

Marta Koziara-Ciupa

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

WPLYW SUSZENIA I PRZECHOWYWANIA
NA WARTOŚĆ TECHNOLOGICZNĄ CHMIELU*

Słowa kluczowe: chmiel, kwasy goryczkowe, olejki, polifenole, warunki przechowywania

Wstęp

Owocostany chmielu, tzw. szyszki chmielowe oraz wytwarzane z nich granulaty i ekstrakty są wykorzystywane w przemyśle piwowarskim. Zawarte w szyszkach specyficzne związki chemiczne, takie jak: żywice miękkie (alfa i beta kwasy), żywice twarde, olejki eteryczne i polifenole nadają piwu charakterystyczną goryczkę oraz chmielowy aromat. Ponadto stwierdzono, że związki te charakteryzują się wielokierunkową aktywnością biologiczną, np. przeciwbakteryjną, antyoksydacyjną czy przeciwzapalną (2, 13, 28), a ich wyjściowy skład ilościowy i jakościowy zależy od czynników klimatyczno-glebowych oraz stanowi cechę odmianową (26). Bezpośrednio po zbiorze szyszki chmielu są poddane działaniu warunków otoczenia, co może obniżać ich jakość. W czasie przechowywania dochodzi do utleniania cennych metabolitów, głównie alfa i beta kwasów należących do frakcji żywic miękkich i przekształcania ich m.in. w niepożądane frakcje żywic twardych. Szybkość tych przemian, określanych jako starzenie chmielu, zależy głównie od warunków zbioru, suszenia, temperatury przechowywania, dostępu powietrza, światła oraz odmiany chmielu (7, 8, 22, 35). Najbardziej odpowiednią metodą przeciwdziałania tworzeniu utlenionych form żywic miękkich jest jak najszybsze przeprowadzenie prawidłowego procesu suszenia, prasowania, pakowania oraz zapewnienie właściwych warunków magazynowania szyszek chmielu (8, 36). Dobrze przygotowany surowiec może zostać przetworzony na bardziej trwałe i mniej podatne na procesy utleniania granulaty chmielowe i ekstrakty powszechnie używane do produkcji piwa (10). Wyniki badań

*Opracowanie wykonano w ramach zadania 6.3 pt. „Upowszechnianie wiedzy o wynikach uzyskiwanych w ramach realizacji zadania (hodowla i nasiennictwo chmielu i tytoniu)” z dotacji budżetowej przeznaczonej na realizację zadań MRiRW w 2022 r.

wskazują, że błędy popełnione bezpośrednio po zbiorze oraz na etapie suszenia i przechowywania szyszek chmielowych mogą przyczynić się do przyspieszenia procesów utleniania żywic miękkich, a tym samym pogorszenia jakości technologicznej i wartości ekonomicznej surowca.

Przygotowanie surowca chmielowego do przechowywania

Szyszki chmielu zbierane są w fazie dojrzałości technologicznej. W tym czasie charakteryzują się najkorzystniejszym składem chemicznym oraz najlepszymi cechami fizycznymi, tj. dużą masą i sprężystością. Zawarta w szyszkach lupulina nabiera żółtej barwy i charakterystycznego chmielowego aromatu (36). Bezpośrednio po zbiorze szyszki chmielu wykazują wilgotność na poziomie około 75%, są więc wrażliwe na porażenie przez grzyby pleśniowe, a ekspozycja na światło prowadzi do pogorszenia walorów smakowych i zapachowych surowca (4). W celu ograniczenia tych niekorzystnych procesów bezpośrednio po zbiorze szyszki poddaje się suszeniu. Suszenie przeprowadza się najczęściej w komorowych suszarniach wielokondygnacyjnych, powietrzem ogrzanim do temperatury 55–60°C, które przepływa przez poszczególne warstwy chmielu w sposób wymuszony (32). Całkowity czas suszenia wynosi około 8 godzin i zależy od odmiany chmielu oraz budowy szyszek. Szyszki większe, o zwartej budowie i grubszej osadce suszy się dłużej (36). Suszenie ma na celu ograniczenie reakcji utleniania, które zachodzą w szyszkach już na etapie zbioru na skutek wzrostu intensywności oddychania komórkowego. Ponadto składowanie niewysuszonych szyszek prowadzi do powstania sinobrazowego zabarwienia na ich powierzchni oraz utraty chmielowego aromatu; proces ten jest nieodwracalny i określany jako zaparzenie (35). Szyszki suszy się do wilgotności około 10% (32). Niestety, przy tak niskiej wilgotności stają się one kruche i łatwo ulegają uszkodzeniom, co prowadzi do obsypywania się gruczołów lupulinowych z listków szyszek. Jest to bardzo niekorzystne, bowiem w gruczołach lupulinowych gromadzi się większość cennych związków chemicznych (35). Należy zatem przed spakowaniem i sprasowaniem suszu w worki chmielarskie zwiększyć jego elastyczność poprzez nawilżanie do wilgotności 11–12% (35, 36). Susz chmielowy jest higroskopijny i łatwo wchłania wilgoć z powietrza, dlatego nawilżanie można przeprowadzić w sposób naturalny, np. przechowując wysuszony chmiel w dobrze przewietrzanych magazynach przez okres około 2 tygodni. Dużo szybciej można uzyskać pożądaną wilgotność suszu w specjalnych klimatyzatorach, gdzie surowiec jest przedmuchiwany powietrzem o temperaturze około 28°C i wilgotności 95% (36). Wysuszone i nawilżone szyszki chmielu umieszcza się warstwami w workach chmielarskich (cylindrycznych lub prostopadłościennych), przy czym każdą warstwę poddaje się procesowi prasowania, tak aby maksymalnie ograniczyć dostęp powietrza. Zapakowane w ten sposób szyszki chmielu należy magazynować w chłodnym, suchym miejscu, najlepiej bez dostępu światła. Zaleca się przechowywanie surowca w niskiej temperaturze – od 1 do 5°C, bowiem spowalnia

to procesy utleniania związków chemicznych, które niekorzystnie wpływają na jakość surowca i jego przydatność technologiczną (3, 16, 35, 36). Prawidłowo wysuszony i przechowywany chmiel zachowuje swoje właściwości przez okres kilku miesięcy (37). Z uwagi na to szyszki chmielowe powinny być przerobione na produkty, takie jak granulaty lub ekstrakty, tak szybko jak to możliwe. Wydłuża to trwałość chmielu i jego przydatność technologiczną nawet do 5 lat.

Na każdym etapie przygotowania surowca chmielowego do przechowywania może dochodzić do obniżenia parametrów jakościowych, szczególnie pod względem składu chemicznego (zawartości alfa i beta kwasów, olejków eterycznych, polifenoli), dlatego istotna jest weryfikacja wartości technologicznej szyszek. W tym celu konieczne jest przeprowadzenie analiz chemicznych, takich jak oznaczanie zawartości kwasów goryczkowych, żywic twardych czy indeksu zestarzenia (4, 12, 16, 37).

Wpływ warunków suszenia i przechowywania na zawartość i stabilność metabolitów wtórnych chmielu

Błędne ustalenie terminu zbioru szyszek chmielu czy nieprawidłowy proces suszenia, pakowania i przechowywania wpływa na jakość surowca nieprzetworzonego, szczególnie na zawartość najważniejszych metabolitów wtórnych, takich jak: żywice chmielowe, olejki eteryczne, polifenole, które mają duże znaczenie dla przemysłu browarniczego. Dlatego też zmiany jakościowe i ilościowe metabolitów wtórnych, które zachodzą w szyszkach chmielu od momentu zbioru oraz ich wpływ na jakość surowca nieprzetworzonego, jak i produktów chmielowych stanowią przedmiot wielu badań.

Żywice chmielowe

Ogólna zawartość żywic w szyszkach chmielu kształtuje się w granicach od 10 do 30% suchej masy w zależności od odmiany i warunków klimatyczno-glebowych uprawy (tab. 1). Żywice chmielowe dzielą się na dwie podstawowe frakcje, tj. rozpuszczalne w heksanie żywice miękkie oraz nierozpuszczalne żywice twarde (1). Zdecydowaną większość żywic chmielowych stanowią żywice miękkie, w skład których wchodzi najcenniejsze dla przemysłu piwowarskiego kwasy goryczkowe, tj. alfa i beta kwasy. Zawartość żywic twardych w szyszkach chmielu bezpośrednio po zbiorze waha się od 3 do 5% (tab. 1). Zarówno alfa kwasy (humulony), jak i beta kwasy (lupulony) są mieszaniną kilku homologów różniących się strukturą chemiczną łańcucha acylowego (40). Alfa kwasy dzielimy na: humulon (35–70% alfa kwasów), co-humulon (20–65%), ad-humulon (10–15%) oraz pre-humulon i post-humulon, natomiast do beta kwasów należą: lupulon (30–55% beta kwasów), co-lupulon (20–65%), ad-lupulon (10–15%), a także pre-lupulon i post-lupulon (39, 40).

Tabela 1

Najważniejsze składniki żywic chmielowych

Związek lub grupa chemiczna	Zawartość (% s.m.)
Żywice ogółem	10–30
Żywice miękkie	9–28
Alfa kwasy	1,5–18
Beta kwasy	2,5–8
Żywice twarde	1,5–5
Ksantohumul	0,3–1,5

Źródło: Biendl i Pinzl, 2008 (2); Almaguer i in., 2014 (1)

Podczas gotowania brzezki piwnej alfa kwasy ulegają procesom izomeryzacji do rozpuszczalnych w wodzie i bardziej goryczkowych izo-alfa kwasów (1). W zależności od przebiegu procesu warzenia piwa izomeryzacji może ulegać około 50–70% alfa kwasów, a w końcowym produkcie pozostaje jedynie od 10 do 40% izo-alfa kwasów (39). Dzieje się tak na skutek utraty części izo-alfa kwasów w procesie odfiltrowywania piwa (38, 39). Z uwagi na to, że izo-alfa kwasy stanowią główne źródło goryczy w piwie są bardzo ważne dla procesu technologicznego, a browarnicy zwracają szczególną uwagę na ich zawartość w surowcu chmielowym (39). Chmiel jest podatny na działanie tlenu i degradację alfa i beta kwasów, dlatego zawartość tych związków zmienia się w trakcie przechowywania surowca. W 1950 r. po raz pierwszy zidentyfikowano humulinony będące głównymi produktami utleniania alfa kwasów. Okazało się, że wartość goryczkowa humulinonów stanowi jedynie 35% wartości goryczkowej izo-alfa kwasów. Dalsze przemiany humulinonów skutkują powstaniem kolejnych produktów utleniania, np. 4'-hydroxy-allohumulinonów (9). Liczne badania wskazują, że największy wpływ na stopień oraz tempo degradacji alfa kwasów podczas przechowywania szyszek chmielu ma temperatura oraz dostęp powietrza. Mikiška i Krofta (22) zaobserwowali, że w przypadku przechowywania suszu chmielowego bez dostępu powietrza i w temperaturze +2°C wyjściowa zawartość alfa kwasów w szyszkach czterech odmian chmielu utrzymywała się na względnie stałym poziomie przez okres 12 miesięcy. Natomiast w tym samym okresie podczas przechowywania surowca w temperaturze +20°C z dostępem powietrza strata alfa kwasów wynosiła od 64% do 88% (22). Canbaş i in. (4) badali zmiany zawartości kwasów goryczkowych w granulatach pięciu odmian chmielu. Granulat był przechowywany w temperaturze +3°C oraz w temperaturze pokojowej bez dostępu światła przez okres 6 miesięcy. Stwierdzono, że przechowywanie granulatu chmielowego jest korzystniejsze w niższych temperaturach, a spadek zawartości alfa kwasów zależy od odmiany i waha się od 6,9% do 19,4% w temperaturze +3°C oraz od 30,8% do 36,4% w temperaturze pokojowej (4). Kroupa i in. (20) stwierdzili, że już niewielki wzrost temperatury przechowywania wpływa na zmiany w zawartości alfa kwasów. Ubytek alfa kwasów w szyszkach chmielu przechowywanych

przez 6 miesięcy w temperaturze $+9,4^{\circ}\text{C}$ był około 3 razy większy w porównaniu z chmielem przechowywanym w temperaturze $+3^{\circ}\text{C}$ (20). Podobne badania obrazujące wpływ warunków przechowywania na stabilność alfa kwasów przeprowadzono w IUNG-PIB (37). Wykazano, że przechowywanie szyszek chmielu w temperaturach powyżej $+20^{\circ}\text{C}$ skutkuje pogorszeniem ich walorów jakościowych. W okresie 12 miesięcy spadek zawartości kwasów goryczkowych wynosił od 20 do nawet 80% w stosunku do wartości początkowej. Stwierdzono również wpływ stopnia dojrzałości szyszek na stabilność metabolitów wtórnych podczas przechowywania. Szyszki chmielu zebrane w fazie dojrzałości technologicznej dłużej zachowywały dobrą jakość w zróżnicowanych warunkach przechowywania niż szyszki zebrane przed osiągnięciem dojrzałości technologicznej lub po jej zakończeniu. Wpływ stopnia dojrzałości szyszek na stabilność alfa kwasów był szczególnie widoczny podczas przechowywania w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$ (37).

Beta kwasy należą do mniej gorzkiej frakcji kwasów goryczkowych. W przeciwieństwie do alfa kwasów nie ulegają reakcjom izomeryzacji, co wynika z różnic strukturalnych (brak trzeciorzędowej grupy alkoholowej w pierścieniu aromatycznym). Beta kwasy są w dużo większym stopniu podatne na procesy utleniania niż alfa kwasy oraz posiadają właściwości hydrofobowe, są więc słabiej rozpuszczalne w wodzie (19). Beta kwasy charakteryzują się również właściwościami przeciwbakteryjnymi, dzięki czemu wzmacniają stabilność biologiczną piwa, wydłużając jego trwałość oraz posiadają właściwości stabilizujące pianę (19). W latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku zidentyfikowano najważniejsze produkty utleniania beta kwasów, tzw. hulupony. Hulupony, podobnie jak żywice miękkie, wykazują bardzo dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych charakteryzują się również gorzkim smakiem (1). Dalsze utlenianie huluponów prowadzi do powstania niegorzkiego kwasu hulupinowego (1). Stwierdzono, że przechowywanie chmielu wpływa na wzrost zawartości kwasu hulupinowego w szyszkach do około 0,05% (1). Mikyška i Krofta (22) stwierdzili, że przemiany beta kwasów podczas przechowywania zależą od temperatury i dostępu powietrza. Zaobserwowano, że w przypadku czterech badanych odmian chmielu przechowywanych w temperaturze $+2^{\circ}\text{C}$ zawartość beta kwasów utrzymywała się na stałym poziomie przez okres 12 miesięcy, natomiast w tym samym okresie w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$ z dostępem powietrza straty wynosiły około 80%. Taniguchi i in. (39) badali zmiany zawartości beta kwasów i produktów ich utleniania (huluponów) w granulatach chmielowych przechowywanych w różnych warunkach temperatury i stwierdzili, że po czterdziestu tygodniach przechowywania w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$ zawartość beta kwasów zmniejszyła się o około 50%, w tym samym czasie zawartość huluponów wzrosła do 17%. W temperaturze $+40^{\circ}\text{C}$ zawartość huluponów osiągnęła maksymalną wartość, tj. 30% beta kwasów już po czterech tygodniach, natomiast w warunkach ekstremalnych, czyli w $+60^{\circ}\text{C}$ maksymalną zawartość huluponów obserwowano już po 72 godzinach i utrzymywała się ona do końca okresu przechowywania. Krofta i in. (18) stwierdzili, że potencjał goryczkowy produktów utleniania

beta kwasów kształtuje się na poziomie około 40% goryczki izo-alfa kwasów, co częściowo rekompensuje utratę goryczki związaną ze zmniejszaniem zawartości alfa kwasów podczas starzenia chmielu. Goryczka piwa uzyskana poprzez chmielenie przy użyciu produktów utleniania beta kwasów daje podobne odczucia sensoryczne, jak w przypadku chmielenia piwa z wykorzystaniem alfa kwasów. Zauważono również, że większość produktów utleniania beta kwasów jest rozpuszczalna w wodzie (18).

W wyniku reakcji utleniania zachodzących w czasie przechowywania chmielu frakcje należące do żywic miękkich ulegają przekształceniu do żywic twardych, co pogarsza wartość technologiczną chmielu (39). Składniki żywic twardych są nierozpuszczalne w wodzie oraz nadkrytycznym CO₂, natomiast dobrze rozpuszczają się w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, np. alkoholach czy eterze dietylowym. Początkowo sądzono, że żywice twarde powstają jedynie w czasie przechowywania surowca, jednak w 1956 r. Schild i Raum (33) odkryli, że żywice twarde obecne są również w świeżych szyszkach chmielu, co oznacza, że są one składnikami naturalnie wytwarzanymi w trakcie rozwoju szyszek. Niestety, ich zawartość w trakcie przechowywania surowca wzrasta w wyniku degradacji żywic miękkich (1).

Olejki eteryczne

Olejki eteryczne chmielu to najważniejsza grupa lotnych związków zapachowych zawartych w szyszkach odpowiadających przede wszystkim za charakterystyczny chmielowy aromat surowca oraz piwa. Suszony chmiel zawiera, w zależności od odmiany, od 0,2 do 3,0% olejków eterycznych, które podobnie jak kwasy goryczkowe gromadzą się w gruczołach lupulinowych podczas dojrzewania szyszek (31). Skład chemiczny olejków eterycznych chmielu zależy od odmiany, warunków wzrostu, dojrzałości szyszek podczas zbioru oraz warunków suszenia i przechowywania. W skład olejków eterycznych chmielu wchodzi trzy podstawowe grupy związków: węglowodory, frakcja utleniona oraz frakcja zawierająca związki siarki (1, 2, 34) (tab. 2).

Tabela 2

Najważniejsze składniki olejków eterycznych chmielu

Związek lub grupa chemiczna	Zawartość (% s.m.)
Olejki eteryczne ogółem	0,2–3
Myrcen	0,1–1,2
Kariofilen	0,02–0,4
Humulen	0,04–1,1
Farnezen	<0,01–0,25
Linalol	<0,01–0,02

Źródło: Biendl i Pinzl, 2008 (2); Almaguer i in., 2014 (1)

Obecnie wiadomo, że olejki chmielowe są mieszaniną około 1000 związków, z których scharakteryzowano i zidentyfikowano 440 (1, 30). Proces suszenia chmielu ma istotny wpływ na zawartość olejków eterycznych, ponieważ lotne związki aromatyczne ulegają degradacji już w temperaturze 55–60°C (29, 30). Rybka i in. (30) przeprowadzili badania wpływu temperatury suszenia na zachowanie substancji lotnych w szyszkach 8 odmian chmielu. Wykazali, że straty olejków eterycznych podczas suszenia w temperaturze +40°C były mniejsze o około 33% w porównaniu z suszeniem w temperaturze +60°C (30). Zatem standardowy proces suszenia chmielu w temperaturze 55–60°C przez około 6–8 godzin może być niekorzystny dla niektórych substancji lotnych zawartych w szyszkach. Kilku autorów obserwowało, że straty całkowitej zawartości olejków eterycznych podczas suszenia wynoszą od 10 do 60% w zależności od warunków suszenia oraz odmiany (14, 24, 25). Szczególnie narażony na straty jest myrcen, który jest głównym składnikiem olejków eterycznych chmielu (14, 24, 25). Straty myrcenu podczas suszenia są większe w porównaniu z humulenem, kariofilenem czy linalolem i zależą od warunków suszenia i odmiany chmielu (14, 24, 25). Uzyskane wyniki wskazują na to, że suszenie chmielu w niższych temperaturach jest wprawdzie korzystniejsze dla olejków eterycznych, jednak wydłuża proces suszenia o kilka godzin (14, 24, 25, 30).

Howard i Slater (11) oraz Dieckmann i Palamand (5) zaobserwowali, że wraz z wydłużaniem okresu przechowywania chmielu skład olejków eterycznych stawał się bogatszy w związki utlenione kosztem frakcji węglowodorowej. Wzrost zawartości frakcji utlenionej prowadził do powstania związków nielotnych oraz zmniejszenia zawartości myrcenu, co skutkowało pogorszeniem jakości technologicznej surowca. Stwierdzono, że proces utleniania myrcenu przebiega etapowo w drodze reakcji cyklizacji, utleniania, dysproporcjonowania oraz polimeryzacji, w wyniku czego powstaje około 40 związków pochodnych.

Polifenole

Całkowita zawartość polifenoli w szyszkach chmielu waha się od 2 do 6% (23). Skład polifenoli zależy od odmiany chmielu, techniki zbioru i stopnia zesterzenia szyszek chmielu (6, 23). Polifenole chmielowe to złożona grupa związków o zróżnicowanej budowie chemicznej, której najważniejsze składniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Najważniejsze składniki polifenoli chmielu

Związek lub grupa chemiczna	Zawartość (% s.m.)
Polifenole chmielu ogółem	2–6
Flawonole	0,5
Kwercetyna	0,2
Kemferol	0,1
Flavan-3-ole	0,5
Katechiny	0,2
Fenolowe kwasy karboksylowe	0,05
Kwasy ferulowe	0,01
Prenyloflawonoidy	1,3
Ksantohumol	1,1
Desmetyloksantohumol	0,1
6-prenylnaringenina	0,03
8-prenylnaringenina	0,01
Rezweratol	<0,01

Źródło: Biendl i Pinzl, 2008 (2); Almaguer i in., 2014 (1)

Cechą charakterystyczną struktury chemicznej polifenoli jest pierścień aromatyczny z co najmniej dwiema grupami hydroksylowymi. Związki te występują głównie w listkach i osadce szyszek chmielu. Wyjątek stanowią niektóre prenyloflawonoidy, np. ksantohumol, 6-prenylnaringenina czy desmetyloksantohumol, które gromadzą się w gruczołach lupulinowych i mogą stanowić składniki żywic twardych. Ksantohumol wykazuje różnorodną aktywność biologiczną. Może hamować rozwój pleśni oraz wzrost bakterii Gram-dodatnich, wykazuje działanie przeciwwirusowe, a nawet przeciwnowotworowe. Niestety, podczas warzenia brzeczki piwnej tylko śladowe ilości ksantohumolu przechodzą do piwa, w związku z tym podjęto próby wzbogacenia ekstraktów chmielu w ksantohumol. Wykorzystując rozpuszczalność tego związku w rozpuszczalnikach organicznych, udało się wyodrębnić około 80–99% ksantohumolu zawartego w szyszkach, niestety proces ten jest kosztowny, a pozyskanie odpowiednio dużej ilości ksantohumolu trudne (15).

Rozwój chromatografii cieczowej pozwolił badaczom na identyfikację około 100 związków we frakcji polifenoli chmielu i dokonanie ich podziału na cztery podgrupy chemiczne ze względu na budowę jednostek fenolowych (tab. 3) (1). Stwierdzono, że odmiany aromatyczne chmielu charakteryzują się większą zawartością polifenoli niskocząsteczkowych niż odmiany goryczkowe, ponieważ podczas dojrzewania szyszek wzrost zawartości alfa kwasów odbywa się kosztem zawartości polifenoli (1). Polifenole wykazują właściwości przeciwutleniające i przeciwbakteryjne, chronią zatem piwo przed utlenianiem, przyczyniając się do zwiększenia stabilności smaku oraz wydłużają trwałość tego napoju (1). Jedynie około 20–30% polifenoli w brzeczce piwnej pochodzi z surowca chmielowego, pozostała pula to polifenole pochodzące

ze słodu (1). Badania wykazały, że zawartość polifenoli w trakcie przechowywania chmielu spada w granicach 30–40%, co wpływa na pogorszenie jakości chmielu (17, 22). Stopień degradacji zależy od odmiany oraz tego, czy chmiel jest przechowywany w formie szyszek czy granulatu. Granulat wykazywał większą stabilność pod względem zawartości polifenoli w porównaniu ze sprasowanymi szyszkami. Warunki przechowywania chmielu (temperatura, dostęp powietrza) nie miały istotnego wpływu na zmiany zawartości tych związków zarówno w szyszkach, jak i granulacie chmielowym.

Sposoby przetwarzania szyszek chmielu

W celu zachowania walorów surowca i ograniczenia niekorzystnych przemian związków chemicznych zawartych w szyszkach chmiel jest przetwarzany na produkty chmielowe, takie jak: granulaty, ekstrakty oraz inne bardziej zaawansowane produkty chmielowe. Wykorzystanie produktów chmielowych do produkcji piwa stale rośnie. Obecnie jedynie nieco ponad 1% chmielu wykorzystywany jest w postaci wysuszonych i sprasowanych szyszek, natomiast prawie 99% surowca przetwarzanych jest na produkty chmielowe (tab. 4). W Polsce do obrotu handlowego dopuszczany jest surowiec spełniający minimalne wymagania jakościowe potwierdzone certyfikatem Inspekcji Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych (36). Wymagania te określają minimalną zawartość zanieczyszczeń grubych (do 6%) oraz drobnych (do 4%), a także wilgotność suszu (do 14%). Sprawdzana jest również zawartość nasion, która w chmielu niezaziarnionym nie powinna przekraczać 2%.

Tabela 4

Wykorzystanie produktów chmielowych w światowej produkcji piwa

Chmiel i produkty chmielowe	Udział w produkcji piwa (%)
Granulaty chmielowe	70,2
Ekstrakty chmielowe	28,7
Nieprzetworzone szyszki chmielu	1,1

Źródło: Hopsteiner Committed to the Brewer, Guidelines for Hop Buying, 2021 (10)

Świeżo zebrane i wysuszone szyszki chmielu mają niską wagę nasypową, co utrudnia ich szczelne zapakowanie bez dostępu powietrza i światła. Z uwagi na to są one narażone na działanie tych czynników i stosunkowo szybko mogą ulegać niekorzystnym procesom starzenia. Przetwarzanie na granulaty chmielowe nie tylko przedłuża trwałość surowca, ale również umożliwia lepsze wykorzystanie jego składników w procesie warzenia piwa. Pierwszym etapem przetwarzania suszu chmielowego na granulat jest mechaniczne rozdrobnienie i homogenizacja. Następnie uzyskany proszek poddaje się sprasowaniu w cylindryczne granulki o średnicy 6–8 mm (32). W ten sposób otrzymuje się granulat T-90, który charakteryzuje się składem chemicznym niemal identycznym jak chmiel wyjściowy. Surowiec można

również przetworzyć na granulaty skoncentrowany T-45 o standaryzowanej zawartości alfa kwasów. Wówczas szyszki chmielu przed zmieleniem mrozi się w temperaturze około -30°C , co umożliwia oddzielenie lupuliny od listków szyszki. Po analizach zawartości podstawowych związków chemicznych lupulinę ponownie miesza się z listkami szyszek chmielu w określonych proporcjach w celu otrzymania granulatu skoncentrowanego o standaryzowanej zawartości alfa kwasów (2, 27). Granulat jest szczelnie pakowany w specjalne aluminiowe worki, w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu), co chroni surowiec przed dostępem światła i utlenianiem cennych związków chemicznych. Przetworzenie szyszek chmielu w granulaty oraz jego odpowiednie zapakowanie pozwala na wydłużenie trwałości surowca oraz zmniejszenie kosztów magazynowania i transportu. Podobnie jak szyszki chmielu, granulaty powinny być przechowywane w suchym i chłodnym miejscu. W takich warunkach, w szczelnie zamkniętych workach zachowują trwałość przez trzy lata od daty produkcji (27).

Granulaty wykorzystuje się do produkcji ekstraktu chmielowego, który zawiera alfa i beta kwasy oraz olejki eteryczne. Najczęściej stosuje się ekstrakcję dwutlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych, w których CO_2 przechodzi z fazy gazowej w płynną. Końcowy produkt ma konsystencję miodu i może częściowo zastąpić granulaty chmielowe, chociaż jego skład jest nieco inny, bowiem nie zawiera niektórych związków, np. ksantohumolu. Ekstrakty CO_2 zapakowane w metalowe puszkę przeznaczone do kontaktu z żywnością w otoczeniu gazów obojętnych oraz przechowywane w niskiej temperaturze charakteryzują się długim terminem przydatności wynoszącym około 5 lat, a nawet dłużej (2).

Jak już wcześniej wspomniano, w czasie gotowania brzezki piwnej tylko część dodanych alfa kwasów ulega izomeryzacji do izo-alfa kwasów, które nadają piwu charakterystyczny gorzkawy smak. Wydajność procesu izomeryzacji zależy od przebiegu i długości warzenia piwa. W celu zwiększenia stopnia wykorzystania alfa kwasów wytwarzane są zizomeryzowane produkty chmielowe. Stosowanie zizomeryzowanych produktów chmielowych do produkcji piwa zwiększa stopień wykorzystania alfa kwasów do poziomu 85% (38). Znane i wykorzystywane są różne metody izomeryzacji alfa kwasów w chmielu i można je podzielić na następujące grupy: izomeryzację w alkalicznych roztworach wodnych, izomeryzację na sucho, izomeryzację termiczną oraz izomeryzację w ciekłym lub nadkrytycznym dwutlenku węgla (38). Najczęściej stosowanymi produktami izomeryzowanymi są tzw. izomery kotłowe dodawane na etapie warzenia brzezki; są to izomery otrzymywane w wyniku ekstrakcji ciekłym lub nadkrytycznym CO_2 (38). Izomery te zawierają zamiast alfa kwasów odpowiednią ilość izo-alfa kwasów, pozostałe związki chmielu, takie jak beta kwasy czy olejki eteryczne pozostają na niezmiennym poziomie. Podobnie jak granulaty chmielowe, produkty zizomeryzowane powinny być przechowywane w suchym i chłodnym miejscu, w szczelnie zamkniętym worku z folii aluminiowej, w otoczeniu gazów obojętnych, maksymalnie przez okres 3 lat od daty produkcji (2, 27).

Metody oceny jakości surowca i produktów chmielowych w trakcie przechowywania

Zarówno szyszki chmielu, jak i produkty chmielowe w wyniku długotrwałego przechowywania tracą cenne składniki chemiczne, co skutkuje obniżeniem wartości browarniczej surowca. Opracowano więc metody badawcze służące ocenie przydatności technologicznej magazynowanego surowca i produktów chmielowych. Najczęściej stosowanym miernikiem są zmiany zawartości alfa kwasów w trakcie przechowywania. O znacznym pogorszeniu jakości szyszek chmielowych w trakcie przechowywania świadczy ubytek zawartości alfa kwasów powyżej 20% w stosunku do wartości wyjściowej, badanej bezpośrednio po zbiorze (16). W przypadku produktów chmielowych (granulaty, ekstrakty) jako wskaźnik przydatności technologicznej stosuje się metodę Wöllmera lub indeks zesterzenia chmielu HSI (ang. *Hop Storage Index*). Metoda Wöllmera pozwala na określenie stopnia zesterzenia chmielu i jego produktów na podstawie zawartości żywic twardych. Zawartość żywic twardych na poziomie 15% w szyszkach oraz 17% w produktach chmielowych jest górną granicą dobrej jakości surowca i produktów; wyższe wartości wskazują na pogorszenie wartości technologicznej (12). Obecnie najczęściej stosowanym wskaźnikiem stopnia zesterzenia chmielu jest indeks HSI, który oblicza się na podstawie zawartości alfa i beta kwasów oraz utlenionych pochodnych tych związków oznaczonych metodą spektrofotometryczną. Wraz z postępem procesu utleniania kwasów goryczkowych w surowcu chmielowym wartość HSI wzrasta. Stopień zesterzenia produktów chmielowych i szyszek w zależności od wartości HSI i ubytku alfa kwasów przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Stopień zesterzenia surowca i produktów chmielowych w zależności od wartości indeksu HSI oraz ubytku alfa kwasów

Stopień zesterzenia	Spadek zawartości α -kwasów (%)	Wartość indeksu HSI
Surowiec świeży (bardzo dobry jakościowo)	0–10	<0,32
Surowiec wykazujący niewielki stopień zesterzenia	11–20	0,33–0,40
Surowiec wykazujący zaawansowane stadium starzenia	21–30	0,41–0,50
Surowiec stary	31–40	0,51–0,60
Surowiec przestarzały	>40	>0,61

Źródło: Koziara-Ciupa i Skomra, 2020 (16); Forster., 2001 (7)

Ogólnie przyjęto, że górną granicą przydatności technologicznej surowca i produktów chmielowych jest wartość HSI na poziomie 0,37 (7, 16). Niektórzy jednak uważają, że możliwe jest stosowanie do chmielenia piwa produktów o indeksie HSI

powyżej 0,50 pod warunkiem, że dodawane będą na początku gotowania brzeczki piwnej w celu usunięcia z parą wodną związków lotnych (21).

Podsumowanie

Utlenianie cennych metabolitów wtórnych chmielu stanowi wciąż znaczący problem podczas zbioru, suszenia i przechowywania szyszek chmielu, bowiem produkty utleniania wpływają niekorzystnie na jakość surowca. Doniesienia literatury wskazują, że do najważniejszych czynników zapobiegających tym niekorzystnym procesom należą jak najszybsze suszenie zerwanych szyszek chmielowych oraz magazynowanie surowca w formie sprasowanej, w workach chmielarskich, w chłodnym magazynie, a także w miarę możliwości, jak najszybsze przetworzenie szyszek chmielu w bardziej trwałe produkty chmielowe. Właściwe postępowanie z surowcem chmielowym skutecznie ogranicza wzrost utlenionych form metabolitów wtórnych chmielu oraz umożliwia zachowanie przydatności technologicznej surowca nawet przez kilka lat.

Literatura

1. Almaguer C., Schönberger Ch., Gastl M., Arendt E.K., Becker T.: *Humulus lupulus* – a story that begs to be told. A review. Journal of the Institute of Brewing, 2014, **120**: 289-314.
2. Biedl M., Pinzl C.: Hops and Health. Deutsches Hopfenmuseum, Wolnzach, Germany 2008.
3. Campbell S., Pearson B.: Packing and storage of hops (*Humulus lupulus*). UF/IFAS Extension. 2018, ENH **1297**.
4. Canbaş A., Erten H., Özşahin F.: The effects of storage temperature on the chemical composition of hop pellets. ELSEVIER. Process Biochemistry, 2001, **36**: 1053-1058.
5. Dieckmann R.H., Palamand S.R.: Autoxidation of some constituents of hops. I. The monoterpene hydrocarbon, myrcene. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1974, **22**: 498-503.
6. Forster A., Beck B., Schmidt R.: Investigations on hop polyphenols. Proc. Eur. Brew. Conv. Congr., Brussels. IRL Press: Oxford, 1995, p. 143-150.
7. Forster A.: The quality chain from hops to hop products. Proc. Techn. Comm. IHGC, Cantenbury, England 6–10 August, 2001, p. 1-20.
8. Forster A.: What happens to hop pellets during unexpected warm phases? Brauwelt International, 2002, **1(02)**: 43-46.
9. Hao J., Speers R.A., Heliang F., Deng Y., Dai Z.: A review of cyclic and oxidative bitter derivatives of alpha, iso-alpha and beta-hop acids. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 2020, **78(2)**: 1-14.
10. Hopsteiner Committed to the Brewer, Guidelines for Hop Buying 2021. (<https://www.hopsteiner.com/news/type/guidelines/>)
11. Howard G.A., Slater C.A.: Evaluation of hops – VII. Composition of the essential oil of hops. Journal of the Institute of Brewing, 1957, **63**: 491-506.
12. Jamroz J., Mazurek A., Bolińbok M., Błaszczyk W.: Porównanie wartości wskaźników starzenia w ocenie wybranych produktów chmielowych. Acta Agrophysica, 2005, **6(2)**: 353-357.
13. Karabin M., Hudcova T., Jelinek L., Dostalek P.: Biologically active compounds from hops and prospects for their use. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2016, **15**: 542-567.

14. K i e n i n g e r H., Forster A.: Der Einfl uß der "Übertrocknung" von Hopfen auf die Aromazusammensetzung und den Geschmack des Bieres, Brauwiss. 1973, **26**: 214-217.
15. K o z i a r a M., Skomra U.: Aktywność biologiczna wybranych składników chmielu oraz ich potencjalny wpływ na organizm człowieka. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2018, **62**: 10-14.
16. K o z i a r a-Ciupa M., Skomra U.: Zbiór i przechowywanie chmielu – ważne etapy produkcji wpływające na jakość surowca. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2020, **64**: 31-34.
17. K r o f t a K., Mikyška A., Hašková D.: Changes in antioxidative properties of hops in the course of drying, milling, pelletization and storage. Kvasný Prumysl, 2007, **53**: 266-272.
18. K r o f t a K., Vrabcova S., Mikyska A., Jurkova M.: The effect of hop beta acids oxidation products on beer bitterness. Kvasny Prumysl, 2013, **59**: 306-312.
19. K r o f t a K., Mikyška A.: Hop beta acids: Properties, significance and utilization. Kvasný Prumysl, 2014, **60(4)**: 96-105.
20. K r o u p a F., Urban J., Ticha J.: Drop in the content of alpha bitter acids in the course of hop storage in conditioned and non – conditioned warehouses. Proc. Sci. Comm. IHGC, Dobrna – Zalec, 2003 Slovenia 24–27, June, p. 63-67.
21. M i c h a ł o w s k a D.: Hop Storage Index (HIS) – wskaźnik jakości chmielu i granulatów chmielowych. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2017, **4**: 39-40.
22. M i k y š k a A., K r o f t a K.: Assessment of changes in hop resins and polyphenols during long-term storage. Journal of the Institute of Brewing, 2012, **118**: 269-279.
23. M i k y š k a A., K r o f t a K., Hašková D., Čulík J., Čejka P.: Impact of hop pellets storage on beer quality. Kvasný Prumysl, 2012, **58(5)**: 148-154.
24. N a r z i s s L., Forster A.: Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der Aromastoffe in Hopfen und Hopfenverarbeitungen – produkten (2. Mitteilung), Brauwiss, 1971, **24**: 145-151.
25. N a r z i s s L., Forster A.: Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der Aromastoffe in Hopfen und Hopfenverarbeitungen – produkten (5. Mitteilung), Brauwiss, 1972, **25**: 239-244.
26. P a v l o v i c V., Pavlovic M., Cerenak A., Kosir I.J., Ceh B., Rozman C., Turk J., Pazek K., K r o f t a K., Gregoric G.: Environment ant weather influence on quality and market value of hops. Plant Soil and Environment, 2012, **58**: 155-160.
27. Powiśle – Chmiel, granulát chmielu (www.powisle.pl/granulat-chmielu/56-granulat-t-45)
28. P r z y b y ś M., Skomra U.: Hops as source of biologically active compounds. Polish Journal of Agronomy, 2020, **43**: 83-102.
29. R a u t S., von Gersdorff G.J.E., Münsterer J., Kammhuber K., Hensel O., Sturm B.: Influence of pre-drying storage time on essential oil components in dried hops (*Humulus lupulus* L.). Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, **101**: 2247-2225.
30. R y b k a A., Heřmánek P., Honzík I.: Effect of drying temperature in hop dryer on hop quality. RAE, 2021, **67(1)**: 1-7.
31. R y b a ě k V. (red.): Hop production. Developments in Crop Science. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991, **16**.
32. S a m o Ń Z.: Studia nad metodami energooszczędnego suszenia chmielu. Monografie i Rozprawy Naukowe, Wyd. IUNG-PIB, 2004, **11**: 1-99.
33. S c h i l d E., Raum H.: Papierchromatographische Studien über die Bittersäuren und Harze des Hopfens, Brauwissenschaft, 1956, **9**: 150-160.
34. S c h ö n b e r g e r C., Kostelecky T.: 125th Anniversary review: The role of hops in brewing. Journal of the Institute of Brewing, 2011, **117(3)**: 259-267.
35. S k o m r a U.: Czynniki wpływające na jakość chmielu i jego produktów podczas przetwarzania i przechowywania. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2015, **4(59)**: 37-38.

36. S k o m r a U.: Metodyka integrowanej ochrony chmielu. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy, Puławy 2015, s. 79-83.
 37. S k o m r a U., K o z i a r a - C i u p a M.: Stability of the hop bitter acids during long – term storage of cones with different maturity degree. Polish Journal of Agronomy, 2020, **40**: 16-24.
 38. S k o r e k U., H u b i c k i Z., R ó j E.: Intensyfikacja wykorzystania ekstarktu chmielowego do produkcji piwa. CHEMIK, 2011, **65(3)**: 160-163.
 39. T a n i g u c h i Y., M a t s u k u r a Y., O z a k i H., N i s h i m u r a K., S h i n d o K.: Identification and quantification of oxidation products derived from α -Acids and β -Acids during storage of hops (*Humulus lupulus L.*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, **61**: 3121-3130.
 40. Z h a n g G., Z h a n g N., Y a n g A., H u a n g J., R e n X., X i a n M., Z o u H.: Hop bitter acids: resources, biosynthesis and applications. Applied Microbiology and Biotechnology, 2021, **105**: 4343-4356.
-

Adres do korespondencji:

mgr Marta Koziara-Ciupa
Zakład Hodowli i Biotechnologii Roślin
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. 81 4786 934
e-mail: Marta.Koziara@iung.pulawy.pl

AUTOR

Marta Koziara-Ciupa

ORCID

0000-0001-5044-5241