydative products and reminder of both sesquiterpenes in the hop oils.

Tab.1 Průměrné, maximální a minimální měsíční teploty v době trvání testů skladování českých odrůd chmele (meteorologická stanice Chmelařského institutu v Žatci) / Mean, maximal and minimal month's temperatures in the course of storage tests

Teplota (°C)	M ě s í c v r o c e / M o n t h												
Temperature	9.	10.	11.	12.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	2000						2001						
Min.	1,6	-0,3	-4,0	-11,3	-14,0	-14,8	-7,1	-1,8	2,9	2,8	6,6	4,6	1,3
Max.	26,1	23,1	14,1	13,6	9,0	13,7	16,8	25,2	28,1	29,7	31,3	33,8	23,1
Průměr/Mean	14,0	10,8	5,2	1,5	-1,6	0,9	4,3	8,8	16,3	16,6	20,5	20,7	13,0
	2001						2002						
Min.	1,3	1,7	-7,3	-13,2	-16,0	-7,2	-6,9	-6,9	6,9	3,9	8,2	10,3	2,1
Max.	23,1	26,0	13,0	6,4	15,1	14,9	18,1	19,5	29,6	33,1	31,9	29,6	26,4
Průměr/Mean	13,0	12,2	3,4	-1,1	0,6	4,6	6,1	9,6	16,9	19,6	20,6	21,2	14,8

Tab. 2 Obsahy α -hořkých kyselin v českých odrůdách chmele v průběhu skladování po sklizni 2000 v neklimatizovaném (N) a klimatizovaném (K) skladu / Contents of α -bitter acids in Czech Hop varieties in the course of storage 2000/2001 in air-conditioned (K) and non-conditioned warehouse (N)

Odrůda / Variety	Sklad Warehouse	Obsah α -hořkých kyselin / α -acid contents [% hm. v suš.]						
		Doba skladování / Storage time [měsíce / months]						
		2	3	4	5	7	9	12
ŽPČ-hlávky/Raw hops	N	4,62	4,44	4,12	3,97	4,00	3,81	2,48
	K	4,55	4,67	4,39	4,18	4,15	3,82	3,42
ŽPČ-granule/Pellets	N	3,25	3,19	3,16	3,13	3,12	3,16	2,92
	K	3,30	3,16	3,21	3,13	3,20	3,26	2,67
Sládek-hlávky	N	5,27	4,95	4,61	4,40	4,25	4,15	2,57
	K	5,48	5,39	4,94	5,01	4,72	4,88	3,82
Sládek-granule	N	6,41	6,19	5,96	5,72	5,58	5,57	4,66
	K	6,29	6,15	5,97	5,85	5,82	5,74	5,56
Premiant-hlávky	N	6,90	6,77	6,39	6,38	6,22	6,01	4,73
	K	6,50	6,47	6,09	6,19	6,19	5,94	5,32
Premiant-granule	N	9,53	9,47	9,41	9,19	9,17	9,13	9,06
	K	9,64	9,52	9,53	9,31	9,34	9,27	9,19

ŽPČ = Saazer

oxidačních produktů obou terpenů byla provedena na základě modelových oxidací několika mikrolitrů analytických standardů čistých látek při teplotě 90 °C po dobu 12 hodin za přítomnosti kyslíku [10]. Na základě chromatografické analýzy byly produkty oxidace identifikovány porovnáním hmotnostních spekter [11, 12] a určena jejich poloha na chromatogramech reálných vzorků chmelových silic [10].

$$\text{OIS} = 100 \times \frac{\sum \text{oxid. produkty } \beta\text{-karyofylenu} + \sum \text{oxid. produkty } \alpha\text{-humulenu}}{\beta\text{-karyofylen} + \alpha\text{-humulen}} \quad [1]$$

Oxidační index silic je modifikací „epoxidového čísla“ silic, které definoval Forster [13] a použil jej ke kvantifikaci procesu stárnutí hlávkových, granulovaných chmelů i chmelových extraktů, skladovaných za různých podmínek. Rozdíl spočívá v tom, že do hodnoty oxidačního indexu silic byly kromě karyofylenepoxidu a humulenepoxidů I a II, které do výpočtu epoxidového čísla použil Forster, zahrnuty také obsahy humulenepoxidu III a humulenolu II. Analýzou čerstvých chmelů bylo zjištěno, že hodnoty oxidačního indexu silic, definovaného vztahem [1], jsou u odrůd Bor a Premiant nižší než 1,0. U žateckého červeňáku a hybridních odrůd Sládek a Agnus se pohybují v rozmezí 1,0 až 2,0.

Pokusné várky piva byly vyrobeny na varně pokusného m립ivovaru Chmelařského institutu v Žatci klasickou technologií kvašení v otevřených kvasných nádobách. Objem vyrážené mladiny činil 70 l. Hlavní kvašení bylo vedeno při teplotách 6 až 8 °C po dobu 10 až 12 dní, dokvašování v ležáckých tancích při teplotách 2 až 3 °C po dobu 6 až 8 týdnů. Při chmelení byly použity chmele ze sklizně 2000 skladované 12 měsíců za různých podmínek a čerstvé z nové sklizně 2001. Sensorické parametry pív posuzovalo několik nezávislých degustačních komisí.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

V tab. 2 jsou uvedeny výsledky stanovení obsahu α -hořkých kyselin v hlávkových i granulovaných chmelech odrůd Žatecký červeňák, Sládek a Premiant odebíraných v jednotlivých termínech skladovacího pokusu založeného v roce 2000. Experimentální hodnoty ukazují, že v průběhu skladování dochází u všech odrůd podle očekávání k postupnému poklesu α -hořkých kyselin. V jarních a letních měsících se tento proces urychluje zejména u nezpracovaných chmelů

Tab. 3 Obsahy β -hořkých kyselin v českých odrůdách chmele v průběhu skladování po sklizni 2000 v neklimatizovaném (N) a klimatizovaném (K) skladu / Contents of β -bitter acids in Czech Hop varieties in the course of storage 2000/2001 in air-conditioned (K) and non-conditioned warehouse (N)

Odrůda / Variety	Sklad Warehouse	Obsah β -hořkých kyselin / β -acid contents [% hm. v suš.]						
		Doba skladování / Storage time [měsíce / months]						
		2	3	4	5	7	9	12
ŽPČ-hlávky/Raw hops	N	5,86	5,59	5,19	5,02	5,19	4,73	2,62
	K	5,78	5,69	5,43	5,54	5,24	4,70	4,36
ŽPČ-granule/Pellets	N	5,07	5,07	4,97	4,98	4,99	5,01	4,99
	K	5,15	5,06	4,97	4,98	4,87	5,01	4,80
Sládek-hlávky	N	4,55	4,29	3,99	3,92	3,69	3,50	1,88
	K	4,50	4,63	4,30	4,41	4,18	3,71	3,13
Sládek-granule	N	5,91	5,73	5,72	5,79	5,66	5,62	5,29
	K	5,80	5,76	5,72	5,70	5,68	5,57	5,52
Premiant-hlávky	N	3,89	3,76	3,66	3,69	3,62	3,52	2,44
	K	3,86	3,81	3,74	3,79	3,69	3,53	3,24
Premiant-granule	N	5,30	5,35	5,32	5,27	5,36	5,32	5,35
	K	5,38	5,29	5,41	5,42	5,37	5,37	5,33

ŽPČ = Saazer

Identification and quantitation of sesquiterpene oxidative products were performed with the help of model model oxydations of several microliters of pure compound analytical standards at the temperature of 90 °C for 12 hours and oxygen admittance [10]. The products of oxydation were identified by mass spectra comparison [11, 12]. Their position was fixed on the chromatograms of actual hop oils samples [10].

$$\text{OIS} = 100 \times \frac{\sum \text{oxyd. products } \beta\text{-caryophyllene} + \sum \text{oxyd. products } \alpha\text{-humulene}}{\beta\text{-caryophyllene} + \alpha\text{-humulene}} \quad [1]$$

Oxydative hop oils index is a modification of „epoxide number“ defined by Forster [13]. The author used it to the quantitation of ageing process of raw hops, hop pellets and extracts stored under various conditions. Except for caryophyllenepoxide and humulenepoxide I a II, used by Forster, contents of humulenepoxide III and humulenol II were included into the numeric value of oxydative hop oils index. The analyses of fresh Premiant hops showed that numeric values of oxydative hop oils index defined by equation [1] are below 1,0. Oxydative hop oils index in Saazer and hybrid varieties Sládek, Agnus moves in the range of 1,0–2,0.

Experimental brews were prepared in the brewing house of pilot brewery in Hop Research institute, Žatec by a classical fermentation technology in the open fermentation tanks. The volume of pitched wort was 70 l. Main fermentation was conducted at the temperatures of 6–8 °C for 10–12 days, past fermentation in lager tanks at the temperatures of 2–3 °C for 6–8 weeks. Hops from 2000 crop stored for 12 months under various conditions and fresh hops from 2001 crop were used for hopping of experimental brews. Sensorial parameters of beers were assessed by several independent tasting panels.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The results of α -acids determination in raw hops and hop pellets of all the tested varieties (Saazer, Sládek, Premiant) taken in individual terms of storage test established in 2000 are summarized in Tab.2. Experimental data show in compliance with expectations that gradual decline of α -acids contents takes place in all the varieties. The process accelerates during spring and summer in non-conditioned warehouse particularly in raw hops. The highest losses of α -acids after

skladovaných v neklimatizovaných prostorech. Největší ztráta obsahu α -hořkých kyselin byla zjištěna po 12měsíčním skladování v neklimatizovaném skladu u odrůd Sládek (5,27→2,57 % hm.) a Žatecký červeňák (4,62→2,48 % hm.) V relativním vyjádření představuje tento pokles ztrátu 51 % a 46 % α -hořkých kyselin z původního množství. Ztráta u odrůdy Premiant činila za stejných podmínek skladování 31,4 %. Skladováním nezpracovaného chmele v klimatizovaném skladu se ztráta snížila na 30,3 % rel. (5,48→3,82 % hm.) a 24,8 % rel. (4,55→3,42 % hm.) u odrůd Sládek a ŽPČ, resp. 18,1 % u odrůdy Premiant (6,50→5,32 % hm.). Zjištěná míra ztrát α -hořkých kyselin v hlávkových chmelech souhlasí se závěry Forstera [1], který pro nezpracované chmele, skladované po dobu jednoho roku při teplotě 20 °C, připouští až 100% ztrátu. Maximální 51% ztráta původního obsahu α -hořkých kyselin odpovídá podmínkám skladování v průběhu celého roku s přirozenou konzervací chmele v zimních měsících a akcelerací stárnutí v letním období. Zpracováním hlávkového chmele na granule a uchováním produktu v inertní atmosféře se úbytek α -hořkých kyselin podstatně snižuje, ale zcela nezastaví. Po dvanáctiměsíčním skladování v neklimatizovaném skladu činil úbytek α -hořkých kyselin v granulovaných chmelech odrůd Sládek a ŽPČ 27,3 % rel. (6,41→4,66 % hm.) a 10,1 % (3,25→2,92 % hm.), u odrůdy Premiant byl necelých 5 % (9,53→9,06 % hm.). Skladováním granulovaných chmelů v klimatizovaných prostorech se ztráta u odrůdy Sládek dále snížila na 11,6 % rel. (6,29→5,56 % hm.), u odrůdy Premiant se prakticky nezměnila a činila 4,7 % rel. (9,64→9,19 % hm.). Anomální výsledek, zjištěný u granulovaného chmele Žateckého červeňáku (vyšší ztráta 19 % v klimatizovaném skladu v porovnání se ztrátou v neklimatizovaném skladu 10,1 %), byl způsoben nedokonalou těsností obalu a skladováním produktu za přístupu vzduchu.

Na obr. 1 je znázorněn pokles obsahu hořkých kyselin v hlávkách odrůdy Agnus skladovaných v období 2001/2002 v neklimatizovaném prostoru. Během 12 měsíců došlo u této odrůdy k poklesu obsahu α -hořkých kyselin z 13,1 % na necelá 3,0 % hm., což představuje ztrátu téměř 80 % z původního množství. Je zřejmé, že tato odrůda stárne v nezpracované formě nejrychleji ze všech českých odrůd. Na této odrůdě lze také dobře dokumentovat, jak výrazné stabilizaci hořkých kyselin dochází zpracováním do granulí a uchováním produktu v inertní atmosféře i v neklimatizovaném skladu (obr. 1). Bezprostředně po zpracování Agnusu do granulí v listopadu 2001 činil obsah α -hořkých kyselin 11,1 % hm. a po osmi měsících poklesl na necelých 10 % hm., což představuje ztrátu zhruba 11 % rel.

Pokles obsahu β -hořkých kyselin zjištěný v pokusu skladování 2000/2001 je patrný z údajů uvedených v tab. 3. Relativní poklesy, vyjádřené jako rozdíl analytických hodnot na začátku a konci pokusu a vztahené na počáteční hodnotu, ukazují, že v nezpracovaných hlávkových chmelech je dynamika úbytku β -hořkých kyselin přibližně srovnatelná s poklesem obsahu α -hořkých kyselin (tab. 4). Granulací a skladováním bez přístupu vzduchu se však obsah β -hořkých kyselin stabilizuje více než obsah α -hořkých kyselin. Například u odrůdy Premiant nedošlo v granulích po 12 měsících skladování prakticky k žádnému poklesu α -hořkých kyselin. U odrůd Sládek a ŽPČ jsou ztráty β -hořkých kyselin v porovnání s úbytkem α -hořkých kyselin méně než poloviční.

V tab. 4 jsou souhrnně uvedeny relativní poklesy obsahu α -hořkých a β -hořkých kyselin ve všech českých odrůdách chmele po 7 a 12 měsících skladování. Z údajů uvedených v tab. 4 je patrné, že mezi českými odrůdami chmele existují, při srovnatelných skladovacích podmínkách, poměrně značné rozdíly. Nejnížší poklesy obsahu α -hořkých kyselin v hlávkách i granulích byly zjištěny u odrůdy Premiant. Naopak nejvyšší ztráty v hlávkách byly zaznamenány u odrůdy Agnus, v granulích pak u odrůdy Sládek. U Žateckého červeňáku je míra úbytku α -hořkých kyselin v hlávkách značná, jen o málo příznivější než u odrůdy Sládek. Po granulaci se obsah hořkých

12 months storage in a non-conditioned warehouse were found in Sládek (5,27→2,57 % w/w) and Saazer hops (4,62→2,48 % w/w). It represents the loss of 51 % and 46 % in relative percentages. The loss in Premiant variety was 31,4 % under the same storage conditions. Storage of raw hops in air-conditioned warehouse led to losses reduction to 30,3 % rel. (5,48→3,82 % w/w) and 24,8 % rel. (4,55→3,42 % w/w) in Sládek and Saazer, resp. 18,1 % in Premiant variety (6,50→5,32 % w/w). The level of α -bitter acid losses in raw hops corresponds with Forster results [1], who admits for raw hop stored for one year at 20 °C up to 100 % loss of α -acids. Maximal loss of 51 % of α -acids in this test corresponds with the conditions of storage in the course of the whole year with natural conservation of hops during winter and acceleration of ageing in spring and summer. Processing of raw hops to pellets and storage of the product in inert atmosphere leads to substantial reduction of α -bitter acid losses. After 12 months of pellets storage in non-conditioned warehouse was the decline of α -bitter acids in pellets of Sládek and Saazer varieties 27,3 % rel. (6,41→4,66 % w/w) and 10,1 % (3,25→2,92 % w/w) resp., in Premiant it was less than 5 % (9,53→9,06 % w/w). Storage of pellets in an air-conditioned warehouse led to further reduction of α -bitter acids losses to 11,6 % rel. (6,29→5,56 % w/w) in Sládek. The loss of 4,7 % rel. in Premiant pellets did not differ from an non-conditioned warehouse (9,64→9,19 % w/w). Anomalous result found in Saazer pellets (higher loss of 19 % in air conditioned warehouse in comparison with 10,1 % loss in unconditioned warehouse) was caused by imperfect tightness of the bag.

On the Fig. 1 is shown the decline of α -bitter acids contents in raw hops of Agnus variety in an non-conditioned warehouse stored in the period 2001–2002. During 12 months α -acids contents declined from 13,1 % to less than 3,0 % w/w, which represents nearly the loss of 80 %. It is evident that ageing of Agnus variety in the form of raw hops is the fastest from all the Czech hop cultivars. This variety can well demonstrate how significant stabilisation of bitter acids follows after pelletizing and storage of the product under inert atmosphere even in an non-conditioned warehouse (see Fig. 1). Contents of α -acids in Agnus pellets in November 2001 was 11,1 % w/w. immediately after processing. After eight month it declined to less than 10 % w/w, which represents the loss of 11 % rel.

Decline of β -bitter acid contents measured in hops during storage test 2000–2001 is summarized in Tab.3. The speed of β -bitter acid contents decline in raw hops is comparable with the decline of α -bitter acids (see Tab. 4). Pelletizing and storage of the product without oxygen admittance lead to better conservation of β -bitter acids in comparison with α -bitter acids. Practically no β -bitter acids decline was found in Premiant pellets after 12 months of storage. In Sládek and Saazer pellets a losses of β -bitter are smaller less than half in comparison with α -bitter acids decline.

In Tab. 4 there are comprehensively summarized relative declines of α -bitter and β -bitter acid contents in all Czech hop varieties after 7 and 12 months of storage. It is evident that relatively big differences exist among Czech hops under comparable storage conditions. The lowest declines of α -bitter acid contents in raw hops and hop pellets were determined in Premiant variety. On the contrary the highest losses were found in Agnus raw hops and pellets made from Sládek variety. In Saazer raw hops is a rate of α -acids contents decline a bit more positive compared to Sládek variety. Contents of α -bitter acids in all hops is well stabilized after pelletizing. Therefore varieties Agnus and Sládek should be preferred for processing to hop products if it is enabled by operation situation and other circumstances.

The composition of hop polyphenols, as internal components with antioxydative activity may be responsible for inter-variety differences discussed above. Rather than absolute contents of these components, their composition would have

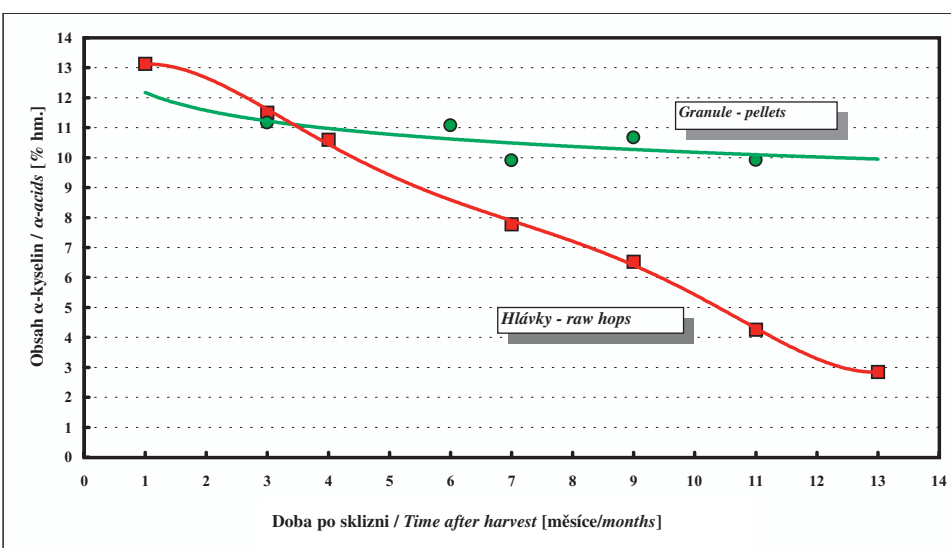
kyselin ve všech odrůdách poměrně dobře stabilizuje. Při zpracování na chmelové výrobky by proto odrůdy Sládek a Agnus měly být upřednostněny, pokud to provozní situace a jiné okolnosti umožňují.

Za příčinu uvedených meziodrůdových rozdílů je možno považovat složení chmelových polyfenolů, jako interních sloučenin s antioxidační aktivitou. Spíše než absolutní obsah těchto látek

bude mít zřejmě rozhodující vliv jejich složení. Například Žatecký červeňák obsahuje vysoké procento celkových polyfenolů (4 až 5 % hm.), a přesto stárne o poznání rychleji než odrůda Premiant, obsahující přibližně poloviční množství [14]. Bližší souvislosti však dosud čekají na objasnění.

Ztráta obsahu α -hořkých kyselin představuje nejen kvalitativní, ale i závažný ekonomický problém, zejména u odrůd, které se obchodují v množství čistých α -hořkých kyselin. V tab. 5 je uvedena jednoduchá ekonomická rozvaha vyjadřující pokles obsahu α -hořkých kyselin ve finančních částkách. Byla zpracována pro odrůdu Premiant s obsahem 9,0 % hm. α -hořkých kyselin a nákupní cenu 90 tisíc Kč/t. Údaje ukazují, že finanční ztráty dosahují desetitisíců korun již při relativně malých poklesech α -kyselin o 0,1 až 0,2 % hm. O ztrátu, která vzniká od sklizně do zpracování, se dělí pěstitel a obchodní organizace, která chmel nakoupila. Z tohoto důvodu budují největší zpracovatelé chmele (Barth, Hopsteiner aj.) velkokapacitní klimatizované sklady, ve kterých je kromě hotových výrobků skladován i hlávkový chmel bezprostředně po sklizni až do zpracování. Podobná zařízení byla v roce 2002 uvedena do provozu i v České republice (Chmelařství Žatec, Chmelařský institut) a připravuje se výstavba dalších.

Citlivým indikátorem míry oxidačních reakcí chmelových pryskyřic ve chmelu je index stárnutí chmele, HSI. Jeho hodnota není příliš ovlivněna chybami ve vzorkování ani mechanickou nehomogenitou analyzovaného chmele. Bezprostředně po sklizni se numerická hodnota HSI pohybuje kolem hodnoty 0,25 až 0,28 u všech odrůd a pak neustále vzrůstá v závislosti na odrůdě, způsobu zpracování chmele, čase



Obr. 1 Pokles obsahu α -hořkých kyselin v hlávkovém a granulovaném chmelu odrůdy Agnus ze sklizně 2001 (neklimatizovaný sklad)

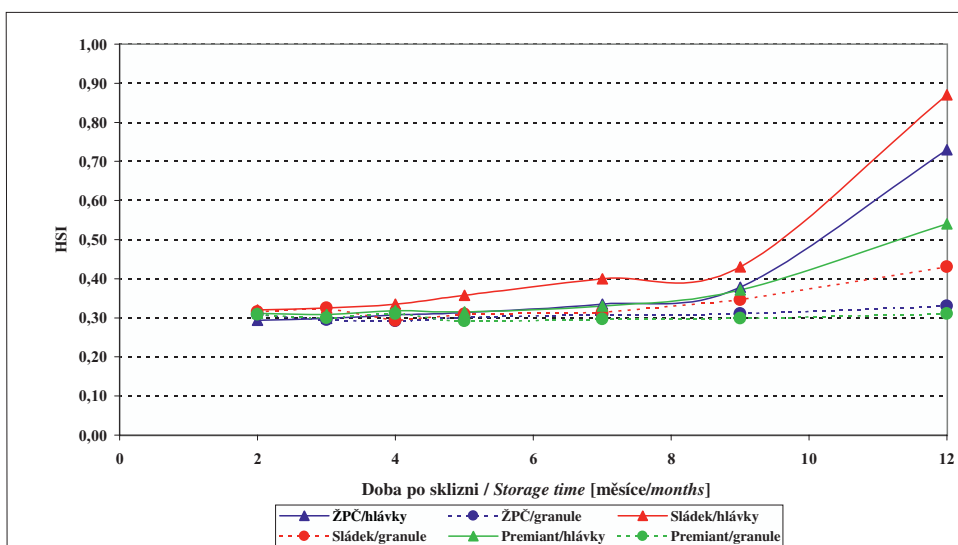
Fig. 1 Decline of α -acids contents in raw hops and pellets of Agnus variety (crop 2001) in non-conditioned warehouse

probably decisive influence on behaviour of various hops during storage. In spite of the fact that Saazer hops content high percentage of total polyphenols (4 – 5 % w/w) the rate of ageing is markedly higher compared to Premiant variety with approximately half amount of polyphenols [14]. Detailed consequences are still awaiting for elucidation.

The loss of α -bitter acid contents represents not only qualitative but relevant economic problem as well, particularly in hops purchased on the basis of pure α -acids. In Tab. 5 it is shown a simple economic balance that expresses decline of α -bitter acids in Czech crowns. It was elaborated for Premiant variety with 9,0 % w/w of α -bitter acid contents and purchasing price of 90 thousand CZK/t. The data show that financial losses reach many thousands of CZK at relatively low declines of α -acids by 0,1–0,2 % w/w. The loss that originated in the period after harvest to the processing is divided between a grower and a merchant. Therefore the biggest hop processing companies (Barth, Hopsteiner) have built up large-capacity air-conditioned warehouses where except for hop products raw hops are stored immediately after harvest to processing. In 2002 analogous warehouses were put into operation in Czech Republic (Chmelařství družstvo Žatec, Hop Research Institute) and building of new ones is under way.

Hop storage index, HSI, is a sensitive indicator of the rate of oxydative changes in hop resins. Its value is not too much influenced by mistakes during sampling and mechanical inhomogeneity of hops. Numeric value of HSI immediately after harvest is moving at the range of 0,25 až 0,28 in all the varieties and then it is increasing all the time in dependence on a variety, a way of hop processing, time and storage conditions.

The course of HSI of Saazer, Sládek and Premiant hops stored in a non-conditioned warehouse for 12 months are shown on Fig. 2. The comparison of HSI in Czech hop varieties after 12 months of storage in an air-conditioned and



Obr. 2 Průběh indexu stárnutí chmele v průběhu skladování českých odrůd chmele v neklimatizovaném skladu po sklizni 2000

Fig. 2 The course of HSI during storage Czech hop varieties in non-conditioned warehouse in the period 2000/2001

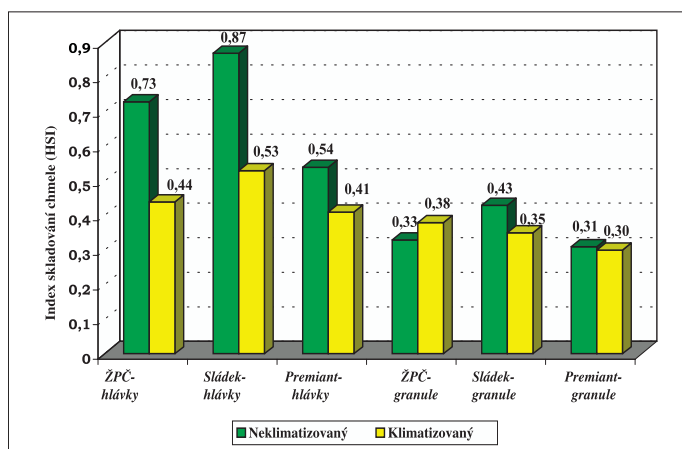
Tab. 4 Ztráta obsahu α - a β -hořkých kyselin během skladování v neklimatizovaném skladu (hodnoty vyjadřují procento ztráty z původního množství) / Relative loss of α - and β -bitter acids during storage in non-conditioned warehouse

Doba skladování Storage time [měsíce/months]	O d r ů d a / V a r i e t y							
	ŽPČ		Agnus		Sládek		Premiant	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Hlávkový chmel/ Raw hops								
7	13	11	41	45	19	19	10	7
12	46	55	78	87	51	59	31	37
Granulovaný chmel/ Pellets								
7 (8*)	4	1,6	11*	6*	13	4	3,8	< 1,0
12	10	1,6	-	-	27	10	4,9	< 1,0

ŽPČ = Saazer

a podmínkách skladování. Na obr. 2 jsou znázorněny průběhy HSI v neklimatizovaném skladu během dvanáctiměsíčního skladování v období 2000/2001 u odrůd Sládek, Premiant a Žatecký červeňák. Na obr. 3 je ve sloupcovém grafu znázorněno porovnání HSI českých odrůd chmele ze stejného skladovacího pokusu po dvanáctiměsíčním skladování v klimatizovaných a neklimatizovaných prostorech. Počáteční hodnota indexu skladování u všech odrůd byla přibližně 0,30, což je dáno tím, že pokus byl založen přibližně jeden měsíc po sklizni, v říjnu 2000. V průběhu zimních měsíců se HSI stabilizoval na hladině 0,30 až 0,40. V jarním a zejména v letním období se nárůst hodnot HSI v nezpracovaných hlávkových chmelech urychloval a zároveň se výrazněji projevovaly rozdíly mezi odrůdami. Na konci pokusu byly v hlávkových chmelech zjištěny tyto hodnoty HSI: Sládek 0,87; Žatecký červeňák 0,73; Premiant 0,54. Skladování hlávkových chmelů v klimatizovaném skladu se projevilo na nižších hodnotách indexu skladování: Sládek 0,53; Žatecký červeňák 0,44; Premiant 0,41. Stabilizace chmele granulací a balení v inertní atmosféře se příznivě projevila v dalším snížení indexů skladování na úroveň 0,30 až 0,43. Porušení těsnosti obalu granulovaného Žateckého červeňáku v klimatizovaném skladu je příčinou zvýšení hodnoty HSI na 0,38.

Hodnoty HSI ve hlávkách odrůdy Agnus, skladované v neklimatizovaných prostorech po dobu 12 měsíců jsou uvedeny v tab. 6. Porovnání s hodnotami na obr. 2 ukazuje, že v průběhu celého pokusu indexy skladování odrůdy Agnus podstatně převyšují hodnoty v dalších českých odrůdách po srovnatelné době skladování. Vysoká hodnota HSI 1,41 na konci pokusu odpovídá bezmála 80% ztrátě obsahu α -hořkých kyselin. Podobně



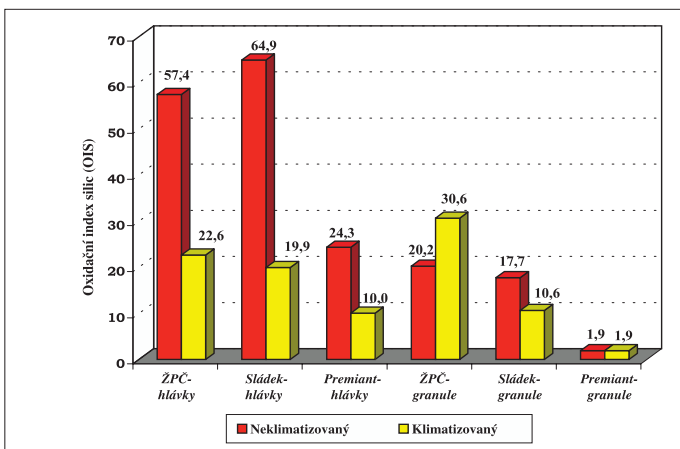
Obr. 3 Hodnoty indexu skladování chmele v českých odrůdách chmele (hlávky, granule) ze sklizně 2000 po 12 měsících skladování v klimatizovaných a neklimatizovaných prostorech
Fig. 3 The values of HSI in Czech hops (raw hops, pellets, crop 2000) after 12 months storage in air-conditioned (K) and non-conditioned (N) warehouse

Tab. 5 Ztráta obsahu α -hořkých kyselin v odrůdě Premiant vyjádřená v Kč (obsah 9 % α -hořkých kyselin, nákupní cena 90000,- Kč/tunu) / The loss of α -acids in Premiant variety expressed in CZK (9 % of α -acid contents, purchasing price 90000 CZK/t)

Množství chmele Amount of hops [t]	Ztráta α -kyselin [% hm.] Loss of α -acids [% w/w]	Cena/Price za 1 kg α -kyselin [Kč] α-kyselin [CZK]	Ztráta/Loss [Kč/CZK]
10	0,1	1000,-	10 000,-
	0,2	1000,-	20 000,-
	0,5	1000,-	50 000,-
20	0,1	1000,-	20 000,-
	0,2	1000,-	40 000,-
	0,5	1000,-	100 000,-
50	0,1	1000,-	50 000,-
	0,2	1000,-	100 000,-
	0,5	1000,-	250 000,-

a non-conditioned warehouse is shown on a bar diagram (Fig. 3). Initial value of hop storage index was approximately 0,30 in all the varieties due to establishment of the storage test one month after harvest in October 2000. HSI was stabilized at the level of 0,30-0,40 in the course of winter months. During spring and summer period the increase of HSI values in raw hops accelerated and differences among the varieties were higher. The following values of HSI were determined in raw hops at the end of the storage test: Sládek 0,87; Saazer 0,73; Premiant 0,54. Storage of raw hops in air-conditioned warehouse showed lower values of hop storage index: Sládek 0,53; Saazer 0,44; Premiant 0,41. Stabilisation of hops by pelletizing and package of the product in inert atmosphere favourably manifested in further decline of HSI values to the level of 0,30–0,43. Loss of the tightness of Saazer pellets bag stored in an air-conditioned warehouse is the reason for HSI increase to 0,38.

Hop storage index values in raw hops of Agnus variety stored in a non-conditioned warehouse for 12 months are shown in the Tab. 6. HSI values in Agnus raw hops are substantially higher compared to the other Czech varieties after comparable time of storage in the course of the whole test. High value of HSI (1,41) at the end of the storage test corresponds with nearly 80 % loss of α -bitter acid contents. Similarly to the dynamics of α -acid contents decline, markable varietal differences in the increase of HSI values can be found. The most stable is Premiant variety, Saazer and Sládek cultivars follow with considerable distance. Agnus variety deteriorates by far the fastest.



Obr. 4 Oxidační index silic českých odrůd chmele (hlávky, granule) ze sklizně 2000 po 12 měsících skladování v klimatizovaných a neklimatizovaných prostorech
Fig. 4 The values of OIS in Czech hops (raw hops, pellets, crop 2000) after 12 months storage in air-conditioned (K) and non-conditioned (N) warehouse

jako v dynamice poklesu α -hořkých kyselin lze i v nárůstu hodnot HSI nalézt zřetelné odrůdové rozdíly. Nejstabilnější je odrůda Premiant, se značným odstupem následují odrůdy Žatecký červeňák a Sládek. Zdaleka nejrychleji stárne odrůda Agnus.

Nejcitlivějším indikátorem transformačních změn chmele v průběhu skladování se ukázal oxidační index silic definovaný vztahem [1]. Jeho hodnoty v pokusu založeném v roce 2000 jsou uvedeny v tab. 7, v tab. 6 jsou uvedeny hodnoty zmíněného indexu v odrůdě Agnus z pokusu založeného v roce 2001. Postupná oxidace složek chmelových silic se projevuje nárůstem hodnot OIS (pokus 2000/2001), který však v časových řadách není vždy rovnoměrný. Mezi odrůdovými rozdíly v dynamice procesů stárnutí se projeví i v míře transformačních změn chmelových silic. V granulovaných chmelech odrůdy Premiant se hodnota OIS v průběhu celého pokusu výrazně neměnila (1,4 až 2,1) bez ohledu na způsob skladování. Hodnota oxidačního indexu silic v hlávkových chmelech, uložených v neklimatizovaném skladu, je v porovnání s výchozím stavem po dvanácti měsících skladování u Žateckého červeňáku téměř desetinásobná, u odrůdy Sládek dokonce dvacetinásobná. U odrůdy Premiant činí přibližně osminásobek. Uložení hlávkových chmelů v klimatizovaném skladu po dobu dvanácti měsíců se hodnota OIS v porovnání s výchozím stavem zvyšuje pouze 4,2krát u Žateckého červeňáku, 5,9krát u odrůdy Sládek a 3,6krát u odrůdy Premiant. V granulovaných chmelech jsou hodnoty OIS podstatně nižší než ve chmelech hlávkových (viz obr. 4). Příčina nelogického výsledku u ŽPČ (granule, klimatizovaný sklad) byla již výše vysvětlena. Nepříznivé charakteristiky stárnutí odrůdy Agnus se výrazně projeví i v nárůstu hodnot OIS. Na konci pokusu byla jeho hodnota (123,1) téměř osmdesátinásobně vyšší v porovnání s výchozím stavem. Rovněž obsah chmelových silic se v průběhu skladování rychle snižoval z původního množství 2,72 % hm. na 0,51 % hm. po roce skladování.

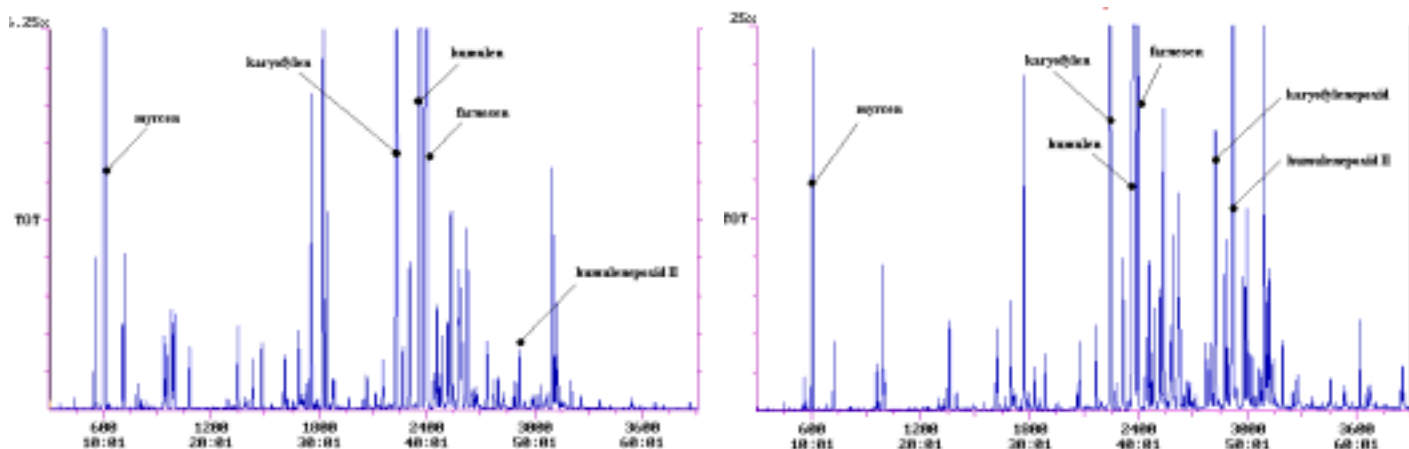
V porovnání s hodnotami HSI je oxidační index silic přibližně o řád citlivější. Například u pokusu 2000/2001 prokázal původ hlávkových a granulovaných chmelů z různých partií s odlišnou historií před založením testu. Oxidace chmelových silic je dobře patrna ze záznamů chromatografické analýzy silic Žateckého červeňáku izolované z čerstvého chmele a chmele stejné odrůdy přibližně dvanáct měsíců po sklizni (obr. 5). Na chromatogramech je patrné ochuzení spektra eluovaných složek v prvních 20 minutách analýzy (pineny, myrcen) a naopak značné obohacení v časech delších než 45 minut, kdy se separují především oxidační produkty seskviterpenů.

Výsledky provedených testů stárnutí prokázaly, že zpraco-

Oxydative hop oils index defined by equation 1 showed to be the most sensitive indicator of transformation changes in hops in the course of storage. Its values during the test established in 2000 are summarized in the Tab. 7. In the Tab. 6 there are shown the values of mentioned index in Agnus variety in the test carried out in 2001. Gradual oxydation of the hop oils components exhibits in the increase of OIS values, that is not always uniform in time series. Inter-varietal differences showed to be in the level of transformation changes of hop oils as well. In pellets of Premiant variety the value of OIS did not change significantly (1,4-2,1) in the course of the whole test regardless of the way of storage. The value of oxydative hop oils index in raw hops stored in a non-conditioned warehouse for 12 months in Saazer hops is nearly 10 times higher compared to the initial value, even 20 times higher in Sládek variety and approximately 8 times higher in Premiant. If raw hops are stored in an air-conditioned warehouse for 12 months time, values of OIS increase in comparison with the initial value only 4,2 times in Saazer hops, 5,9 times in Sládek and 3,6 times in Premiant. The values of OIS in pellets are substantially lower compared to raw hops (see Fig. 4). The reason of unlogical result in Saazer pellets, an air-conditioned warehouse) has been already explained above. Unfavourable ageing characteristics of Agnus variety showed in the increase of OIS values in the course of storage test too. At the end of the test the value of OIS (123,1) was nearly 80 times higher compared to the initial stage. Contents of hop oils rapidly declined from initial value of 2,72 % w/w to 0,51 % w/w after 12 months of storage.

In comparison with hop storage index values, oxydative hop oils index is approximately by one order more sensitive indicator of hop ageing. In the test carried out in 2000/2001 proved the origin of raw hops and pellets from different portions with different history before test establishment. Oxydation of hop oils is well recognizable from the records of Saazer hop oils chromatography analyses. Hop oils were separated from fresh hops and hops 12 month after harvest (Fig. 5). Impoverishment of eluted compounds spectrum at the first section of chromatography analysis (myrcene, pinenes) and on the contrary enrichment in the time intervals longer than 45 minutes when oxydative products of sesquiterpenes are separated, is typical for hop oil isolated from aged hops.

The results of storage tests showed that processing of raw hops to pellets and storage of the product under inert atmosphere is more efficient from the point of view of hops bre-



Obr. 5 Chromatogramy analýz chmelových silic Žateckého poloraného červeňáku (hlávky) ze sklizně 2000 pořízené bezprostředně po sklizni (obrázek vlevo) a po 12 měsících skladování za přístupu vzduchu (obrázek vpravo). Plynový chromatograf Varian 3400, hmotnostní detektor Finnigan ITD 800, kolona DB 5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, teplotní program 60–250 $^{\circ}$ C, dělený nástřik 1 : 50.

Fig. 5 Chromatograms of Saazer hop oils analyses from 2000 harvest made immediately after picking (left) and 12 months of storage with air admittance (right). Gas chromatograph Varian 3400, mass detector Finnigan ITD 800, column DB 5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, temperature programme 60–250 $^{\circ}$ C, split injection 1 : 50.

vání hlávkového chmele na granule a uchovávání v inertní atmosféře je z hlediska konzervace pivovarsky cenných látek účinnější než skladování nezpracovaného chmele v klimatizovaném skladu. Nízké teploty stárnutí chmele zpo- malí, ale zcela nezastaví.

Možnosti pivovarského uplatnění starších chmelů

Dlouhodobý test skladování provedený v období 2000/2001 byl dokončen ově- řením pivovarských vlast- ností starších chmelů. Od každé odrůdy (Žatecký červeňák, Premiant, Sládek) byla v minipivovaru Chmelařského institutu v Žatci připravena série tří pokusných 10% piv, k jejichž chme- lení byly použity tyto chmele:

- hlávkový chmel, neklimatizovaný sklad, sklizeň 2000 (12 měsíců skladování)
- granulovaný chmel, neklimatizovaný sklad, sklizeň 2000 (12 měsíců skladování)
- čerstvý hlávkový chmel, sklizeň 2001 – srovnávací várka.

Všechny várky byly chmeleny stejným způsobem ve třech dávkách v množství, odpovídajícím celkové dávce 6 g α -hoř- kých kyselin. Vyrobená piva byla hodnocena panelem 8 až 10 degustujících podle bodového degustačního schématu Chmelařského institutu [15]. Charakteristiky chmelů, analy- tické hořkosti a výsledky senzorického hodnocení pokusných piv jsou uvedeny v tab. 8. Největší rozdíly v ostatních para- metrech vyrovnaných piv byly zjištěny v analytických hořkos- tech. Všechna piva připravená z kvalitativně nejhorších chmelů s nejvýraznějším poklesem α -hořkých kyselin (hlávky 2000) měla nejvyšší analytickou hořkost. Senzoricky byla piva připravená ze starších hlávkových chmelů hodnocena větši- nou méně příznivě, což mohlo být z části způsobeno zvýše- nou hořkostí. Senzoricky nejvyrovnanější byla série piv při- pravená z odrůdy Premiant. Ukázalo se, že hořčící vydatnost se stárnutím chmele mění mnohem méně, než by odpovídalo poklesu obsahu α -hořkých kyselin.

Uvedený poznatek se potvrdil i v jiném pivovarském testu, k němuž byly vybrány dva chmele Žateckého červeňáku. První, granulovaný, byl v době testu zhruba šest let starý, skladovaný v netěsném obalu za blíže nespecifikovaných podmínek. Druhý, hlávkový, pocházel z nové sklizně a do zpracování (tři měsíce po sklizni) byl skladován při teplotě +3 °C. Analytické hodnoty použitých chmelů (tab. 9) ukázaly, že starý granulovaný chmel

Tab. 6 Obsahy α -kyselin, chmelových silic a hodnoty HSI a OIS v hláv- kovém chmelu odrůdy Agnus v průběhu skladovacího pokusu 2001/2002 / Content of α -acids, hop oils and values of HSI, OIS in Agnus raw hops during period 2001/2002

Doba skladování Storage time [měsíce/months]	α -Kyseliny/ α -Acids		Chmelové silice/Hop oils	
	Obsah/ Contents [% hm.]	HSI	Obsah/ Contents [% hm.]	OIS
1	13,13	0,30	2,72	1,6
3	11,50	0,36	2,00	12,6
4	10,60	0,42	1,82	13,1
6	7,77	0,62	1,38	28,9
8	6,52	0,85	1,05	41,7
10	4,26	1,11	0,66	99,2
12	2,85	1,41	0,51	123,1

stored) hops. The series of the three experimental 10 % brews of each variety (Saazer, Sládek, Premiant) were pre- pared in a microbrewery pilot scale in Hop Research Institute. The following hops were used for hopping:

- raw hops from a non-conditioned warehouse, crop 2000 (12 months of storage)
- pellets from a non-conditioned warehouse, crop 2000 (12 months of storage)
- fresh raw hops, crop 2001 – a control batch.

All the brews were hopped by the same way in three se- parate portions. The whole weight of hops corresponded to total amount of 6 g α -bitter acids. Finished beers were eva- luated by the panel of 8-10 members according to point tas- ting scheme commonly used in Hop Research Institute [15]. Characteristics of hops, analytical beer bitteresses and re- sults of sensorial evaluation of experimental beers are sum- marized in Tab. 8. The biggest differences among beer para- meters were found in analytical bitteresses. All beers prepared from qualitatively worst hops (raw hops, crop 2000) with most significant decline of α -acid contents had the hi- ghest analytical bitterness. Beers prepared from older hops were sensorially assessed mostly less favourably, which may have been be partly caused by elevated bitterness. The se- ries prepared from Premiant was sensorially best balanced. It showed that bittering ampleness of hops changes during ageing to much less extent than it would correspond to α -bit- ter acid contents decline.

Mentioned experience was confirmed in another brewing test with two hops of Saazer variety. The first one, pellets (six years old at the time of utilisation) were stored in open bag under unknown conditions. The second one (raw hops 3 months old from new crop) was up to utilisation stored at the temperature of + 3 °C. Analytical evaluation of used

wing substances conserva- tion than storage of unpro- cessed hops in air-condi- tioned warehouse. Low tem- peratures slow down of raw hops ageing, but do not stop it.

The possibilities of brewing utilisation of older hops

Long-term storage test per- formed in the period 2000/2001 was finished by verification of brewing pro- perties of older (long-term

Tab. 7 Indexy oxidace chmelových silic v hlávkových a granulovaných chmelech v průběhu skladování v neklimatizovaném (N) a klimatizo- vaném skladu (K) v období 2000/2001 / Oxydative hop oils indices in raw hops and pellets in the course of storage test 2000/2001

Odrůda Variety	Sklad Warehouse	Doba skladování / Storage time [měsíce / months]				
		1	4	7	9	12
ŽPČ-hlávky/Raw hops	N	5,8	8,4	9,4	17,3	57,4
ŽPČ-hlávky/Pellets	K	5,4	8,7	8,6	14,3	22,6
ŽPČ-granule	N	8,9	9,4	12,3	17,0	20,2
ŽPČ-granule	K	9,2	9,7	11,9	16,5	30,6
Sládek-hlávky	N	3,3	5,8	8,8	13,6	64,9
Sládek-hlávky	K	3,4	5,6	6,9	12,8	19,9
Sládek-granule	N	3,2	3,0	3,4	8,0	17,7
Sládek-granule	K	3,0	4,6	4,2	14,8	10,6
Premiant-hlávky	N	3,0	3,9	4,1	6,0	24,3
Premiant-hlávky	K	2,8	3,1	4,2	6,1	10,0
Premiant-granule	N	1,9	2,1	1,8	2,1	1,9
Premiant-granule	K	2,0	2,0	1,4	1,6	1,9

ŽPČ = Saazer

neobsahoval prakticky žádné α -hořké kyseliny. Značný stu- peň oxidace pivovarsky cen- ných látek dokládají i vysoké hodnoty indexu skladování chmele a oxidačního indexu silic. Vzhledem k zanedbatel- nému obsahu hořkých kyse- lin ve starším chmelu bylo chmelení várek provedeno na základě konduktometrické hodnoty (EBC 7.5). Nejpod- statnější rozdíl v parametrech vyrobených piv byl opět zjiš- těn v hodnotách analytické hořkosti. Výsledek senzoric- kého hodnocení piv provede- ného trojúhelníkovou a prefe- renční zkouškou [16] třemi nezávislými degustačními ko- misemi nesvědčí o výrazně

hops showed that old pellets had practically no α -acid contents (Tab.9). Significant degree of deterioration de- clare high values of hop storage index and oxydative hop oils index. Hopping of experimental brews was per- formed on the basis of LCV (EBC 7.5) with respect to mi- nute α -acid contents in hop pellets. The most significant difference in analytical para- meters of experimental be- ers was found in values of analytical bitteresses. The result of sensorial evaluation performed with the help of tri- angle and preference tests [16] by three independent tasting panels does not con-

Tab. 8 Charakteristika chmelů pro pokusná piva a hodnocení piv - test stárnutí českých odrůd chmele 2000/2001 / Characteristics of hops for experimental beers and beers evaluation - storage test 2000/2001

Chmel <i>Hops</i>	Stáří/ <i>Age</i>	α-Kyseliny/ <i>α-Acids</i>	Navážka/chmelovar	Hořkost piva	Degustace/ <i>Beer tasting</i>	
	[měsíce/ <i>months</i>]	[% hm. v pův./ <i>w/w orig.</i>]	<i>Hopping rate [g]</i>	<i>Bitterness [EBC j.]</i>	body/ <i>points</i>	pořadí/ <i>order</i>
Žatecký poloraný červenák / <i>Saazer</i>						
Hlávky 2000/ <i>Raw hops</i>	12	2,5	240	44	19	3.
Granule 2000/ <i>Pellets</i>	12	2,9	207	26	26	1.
Hlávky 2001/ <i>Raw hops</i>	1	3,1	194	28	21	2.
Premiant						
Hlávky 2000	12	4,7	128	33	19	1.
Granule 2000	12	9,1	66	24	17	3.
Hlávky 2001	1	8,7	69	26	18	2.
Sládek						
Hlávky 2000	12	2,6	231	36	8	3.
Granule 2000	12	4,7	128	27	22	1.
Hlávky 2001	1	5,0	120	23	17	2.

Tab. 9 Vybrané kvalitativní parametry chmelů a piv / Selected qualitative parameters of hops and beers

Sklizeň Crop	Chmel/Hops				Piva/Beers	
	α -Kyseliny/ α -Acids [% v pův./orig.]	KH [% hm.v pův.] LCV (EBC 7.5)	HSI	OIS	Hořkost piva Bitterness [EBC j.]	Alkohol [% obj.] Alcohol [% vol.]
1995 - granule 90/Pellets	0,18	2,6	1,68	1575	43 (A)	5,3
2000 - hlávky/Raw hops	3,8	4,8	0,33	10,2	27 (B)	5,5

horší kvalitě piva chmeleného starým chmelem (tab. 10). Osm z devíti hodnotitelů komise I správně určilo dvojici shodných piv, v preferenční zkoušce čtyři hodnotitelé upřednostnili pivo A, čtyři pivo B. Většina členů degustačních komisí II a III shodnou dvojici piv neurčila.

Negativní vliv chmelení staršími chmely na senzorickou kvalitu piva, který je připisován látkám vzniklým ze štěpení bočních řetězců v molekule hořkých kyselin [17] se v provedených varních testech jednoznačně neprokázal. Z hlediska objektivnosti je nutno dodat, že senzorické posuzování piv bylo prováděno v čerstvém stavu. Nelze vyloučit, že vliv starších chmelů by se na senzorické stabilitě piv projevil výrazněji s určitým časovým odstupem. Zevrubnější zkoumání této problematiky by vyžadovalo provedení dalších experimentů.

Provedené testy nicméně naznačily, že starší chmele nejsou pivovarsky bezcennou surovinou, zejména použijí-li se v kombinaci se chmely s vyšší pivovarskou hodnotou. Při chmelení lze doporučit jejich dávkování v první fázi chmelovaru, aby v jeho průběhu mohly vytékat senzoricky závadné oxidační produkty chmelových pryskyřic.

4 ZÁVĚRY

Mezi českými odrůdami chmele existují v dynamice procesů stárnutí za srovnatelných podmínek skladování poměrně značné rozdíly. Nejstabilnější je odrůda Premiant, nejrychleji stárne odrůda Agnus. Žatecký červenák a odrůda Sládek stárnou přibližně stejně rychle. Gerulace, případně extrakce chmele a uchování produktů v inertní atmosféře je z hlediska konzervace pivovarsky cenných látek účinnější než skladování nezpracovaného chmele při teplotách klimatizovaného skladu. Z analytických metod charakterizuje stav chmele nejobjektivněji index skladování (HSI), pokud se týče složení chmelových pryskyřic, nebo podobný oxidační index, popisující složení chmelových silic (OIS).

Pivovarské testy starších chmelů prokázaly, že hořčíci vydatnost chmele se stárnutím mění podstatně méně, než by odpovídalo poklesu α -hořkých kyselin. Jedním z problémů při svařování starších chmelů je správný odhad jejich hořčíci vydatnosti a stanovení dávky pro chmelovar. Z analytických metod stanovení obsahu α -hořkých kyselin je v takových pří-

firm worse quality of the beer hopped by old hops (Tab. 10). Eight of nine members of tasting panel I correctly determined the pair of the same beers, in the test of preference four members preferred beer A, four members beer B. Most members of tasting panel II and III did not recognize the pair of the same beers.

Negative influence of hopping by aged hops on sensorial beer quality, which is attributed to the compounds arisen from cleavage of the side chains in bitter acids molecules [17], was not unambiguously proved in performed brewing tests. It should be appended from objectivity point of view that sensorial assessments of the beers were done in fresh stage. It cannot be avoided that influence of older hops on sensorial beers quality could be higher with time delay. Detailed investigation of this topic would require making further experiments.

Performed brewing test nevertheless showed that older hops are not worthless raw material particularly if they are used in the mixture with the hops with higher brewing quality. Their hopping can be recommended in initial phases of wort boiling period so that sensorially defective products of hop resins decomposition could escape.

4 CONCLUSIONS

Relatively significant differences among Czech hop varieties exist in the dynamics of ageing processes under comparable storage conditions. Premiant variety is the most stable. On the contrary Agnus variety is the most susceptible. The speed of ageing process in Saazer and Sládek is approximately the same. Pelletizing or hops extraction and keeping the products under inert atmosphere is more efficient from conservation brewing substances point of view than the storage of raw hops at the temperatures of an air-conditioned warehouse. Analytical methods comprising determination of hop storage index (HSI) and oxydative hop oil index (OIS) best characterize the stage of hops from ageing point of view.

Brewing tests of aged hops proved that bittering capacity of hops changes during ageing to much less extent that it would correspond to α -bitter acid contents decline. The right estimate of their bittering ability is one of

Tab. 10 Výsledky senzorického hodnocení pokusných piv trojúhelníkovou zkouškou / The results of sensorial evaluation of experimental beers by triangle test

Komise Tasting panel	Celkem Total	Správně určilo Right	Neurčilo Wrong
I.	9	8*	1
II.	9	4	5
III.	10	4	6
Celkem/Total	28	16	12

* Preferenční zkouška/Test of preference: 4A/4B

padech vhodné upřednostnit některou z konduktometrických metod (např. EBC 7.5) před stanovením metodou HPLC.

*Lektoroval Ing. Jiří Šrogl
Do redakce došlo 12. 6. 2003*

Literatura/References

- [1] Murphey, J. M., Probasco, G.: The Development of Brewing Quality Characteristics in Hops During Maturation. Tech. Q. Master. Brew. Assoc. Am. **33**, 1996, s. 149.
- [2] Forster, A.: The Quality Chain from Hops to Hop Products. Proc. Tech. Commission IHGC, Canterbury, England, 2001, s. 3.
- [3] Krofta, K. et al.: Sledování procesu stárnutí nových hybridních odrůd Bor, Sládek a Premiant. Kvas. Prum. **45**, 1999, s.41.
- [4] Yang, X., et al.: Chemical Analysis and Sensory Evaluation of Hydrolysis Products of Humulene Epoxides II and III. J. Agric. Food Chem. **41**, 1993, s. 1300.
- [5] Peacock, V.E., Deinzer, M.L.: Fate of Hop Oil Components in Beer. J. Am. Soc. Brew. Chem. **46**, 1988, s.104.
- [6] Krofta, K.: Sborník ze semináře „Problematika pěstování hybridních odrůd“. Chmelářský institut Žatec, únor 2002.
- [7] Krofta, K., Nesvadba, V., Čepička, J.: Přednáška „Vliv složení hořkých kyselin a stáří chmele na intenzitu a charakter hořkosti pív“, 31. Pivovarsko-sladařský seminář, Prazdroj Plzeň, září 2002.
- [8] Analytica EBC, Method 7.7, European Brewery Convention, Getränke Fachverlag, 1997.

Krofta, K. – Nesvadba, V. – Tichá, J. – Urban, J. – Čepička, J.: Kvalitativní a ekonomické aspekty stárnutí českých odrůd chmele. Kvasny Prum. **49**, 2003, č. 11-12, s. 326–335.

Dynamika procesů stárnutí českých odrůd chmele (Žatecký červeňák, Sládek, Premiant, Agnus) byla sledována formou dlouhodobých testů skladování v období 2000 až 2002. Chmele v nezpracované hlávkové formě a granulované chmele typu G 90 byly skladovány po dobu 12 měsíců v klimatizovaném i neklimatizovaném skladu. Stárnutí chmelů bylo analyticky hodnoceno na základě úbytku hořkých kyselin, chmelových silic, dále stanovením indexu stárnutí chmele (HSI) a oxidačního indexu silic (OIS). V průběhu skladování chmelů byl zaznamenán podle očekávání pokles obsahu hořkých kyselin. Největší úbytky α -hořkých kyselin u nezpracovaných chmelů byly zaznamenány u odrůdy Agnus (80 %), nejnižší u odrůdy Premiant (31 %). Skladování chmelů v klimatizovaném skladu a granulace s následným skladováním produktu v inertní atmosféře se projevily podstatným snížením ztrát obsahu α -hořkých kyselin na 5 až 27 %. Bezrozměrné indexy HSI a OIS se ukázaly jako objektivní ukazatele stavu stáří chmelů s tím, že OIS je přibližně o řád citlivější v porovnání s HSI. V rychlosti stárnutí byly nalezeny značné meziodrůdové rozdíly. Nejstabilnější se ukázala odrůda Premiant, v nezpracované formě stárne nejrychleji odrůda Agnus. Pivovarské testy starších chmelů, provedené ve čtvrtprovozním měřítku, ukázaly, že jejich hořčící vydatnost se stárnutím mění mnohem méně, než by odpovídalo poklesu obsahu α -hořkých kyselin.

Krofta, K. – Nesvadba, V. – Tichá, J. – Urban, J. – Čepička, J.: Qualitative and Economic Aspects of Ageing of Czech Hop Varieties. Kvasny Prum. **49**, 2003, No. 11-12, p. 326–335.

The dynamics of ageing processes in Czech hop varieties (Saazer, Sládek, Premiant, Agnus) was followed by long-term storage tests in the period since 2000 till 2002. Raw hops and pellets G 90 were stored for 12 months in an air-conditioned and non-conditioned warehouse. Rate of ageing was analytically evaluated by a decline of bitter acid and hop oil contents, further by determination of hop storage index (HSI) and oxidative hop oils index (OIS). In the course of storage gradual decline of bitter acid contents was recorded in compliance with expectations. The highest declines of α -bitter acids in raw hops were found in Agnus variety (80 %), the lowest ones in Premiant (31 %). Storage of hops in air-conditioned warehouse and pelleting combined with keeping product under inert atmosphere resulted in a substantial reduction of α -bitter acids losses to 5-27 %. Dimensionless indices HSI and OIS showed to be objective parameters for age hops assessment. In comparison with HSI values, OIS is approximately by one order more sensitive. Relatively significant varietal differences were found in dynamics of hop ageing. The most stable showed to be Premiant variety. The most susceptible is Agnus in the form of raw hops. The brewing tests of older hops performed in pilot scale proved that bittering amplexness of hops changes during ageing to much less extent than it would correspond to α -bitter acid contents decline.

the main problem if older hops are used in breweries. It is advisable to prefer any of LCV methods over HPLC method for α -acid contents determination in older hops.

- [9] Analytica ASBC, Method Hops-6, American Society of Brewing Chemists, St.Paul, Minnesota, 1992.
- [10] Krofta, K.: Obsah a složení chmelových pryskyřic žateckých chmelů z pohledu jejich pivovarské hodnoty. Disertační práce, VŠCHT v Praze, 2002.
- [11] Adams, R.P.: Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectrometry. Academic Press, New York, 1989.
- [12] Peacock, V.E., Deinzer, M.L.: Chemistry of Hop Aroma in Beer. J. Am. Soc. Brew. Chem. **39**, 1981, s.136.
- [13] Forster, A., Schmidt, R.: Zur Charakterisierung und Gruppierung von Hopfensorten. Brauwelt **40**, 1993, s. 2036.
- [14] Brabcová, K.: Porovnání metod zjišťování antioxidačních vlastností pivovarských materiálů. Diplomová práce, ÚKCHB VŠCHT Praha, 2003.
- [15] Krofta, K., Čepička, J., Kubiček, J.: Uplatnění nových hybridních odrůd chmele v pivovarském průmyslu. Kvas. Prum. **45**, 1999, s. 186.
- [16] Pokorný, J., Valentová, H., Pudil, F.: Senzorická analýza potravin, VŠCHT Praha, 1999.
- [17] Peacock, V.: Fundamentals of hop Chemistry. Tech. Q. Master. Brew. Assoc. Am. **35**, 1998, s. 4.

Krofta, K. – Nesvadba, V. – Tichá, J. – Urban, J. – Čepička, J.: Qualitative und ökonomische Aspekte der Alterung von tschechischen Hopfensorten. Kvasny Prum. **49**, 2003, Nr. 11-12, S. 326–335.

Im Zeitraum von 2000 bis 2002 mittels langfristigen Lagerungstesten wurden Dynamikalterungsversuche von tschechischen Hopfensorten (Saazer, Sládek, Premiant, Agnus) verfolgt. Dolden- und granulierten Hopfen (Typ G 90) wurden binnen zwölf Monate in den klimatisierten und nicht klimatisierten Lagerräumen gelagert. Durch die Abnahme von Hopfenbittersäuren, Hopfenölen und durch die Hopfenalterungsindex (HSI) und Ölensoxydationsindexbestimmung (OIS) wurde die Hopfenalterung analytisch ausgewertet. Die größte α -Bittersäurenabnahmen wurden bei der Hopfensorte Agnus (80 %) festgestellt, die geringste Abnahme (31 %) wies die Sorte Premiant aus. Die wesentliche Verlustreduzierung von α -Bittersäuren auf 5 bis 27 % wurden bei den in einem klimatisierten Lagerraum gelagerten Hopfen sowie so bei den im Inertgas aufbewahrten granulierten Hopfen festgestellt. Als objektive Alterungsanzeiger von Hopfenalter wurden die dimensionslose Index HSI und OIS, jedoch der OIS Index ist um eine Zehnerpotenz mehr empfindlicher. In der Alterungsgeschwindigkeit wurden bei den verschiedenen Hopfensorten eine große Differenz gefunden. Als die allerstabilste wurde die Hopfensorte Premiant, in der unverarbeiteten Form altert sehr schnell die Sorte Agnus. Die in Pilotplant durchgeführte Brauer-teste mit älteren Hopfen haben es aufgewiesen, dass mit Hopfenalterung ihre Bitterergiebigkeit wesentlich weniger sich ändert, als dies aus der α -Bittersäurenabnahme entzogen werden konnte.

Крофта, К. – Несвадба, В. – Тиха, Й. – Урбан, Й. – Чепичка, Й.: Качественные и экономические аспекты старения чешских сортов хмеля. Kvasny Prum. **49**, 2003, No. 11-12, стр. 326–335.

Динамичность процессов старения чешских сортов хмеля (Жатецки червеньяк, Сладек, Премиант, Агнус) были исследованы методом долгосрочных тестов хранения в периоде с 2000 до 2002 гг. Необработанные шишки хмеля и гранулированный хмель типа G 90 хранились в течение 12 месяцев в складских помещениях с кондиционированным и некондиционированным воздухом. Старение хмелей было аналитически определено на основе уменьшения горьких кислот (HSI), хмелевых масел, далее посредством определения индекса старения хмеля и окислительного индекса масел (OIS). В течение хранения хмелей было определено ожидаемое уменьшение содержания горьких кислот. Самое высокое уменьшение альфа-горьких кислот у необработанных хмелей было определено у сорта Агнус (80 %), самое низкое у сорта Премиант (31 %). Хранение хмелей в складе с кондиционированием воздуха, как и гранулирование с последовательным хранением продукта в инертной атмосфере проявились существенным понижением потери содержания альфа-горьких кислот на 5–27 %. Безразмерные индексы HSI и OIS оказались объективными показателями состояния старения хмелей с тем, что OIS приблизительно на один порядок чувствительнее по сравнению с HSI. В отношении ко скорости старения были найдены значительные отличия между сортами. Самым стабильным показался сорт Премиант, в необработанном состоянии самая высокая скорость старения у сорта Агнус. Пивоваренные тесты старших сортов хмелей, проведенные в лабораторных условиях, показали, что их способность выделения горечи меняется в течение старения гораздо менее, чем отвечало бы падению содержания альфа-горьких кислот.