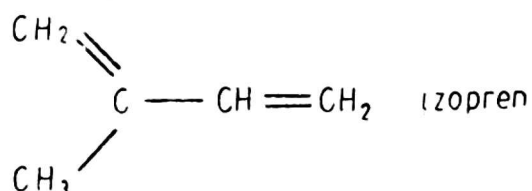


KAZIMIERZ BLAIM

Laboratorium Biochemiczne IUNG — Puławy

SUBSTANCJE GORZKIE I OLEJKI ETERYCZNE CHMIELU

Swój charakterystyczny smak i zapach zawdzięcza piwo substancjom występującym w szyszkach chmielowych (żeńskie kwiatostany). Technologiczna wartość chmielu zależy przede wszystkim od zawartości i jakościowego składu tych substancji. Są to wszystko związki o charakterze połączeń terpenowych, a więc zawierające w swych drobinach układy izoprenowe. Układ izoprenu jest bardzo rozpowszechniony wśród substancji roślinnych. Jest to związek węglowodorowy o charakterystycznym rozgałęzionym łańcuchu, posiadający wzór sumaryczny C_5H_8 .



Substancjami zawartymi w chmielu, które oddziałują na nasz zmysł smaku, są tzw. substancje gorzkie, względnie ciała gorzkie. Substancje te należą do terpenów mieszanych, tj. do związków zawierających w swych drobinach układy izoprenowe wraz z pewną nadliczbową ilością atomów węgla.

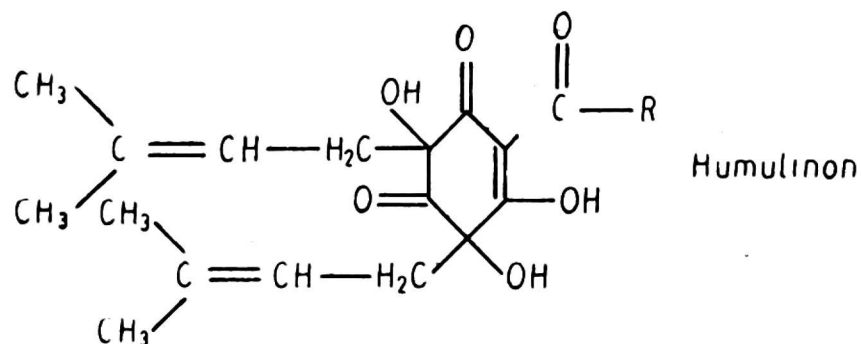
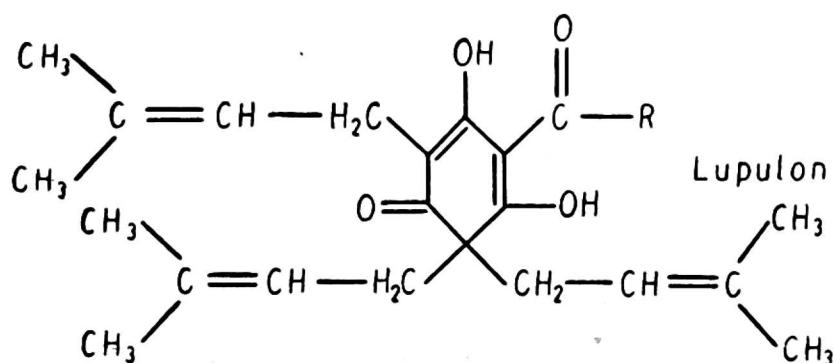
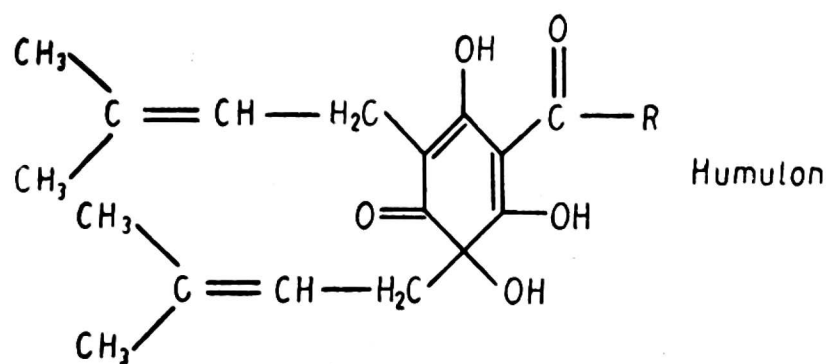
Związki aromatyczne chmielu zaliczamy do olejków eterycznych, będących, jak wiadomo, mieszaniną połączeń o charakterze węglowodorów należących przeważnie do grupy monoterpenów oraz ich pochodnych tlenowych.

Zarówno substancje gorzkie, jak i olejki eteryczne, są najważniejszym składnikiem lupuliny, żółtego gruboziarnistego proszku, będącego wydzieliną gruczołów łusek szyszek chmielowych.

Nazwa lupulina została wprowadzona przez Ivesa w 1821 r. (12). Ives był również pierwszym, który zaobserwował, że lupulina zawiera ciała gorzkie oraz posiada aromatyczny, charakterystyczny dla chmielu zapach (12).

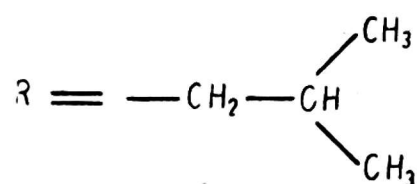
1. Substancje gorzkie chmielu

Szyszki chmielowe zawierają cały szereg substancji gorzkich, które jednak można sprowadzić do trzech związków podstawowych.

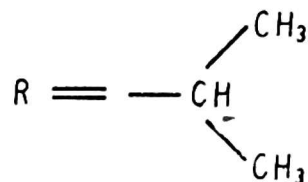


Od każdej z tych substancji wywodzą się związki różniące się między sobą resztą acylową R. Nazwy tych związków wyprowadza się od nazw substancji podstawowych przez dodanie przedrostka ko- lub ad-:

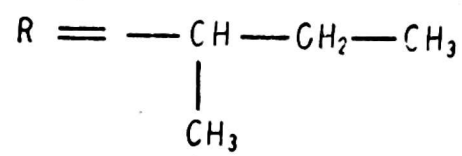
humulon, lupulon, humulinon:



kohumulon, kolupulon, kohumulinon:



adhumulon, adlupulon, adhumulinon:



Humulon i lupulon stanowią główne składniki frakcji gorzkich chmielu i ich zawartość wynosi w szyszkach od 4 do 10%. Oba związki

zostały wyodrębnione w czystej postaci już w 1900 r. Badania nad konstytucją humulonu i lupulonu zostały przeprowadzone w latach 1923—1926 przez Wielanda i Wöllmera (24, 25). Jednakże całkowite wyjaśnienie budowy tych związków nastąpiło dopiero w 1949 r. przez Govaerta i Verzle'a (8).

W 1952 r. Riedl (19) przeprowadził całkowitą syntezę humulonu i lupulonu, potwierdzając definitywnie ich konstytucję.

Humulon został wyodrębniony dopiero w 1950 r. przez Cooka i Harris (7). Budowa tego związku została wyjaśniona przez Howarda i Slatera w osiem lat później (10).

Jak widać z załączonych wzorów strukturalnych omawianych połączeń, wszystkie one posiadają w swej drobinie sześcioczłonowy pierścień z doczepionymi do niego układami izoprenowymi. Humulon i humulinon posiada trzy takie układy, zaś lupulon — cztery.

Bardzo często dla humulonu i jego analogów nadaje się ogólną nazwę α -kwasy, zaś dla lupulonu i jego homologów: β -kwasy.

W poszczególnych odmianach chmielu tworzą się charakterystyczne stosunki poszczególnych α i β -kwasów (13).

Najczęściej α -kwasy występują w następujących proporcjach:

$$\text{humulon} : \text{kohumulon} : \text{adhumulon} = 80 : 10 : 10.$$

Dla β -kwasów stosunek ten wynosi:

$$\text{lupulon} : \text{kolupulon} : \text{adlupulon} = 60 : 20 : 20.$$

W początkowym okresie tworzenia się α -kwasów powstaje tylko humulon. Dwa pozostałe związki homologiczne powstają dopiero później w przebiegu procesów dojrzewania szyszek. Powstawanie tych połączeń przebiega na ogół bardzo równomiernie; zawartość kohumulonu jest w każdej fazie nieco wyższa od ilości adhumulon. W czasie optymalnej dojrzałości szyszek ilość kohumulonu i adhumulon osiąga najwyższą wartość.

Przy β -kwasach podział na poszczególne analogi, biorąc z grubsza, nie ulega żadnym zasadniczym zmianom. Ich stosunek do siebie jest mniej więcej stały przez cały okres wegetacji i może ulegać jedynie tylko bardzo nieznacznym wahaniom.

Zostało stwierdzone, że ogólna zawartość ciał gorzkich w chmielu wzrasta do maksimum w okresie tzw. technicznej dojrzałości szyszek, a następnie powoli maleje (14). Również w powstawaniu poszczególnych kwasów zachodzą duże różnice w okresie wegetacji (14).

Lupulon tworzy się w szyszkach od początku ich formowania się. Humulon zaś powstaje dopiero w okresie, kiedy lupulon osiągnął 50—80% swej maksymalnej zawartości w szyszkach.

Nie zdarza się, aby α -kwasy tworzyły się wcześniej od β -kwasów. W niektórych odmianach, w okresie tworzenia się humulon, lupulon osiąga 60—80% swej maksymalnej zawartości, a natomiast w innych tylko 50—60%. Dalsze gromadzenie się obu połączeń przebiega równocześnie, ale tempo tworzenia się α -kwasów od chwili ich powstania jest szybsze niż β -kwasów (17).

Jak wskazują badania, istnieje genetyczny związek między nimi i szybkie tworzenie się α -kwasów wpływa na zmniejszanie się tempa gromadzenia się β -kwasów. Czynnikiem sprzyjającym tym przemianom jest światło słoneczne.

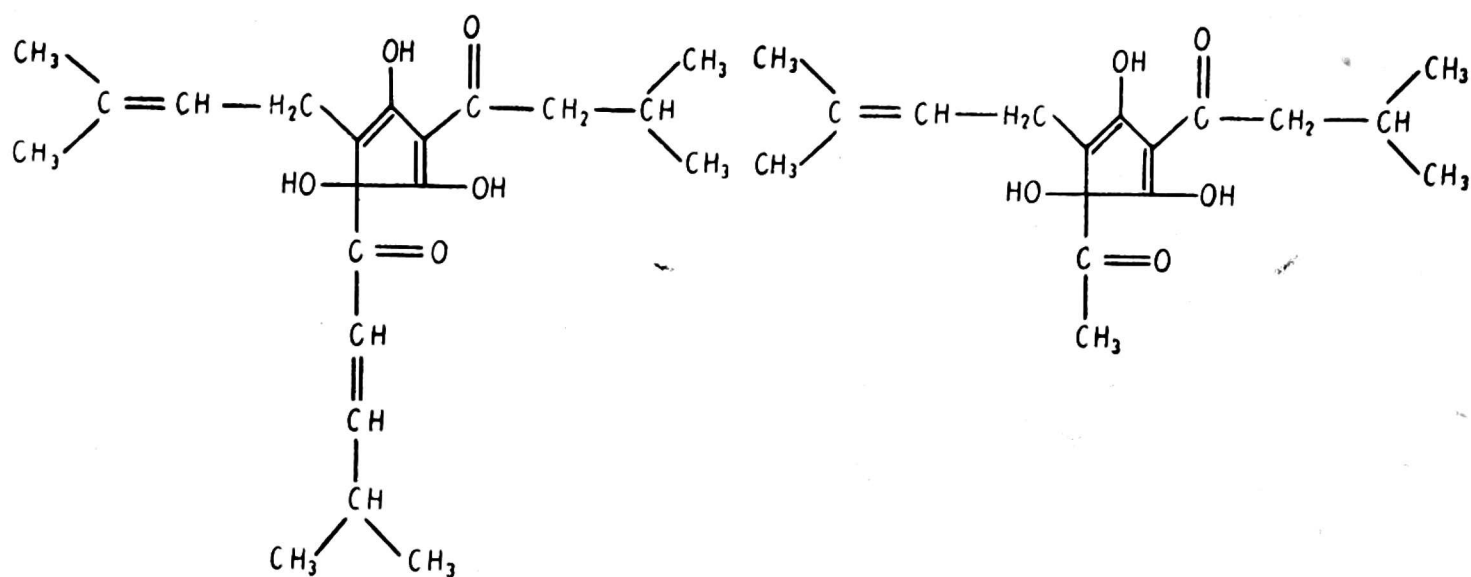
Lupulon swoje maksimum osiąga zaledwie o parę dni wcześniej od humulon. Jego okres nagromadzania się trwa 3—4 tygodnie, zaś humulon 2—3 tygodnie.

Przeciętna zawartość α -kwasów w szyszkach oraz wzajemny stosunek pomiędzy α - i β -kwasami, jak również przebieg ich tworzenia się, są uzależnione od odmiany chmielu, jak i od warunków środowiskowych.

U badanych odmian uprawnych w całym okresie dojrzewania szyszek β -kwasów jest zawsze więcej od α -kwasów. W odwrotnym stosunku tworzą się natomiast omawiane związki u chmielu dzikiego (13).

Substancje gorzkie chmielu są związkami nietrwałymi i już od początku swojego powstawania ulegają procesom utleniania się przechodząc w końcowym efekcie w tzw. żywice twarde, które są nieużyteczne w piwowarstwie.

W piwie, jak dotychczas, nie stwierdzono obecności α - i β -kwasów. Substancje te w procesie warzenia się piwa przechodzą w żywice miękkie lub tzw. „izociała”, które powstają prawdopodobnie już częściowo również w szyszkach chmielowych w wyniku procesów oksydacyjnych.



Żywica miękka A (Izohumulon)

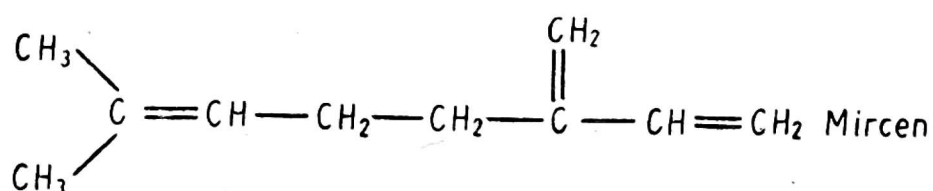
Żywica miękka B

Wyodrębnione zostały dwa takie „izociała”, którym została nadana nazwa żywica miękka A lub izohumulon oraz żywica miękka B. Obie substancje posiadają pięcioczłonowy pierścień i różnią się od siebie ilością reszt izoprenowych. Rozpuszczają się one dobrze w wodzie i są nośnikami goryczki w piwie.

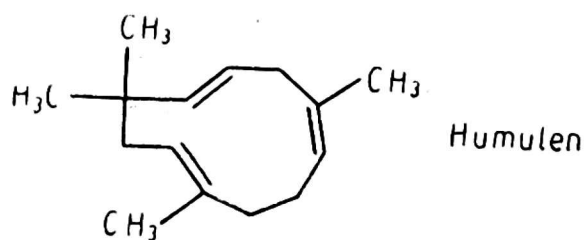
Wytworzone w piwie ciała gorzkie dają mu nie tylko odpowiedni smak, ale posiadają właściwości bakteriostatyczne, są więc czynnikiem konserwującym piwo przeciw działaniu określonych bakterii. Obok wspomnianego izohumulonu oraz żywicy miękkiej B istnieją z całą pewnością w piwie jeszcze inne ciała gorzkie.

2. Olejki eteryczne chmielu

Najważniejszymi składnikami olejków eterycznych chmielu są mircen i humulen. Pierwszy z nich jest przedstawicielem monoterpenów łańcuchowych i posiada stosunkowo prostą budowę chemiczną:



Humulen, zwany również α -kariofylenem, należy do monocyklicznych seskwiterpenów. Zawiera więc w swej drobinie trzy układy izoprenowe. Humulen jest pod względem swej budowy chemicznej jedynym dotychczas znanym związkiem naturalnym o jedenastoczłonowym pierścieniu.



Zawartość mircenu w olejkach eterycznych chmielu waha się w granicach od 22 do 50%. W olejkach występują również pewne niewielkie ilości pochodnych tlenowych monoterpenów łańcuchowych, jak np. linalool i geraniol. Ilość seskwiterpenów, a więc przede wszystkim humulenu i β -kariofylenu (izomer humulenu), stanowi od 15 do 56% olejku w zależności od poszczególnych odmian chmielu.

Badania nad olejkami eterycznymi chmielu liczą już prawie około 150 lat i za ich początek można uważać rok 1819, kiedy to Loiseleur-Deslongchamps zaobserwował, że chmiel posiada silny czosnkowy zapach (15). W tym samym roku Hanin (9) zwraca uwagę, że żółty proszek w szyszkach chmielowych jest aromatyczny i łatwopalny.

W 1822 r. Payen i Chevallier (18) oddestylowali z lupuliny olejki eteryczne i rozdzielili je na dwie frakcje.

Jedną z pierwszych prób charakteryzacji olejku były badania przeprowadzone przez Wagnera (23) w 1853 r. Oddestylował on olejek bezpośrednio z szyszek chmielowych i stwierdził, że zawiera on terpeny podobne do kamfenu i związki utlenione podobne do kamfory.

W latach 1893 i 1894 Chapman (2, 3) publikuje dwie prace obejmujące badania z 35 lat. Były to faktycznie pierwsze rzetelne badania nad składem olejków eterycznych chmielu. Stwierdził on, że stary olejek (11-miesięczny) posiada wyższy punkt wrzenia aniżeli świeży i zawiera więcej seskwiterpenów. W następnych latach Chapman oczyścił tę frakcję i doszedł do wniosku, że seskwiterpeny stanowią około 40% olejku i nadał im nazwę „humulenu” (4).

W roku 1898 (5) ogłosił on, że olejki eteryczne chmielu nie zawierają fenoli, aldehydów i ketonów. Następnie Chapman przebadął niskowrzącą frakcję olejku stwierdzając, że zawiera on związek bardzo zbliżony do mircenu wyodrębnionego z olejku eterycznego wawrzynu, zaś jedna z frakcji o wysokim punkcie wrzenia posiada w swym składzie linalool względnie jego ester (6). Cytowany autor doszedł do wniosku, że mircen i humulen stanowią 80 do 90% olejku eterycznego chmielu.

Badania z lat ostatnich nie wniosły zasadniczych zmian jeśli idzie o skład chemiczny olejku eterycznego. Zasługą natomiast późniejszych badaczy było wyjaśnienie budowy humulenu oraz wykazanie istnienia związku pomiędzy substancjami gorzkimi a substancjami aromatycznymi w chmielu.

Rigby (20) w oparciu o badania chromatograficzne sugeruje istnienie bezpośredniego powinowactwa pomiędzy mircenem a kohumulonem.

W następnych publikacjach Rigby i Bethune (21, 22) podają wyniki wykazujące, że chmiel, który zawiera duże ilości kohumulonu, ma również duże ilości mircenu, podczas gdy chmiel z dużą ilością humulonu posiada dużą ilość humulenu.

W 1957 r. Howard i Slater potwierdzają wyniki badań Rigby i Bethune o istnieniu współzależności pomiędzy węglowodorową frakcją olejku a składem α -kwasów. Stwierdzono również (11), że skład olejku eterycznego i jego wydajność jest uzależniona, przede wszystkim, od odmiany chmielu, a tylko w niewielkim stopniu od wpływów środowiska. Są odmiany, których związki aromatyczne posiadają większą zawartość seskwiterpenów i których ilość w miarę dojrzewania szyszek stale wzrasta. W innych natomiast odmianach ilość tych połączeń nie ulega w czasie dojrzewania większym zmianom, wzrasta natomiast ilość mircenu.

Interesujące dane przedstawiają badania przeprowadzone w latach ostatnich przez Bullis'a i Likens'a (1) dotyczące nagromadzenia się α -kwasów i związków aromatycznych w czterech odmianach chmielu.

Z badań tych wynika, że różnice odmianowe wpływają zarówno na zawartość α -kwasów, jak i olejków eterycznych. Zarówno zawartość olejków eterycznych, jak i ilość α -kwasów waha się w szerokich granicach, przy czym odmiany bogate w olejki eteryczne są również bogate w α -kwasy. Na ogół jednak we wszystkich przebadanych odmianach zawartość α -kwasów i zawartość związków aromatycznych nie osiąga w tym samym czasie swej maksymalnej ilości. Maksymalne nagromadzenie się olejków eterycznych następuje w okresach późniejszych. W związku z tym wpływa zagadnienie ustalenia optymalnego terminu zbioru szyszek chmielowych.

Z badań przeprowadzonych w Instytucie w Puławach nad zmianami jakościowymi w szyszkach chmielowych w okresie dojrzewania wynikałoby, że chociaż w okresie dojrzewania zawartość olejków eterycznych wzrasta, to jednak aromat ich ulegał pogarszaniu po okresie tzw. optimum jakościowego szyszek (16). Wynikałoby z tego, że skład jakościowy olejków eterycznych ulega niepożądanym zmianom.

Czy taki proces zachodzi u wszystkich odmian chmielu jest jeszcze zagadnieniem otwartym. Jak wiadomo bowiem, skład olejków eterycznych jest różny w różnych odmianach.

Dokładną odpowiedź na to pytanie mogłaby dać analiza składu związków aromatycznych poszczególnych odmian chmielu w procesie dojrzewania szyszek.

LITERATURA

1. Bullis D. E., Likens S. T.: *Brewers Digest*, April (1962).
2. Chapman A. C.: *Proc. Chem. Soc.* 9, 177 (1893).
3. Chapman A. C.: *Proc. Chem. Soc.*, 10, 227 (1894).
4. Chapman A. C.: *J. Chem. Soc. Trans.* 67, 780 (1895).
5. Chapman A. C.: *J. Ted. Inst. Brew.* 4, 224 (1898).
6. Chapman A. C.: *J. Chem. Soc. Trans.* 83, 505 (1903).
7. Cook A. H., Harris G.: *J. Chem. Soc. (London)*, 1873 (1950).
8. Govaert F., Vercele M.: *Bull. Soc. Chim. Belges* 58, 432 (1949).
9. Hanin L.: *Cours de Matière Medicale*, t. 1, 332 (1919).
10. Howard G. A., Slater C. A.: *J. Chem. Soc. (London)* 1460 (1958).
11. Howard G. A., Slater C. A.: *J. Inst Brew.* 63, 491 (1959).
12. Ives A. W.: *Ann. Phil.* 17, 194 (1821).
13. Kotrla-Hapalowa M.: *Rostlina Vyroba*, 915, III (1957).
14. Kotrla-Hapalowa M., Vancur'a H.: *Promysl Potravin*, c. 3 (1957).
15. Loiseleur-Deslongchamps J. L.: *Manuel des Plantes Uselles Indigènes*, t. 2, 503 (1819).
16. Myślicka Z., Klaudel J., Blaim H.: *Pamiętnik Puławski*, 171 (1962).

17. Nalivajko J.: Dokł. Ws. Akad. S. ch. Nauk, t. 17, nr 7 (1952).
18. Payen A., Chevallier A.: J. Pharm. et Sci. Access. S. 2, t. 8, 214 (1822).
19. Riedl W.: Mitt. Chem. Ber. 85, 692 (1952).
20. Rigby F. L.: 69th M. B. A. A. Convention (1956).
21. Rigby F. L., Bethune J. L.: Proc. Amer. Soc. Brew. Chem, p. 66 (1957).
22. Rigby F. L., Bethune J. L.: J. Inst. Brew. 63, 154 (1957).
23. Wagner R.: J. Pract. Chem. 58, 351 (1853).
24. Wieland H., Martz E.: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2352 (1926).
25. Wölmer W.: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 672 (1925).