

СУЧАСНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ХМЕЛЮ

Т. П. Гринюк,
Л. В. Проценко,
кандидат технічних наук,

М. І. Ляшенко,
доктор технічних наук,

Р. І. Рудик,
кандидат
сільськогосподарських наук,

А. С. Власенко,
О. В. Черненко

Інститут сільського
господарства Полісся НААН

групи гірких сортів стабільно висока кількість олії встановлена в шишках сорту Руслан – 2,87 мл/100 г. Усі ароматичні та гіркий сорт Промінь мали в складі ефірної олії досить високий вміст фарнезену від 11,5 до 18,2%. Найбільше гумулену — до 32,5% визначено в шишках сорту Ксанта. Таким чином, у вітчизняних сортах хмелю вміст та склад ефірної олії відповідає паспортним даним досліджуваних сортів. **Висновки.** Якісний склад компонентів ефірної олії та їх співвідношення в шишках хмелю не залежить від групової приналежності сорту і його хімічного складу, агротехніки вирощування та погодних умов, а є сортовою ознакою, тобто контролюється на рівні геному, і є одним з біохімічних критеріїв ідентифікації селекційних сортів хмелю.

Ключові слова: ефірна олія хмелю, мірцен, каріофілен, фарнезен, гумулен, сорти хмелю.

Сучасний розвиток хімічних та біологічних наук потребує більш глибокого проникнення в сутність досліджуваних процесів, детального аналізу хімічного складу різноманітних розчинів та біологічних об'єктів. Крім цього, для хімічного та біологічного виробництва, в тому числі для визначення компонентів рослинної сировини при використанні у харчовій промисловості та фармакології, характерне постійне зростання вимог до чистоти продуктів, що випускаються, посилення методів контролю, тенденція до застосування кількісних критеріїв при оцінці їх якості. Через що потребується детальне вивчення вмісту окремих компонентів, що визначають стан біологічних систем або якість продуктів. Вирішення цих задач, як правило, неможливе без використання сучасних, достатньо ефективних методів поділу складних розчинів. Одним серед таких методів є хроматографія. Стрімко розвиваючись в останні десятиліття, цей метод відкрив можливості розподілу розчинів, що містять десятки і сотні компонентів, їх якісного і кількісного аналізу, препаратного виділення індивідуальних речовин [1]. Метод хроматографії постійно вдосконалюється з

метою його максимального спрощення, забезпечує достатньо високу точність та широко впровадження в практику.

Метод газової хроматографії є одним з умов ефективного та надійного хіміко-технологічного контролю якості хмелю та хмелепродуктів. Сьогодні вже неможливо отримати пиво хорошої якості, знаючи лише вміст альфа-кислот в шишках хмелю. Необхідно знати і якісний склад хмельової олії, яка, поряд з гіркими речовинами, є одним із основних показників пивоварної якості хмелю. Вміст ефірної олії в шишках хмелю, залежно від селекційного сорту, коливається від 0,05 до 4,2 мл на 100 г сухої речовини [2]. З використанням в пивоварінні хмелю різних селекційних сортів, у пиво, в кінцевому результаті, вноситься різна кількість тих чи інших специфічних компонентів хмелю, від яких і залежать смако-ароматичні властивості бурштинового напою. Встановлення кількості та складу гірких речовин та ефірної олії в сортах хмелю при сучасному їх розмаїтті, дасть можливість створювати необхідні умови для отримання високоякісної сировини для пивоварної галузі та фармакології.

Хімічний склад ефірної олії залежить від безлічі чинників: регіону вирощування, від строків збирання врожаю, режимів сушіння та терміну зберігання шишок хмелю. Але слід зазначити, що її хімічний склад є сортовою ознакою, тобто контролюється на рівні генотипу. Агротехніка вирощування, внесення добрив, погодні умови впливають лише на кількість ефірної олії в шишках хмелю, тоді як її якісний склад для певного сорту залишається незмінний [2].

Сучасні дослідження ефірної олії хмелю показали, що до її складу входить понад 300 компонентів (вуглеводні, ефіри, кетони, спирти, альдегіди, органічні кислоти та інші сполуки) [2]. Але більшість її компонентів, що складає майже 70%, відносять до вуглеводневої фракції, а решту – до кисневмісної. Більшу частину вуглеводневої фракції складають монотерпени і сесквітерпени, основними з яких є чотири сполуки – мірцен (до 72%), каріофілен (до 23%), гумулен (до 40%), а також в деяких сортах фарнезен (до 20%) [2,4].

Матеріали та методика досліджень. Кількість ефірної олії визначали за методом Гінзберга [3]. Метод базується на визначенні вмісту ефірної олії в см³ на 100 г повітряно-сухої речовини шляхом одержання ефірної олії гідродистиляцією з наступною декантацією та збиранням її у спеціальному уловлювачі.

Якісний склад ефірної олії визначали методом газорідинної хроматографії на 50-60 м капілярних колонках, заповнених сорбентом Stabilwax, на хроматографі "Кристал 2000 М" з ПІД детектором. Метод полягає у фракціонуванні ефірної олії. Температура термостата програмується від 70°C до 220°C зі швидкістю 4°C за хвилину з наступним витриманням в ізотермічному режимі 70 хвилин. Після виходу хроматографа на оптимальний режим, вводиться проба ефірної олії хмелю в кількості від 0,5 мкл. Витрата хроматографічного інертного газу (азоту) становить 30 см³, водню – 20 см³ за хвилину. Температура камери для введення проби ефірної олії становить 220 °C, а детектора – 250 °C. Умови хроматографування підбирають таким чином, щоб забезпечити розподіл основних компонентів ефірної олії: мірцену, каріофілену, фарнезену і гумулену.

Результати досліджень. Якщо раніше пивоварам було невідомо про вміст та склад ефірної олії в придбаних ними партіях хмелю або продуктах його переробки, то з розви-

тком сучасних методів досліджень, а саме газової хроматографії, все частіше вказується вміст основних її компонентів, а саме: мірцену, каріофілену, гумулену, фарнезену. Метод газової хроматографії використовується також для більш детального вивчення сучасних сортів хмелю, обґрунтування використання того чи іншого сорту при створенні нових сортів та стилів пива, а також для встановлення відповідності вимогам пивоварної галузі хмелепродуктів, що виготовляються як вітчизняними, так і закордонними хмелевиробниками.

Нами було досліджено сучасний рівень знань про компоненти ефірної олії хмелю. Завдяки певному її складу, кожен сорт хмелю надає пиву індивідуальні смакові якості та ароматичні властивості. Це можуть бути трав'яні, цитрусові, фруктові та навіть ягідні нотки, що значною мірою залежить від вмісту сполук вуглеводневої фракції ефірної олії, а саме мірцену, каріофілену, гумулену та фарнезену [4].

Основним компонентом серед монотерпенів (C₁₀H₁₅) є мірцен, вміст якого, залежно від селекційного сорту, коливається від 10 до 72%. Кількісно найважливіший компонент олії хмелю, який присутній, практично, у всіх сортах. В багатьох американських різновидах хмелю, включаючи Cascade, Amarillo, Citra і Simcoe, міститься 50-70% мірцену, а в благородних хмелях його вміст є значно нижчим, зокрема у європейських сортах – 16-30%. Через низьку температуру кипіння мірцен досить летючий і при кип'ятінні сула з хмелем мало ефективний, оскільки випаровується в дуже короткі терміни. Властивості аромату надзвичайно широкі, які можна описати як зелений, хмельовий, має незначний сосновий та цитрусовий присмаки. При сучасних способах пивоваріння, зокрема, використанні техніки «сухого охмеління» зазвичай утворюється аромат «зеленого» або свіжого хмелю [5].

Гумулен (C₁₅H₂₄) є традиційною олією благородних сортів хмелю, має пряний, трав'янистий аромат, який асоціюється з європейськими благородними хмелями, надає смак в'єтнамського коріандру. Гумулен при нетривалому кип'ятінні створює легкий пряний присмак, характерний для Жатецького хмелю в легких лагерах [6]. Зазвичай дана сполука проявляє свої кращі характеристики, як при додаванні в кінці кип'ятіння або після нього.

Каріофілен є протилежністю гумулену [5]. Хоча ця сполука не є істотним компонентом благородного хмелю, каріофілен є основним ароматичним компонентом багатьох традиційних англійських сортів, таких, як Golding і Northdown, а також американських, як, наприклад Mount Hood. Каріофілен надає пиву міцний аромат сухої деревини, перцю, пряний і землистий присмак. Навіть може створювати цитрусовий присмак.

Сорти хмелю оцінюються за співвідношенням кількості гумулену і каріофілену, яке для благородних сортів хмелю має бути 3:1 і більше. Каріофілен швидко окислюється, тому для збереження його смаку необхідно застосувати свіжий хміль, часто при цьому застосовується пізні охмеління [5]. В українських сортах хмелю він знаходиться в межах 5–14%.

Фарнезен ($C_{15}H_{24}$) є «візитівкою» для благородних сортів хмелю. Він надає смак зеленого яблука, а також квітковий, цитрусовий, деревний аромат, і навіть, в крайньому прояві, цвілий запах [5]. В більшості закордонних сортів фарнезен за кількістю займає останнє місце серед компонентів хмелевої олії, зазвичай його менше 1%. Але в благородних сортах хмелю, таких, як Жатецький, Люблінський, Тетнангер, Шпальт Селект та у всіх ароматичних українських сортах: Клон

18, Слов'янка, Національний, Заграва, Гайдамацький, Злато Полісся, а також гірких сортах Промінь і американському сорту Каскад його вміст значно вищий і становить 4-24 % [6, 7].

Ефірна олія є одним із основних показників пивоварної якості хмелепродукції. Вона обумовлює специфічний аромат шишок хмелю і пива. Для одержання певного профілю хмелевого аромату пива використовують хміль з визначеним вмістом та складом ефірної олії, яка має затребуваний хмелевий аромат.

Крім того, ефірна олія хмелю використовується в фармакології при виробництві лікарських препаратів та в парфумерії, і також має відповідати певним критеріям.

У 2015-2017 роках нами були проведені дослідження із визначення кількісного вмісту і якісного складу ефірної олії в українських сортах хмелю. Результати досліджень кількості накопичення ефірної олії наведено в табл. 1. Максимальну її кількість за роки досліджень було зафіксовано у 2017 році. Необхідно відмітити, що аномально високі температури липня-серпня 2015 року та недостатня кількість опадів у період синтезу ефірної олії призвели до найменшого накопичення даної сполуки в цьому році.

Таблиця 1. Кількість ефірної олії у сортах хмелю вітчизняної селекції, мл/100 г сухого хмелю (2015-2017 роки)

Сорти хмелю	Роки досліджень			
	2015 р.	2016 р.	2017 р.	Середнє
Тонкоароматичний тип хмелю				
Клон 18	0,44	0,43	0,70	0,52
Злато Полісся	0,42	0,45	0,65	0,51
Слов'янка	1,18	1,50	1,80	1,49
Національний	0,78	0,85	1,54	1,06
Ароматичний тип хмелю				
Заграва	1,32	2,30	2,76	2,13
Гайдамацький	0,53	0,78	0,83	0,71
Староволинський	0,50	0,67	0,85	0,67
Тріумф	1,32	1,49	1,76	1,52
Гіркий тип хмелю				
Альта	1,43	1,32	2,09	1,61
Руслан	2,44	2,87	2,59	2,63
Промінь	1,21	1,24	1,84	1,43
Ксанта	1,00	1,87	1,09	1,32
НІР _{0,5}	0,04	0,05	0,06	0,06

Таблиця 2. Вміст та якісний склад ефірної олії у сортах хмелю урожаю 2015 року

Сорти хмелю	% до загального вмісту			
	Мірцен	Каріофілен	Фарнезен	Гумулен
Тонкоароматичний тип хмелю				
Клон 18	24,5	7,7	17,3	25,3
Злато Полісся	22,6	8,0	17,9	23,5
Слов'янка	27,8	7,9	16,8	14,2
Національний	26,3	6,2	18,2	11,5
Ароматичний тип хмелю				
Заграва	35,9	8,1	13,3	16,1
Гайдамацький	35,2	7,1	14,5	13,5
Тріумф	24,3	6,8	14,3	18,2
Гіркий тип хмелю				
Альта	35,7	9,4	—	16,8
Промінь	31,6	7,7	16,9	17,5
Руслан	43,1	7,2	—	15,7
Ксанта	28,7	14,5	—	31,6
НІР _{0,5}	1,12	0,31	0,58	0,49

Таблиця 3. Якісний склад ефірної олії у вітчизняних сортах урожаю 2016 року

Сорти хмелю	% до загального вмісту			
	Мірцен	Каріофілен	Фарнезен	Гумулен
Тонкоароматичний тип хмелю				
Клон 18	19,5	8,0	16,8	27,9
Злато Полісся	17,3	9,8	15,4	26,1
Слов'янка	30,4	6,7	15,3	9,0
Національний	25,3	5,8	17,2	11,0
Ароматичний тип хмелю				
Заграва	37,6	9,5	13,8	20,0
Гайдамацький	39,0	6,9	11,5	12,7
Староволинський	29,6	10,0	13,7	24,8
Тріумф	18,5	10,4	13,4	11,1
Гіркий тип хмелю				
Альта	50,2	11,2	-	17,1
Промінь	33,4	10,5	13,3	19,6
Руслан	45,7	7,2	-	14,9
Ксанта	41,8	12,8	-	21,8
НІР _{0,5}	1,18	0,29	0,44	0,73

Таблиця 4. Якісний склад ефірної олії у досліджуваних сортах хмелю урожаю 2017 року

Сорти хмелю	% до загального вмісту			
	Мірцен	Каріофілен	Фарнезен	Гумулен
Тонкоароматичний тип хмелю				
Клон 18	26,4	6,1	15,6	23,8
Злато Полісся	23,4	7,6	15,1	30,4
Слов'янка	38,0	6,9	13,4	12,3
Національний	35,3	6,5	17,6	15,0
Ароматичний тип хмелю				
Заграва	41,6	7,6	12,0	15,6
Староволинський	27,6	9,5	18,2	21,8
Тріумф	29,6	9,3	17,5	21,7
Гіркий тип хмелю				
Альта	34,1	9,4	-	20,0
Промінь	29,9	9,4	18,2	19,8
Руслан	39,8	8,6	-	19,0
Ксанта	27,2	13,4	-	32,5
НІР _{0,5}	1,19	0,27	0,56	0,63

Сучасні методи аналізу при визначенні оцінки якості ефірної олії хмелю

Серед тонкоароматичних сортів хмелю мінімальну кількість олії за роки досліджень було визначено в шишках сорту Злато Полісся, що становило 0,42-0,65 мл/100 г сухого хмелю, в середньому 0,51 мл/100 г. Майже таку ж її кількість було встановлено і в хмелі сорту Клон 18, що підтверджують висновки попередніх років досліджень. Серед ароматичних сортів максимальна кількість ефірної олії містилася у хмелі сорту Заграва – 2,76 мл/100 г, середнє за досліджувані роки 2,13 мл/100 г. В групі гірких сортів стабільно високу кількість олії було визначено в шишках сорту Руслан – 2,44-2,87 мл/100 г сухого хмелю.

Відомо, що від кількості та якісного складу ефірної олії та співвідношення її компонентів у великій мірі залежить аромат хмелю та пива. Результати досліджень хімічного складу ефірної олії в сортах хмелю, проведені в 2015-2017 роках, наведені в табл. 2-4.

Аналізуючи дані табл. 2-4, видно, що українські сорти хмелю в складі ефірної олії містять мірцену від 17,3% у шишках хмелю сорту Злато Полісся; до 50,2% у хмелі сорту Альта, що є характерним для європейських сортів. Стабільно найменший вміст даної сполуки за роки спостережень було визначено в хмелі тонкоароматичного сорту Злато Полісся та Клон 18, що характерно для жатецького типу

хмелю. Серед ароматичних сортів найбільше даної сполуки містить хміль сорту Заграва 35,9-41,6%. Серед гірких сортів найвищий вміст мірцену було визначено в 2016 р. в хмелі сорту Альта, хоча в інші роки цей показник був значно нижчим. Стабільні значення вмісту мірцену за роки досліджень, що перевищували показники інших сортів, були у шишках хмелю сорту Руслан, що становило 39,8-45,7%. Найвищі значення цієї сполуки 52,0% в даному сорті було зафіксовано в 2013 р. Як ми бачимо, серед української селекції не виявлені в даний момент генотипи з вмістом мірцену до 70%, який мають американські сорти.

Каріофілен в українських ароматичних сортах знаходиться в межах 5,8-10,4%, що також характерно для європейських сортів. Найнижчі значення вмісту каріофілену були визначені в хмелі сорту Національний – 5,8-6,2%. Стабільно найвищі показники вмісту даної сполуки (12,8-14,5%) має хміль гіркого сорту Ксанта.

Усі тонкоароматичні та ароматичні сорти мають в складі ефірної олії досить високий вміст фарнезену — від 11,5 до 18,2%. Також дану сполуку в значній кількості 13,3-18,2% мають шишки сорту Промінь, що є єдиним представником серед гірких сортів з фарнезеновим типом ефірної олії, завдяки чому даний сорт можна віднести до гірко-арома-

тичного типу хмелю. Показник співвідношення вмісту бета- та альфа-кислот 0,5-0,6 характеризує сорт як гіркий тип хмелю. Однак невисокий вміст когумулону в складі альфа-кислот (26-30 %) та наявність в складі сполук ефірної олії фарнезену, що є характерною особливістю ароматичних сортів, визначають високу пивоварні якості цього сорту.

Однак, найбільшу кількість фарнезену в складі ефірної олії має сорт Національний, вміст якого становить 17,2-18,2%. Завдяки низькому вмісту каріофілену і високому вмісту фарнезену в складі ефірної олії, в поєднанні з іншими компонентами, сорт Національний має високу технологічну оцінку.

Подібну характеристику ефірної олії має сорт хмелю Слов'янка. Кількість і склад ефірної олії в поєднанні з унікальним складом

гірких речовин характеризують сорт як особливо цінну, тонкоароматичну форму хмелю для пивоваріння.

Українські сорти хмелю в складі ефірної олії мають досить високий вміст гумулену, наявність якого відносить їх до благородних сортів. В ароматичній групі сортів найбільше гумулену міститься в сортах Клон 18 та Злато Полісся, для яких характерний найнижчий вміст мірцену. Але найбільше даної сполуки до 32,5% міститься в шишках сорту Ксанта. Даний сорт потребує ще детальшого вивчення як складу гірких речовин, так і ефірної олії та їх властивостей.

Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що у вітчизняних сортах хмелю вміст та склад ефірної олії відповідає паспортичним даним досліджуваних сортів.

ВИСНОВКИ

Метод газової хроматографії є однією з умов ефективного та надійного хіміко-технологічного контролю якості хмелю та хмелепродуктів.

Якісний склад компонентів ефірної олії та їх співвідношення в шишках хмелю не залежить від групової приналежності сорту, агротехніки вирощування та погодних умов, а є сортовою ознакою, тобто контролюється на рівні геному, і є одним з біохімічних критеріїв ідентифікації селекційних сортів хмелю.

Серед ароматичних сортів максимальну кількість ефірної олії визначено у хмелі сорту Заграва – 2,76 мл/100 г сухого хмелю. В групі гірких сортів стабільно високу кількість олії синтезувалося в шишках сорту Руслан – 2,87 мл/100 г. Усі тонкоароматичні, ароматичні

та гіркий сорт Промінь мають в складі ефірної олії досить високий вміст фарнезену — від 11,5 до 18,2%. Найбільше гумулену — до 32,5% міститься в шишках сорту Ксанта. Отже, у вітчизняних сортах хмелю вміст та склад ефірної олії відповідає паспортним даним досліджуваних сортів.

Встановлення кількості та складу гірких речовин та ефірної олії в сортах хмелю при сучасному їх розмаїтті, дасть можливість створювати необхідні умови для отримання високоякісної сировини для пивоварної галузі та фармакології.

Одержані результати будуть враховані в подальшій розробці методики визначення смакоароматичних властивостей вітчизняних ароматичних та гірких сортів хмелю.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Регилевич А.А. Объективная оценка качества шишек хмеля – это высокоэффективная жидкостная хроматография // Современные технологии сельскохозяйственного производства: сборник научных статей по материалам XIX Международной научно-практической конференции. – Гродно: ГГАУ, 2016. – 390 с.

2. Р.І. Рудик Дослідження ефірної олії хмелю // Агропромислове виробництво Полісся. – 2015. - №8. – с. 74-78.

3. Ляшенко Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов / Н.И. Ляшенко. - Житомир: Полісся, 2002. – 388 с.

4. Т. П. Гринюк Ароматично-смакові властивості хмелю // Матеріали науково-прак-

тичної конференції «Наукові здобутки молоді - вирішення проблем АПК». – Житомир, 2017. – с.70-72.

5. Режим доступу: <http://beersfan.ru/> or pive.pivomanija.novosti.pozdne-ohmelenie.i.hmelevye.masla.v.pivovareni.html.

6. Проценко Л.В. Атлас українських сортів хмелю Житомир. // Л.В. Проценко, Р.І. Рудик, М.І.Ляшенко, І.П.Штанько, В.О.Цибульський, О.В. Черненко, А.С.Власенко, Т.П.Гринюк – ФОП О.О. Євенок. – 2017. – 74с.

7. Шнайдер И. О хмеле, фильтрах и ценных маслах/ И. Шнайдер // Пиво: технологии и инновации. – 2017. – № 3 [4]. – С. 39-41