

11

listopad 1995
ročník 41



ODBORNÝ ČASOPIS PRO VÝROBU NÁPOJŮ A BIOCHEMICKÉ TECHNOLOGIE
Vydává VÝZKUMNÝ ÚSTAV PIVOVARSKÝ A SLADAŘSKÝ, Praha, ve spolupráci s BMC, a. s.

Z výzkumu a praxe

SLOŽENÍ CHMELOVÝCH PRYSKYŘIC A SILIC ČESKÉHO CHMELE

Ing. František KROUPA, Chmelařský institut, s. r. o., Žatec

Klíčová slova: chmel (*humulus lupulus L.*), α -hořké kyseliny, β -hořké kyseliny, odrůdy českého chmele, vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC), plynová chromatografie (GC), chmelové pryskyřice, chmelová silice

1 ÚVOD

Jednou ze tří základních pivovarských surovin je chmel. Ve chmelové hlávce jsou obsaženy skupiny látek, které se více či méně uplatňují v kvalitě piva. Uděluji pivu charakteristickou chuť, hořkost, chmelové aroma a jiné důležité fyzikálně-chemické vlastnosti. Z této hledisek je pivovary vysoko ceněn žatecký poloraný červeňák, který je i na náročném světovém trhu chmelem stále uznáván za standard chmele špičkové kvality. Dnes, kdy se na našem trhu objevila řada chmelů a chmelových výrobků různého původu, je nutno věnovat velkou pozornost výběru a kontrole kvality této důležité vstupní suroviny.

Chemické složení chmele závisí na odrůdě, pěstebních a povětrnostních podmínkách a zároveň i na způsobu posklizňové úpravy chmele. Z pivovarského hlediska jsou nejdůležitější složkou chmelové pryskyřice a chmelové silice. Existuje řada analytických metod, kterými lze obsah a složení těchto látek ve chmelu přítomných hodnotit. Jedná se hlavně o tyto kvalitativní a kvantitativní analytické znaky: obsah α - a β -hořkých kyselin, jejich vzájemné poměry, relativní podíly kohumulonu a kolupulonu u jednotlivých hořkých kyselin, celkový obsah chmelové silice a její složení, které jsou pro danou odrůdu nebo skupinu odrůd charakteristické.

Zejména u chmelových pryskyřic se nabízí velké množství analytických postupů, z nichž některé se staly součástí doporučovaných analytických metodik EBC, ASBC a MEBAK: vážkové stanovení celkových pryskyřic a jejich různých frakcí podle Wöllmera [1] nebo Ganzlina [2,3]; spektrofotometrické stanovení α - a β -hořkých kyselin užívané zejména na americkém kontinentu [4], hojně používané konduktometrické stanovení α -hořkých kyselin [2, 3, 4] a v poslední době zejména specifická a přesná metoda pro stanovení α - a β -hořkých kyselin pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) [2, 4, 5, 6, 7].

S rozvojem dalších analytických metod a přístrojů se objevily i jiné speciální postupy, např.: mikrokolonová kapalinová chromatografie [8], micelární elektrokinetická chromatografie [9, 10] a plynová chromatografie ve spojení s hmotnostním detektorem [11].

U stanovení obsahu chmelové silice v sušině chmele se využívá její vlastnosti — vytékání v průběhu vaření chmele s vodní párou, tzv. destilace s vodní párou [3, 4, 12, 13]. Pro následné stanovení jednotlivých čistých složek obsažených ve chmelové silici se dříve s výhodou používala plynová chromatografie s klasickými — náplňovými kolonami (GC) [3], dnes však zejména kapilární

plynová chromatografie [13, 14, 15, 16], která umožňuje dokonalejší rozdělení složek chmelové silice, která je velmi komplikovanou směsí látek, jejichž počet převyšuje 200. Jde hlavně o uhlovodíky terpenického charakteru, které tvoří chmelovou silici ze tří čtvrtin, z nichž nejznámější jsou myrcen, karyofylen, humulen a farnesen. Další díl tvoří oxidované látky typu alifatických a terpenických alkoholů, aldehydů, ketonů, kyselin a jejich esterů atd.

Jsou však možné i jiné, šetrnější způsoby přípravy vzorku pro stanovení složení chmelové silice — ty jsou však z důvodů složité přístrojové techniky finančně velmi nákladné, např. vzorkování z parní fáze (tzv. statický head space) [14] nebo superkritická fluidní extrakce (SFE) [17].

Cílem této práce bylo zjistit, za pomocí moderních analytických metod, charakteristické průměrné hodnoty vybraných analytických znaků u povolených odrůd českého chmele. Protože se tyto ukazatele na našem pracovišti průběžně hodnotí, je možno předložit výsledky několikaletých sledování.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál

Všechny analyzované chmele pocházely ze základní školky povolených odrůd v areálu Chmelářského institutu, spol. s r. o. v Žatci (1987—1988) a lokality Kněžev (1988—1994), která plní úlohu polního depozita genotypů žateckého poloraného červeňáku včetně dvou povolených odrůd hybridního charakteru. V současné době je v České republice k pěstování povoleno 11 odrůd chmele — ze skupiny žateckého poloraného červeňáku je to 9 odrůd klonového původu (Blato, Blšanka, Lučan, Osvaldovy klony 31, 72 a 114, Podlešák, Siřem a Zlatan). Dále jsou k pěstování povoleny 2 odrůdy vyšlechtěné křížením — Bor (dříve označován jako VUCH 70) a Sládek (VUCH 71).

Vzorky byly sklízeny při dosažení technologické zralosti, běžným způsobem usušeny a skladovány v mrazáku.

Stanovení hořkých látek (podle Wöllmera)

Použité chemikálie a pomůcky: diethylether, neobsahující peroxid, p. a. (Lachema); n-hexan, p. a. (Lachema); destilovaná voda, methanol, p. a. (Lachema); sulfid sodný, Na₂S, 35 %, p. a. (Merck); octan olovnatý, p. a. (Lachema); tlaková láhev s oxidem uhličitým, 3,0 (Linde Technoplyn), destilační aparatura s Liebigovým chladičem, třepačka (Chirana)

Příprava vzorku a vlastní stanovení

Příprava vzorku a vlastní stanovení probíhalo dle metodiky v literatuře [1, 12].

Stanovení α- a β-hořkých kyselin metodou HPLC

Použité chemikálie a pomůcky: velmi čistá voda (zařízení NANOpure); methanol, p. a. (Lachema); kyselina fosforečná, H₃PO₄, 85 %, p. a. (Lachema); kyselina chlorovodíková, HCl, 35 %, p. a. (Lachema); diethylether, neobsahující peroxid, p. a. (Lachema); toluen, p. a. (Lachema); tetramethylammoniumhydroxid, 10% roztok, čistý (Lachema); chmelový extrakt o známém složení α- a β-hořkých kyselin (Versuchsstation Schweizerischer Brauerei); kapalinový chromatograf PU4002 PYE-UNICAM s příslušenstvím, rotační vakuová odparka, RVO-64 (Mikrotechna)

Chromatografické podmínky stanovení:

Skleněná separační kolona (3,3x150 mm) s náplní Separon SGX C18, zrnění 5 µm. Mobilní fáze měla složení methanol/voda/tetramethylammoniumhydroxid/kyselina fosforečná v poměru 400:100:13:5, průtok 0,8 ml/min, UV detekce při 270 nm, citlivost 0,32 AUFS, objem nástríku 10 µl, kolona s předkolonou byla termostatována na 40 °C.

Délka analýzy na HPLC byla 25 minut. Kvantitativní vyhodnocení chromatogramů bylo provedeno metodou vnějšího standardu.

Příprava vzorku a vlastní stanovení:

Pro přípravu vzorků byla použita metodika Dr. M. Ono [5] a EBC 7.4.1 [2]. Podmínky chromatografického stanovení byly změněny tak, aby lépe vyhovovaly uvedené koloně.

Stanovení hmotnosti chmelové silice a její složení

Chemikálie a pomůcky: destilovaná voda; n-hezan, p. a. (Lachema); diethylether, neobsahující peroxid, p. a. (Lachema); pentan, frakce do 35 °C, p. a. (Lachema); síran sodný bezvodý, Na₂SO₄, čistý (Lachema); petrolether, p. a. (Lachema); tlaková láhev s heliem, 4,6 (Linde Technoplyn); rotační vakuová odparka, RVO-64 (Mikrotechna); membránová vývěva MVD 2 (Labio); plynový chromatograf Varian 3400 s hmotnostním detektorem ITD 800

Chromatografické podmínky stanovení:

Měření byla prováděna na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem (GC-MS) s kapilární kolonou (0,25 mm × 30 m) DB-5, tloušťka filmu 0,25 mikronu. Teplota nástríku a detektoru (ITD 800) byla 220 °C, tlak helia na kapilární koloně byl 68,9 kPa a split poměr 1:50. Teplotní program pro kapilární kolonu byl následující:

60 °C, 5 minut

2 °C za minutu na 150 °C

5 °C za minutu na 220 °C

220 °C, 15 minut.

Příprava vzorku na vlastní stanovení:

Stanovení hmotnosti chmelové silice bylo provedeno podle ČSN 46 25 20 — Zkoušení chmele. [12] 10 mg takto vyizolované silice (bez následné

ho dělení na terpenickou a kyslíkovou frakci) bylo odváženo do zábrusové zkumavky a naředeno na objem 1 ml n-hexanem. Z takto připraveného vzorku bylo injektováno 0,5 µl do plynového chromatografu s hmotnostním detektorem (GC-MS). Chromatografická analýza za výše uvedených podmínek trvala 79 minut.

Kvalitativní vyhodnocení chromatogramu bylo provedeno na základě identifikace nejvýznamnějších složek pomocí analytických standardů, knihooven hmotnostních spekter a literárních údajů.

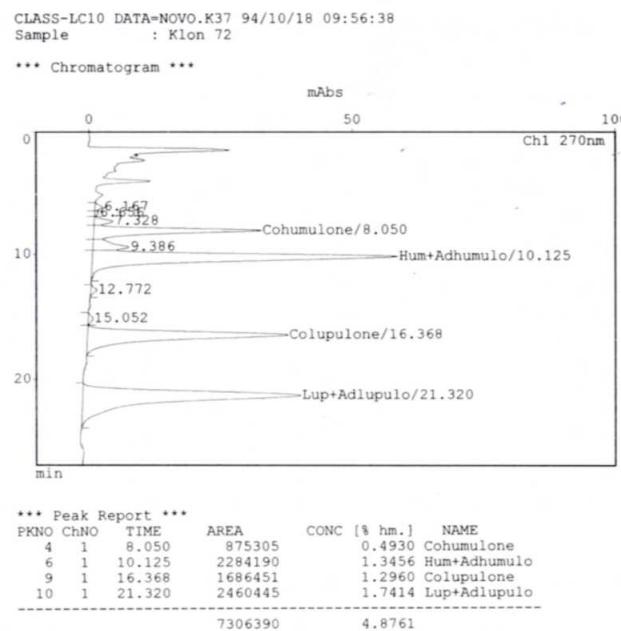
3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Chmelové pryskyřice

Obsah α -hořkých kyselin byl zjišťován gravimetrickou metodou podle Wöllmerra [1, 12]. Průměrný obsah α -hořkých kyselin pro všechny odrůdy skupiny žateckého poloraného červeňáku je zachycen na obrázku 1 — uvedený graf zobrazuje obsah humulonu v lokalitě Kněževes v letech 1990 až 1994. Jak je z grafu patrné, obsah humulonu v jednotlivých letech kolísá a přestože je geneticky determinován, je velmi závislý na pěstebních a povětrnostních podmínkách daného roku. Důležitým poznatkem je také okolnost, že ačkoliv jsou průměrné hodnoty α -hořkých kyselin u sklizní v jednotlivých letech velmi rozdílné [18], lokalita v Kněževsi si udržuje poměrně vysoký obsah těchto látek.

Na obrázku 2 je znázorněn typický HPLC chromatogram analýzy α - a β -hořkých kyselin u žateckého poloraného červeňáku (Osvaldův klon 72). Dělící účinnost kolony byla dobrá, mezi páry kohumulonu a směsného páku humulonu a adhumulonu se objevoval malý pák neznámé sloučeniny, který byl důležitý jako test správného dělení jednotlivých složek vzorku.

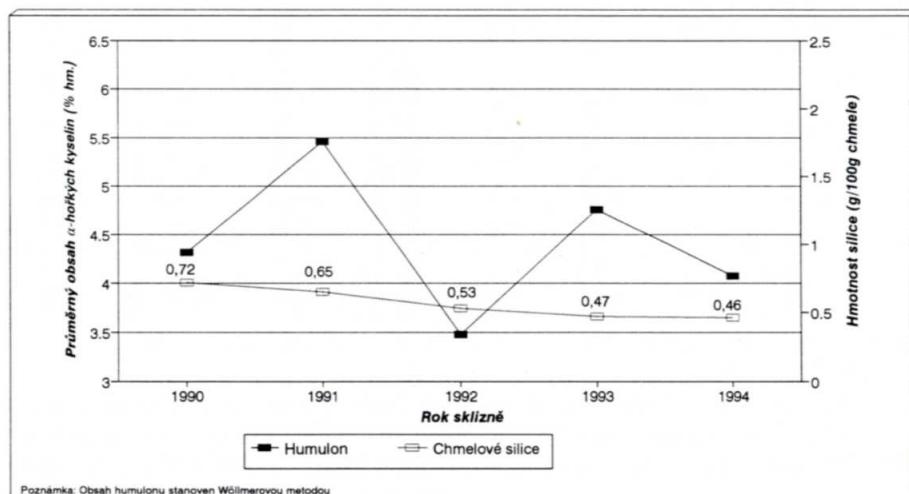
Přehled výsledků stanovení podílu kohumulonu, kolupulonu a poměru α -hořkých kyselin/ β -



Obr. 2. HPLC chromatogram chmelových pryskyřic žateckého poloraného červeňáku (Osvaldův klon 72)

frakce pro jednotlivé chmelové odrůdy v průběhu let 1987 až 1994 je uveden v tabulkách 1, 2 a 3. Zjištěné hodnoty potvrzují fakt, že odrůdy získané klonovou selekcí (Aromat, Blato, Lučan, Osvaldový klony 31, 72 a 114, Podlesák, Siřem, Universal a Zlatan) nelze na základě rozboru chmelových pryskyřic metodou HPLC mezi sebou prakticky rozlišit [19, 20]. Všechny patří do genetické skupiny žateckého poloraného červeňáku, kterou pak lze za uvedené období charakterizovat následujícími hodnotami:

zastoupení kohumulonu 25,5 % rel.
kolupulonu 41,3 % rel.
poměr α -hořkých kyselin/ β -frakce 0,60.
Výsledky odpovídají a potvrzují obecně známé závěry, že jemné aromatické chmele se vyznačují



Obr. 1. Průměrné obsahy α -hořkých kyselin a chmelové silice u žateckého poloraného červeňáku v letech 1990—1994 (lokalita Kněževes)

Tabulka 1. Zastoupení kohumulonu u odrůd českého chmele v letech 1987—1994

Odrůda	kohumulon (% rel.)							Aritmetický průměr (%)	Směrodatná odchylka (%)
	1987	1988	1990	1991	1992	1993	1994		
Osvaldův klon 31	25,3		25,1	23,5	26,2	25,5	25,0	25,1	0,9
Osvaldův klon 72	27,3	23,9	25,3	24,3	26,2	25,8	25,9	25,5	1,2
Osvaldův klon 114	29,7		25,7	24,4	25,9	26,0	25,1	26,1	1,8
Aromat				25,8	25,6	25,6	23,4	25,1	1,1
Blato			25,5	24,8	26,9	26,2	25,1	25,7	0,9
Lučan			24,2	24,0	26,2	26,5	23,8	24,9	1,3
Podlešák	26,9	23,0	23,7	26,1	25,5	24,0	25,2	24,9	1,4
Sířem	28,7		23,7	23,4	26,3	24,4	24,9	25,2	2,0
Universal			25,1	26,9	26,4	24,8	24,6	25,6	1,0
Zlatan	2,70		26,6	25,6	26,8	26,4	26,2	26,4	0,5
Bor	27,9	28,7	23,5	26,5	26,4	24,2	29,3	26,6	2,2
Sládek		26,9	24,7	25,1	26,6	22,5	26,2	25,3	1,6

Poznámka: hodnoceny plochy píků jednotlivých analogů α -hořkých kyselin

Tabulka 2. Zastoupení kolupulonu u odrůd českého chmele v letech 1987—1994

Odrůda	kolupulon (% rel.)							Aritmetický průměr (%)	Směrodatná odchylka (%)
	1987	1988	1990	1991	1992	1993	1994		
Osvaldův klon 31	40,4		38,7	40,8	42,0	40,9	42,7	40,9	1,4
Osvaldův klon 72	40,6	40,7	40,5	41,9	42,3	41,1	42,3	41,3	0,8
Osvaldův klon 114	43,0		39,0	42,0	40,9	41,3	42,9	41,5	1,5
Aromat				42,4	40,7	40,8	41,9	41,5	0,8
Blato			40,8	42,4	42,0	41,0	43,2	41,9	1,0
Lučan			39,2	43,7	41,6	42,7	41,3	41,7	1,7
Podlešák	42,0	38,1	38,3	43,7	41,1	39,8	42,7	40,8	2,2
Sířem	43,8		38,7	42,1	42,4	39,0	41,0	41,2	2,0
Universal			39,4	41,3	41,8	39,1	41,0	40,5	1,2
Zlatan	42,3		39,4	42,3	42,1	42,5	42,5	41,9	1,2
Bor	42,5	40,5	42,7	40,5	45,0	40,6	48,8	42,9	3,1
Sládek		42,1	45,0	46,7	48,0	42,6	47,1	45,3	2,5

Poznámka: hodnoceny plochy píků jednotlivých analogů β -hořkých kyselinTabulka 3. Poměr obsahu α -hořkých kyselin a β -frakce u odrůd českého chmele v letech 1987—1994

Odrůda	α -hořké kyseliny/ β -frakce							Aritmetický průměr (%)	Směrodatná odchylka (%)
	1987	1988	1990	1991	1992	1993	1994		
Osvaldův klon 31	0,39	0,50	0,66	0,67	0,66	0,65	0,62	0,59	0,11
Osvaldův klon 72	0,48	0,60	0,71	0,62	0,38	0,43	0,66	0,55	0,12
Osvaldův klon 114	0,54		0,69	0,70	0,46	0,53	0,62	0,59	0,10
Aromat	0,68	0,68		0,67	0,49	0,59	0,55	0,61	0,08
Blato	0,55	0,42	0,72	0,56	0,52	0,76	0,55	0,58	0,12
Lučan	0,40		0,77	0,59	0,73	0,70	1,04	0,71	0,21
Podlešák		0,69	0,74	0,70	0,51	0,76	0,69	0,68	0,09
Sířem	0,48	0,50	0,71	0,75	0,46	0,84	0,56	0,61	0,15
Universal	0,54		0,69	0,57	0,51	0,69	0,56	0,59	0,08
Zlatan	0,52	0,49	0,52	0,64	0,45	0,59	0,41	0,52	0,08
Bor	1,30	1,49	1,10	1,34	1,07	1,37	0,88	1,22	0,21
Sládek	0,78	0,89	0,85	0,85	0,69	0,68	0,50	0,75	0,14

Poznámka: poměry α -hořkých kyselin a β -frakce jsou vypočteny na základě výsledků rozboru chmele podle Wöllmera

nižším podílem kohumulonu a kolupulonu ve chmelových pryskyřicích a současně vyšším obsahem β -hořkých kyselin než α -hořkých kyselin. [15, 21]

Jiná situace je u odrůd Bor (dříve VÚCH 70), a Sládek (VÚCH 71). Jde o jediné dvě odrůdy hy-

bridního původu v současné době povolené k pěstování v České republice. Jedná se o několikanásobné křížence s výrazným podílem žateckého pololaného červeňáku v genotypu.

Odrůda Bor má mírně zvýšený podíl kohumulonu 26,6 % rel. a kolupulonu 42,9 % rel., kterými je

podobný žateckému poloranému červeňáku, ale poměr α -hořkých kyselin/ β -frakce je více než dvojnásobný (ve prospěch α -hořkých kyselin) 1,22. Tímto parametrem je pak velmi snadno odlišitelný od ostatních povolených odrůd.

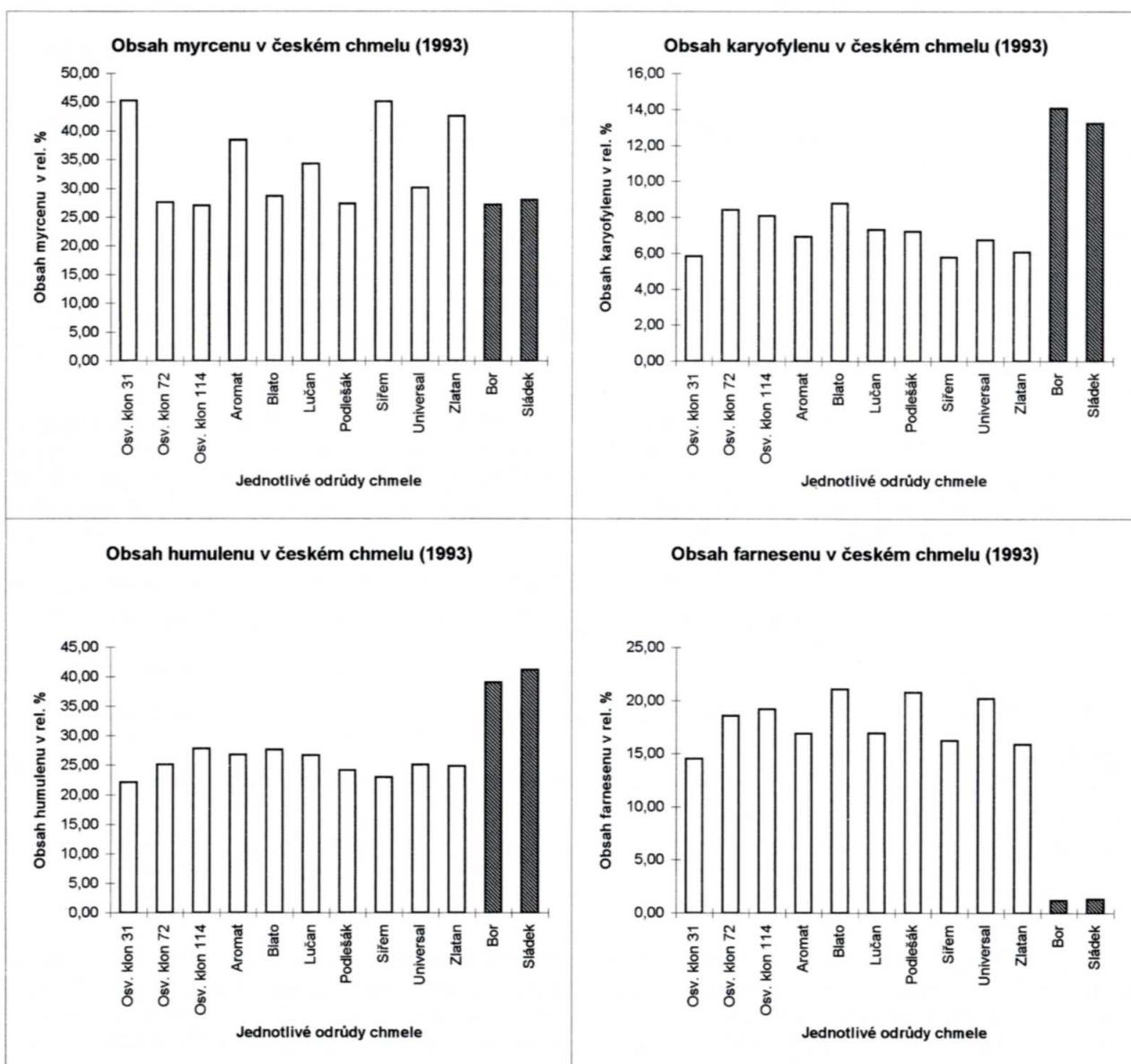
Odrůda Sládek má podobný podíl kohumulonu 25,3 % rel. a poměr α -hořkých kyselin/ β -frakce 0,75, kterými se podobá žateckému poloranému červeňáku, ale odlišuje se zvýšeným podílem kohumulonu 45,3 % rel.

Chmelové silice

Výsledky stanovení obsahu celkové silice v sušině chmele a relativní zastoupení jednotlivých složek v silici u povolených odrůd chmele v průběhu let 1990 až 1994 jsou uvedeny v tabulkách 4, 5 a 6.

Dále je zde již výše zmiňovaný obrázek 1, který graficky zachycuje průměrné obsahy celkové silice v sušině chmele u skupiny odrůd žateckého poloraného červeňáku v jednotlivých letech. Z obrázku je zřejmé, že po počátečním poklesu obsahu celkové silice se její obsah v posledních dvou letech prakticky nemění. Ukazuje se, že obsah celkové silice ve chmelu je parametr, který není tak významně ovlivňován povětrnostními podmínkami a nekolisá tolik jako α -hořké kyseliny.

Jinou otázkou je složení chmelové silice. Z látek obsažených ve chmelové silici jsou z hlediska odrůdové identifikace nejvýznamnější terpenické uhlovodíky myrcen, karyofylen, humulen a farnesen, jejichž obsahy a poměry jsou u jednotlivých odrůd vázány geneticky. V tabulkách 4, 5 a 6 jsou



Obr. 3. Zastoupení nejdůležitějších terpenických uhlovodíků v českém chmelu v roce 1993

Tabulka 4. Hodnocení chmelových silic — žatecký poloraný červeňák, lokalita Kněževes

Rok sklizně	Hmot- nost silice (g/100 g suš. chmele)	suma silice — průměrný obsah jednotlivých složek (% rel.)																											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	19	22	23	26	27	28	29	30	31	32	33
		alfa-pinén	beta-pinén	myrcen			heptanová kys., ME	limonen	2-nonanon	linalool	oktanová kys., ME	2-dekanon	6-nonanonová kys., ME	nonanová kys., ME	undekanon	2-undekanon	4-dekanová kys., ME	2-dodekanon	karyofylén	humulen	farnesen	beta-selinén	alfa-selinén	2-tridekanon	gamma-kadinen	delta-kadinen	selina-4,7-dien	selina-3,7-dien	2-pentadekanon
1990	0,72	0,06	0,49	40,32		0,29	0,50	0,22	0,30	0,12	0,29	0,13	0,16	0,17	1,16	1,63	0,16	6,18	21,84	14,86		0,92					0,08		
1991	0,65	0,06	0,69	42,71		0,54	0,74	0,37	0,49	0,35	0,33	0,18	0,32	0,24	1,44	2,48	0,19	5,41	16,75	15,28	0,21	0,26	1,00	0,81	0,95		0,11		
1992	0,53	0,11	0,87	42,10		0,67	0,66	0,13	0,61	0,17	0,38	0,19	0,29	0,18	1,01	1,84	0,19	5,95	20,23	14,01	0,24	0,29	0,79	0,79	0,93	0,07	0,10	0,18	
1993	0,47	0,04	0,48	34,63		0,33	0,42	0,27	0,31	0,15	0,31	0,08	0,17	0,15	1,15	1,58	0,15	7,12	25,32	18,03	0,22	0,25	0,69	0,77	0,79	0,03	0,07		
1994	0,46	0,06	0,45	50,81		0,18	0,38	0,15	0,23	0,15	0,18	0,09	0,12	0,22	1,22	1,57	0,12	4,73	19,30	9,97	0,12	0,16	0,78	0,46	0,53		0,08	0,11	
Aritmetický průměr	0,59	0,07	0,63	39,94		0,46	0,58	0,25	0,43	0,20	0,33	0,15	0,24	0,19	1,19	1,88	0,17	6,17	21,04	15,55	0,22	0,27	0,85	0,79	0,89	0,05	0,09	0,12	
Směrodatná odchylka	0,11	0,03	0,19	3,68		0,18	0,15	0,10	0,15	0,10	0,04	0,05	0,08	0,04	0,18	0,41	0,02	0,71	3,56	1,74	0,02	0,02	0,14	0,02	0,09	0,03	0,02	0,05	

Poznámka: Statistické hodnoty zahrnují roky 1990—1993

Tabulka 5. Hodnocení chmelových silic — Bor, lokalita Kněževes

Rok sklizně	Hmot- nost silice (g/100 g suš. chmele)	suma silice — průměrný obsah jednotlivých složek (% rel.)																											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	19	22	23	26	27	28	29	30	31	32	33
		alfa-pinén	beta-pinén	myrcen			heptanová kys., ME	limonen	2-nonanon	linalool	oktanová kys., ME	2-dekanon	6-nonanonová kys., ME	nonanová kys., ME	undekanon	2-undekanon	4-dekanová kys., ME	2-dodekanon	karyofylén	humulen	farnesen	beta-selinén	alfa-selinén	2-tridekanon	gamma-kadinen	delta-kadinen	selina-4,7-dien	selina-3,7-dien	2-pentadekanon
1990	0,77	0,06	0,56	33,07	0,28	0,52	0,33	0,49	0,14	0,24	0,33	0,11	0,06	0,09	0,07	0,82	1,18	0,09	11,85	38,17	0,16		0,72			0,04			
1991	0,63	0,09	0,76	45,10	0,34	0,61	0,92	1,10	0,30	0,39	1,00	0,19	0,17	0,31	0,25	1,83	2,76	0,18	8,38	26,60	0,30	0,17	0,38	0,83	0,68	1,10			
1992	0,55	0,11	0,85	30,62	0,13	0,50	0,63	0,71		0,41	0,24	0,19		0,18		0,74	1,00		13,39	40,19	0,84	0,27	0,62	0,67	0,86	1,78			
1993	0,47	0,07	0,53	27,18	0,09	0,49	0,34	0,51	0,23	0,29	0,12	0,20		0,07	0,13	1,46	0,76	0,16	14,08	39,04	1,20	0,33	0,55	0,95	0,88	1,57	0,11	0,12	
1994	0,73	0,05	0,48	70,76	0,07	1,24	0,50	0,44	0,05	0,15	0,36	0,05	0,15	0,19	0,03	0,41	1,51		3,61	15,49		0,10	0,14	0,12	0,23	0,32			
Aritmetický průměr	0,61	0,08	0,68	33,99	0,21	0,53	0,56	0,70	0,22	0,33	0,42	0,17	0,12	0,16	0,15	1,21	1,43	0,14	11,93	36,00	0,63	0,26	0,52	0,79	0,81	1,48			
Směrodatná odchylka	0,13	0,02	0,16	7,79	0,12	0,05	0,28	0,28	0,08	0,08	0,39	0,04	0,08	0,11	0,09	0,52	0,91	0,05	2,54	6,32	0,48	0,08	0,12	0,12	0,11	0,35			

Poznámka: Statistické hodnoty zahrnují roky 1990—1993

shrnutý výsledky hodnocení až 33 sloučenin pro každou odrůdu a rok sklizně. Identifikace terpenických látek pomocí hmotnostních spekter je však v mnoha případech velmi obtížná a nejednoznačná vzhledem k jejich malým odlišnostem.

Tabulka 4 uvádí průměrné hodnoty složek silice všech povolených odrůd klonového původu. Opět

se totiž potvrdilo, stejně jako u chmelových pryskyřic, že jednotlivé odrůdy skupiny žateckého poloraného červeňáku nelze na základě analýzy chmelové silice od sebe rozlišit. To dobře vystihuje obrázek 3, na kterém jsou grafy s obsahy nejvýznamnějších terpenických uhlovodíků ve všech u nás povolených a pěstovaných odrůdách. Kro-

Tabulka 6. Hodnocení chmelových silic — Sládek, lokalita Kněževs

Rok sklizně	Hmot- nost silice (g/100 g suš. chmele)	suma silice — průměrný obsah jednotlivých složek (% rel.)																												
		1 alfa-pinien	2 beta-pinien	3 myrcen	4	5	6 heptanová kys., ME	7 limonen	8 2-nonanon	9 linalool	10 oktanová kys., ME	11 2-dekanon	12 6-nonanonová kys., ME	13 nonanonová kys., ME	14 undekanon	15 2-undekanon	16 4-dekanová kys., ME	18 2-dodekanon	19 karyofylen	22 humulen	23 farnesenu	26 beta-selinenu	27 alfa-selinenu	28 2-tridekanon	29 gamma-kadinenu	30 delta-kadinenu	31 selina-4,7-dien	32 selina-3,7-dien	33 2-pentadekanon	
1990	0,84	0,05	0,54	38,97	0,12	0,30	0,22	0,41	0,23	0,18	0,30	0,16	0,03	0,12	0,08	1,07	0,98	0,12	11,96	34,91	0,07	0,41							0,05	
1991	0,93	0,07	0,71	42,08	0,15	0,36	0,50	0,64	0,39	0,36	0,72	0,30		0,28		2,03	1,78	0,23	10,28	28,25	0,16	0,18	0,46	1,13	0,32	1,47				
1992	0,94	0,11	0,81	35,70	0,09	0,30	0,54	0,59	0,21	0,30	0,41	0,26		0,26	0,05	1,15	1,32	0,18	12,76	32,30	0,58	0,24	0,56	0,86	1,07	1,85	0,13	0,16		
1993	0,43	0,05	0,42	28,04	0,03	0,07	0,27	0,39	0,47	0,18	0,19	0,31		0,09	0,15	1,79	1,16	0,19	13,23	41,19	1,30	0,25	0,43	0,89	0,82	1,30	0,08	0,10		
1994	0,99	0,01	0,22	56,12	0,06	0,61	0,28	0,24	0,11	0,18	0,35	0,10	0,07	0,19	0,04	0,61	1,30	0,05	7,26	26,82	0,28	0,11	0,20	0,37	0,52	0,61				
Aritmetický průměr	0,79	0,07	0,62	36,20	0,10	0,26	0,38	0,51	0,33	0,26	0,41	0,26		0,19	0,09	1,51	1,31	0,18	12,06	34,16	0,53	0,22	0,48	0,82	0,74	1,54	0,11	0,13		
Směrodatná odchylka	0,24	0,03	0,17	6,03	0,05	0,13	0,16	0,13	0,13	0,09	0,23	0,07		0,10	0,05	0,47	0,34	0,05	1,30	5,43	0,56	0,04	0,07	0,30	0,38	0,28	0,04	0,04		

Poznámka: Statistické hodnoty zahrnují roky 1990–1993

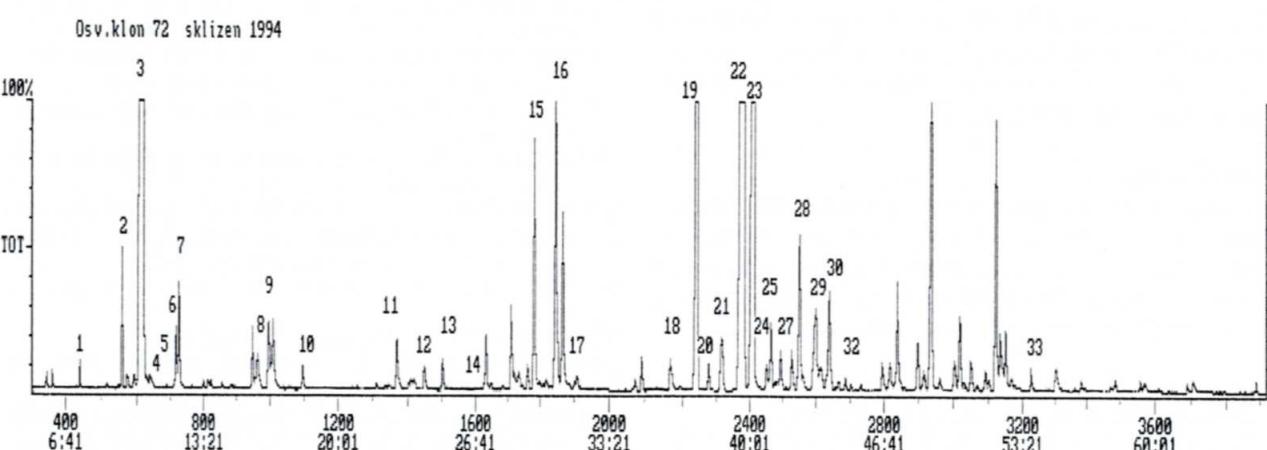
mě odrůd Bor a Sládek mají všechny ostatní odrůdy obdobný charakter a složení silice.

Tabulky 5 a 6 uvádějí průměrné hodnoty jednotlivých složek silice pro hybridní odrůdy Bor a Sládek. Příslušné GC chromatogramy chmelových silic všech odrůd chmele jsou na obrázcích 4, 5 a 6.

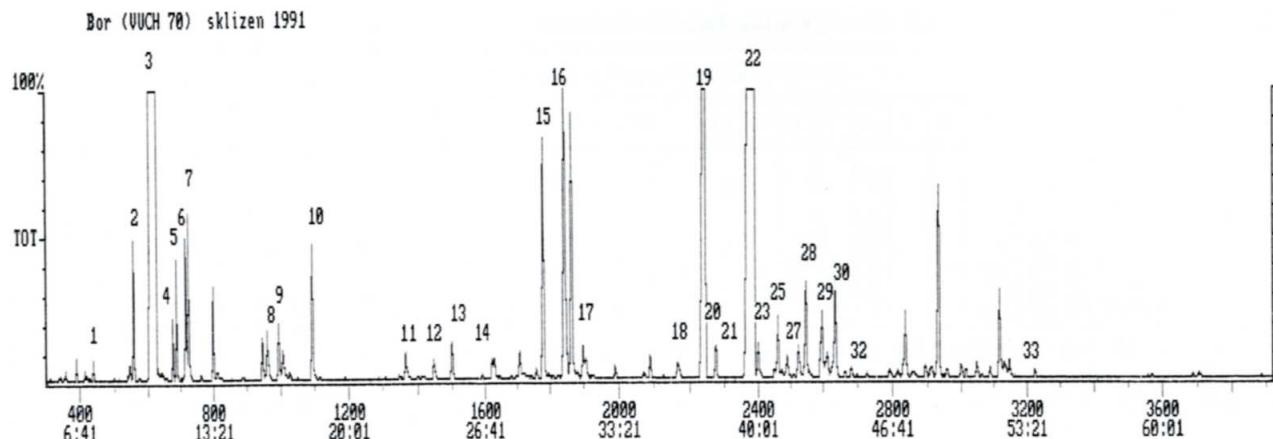
Porovnáním dosažených výsledků zjistíme, že nejmarkantnějšími znaky žateckého poloraného červeňáku, které jej výrazně odlišují od nově povolených odrůd, jsou obsahy karyofylenu 6,2 % rel., humulenu 21,0 % rel., farnesenu 15,5 % rel., α - a β -selinenů 0,5 % rel., γ - a δ -kadinenu 1,7 % rel. a nepřítomnost (nebo zanedbatelné množství) dosud neidentifikovaných sloučenin (píky č. 4 a 5).

U odrůd Bor a Sládek bylo ve sledovaném období dosaženo průměrných hodnot karyofylenu 11,9 (pro Sládek 12,1) % rel., humulenu 36,0 (34,2) % rel., zanedbatelného množství farnesenu 0,6 (0,5) % rel., α - a β -selinenů 0,8 (0,7) % rel., γ - a δ -kadinenu 2,3 (2,3) % rel. a přítomnost dosud neidentifikovaných sloučenin (píky č. 4 a 5) v množství 0,2 a 0,5 (0,1 a 0,3) % rel. Z těchto hodnot je patrné, že rozdíly ve složení chmelových silic u Boru a Sládka jsou málo výrazné.

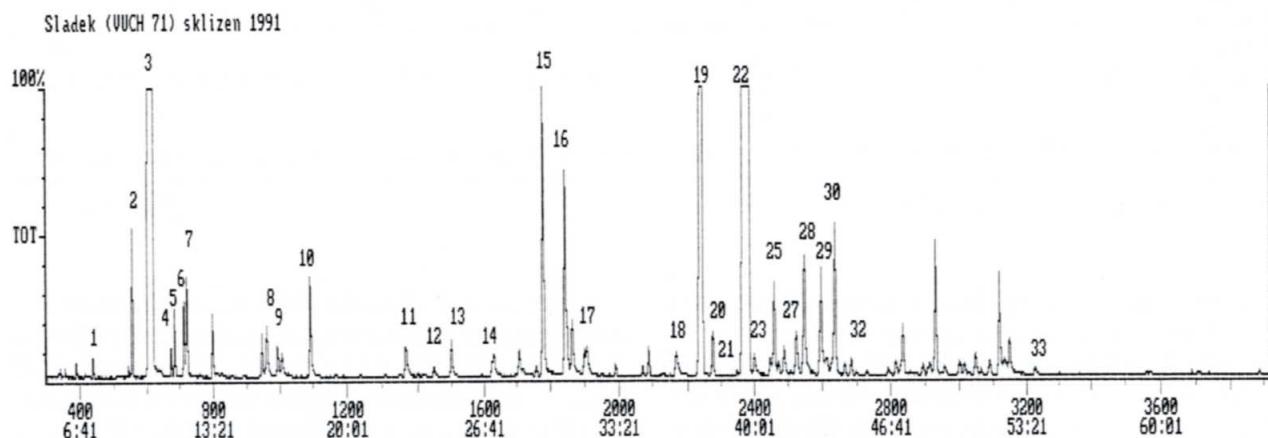
Do statistického hodnocení složení silic jsou zahrnuty výsledky sledování pouze v letech 1990 až 1993. V roce 1994 lze totiž pozorovat významné odchylky od dlouhodobých průměrů — u žateckého poloraného červeňáku šlo zejména o vyšší ob-



Obr. 4. GC chromatogram chmelových silic žateckého poloraného červeňáku (Osvaldův klon 72)



Obr. 5. GC chromatogram chmelových silic odrůdy Bor



Obr. 6. GC chromatogram chmelových silic odrůdy Sládek

sah myrcenu o 10 % rel. a nižší obsah farnesenu o cca 5 % rel. U hybridních odrůd Bor a Sládek došlo k ještě významnějším změnám — obsah myrcenu byl vyšší o 36 (pro Sládek o 20) % rel., a naopak nižší byl obsah karyofylenu o 8 (5) % rel. a humulenu o 20 (8) % rel. Příčinou tohoto stavu by mohla být částečně i předčasná sklizeň [22], která by neumožnila chmelové rostlině dosáhnout optimální technologické zralosti hlávek, ale zejména mimořádné povětrnostní podmínky loňského vegetačního období [23].

Poděkování

Děkuji oddělení genetiky a šlechtění (ing. F. Beránkovi, CSc. a ing. A. Rígrovi, CSc.) Chmelařského institutu, s. r. o., za spolupráci při zajišťování vzorků chmele. Dále děkuji paní M. Jakubekové za technickou spolupráci a asistenci.

Literatura

- [1] WÖLLMER, W.: Woch. Brau., **47**, 1930, s. 1
- [2] ANALYTICA EBC, 4th. edn., Brauerei- und Getränke Rundschau, Zürich, 1987, s. E113, E117, E123
- [3] BRAUTECHNISCHE ANALYSENMETHODEN (MEBAK), Verlag Freising-Weihenstephan, 1979 (Band I) a 1982 (Band II), s. 212, s. 456
- [4] METHODS OF ANALYSIS OF THE ASBC, 8th. edn., American Society of Brewing Chemists, St. Paul, 1992, Hops-6A, 6B
- [5] ONO, M. et al.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **41**, 1983, s. 19
- [6] NICKERSON, G. B., WILLIAMS, P. A., HAUNOLD, A.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **44**, 1986, s. 91
- [7] HERMANS-LOKKERBOL, A. C. J., VERPOORT, R.: J. Chromatogr. A, 669, 1994, s. 65
- [8] SANDRA, P. et al.: J. High Resolut. Chromatogr., **13**, 1990, s. 527
- [9] VINDEVOGEL, J., SANDRA, P.: J. High Resolut. Chromatogr., **14**, 1991, s. 795
- [10] VINDEVOGEL, J., SANDRA, P.: Introduction to micellar electrokinetic chromatography, Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, 1992
- [11] MURAKAMI, A. et al.: J. Inst. Brew., **92**, 1986, s. 452
- [12] ČSN 46 25 20, Zkoušení chmele, 1965
- [13] ČSN 46 25 20—12, Zkoušení chmele, 1995, ve schvalovacím řízení
- [14] FREUNDORFER, G. F.: Rechnergestützte Verfahren zur Sortenerkennung bei Hopfen und Hopfengprodukten auf der Basis der ätherischen öle (Dissertation), Technischen Universität München, 1990

- [15] FORSTER, A., SCHMIDT, R.: Brauwelt, **40**, 1993, s. 2036
- [16] KENNY, S. T.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **48**, 1990, s. 3
- [17] DAVID, F. et al.: Hewlett-Packard Application Note 228—115, May 1990
- [18] KROFTA, K., KROUPA, F.: Sborník „70. výročí chmelářského výzkumu v České republice.“ Chmelářský institut, 1995, s. 61
- [19] HAUTKE, P., KROUPA, F.: Výzkum technologických vlastností kultivarů, rezidui a mikroelementů z hlediska zdravotní nezávadnosti surovin, VŠÚCH Žatec, 1987, s. 17
- [20] KROUPA, F.: Kvas. prům., **38**, 1992, s. 129
- [21] NARZISS, L.: International Edition of „Hopfen-Rundschau“, **43**, August 1992, s. 18
- [22] HAUTKE, P. et al.: Výzkum kvality chmele, VŠÚCH Žatec, 1984
- [23] KROFTA, K., KROUPA, F.: Chmelářství, **68**, 1995, s. 59

Lektoroval doc. ing. J. Čepička, CSc.
Do redakce došlo 15. 8. 1995

Kroupa, F.: Složení chmelových pryskyřic a silic českého chmele. Kvas. prům., **41**, 1995, č. 11, s. 337—345.

Metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie, plynové chromatografie a vážkovým stanovením byly zkoumány u všech povolených odrůd českého chmele kvantitativní a kvalitativní analytické znaky (poměr α -hořkých kyselin/ β -frakce, relativní podíly kohumulonu a kolupulonu u jednotlivých hořkých kyselin, celkový obsah chmelové silice a její složení), které jsou pro danou odrůdu nebo skupinu odrůd charakteristické.

Potvrdoilo se, že odrůdy získané klonovou selekcí (tj. vegetativně množená potomstva jedné nebo souboru rostlin) nelze takto mezi sebou prakticky rozlišit a lze je charakterizovat průměrnými hodnotami, které jsou platné pro všechny odrůdy ze skupiny žateckého poloraného červeňáku. Snadno můžeme naopak rozlišit odrůdy získané generativní cestou (křížením). Jejich biochemická charakteristika je natolik odlišná, že je lze velmi dobře identifikovat.

Kroupa, F.: Hop Resins and Czech Hops Essential Oils Composition. Kvas. prům., **41**, 1995, No. 11, pp 337—345.

By using HPLC-method, gas chromatography and balance determination, Czech hops allowed varieties underwent assessment with respect to their quantitative and qualitative analytical character (eg. α -acids/ β -fraction ratio, cohumulon and colupulon relative fraction found out in individual bitter acids, essential oil total content and its composition) which are typical for given variety or their groups.

It was confirmed that by clone selection obtained varieties (eg. vegetative propagated progenies of one plant or their groups) cannot be distinguished and can be characterized by average values valid for all varieties from the Saaz semi-early red wine hop group.

On the contrary, varieties obtained by generative method (hybridization) can be distinguished very simply. Their biochemical characteristics are enough different that it can be easily identified.

Kroupa, F.: Zusammensetzung der Hopfen-Harze und -Öle des tschechischen Hopfens. Kvas. prům. **41**, 1995, Nr. 11, S. 337—345.

Mittels der Methoden der hochwirksamen Flüssigkeitschromatographie, der Gaschromatographie und auch gravimetrisch wurden bei allen genehmigten Sorten des tschechischen Hopfens die quantitativen und qualitativen analytischen Merkmale studiert (Verhältnis Alphabittersäuren/Beta-Fraktion, relative Anteile des Cohumulons und Colupulons bei den einzelnen Bittersäuren, der Gesamtgehalt des Hopfenöls und seine Zusammensetzung), die für die konkrete Sorten und Sortengruppen charakteristisch sind.

Es wurde bestätigt, dass die durch Klonenselektion gewonnenen Sorten (d.h. vegetativ vermehrte Nachkommenschaften einer Pflanze oder einer Pflanzengarnitur) auf diese Weise voneinander nicht unterschieden werden können und das man sie durch die für alle Sorten aus der Gruppe des Saazer halbfrihen Rothopfens gültige Durchschnittswerte charakterisieren kann. Die auf generativem Weg (durch Kreuzung) gewonnenen Sorten können dagegen problemlos differenziert werden. Ihre biochemische Charakteristik ist dermassen ausgeprägt, dass sie sehr gut identifizierbar sind.

Кроупа, Ф.: Состав хмелевых смол и эфирных масел чешского хмеля. Квас. прум., **41**, 1995, № 11, стр. 337—345.

Методом высокоеффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии и весовым определением для всех допускаемых сортов чешского хмеля искались количественные и качественные аналитические знаки (отношение α -горьких кислот/ β -фракции, относительные доли когумулона и колупулона для отдельных горьких кислот, суммарное содержание хмелевого эфирного масла и его состав), которые для данного сорта или для группы сортов характерны.

Было подтверждено, что породы, полученные клонированием (т. е. вегетативно размножаемые потомства одного растения или их ансамбля) таким образом нельзя практически отличить друг от друга, и можно их характеризовать средними величинами, которые справедливы для всех сортов из группы жатецкого полувспахиваемого красноватого сорта. Наоборот, легко можно различить породы, полученные генеративным путем (скрещиванием). Их биохимическая характеристика настолько разна, что их можно весьма хорошо идентифицировать.