

ПОЛІФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ ХМЕЛЮ І ЯКІСТЬ ПИВА

Показано вплив кількості поліфенольних сполук у різних сортах хмелю на якість охмеленого суслу і готового пива в порівнянні з дією екстрактів, що не містять поліфенолів.

Постановка проблеми

Шишки хмелю з компонентами гірких речовин, ефірної олії та поліфенольних речовин являються унікальною сировиною для переробної промисловості [3]. Хміль містить біля 100 компонентів гірких речовин, які не зустрічаються більше в жодній рослині, 325 компонентів ефірної олії та понад 70 індивідуальних поліфенольних сполук. Такий склад зумовлює його широке використання. Звичайно, головне його використання – пивоваріння. Саме ці сполуки, характерні для шишок хмелю, створюють неповторний смаковий та ароматичний букет цього напою [8].

Цікавою і різноманітною є група поліфенолів (ПФ). Поліфенольні речовини відіграють далеко не останню роль у житті рослини хмелю (обмін речовин, дихання, стійкість до хвороб) [4] як енергетичний матеріал [6, 7], Вони також мають антибактеріальні властивості [1]. Поліфеноли – найперспективніша група речовин, що визначає господарське значення хмелю та виготовлення косметичних препаратів з нього. За даними Минаєвої, флавоноїди мають ряд корисних властивостей, що заслуговують на увагу: м'яка лікувальна дія на організм, здатність з нього швидко виводитись, відсутність кумуляції і не токсичність [11]. Поліфенольні речовини хмелю відносяться, в основному, до флавоноїдів (C₆-C₃-C₆) і представлені лейкоантоціанами, катехінами, флавонолглікозидами, кумаринами, речовинами типу хлорогенової кислоти і фенолкарбоновими кислотами [10]. Гарріс [13] ідентифікував в шишках хмелю галову, протокатехову, кофейну, гідроксикумарову і хлорогенову кислоти. Шляхом гідролізу флавонолглікозидів Лебретон в гідролізаті знайшов аглікони кверцетин і кемферол, Бендарі виділив ізокверцетин, рутин і астрагалін,

Губачек і Тройна знайшли в чеському хмелі сорту Клон 26 такі флавонолові глікозиди як кемферол-3-рамно-диглікозид, кверцетин-3-рамно-диглікозид, кемферол-3-рамно-глікозид, астрагалін [4]. Установлено, що окремі біофлавоноїди володіють р-вітамінною властивістю. З них у хмелі є кверцетин, рутин, кемферол [5], катехіни. Барабой вказує на ефективність використання ПФ хмелю при лікуванні інфекційно токсичного ураження печінки – хвороби Боткіна [1]. Доктор Кароліна Волкер [14] вважає, що хміль можна використовувати для регулювання гормонального дисбалансу, при енурезі, від тошноти, для полегшення мігрені, при болю у вусі, при нирковокам'яній хворобі та проти раку молочної залози. Фрідман досліджував естрогени хмелю і вважає його самою багатою рослиною щодо їх вмісту. Горелова досліджувала саме фенольну фракцію цих сполук і вважає що хміль може стати джерелом гормональних препаратів для виготовлення кремів, вітамінних препаратів [2]. Останнім часом багато авторів значну увагу приділяють ксантогумолу та його антиканцерогенній дії. За даними авторів статті “Лікувальні властивості хмелю” при охмелінні сусла 70 % ксантогумолу перетворюється в ізо-ксантогумол, вміст якого в готовому пиві коливається від 1,1 до 3,4 мг/л [2].

Пиво – єдиний напій, який містить хміль у достатній кількості і використовує практично всі його фізіологічно корисні сполуки. В технології виготовлення пива поліфенольні речовини відіграють важливу роль. Осаджуюча здатність ПФ щодо білків є загальною властивістю, якою володіють їх форми, що полімеризуються і конденсуються. Поліфенольні речовини хмелю, дякуючи більш легкій окислюваності і більшій відновлюваній здатності, зберігають гіркі речовини, головним чином α -кислоти, від окислення і утворення комплексів. Вони сприяють освітленню пива, беруть участь в утворенні піни (зокрема проантоціанідіни), підвищують його стійкість при зберіганні, а також створюють, разом з гіркими речовинами, неповторний смак та аромат. Поліфеноли пива складаються з поліфенолів солоду та поліфенолів хмелю, але останні мають меншу молекулярну масу і більш реакційоздатні порівняно з поліфенолами солоду та містять більшу кількість індивідуальних сполук, тому і заслуговують на увагу. Поліфеноли хмелю більш поляризовані ніж поліфеноли солоду і тому більш інтенсивно взаємодіють з протеїнами сусла щодо утворення нерозчинних комплексів, що позитивно впливає на колоїдну стійкість пива у порівнянні з поліфенолами солоду. Тому при великій кількості цих сполук у хмелі утворюється значно більше бруху при охмелінні сусла і воно краще освітлюється. Дякуючи полярності оксигруп багатоатомні поліфеноли являються водорозчинними. Саме водорозчинні сполуки мають практичне значення для приготування пива. До водорозчинних компонентів відносяться численні поліфенольні речовини різної структури (прості поліфеноли, флавоноли, катехіни, флавандіоли

тощо) і конденсовані продукти, що утворюються при полімеризації чи шляхом окислювальної конденсації. Враховуючи важливе значення ПФ в життєдіяльності рослинного організму, а також для одержання високоякісного пива, технологічну оцінку якості шишок необхідно проводити з врахуванням вмісту цих сполук в селекційних сортах.

В процесі охмеління сусла нормування хмелю, здійснюється за вмістом α -кислот. Дослідження, проведені у відділі свідчать, що сорти хмелю мають різне відношення ПФ щодо α -кислоти і цей показник є характерним для кожного сорту. Вносячи в сусло норму хмелю, розраховану за α -кислотами, вносимо різну кількість ПФ. Вплив кількості останніх на якість пива є питанням спірним.

Завдання досліджень. Нашим завданням було дослідити вплив різного навантаження поліфенолів на 1г α -кислот на біохімічні показники охмеленого сусла та готового пива і його смак. Для порівняння проводили охмеління екстрактами, які не містять ПФ.

Об'єкти і методика. Об'єктами для досліджень були чотири вітчизняні сорти хмелю: два гіркокого типу – Кумир та Поліський, два ароматичного – Злато Полісся та Клон 18. Ці сорти значно відрізняються один від одного за вмістом α -кислот та поліфенолів (мінімальний їх вміст у сорті Кумир, а максимальний – у сорті Клон 18). Використано також екстракти виробництва Німеччини: етанольний, (виготовлений з хмелю сорту Наггет) та CO_2 (з хмелю сорту Магнум), які не містять ПФ. Робота проводилась в Інституті сільського господарства Полісся УААН.

Сусло, виготовлене на міні-пивоварні охмеляли в колбах, а подальше бродіння та доброжування вели в температурних умовах міні-пивоварні. У хмелі α -кислоти визначали кондуктометричним методом за ДСТУ 4099-2002, ефірну олію за Гінзбергом, гіркі речовини у модифікації Ляшенко М. І., ПФ речовини – за Фоліном, окремі групи фенольних сполук – за модифікованим методом Ляшенко М. І., Солодюк Г. Д. [9]. У пиві загальні ПФ визначали за Єруманісом, антоціаногени – за Харрісом Рікетсом [13], а гіркі речовини – за методами ЕВС [12].

Результати досліджень

Актуальним є питання встановлення оптимального навантаження поліфенолів на 1 грам α -кислот, оскільки хміль і хмелепродукти вносяться в сусло для охмеління за кількістю α -кислот. Відповідно будуть вноситись з хмелем і поліфеноли. Вибрані для досліджень сорти значно відрізняються один від одного за біохімічними показниками (таблиця 1). Найбільшу кількість гірких речовин має хміль сорту Кумир: 10,65 % α -кислот та 26,78 % смол. Вміст ефірної олії у даному сорті також найбільший – 1,46 %. Гіркий сорт Поліський має значно більше α -кислот ніж ароматичний сорт Злато Полісся, але вміст смол у даних сортів майже однаковий, а ефірної олії

у сорті Злато Полісся більше – 1,27 %. Найменша кількість гірких речовин у сорті Клон 18. Поліфенольних речовин у даному сорті більше ніж 8 %. Зменшення α -кислот та збільшення ПФ у ряду Кумир, Поліський, Злато Полісся, Клон 18 веде до збільшення навантаження ПФ/ на 1грам α -кислот.

Таблиця 1. Біохімічний склад шишок хмелю досліджуваних сортів, % на суху речовину

Назва зразка	α -кислоти, %	ПФ, %	ПФ/1 грам α -кислот	Смоли, %			Ефірна олія, %
				М'які	Тверді	Загальні	
Кумир	10,65	4,47	0,42	24,58	2,20	26,78	1,46
Поліський	8,11	4,45	0,55	18,89	2,25	21,08	0,77
Злато Полісся	4,82	6,69	1,38	18,42	1,78	20,20	1,27
Клон 18	3,1	8,16	2,63	13,90	1,72	15,62	0,38

У шишках хмелю сорту Клон 18 це навантаження більш ніж у 6 разів більше, ніж у хмелю сорту Кумир. Така біохімічна характеристика для даних сортів характерна з року в рік, якщо і є якісь зміни, вони пропорційні даним таблиці. Так, у 2001 році кількість смол та α -кислот була рівною їх кількості у 2003 році, але посушливе літо 2002 року не сприяло накопиченню гірких речовин у шишках даних сортів. Кількість α -кислот була значно нижчою, але у шишках сорту Кумир їх знайдено найбільше – 6,05 %, а у шишках хмелю сорту Клон 18 – лише 1,76 %. Смол відповідно визначено: 20 % у Кумира та лише 12 % у Клон 18.

Навантаження поліфенолів на 1 грам α -кислот за роками для даних сортів було таким:

Сорт	2001 рік	2002 рік	2003 рік	Середнє за три роки
Кумир	0,54	0,71	0,42	0,55
Поліський	0,81	0,97	0,55	0,77
Злато Полісся	1,27	2,56	1,38	1,73
Клон 18	2,61	4,35	2,63	3,19

Проаналізовано дані сорти на вміст α -кислот та ПФ через рік зберігання шишок хмелю. Відношення ПФ і α -кислот для даних сортів стало відповідно 0,72; 1,47; 2,05; 4,95 (дані 2001року). Зі збільшенням строку зберігання відношення ПФ і α -кислот зростає, тобто втрати α -кислот зростають швидше, ніж втрати поліфенолів. При охмелінні сула протягом 90 хвилин старим хмелем (за вмістом α -кислот) спостерігається значне зростання вмісту поліфенолів.

Слід відмітити, що показники біохімічного складу та відношення ПФ і α -кислот у 2002 році були не зовсім характерні для даних сортів. Відношення β - і α -кислот у названих сортах також зростає від сорту Кумир до сорту Клон 18.

Показники ефірної олії досліджуваних сортів дають право стверджувати, що дані сорти за вмістом її окремих компонентів значно

різняться. Так, у гірких сортах Поліський та Кумир відсутній фарнезен, але у ароматичних сортах його біля 20 відсотків. Вміст мірцену та β -пінену у гірких сортах значно вищий ніж у ароматичних.

Дослідження даних сортів велось і на вміст окремих груп ПФ, вони значно різняться за вмістом флавонолглікозидів, фенолкарбонових кислот, вільних та олігомерних катехинів. Флавонолглікозиди і фенолкарбонові кислоти також зростають від сорту Кумир до сорту Клон 18.

Етанольний екстракт сорту Наггет містить 47,3 % α -кислот, у CO_2 екстракту їх містилось 51,0 %. Відношення β -кислот і α -кислот у названих екстрактах майже однакове – 0,38 у етанольного та 0,46 у CO_2 . Ефірної олії більше у CO_2 екстракті – 3,5 мл на 100 грам, тоді як в етанольному екстракті 2,0 мл на 100 грам. Поліфенолів екстракти не містять.

Проведено охмеління сусла досліджуваними сортами хмелю та екстрактами і проаналізовано біохімічний склад охмеленого сусла та готового пива. Результати наведені в таблиці 2.

Охмеління сусла велось у розрахунку 80 мг/л α -кислот. Для кращого порівняння результатів дослід проведено на одному суслі, що містило 127,1 мг/л загальних ПФ та 40,1 мг/л антоціаногенів.

Таблиця 2. Вплив селекційних сортів хмелю та хмелепродуктів на фізико-хімічні показники охмеленого сусла і пива

100 % внесеної гіркоти за рахунок:	Охмелене сусло			Готове пиво		
	ПФ, мг/л	Антоціаногени, мг/л	Гіркота, од. ЕВС	ПФ, мг/л	Антоціаногени, мг/л	Гіркота, од. ЕВС
Хмелю сортів:						
- Кумир	164	48,2	40,75	139,4	34,8	25,5
- Поліський	172,2	53,2	41	147,6	39,0	29,5
- Злато Полісся	188,6	65,4	42,5	151,7	40,1	31
- Клон-18	262,4	112,6	45	205,0	65,4	36
Етанольного екстракту сорту Наггет	143,5	36,8	43	114,8	28,2	32
CO_2 -екстракту сорту Магнум	139,4	34,8	40	123	28,2	29

Одержані дані свідчать, що в готовому пиві міститься значно менше поліфенольних сполук та гірких речовин, ніж в охмеленому суслі. В процесі пивоваріння відбуваються втрати поліфенольних та гірких речовин. За даними Міхненко Т. Д. необхідно, щоб з нормою хмелю для охмеління вносилося не менше 130–140 мг/л поліфенолів, що забезпечує

більш повне освітлення сусла і отримання пива з високою колоїдною стійкістю.

Вміст α -кислот від сорту Кумир до сорту Клон 18 зменшувався, тому маса хмелю для охмеління на один літр сусла збільшувалась на 1,41 г (у сорті Кумир), 1,46 г, 2,27 г та 5,32 г у решти сортів відповідно. Тому вміст поліфенолів у суслі поступово зростав від 164 мг/л до 262,4 мг/л (відповідно зростанню відношення ПФ і α -кислот). Пиво, виготовлене з ароматичних сортів, також мало значно більшу кількість фенолкарбонових кислот, вільних та зв'язаних катехінів, флавонолглікозидів та антоціаногенів. У суслі, охмеленому тільки екстрактами, їх вміст мало відрізнявся від неохмеленого сусла.

Збільшення показника ПФ/ α -кислоти дало значне збільшення кількості загальних ПФ в охмеленому суслі і в готовому пиві. При охмелінні хмелем сорту Кумир отримали у готовому пиві 139,4 мг/л ПФ. Сорти Поліський, Злато Полісся, Клон 18 дали відповідно 147,6 мг/л; 151,7 мг/л; 205 мг/л ПФ. Якість пива зростала від першого варіанту до четвертого. При охмелінні екстрактами кращим було пиво, отримане з етанольного екстракту. Аналогічні варки пива з хмелем досліджуваних сортів проведено на міні-пивоварні Інституту, з проведенням дегустації пива. Найкращим визнано пиво з тонкоароматичного сорту хмелю Злато Полісся, на другому місці пиво з шишок хмелю Клон 18, менше балів отримало пиво з гірких сортів.

Висновки

1. Зі збільшенням навантаження ПФ на 1 г α -кислот кількість фенольних сполук у готовому пиві та його якість зростає.
2. Збільшення загальних поліфенолів у готовому пиві веде до збільшення окремих груп поліфенолів у ньому (фенолкарбонових кислот, флавонолглікозидів, катехінів).
3. Охмеління одними екстрактами веде до зменшення поліфенолів та погіршення якості пива.
4. При виготовленні пива необхідно враховувати особливості сортів хмелю і вміст у ньому не тільки α -кислот але і ПФ.

Перспективи подальших досліджень

Перспективні дослідження щодо впливу поєднання даних сортів один з одним та з екстрактами, та дія такого поєднання на біохімічний склад пива і його якість. Дослідивши вплив кількості ПФ на якість напою можна покращити його якість. Поєднання гірких, ароматичних сортів та екстрактів, дасть змогу, при кращій якості напою, економити хмелесировину.

Література

1. *Барабой В. А.* Биологическое действие растительных фенольных соединений. – К.: Наук. думка, 1976. – С. 270.

2. Горелова А. Г. Эстрогенная активность экстрактов хмеля // Материалы 10-ой науч. Конф. по фармакологии. – М., 1966. – Ч. 2. – С. 114–116.
 3. Годованый А. А, Ляшенко Н.И. Хмель и его использование. – К.: Урожай, 1990. – С. 3; С. 285.
 4. Хмель и хмелевые препараты в пивоварении. / Ежов И. С., Рейтман И. Г., Аксенова З. Н., Ляшенко Н. И., Емельянова З. И. –М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – С. 168.
 5. Запесочная Г. Г. Баньковский А. И. О флавоноидах некоторых лекарственных растений. // Лекарственные растения. Химия./ Тр. ВИЛР. – М.: Колос, 1969. –Т. 15. – С. 630–631.
 6. Запрометов М.И. Образование и функции фенольных соединений в высших растениях// Общая биология. –1970. –31, № 2. – С. 201–220.
 7. Запрометов М. И. Биосинтез фенольных соединений и его регуляция // Успехи современной биологии. –1971. –72, Вып. 2(5). – С. 219–252.
 8. Лікувальні властивості хмелю/ Ляшенко М. І., Михайлов М., Галак Г., Хоменко Т. // Харчова і переробна промисловість. – 2002. – № 12. – С. 19–20.
 9. Ляшенко Н. И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов. Житомир: Полісся, 2002. – С. 90–166; С. 207–230; С. 316–380.
 10. Ляшенко Н. И. Фенольные соединения в различных органах хмеля. // Физиология и биохимия культурных растений. – 1977. – Т. 9, Вып. 3. –С. 316–321.
 11. Минаева В. Г. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. – Новосибирск: Наука, 1978. – С. 140.
 12. Ahalitika – EBC, European Brebery Convention, fourth edition, 1987, 271 p.
 13. Harris G., Rickets R. W. // J. Ihst. Brew., 1959, v. 65, p. 331–333.
 14. Wolker Carolina Dr. Hop and Health. International Hop Crouers Convention.Canterbury Kent, England. 5–7 August, 2001.
-