

ZMĚNY ANTIOXIDAČNÍCH VLASTNOSTÍ CHMELE PŘI SUŠENÍ, MLETÍ, GRANULACI A SKLADOVÁNÍ

CHANGES IN ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF HOPS IN THE COURSE OF DRYING, MILLING, PELLETIZATION AND STORAGE

KAREL KROFTA¹, ALEXANDR MIKYŠKA², DANUŠA HAŠKOVÁ²

¹Chmelařský institut, s.r.o., Kadaňská 2525, 438 46 Žatec / Hop Research Institute Co., Ltd., Kodaňská 2525, CZ 438 46 Žatec, e-mail: k.krofta@telecom.cz

²Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., Pivovarský ústav Praha, Lípová 15, 120 44 Praha 2 / Research Institute of Brewing and Malting, PLC, Lípová 15, CZ 120 44 Praha 2, e-mail: mikyska@beerresearch.cz

Krofta, K. – Mikyška, A. – Hašková, D.: Změny antioxidačních vlastností chmele při sušení, mletí, granulaci a skladování. Kvasny Prum. 53, 2007, č. 9, s. 266–272.

Posklizňovým sušením zeleného chmele se část antioxidační aktivity ztrácí. Ztráta zpravidla nepřekračuje 5 % původní hodnoty RA_{DPPH} . Sušení se projevilo i úbytkem obsahu polyfenolových látek. Mezi sušením v komorové a pásové sušárně nebyl z hlediska zachování antioxidačních vlastností chmele zjištěn podstatný rozdíl. Výsledky stanovení antioxidační aktivity v horkovodním výluhu hlávkových a mletých chmelů jsou srovnatelné a rozdíly statisticky neprůkazné. Rovněž granulaci mletého chmele se jeho redukční aktivita prokazatelným způsobem nemění. V průběhu dlouhodobého skladování chmele dochází k poklesu antioxidačních aktivit s různou rychlostí v závislosti na teplotě skladování a formě chmele. Skladovací teplota nemá prokazatelný vliv na antioxidační aktivitu granulovaných chmelů, zabalených do vícevrstvé fólie bez přístupu vzduchu.

Krofta, K. – Mikyška, A. – Hašková, D.: Changes in antioxidative properties of hops in the course of drying, milling, pelletization and storage. Kvasny Prum. 53, 2007, No. 9, p. 266–272.

Post harvest drying of green hops causes loss of some antioxidative activity. This loss does not generally exceed 5 % of the original RA_{DPPH} value. Drying also affected decrease in polyphenol substances content. Drying in chamber and belt dryers did not show any significant difference in terms of maintaining antioxidative characteristics of hops. Results of determined antioxidative activity in hot water extract of whole and ground hops are comparable and differences are not statistically significant. Pelletizing of ground hops does not significantly change their antioxidative activity either. During a long-term storage of hops, antioxidative activity declines in dependence on the storage temperature and form of hops. Storage temperature has not detectable effect on antioxidative activity of hop pellets packed in multi-layer foils without air access.

Krofta, K. – Mikyška, A. – Hašková, D.: Die Aenderungen von Hopfenantioxidationsseigenschaften während des Trocknens, des Mahlens, der Granulierung und der Aufbewahrung: Kvasny Prum. 53, 2007, Nr. 9, S. 266–272.

Durch das Trocknen des geernteten grünen Hopfens wird ein Teil der Antioxidationsaktivitäten verloren. Der Verlust bleibt in der Regel unter der Grenze von 5 % des ursprünglichen Wertes RA_{DPPH} . Der Trocknungsprozess äußert sich auch durch eine Abnahme des Gehalts an Polyphenolstoffen. Im Hinblick auf die Erhaltung von Hopfenantioxidationsseigenschaften während des Trocknungsprozesses im Kammertrockner oder im Bandrockner wurden keine wesentliche Unterschiede festgestellt. Die Ergebnisse der Antioxidationsseigenschaftenbestimmung des Heisswasserauszugs von Kopfhopfen und gemahlten Hopfen sind vergleichbar, die Unterschiede sind statistisch nicht erweisbar. Durch eine Hopfengranulation wird die Reduktionsaktivität des Hopfen erwiesenermaßen auch nicht geändert. Im Laufe des langfristigen Hopfenlagerns sinkt die Antioxidationsaktivität mit einer verschiedenen Geschwindigkeit in der Abhängigkeit von der Lagerntemperatur und der Hopfenform. Die Lagerntemperatur hat keinen erweisbaren Einfluss auf die Antioxidationsaktivität des in einer mehrschichtigen Folie ohne Luftzugang verpackten granulierten Hopfens.

Крофта, К. – Микышка, А. – Гашкова, Д.: Изменения антиокислительных свойств хмеля в течение сушки, помола, гранулирования и хранения. Kvasny Prum. 53, 2007, No. 9, стр. 266–272.

Сушкой хмеля после убора выводится часть антиокислительной активности. Убыль обыкновенно не переступает 5 % первоначальной стоимости RA_{DPPH} . Сушка отразилась и в убылье содержания полифенольных веществ. Между сушкой в камерной и конвейерной сушилке не была узнана – с точки зрения сохранения антиокислительных свойств хмеля – важная разница. Результаты определения антиокислительной активности в водогрейнном экстракте хмеля в шишках и измельченного хмеля являются сравнимыми и разницы статистически несостоятельными. Также гранулированием размельченного хмеля восстановительная активность явно не менится. В течение долговременного хранения хмеля антиокислительная активность падает разной скоростью в зависимости от температуры хранения и от вида хмеля. Температура хранения явно не влияет на антиокислительную активность гранулированного хмеля, упакованного в многослойной пленке без доступа воздуха.

Klíčová slova: chmel, polyfenoly, antioxidanty, sušení, mletí chmele, granulace chmele, skladování chmele, DPPH

Keywords: hops, polyphenols, antioxidants, drying, milling and pelletizing, hop storage, DPPH

1 ÚVOD

Chmelové hlávky obsahují přibližně 75 % hm. vody. Aby nedošlo po sklizni ke znehodnocení, je nutné je bezprostředně po sklizni usušit na vlhkost pod 12 % hm. Optimální vlhkost suchého chmele je 8 až 12 % hm. Při nízkém obsahu vody jsou chmelové hlávky křehké a při mechanickém namáhání se snadno rozplevují na věténka a listy, což vede k velkým ztrátám lupulinu a značně znesnadňuje další zpracování. Při vyšší vlhkosti hrozí nebezpečí zapáření či dokonce samovznícení chmele. V praxi se sušení provádí na dvou typech sušáren, komorových a pásových. Z technologického hlediska se jedná o odlišné postupy. Pásová sušárna je kontinuální sušicí zařízení. Sušení ohřátým vzduchem probíhá na pohyblivém kovovém roštu v několika teplotních zónách. Komorová sušárna je vsád-

1 INTRODUCTION

Hop cones contain water from ca 75 % of their weight. To avoid degradation, it is necessary to dry it to moisture under 12 % immediately after harvest. Optimum moisture of dry hops is 8 to 12 % by weight. With low water content hop cones are tender and at mechanical stress they degrade easily to strigs and bracteoles, this leads to big losses of lupulin and makes further processing much more difficult. With higher moisture there is a danger of steaming up or even hop spontaneous ignition. In practice, drying is performed in two types of dryers, chamber and belt. From the technological point of view two different methods are regarded. A belt dryer is continuous drying equipment. Drying with heated air proceeds on moving metal grate in several thermal zones. A chamber dryer is inserting equipment in which

kové zařízení, ve kterém sušící vzduch prostupuje vrstvou vlhkého chmele. Sušení v obou typech sušáren probíhá při teplotách 50–60 °C po dobu 6–10 hodin. Změny oxidačních vlastností chmele při sušení nebyly dosud podrobně zkoumány. Granulace chmele je v současné době nejrozšířenější forma zpracování chmele, pokud jde o aromatické a hořké odrůdy. Při výrobě granulí se v první fázi mele hlávkový chmel na jemný prášek s převládající velikostí částic do 0,5 mm. Po homogenizaci se práškový mezprodukt protlačuje kruhovými otvory kovové matrice a lisuje do granulované formy. Jak mletí, tak granulace jsou operace, při kterých dochází k zahřívání chmele. Procesy jsou vedeny tak, aby se zahřívání co nejvíce omezilo ochlazením proudem inertního plynu. Teplota chmele při zpracování na granule zpravidla nepřesahuje hranici 55 °C. Vzhledem k tepelnému zatížení chmele se navozuje otázka, do jaké míry může tato okolnost ovlivnit oxidační stav této pivovarské suroviny. Ani po usušení a granulaci nezůstává složení chmele stabilní. V závislosti na podmínkách skladování se mění obsah i složení chmelových pryskyřic, silic a dalších látek. Jak se mění oxidační vlastnosti chmele při dlouhodobém skladování, není dosud známo. V předložené studii jsou uvedeny výsledky hodnocení oxidačních charakteristik čerstvých i sušených, zpracovaných i nezpracovaných chmelů. Součástí experimentů bylo dále zjistit, do jaké míry dochází k uvolnění antioxidantů z čerstvého nesusušeného chmele do roztoku ve studené vodě a za varu. Příspěvek navazuje na práci [1], ve které byly ověřeny analytické postupy stanovení oxidační aktivity ve chmelech a chmelových výrobcích a stanoveny rozdíly mezi odrůdami.

2 METODIKA

Antioxidační vlastnosti hlávkových chmelů a chmelových výrobků byly hodnoceny postupem vypracovaným ve Výzkumném ústavu pivovarském a sladařském, a. s., v Praze a v Chmelařském institutu v Žatci, podrobně popsáným v předchozím článku [1], který vychází z metody publikované Kanedou [2]. Z chmele je připraven výluh horkou vodou. Stanovení je založeno na reakci stabilního barevného volného radikálu 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazylu (DPPH) s redukčními látkami. Antioxidační aktivita vzorků RA_{DPPH} uváděná v experimentální části je vyjádřena jako relativní pokles koncentrace DPPH za podmínek stanovení. Aktuální hodnota koncentrace volného radikálu je ve Výzkumném ústavu pivovarském a sladařském stanovena technikou elektronové spinové rezonance spektrometrie (ESR), ve Chmelařském institutu spektrofotometricky. Bylo zjištěno, že výsledky obou měření dobře korelují. Polyfenolové látky jsou nejvýznamnějšími antioxidanty chmele. Celkové polyfenoly a flavonoidy byly stanoveny dle Analytiky EBC [3], anthokyanogeny dle Pivovarsko-sladařské analytiky [4]. Obsah alfa-hořkých kyselin byl stanoven kapalinovou chromatografií podle metody EBC 7.7 [3], index skladování chmele se měřil spektrofotometrickou metodou dle Analytiky ASBC [5].

Stanovením obsahu vlhkosti v čerstvě sklizeném chmelu bylo zjištěno, že obsah vody je $75 \pm 1,0$ % hm. Ke stanovení oxidační kapacity bylo navažováno 5 gramů bezvodé matrice. Tomuto množství odpovídalo cca 20 gramů zelených hlávek a přibližně 5,5 g sušených hlávek. Čerstvé hlávky byly nakrájeny na malé kusy, opatrně nasypány do varné baňky a přelity vodou. Výluh ze zelených hlávek za studena byl připravován smícháním nakrájených hlávek s vodou a mícháním po dobu 30 minut. Sušené hlávky byly před analýzou namlety v odstředivém mlynku na drt o velikosti částic 1,5 mm. Obsah varné baňky byl přiveden k varu pod zpětným chladičem. Doba varu byla 30 minut. Po ukončení varu se obsah baňky zchladil a kvantitativně převedl do 1000 ml odměrné baňky a doplnil destilovanou vodou po rysku. Připravený výluh se nejprve zfiltraval přes filtrační papír a poté přes celulosový membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μ m. Čistý filtrát se použil pro měření redukční aktivity.

Vliv sušení čerstvého zeleného chmele na jeho oxidační aktivitu byl zkoumán v průběhu sklizní 2005 a 2006 v zelených i sušených hlávkách odrůd Žatecký poloraný červeňák, Sládek, Premiant a Agnus. Většina vzorků chmele byla odebrána na pásové sušárně instalované v Účelovém hospodářství Chmelařského institutu ve Stekníku. Další vzorky zelených i sušených chmelů byly odebrány u pěstitelů chmele, kteří provozují komorové i pásové sušárny. Zpracování vzorků bylo provedeno bezprostředně po odběru. Za účelem stanovení vlivu stárnutí chmele na redukční aktivitu byl v říjnu 2005 založen dlouhodobý skladovací pokus odrůd Premiant a Žatecký červeňák. Z technologické linky výroby granulovaného chmele ve Chmelařství, družstvo Žatec bylo odebráno určité množství hlávek a granulí obou odrůd. Odebrané vzorky byly rozváženy po cca 100

drying air permeates a layer of wet hop. Drying in both types of dryers proceeds at temperatures of 50 to 60 °C for 6 to 10 hours. Changes in antioxidative characteristics of hops in the course of drying have not been investigated in detail yet. Pelleting of hops is the most widespread form of processing of aromatic and bitter hop varieties today. In the first phase of production of pellets, whole hops are ground to a fine powder with prevailing particle size to 0.5 mm. After homogenization the powdery intermediary is forced through circular slots of the metal matrix and is pressed into a pelleted form. Both grinding and pelleting are operations during which hops are heated up. Processes are conducted so that heating was restricted as much as possible by cooling with a stream of inert gas. Hop temperature at processing to pellets does not generally exceed the limit of 55 °C. With regards to thermal loading of hops, the question arises to what extent this factor can affect antioxidative state of this brewing raw material. Hop composition does not remain stable after drying and pelleting either. Depending on storage conditions also content and composition of hop resins, oils and other substances are changed. So far it is not known how antioxidative characters of hops are changed during long-term storage. This study presents results of the evaluation of antioxidative characteristics of fresh and dried hops, processed and raw hops. In addition, within the experiments we determined to which extent antioxidants are released from fresh not-dried hops to solution in cold water and at boiling. Our paper follows the study [1] in which analytical methods for determination of antioxidative activity in hops and hop products were checked and differences between varieties were determined.

2 METHODS

Antioxidative characteristics of whole hops and hop products were evaluated with the method designed in the Research Institute of Brewing and Malting in Prague and Hop Research Institute in Žatec, described in detail in the preceding study [1], which follows the method published by Kaneda [2]. Hot water extract is prepared from hop. Determination is based on the reaction of stable color free radical 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) with reducing substances. Antioxidative activity of samples of RA_{DPPH} presented in the experimental part is expressed as relative decline in DPPH concentration under the conditions of determination. Actual value of free radical concentration is determined in the Research Institute of Brewing and Malting with the technique of electron spin resonance spectrometry (ESR); in the Hop Research Institute spectrophotometrically. It was found out that the results of both measurements were in good correlation. Polyphenol substances are the most significant hop antioxidants. Total polyphenols and flavonoids were assessed according to the Analytica-EBC [3], anthocyanogenes pursuant to the Brewing and Malting Analytica [4]. Content of alpha bitter acids was determined with the liquid chromatography with the EBC method 7.7 [3]; hop storage index was measured with the spectrophotometric method pursuant to the Analytica ASBC [5].

Determination of water content in freshly harvested hops showed that water content is $75 \pm 1,0$ % by weight. For determination of antioxidative activity 5 grams of dry matter was weighted. This amount corresponds to ca 20 grams of green cones and approximately 5.5 g dried cones. Fresh cones were cut to small pieces, carefully filled to boiling flask and dashed with water. Cold extract obtained from green cones was prepared by blending the cut cones with water and stirring for 30 minutes. Before the analysis, dried cones were ground in a centrifugal mill to granules with particle size of 1.5 mm. Content of the boiling flask was brought to boil in a backflow condenser. Time of boiling was 30 minutes. Subsequently, the content of flask was cooled down and transferred quantitatively to a 1000 ml-volumetric flask and distilled water was added to the gauge line. The prepared extract was at first filtered through a filtration paper and then through cellulose membrane filter with a pore size of 0.45 μ m. Pure filtrate was used for the measurement of reduction activity.

The effect of drying of fresh green hops on the antioxidative activity was studied in the course of harvests 2005 and 2006 in green and dried cones of the varieties Saaz Hop, Sládek, Premiant, and Agnus. Most hop samples were collected from the belt dryer installed in the hop farm of the Hop research institute in Stekník. Further, samples of green and dried hops were taken from hop growers who run chamber and belt driers. Samples were processed immediately after taking. In October 2005 a long-term storage experiment with the varieties Premiant and Saaz Hop was established with the aim to determine the effect of aging of hops on the reduction activity. From the technological line for the production of pelleted hops in the Hop Gro-

gramech. Granulované chmele byly vakuově zataveny do vícevrstvé fólie, hlávkové chmele slisovány v laboratorním lisu do malých hranolů a zabaleny do papíru. Uvedená úprava odpovídá komerčnímu způsobu balení chmelů pro pivovary. Vzorky byly skladovány při pokojové teplotě 20–24 °C a teplotě 2–3 °C v ležáckém sklepe pokusného minipivovaru Chmelařského institutu v Žatci v takovém počtu, aby při každém vzorkování byl odebrán nový vzorek. V průběhu následujícího období byly průběžně odebrány vzorky chmelů na stanovení redukční aktivity, obsahu alfa-hořkých kyselin, indexu stárnutí chmele a vlhkosti.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Vliv sušení na antioxidační aktivitu chmele

V tab. 1 jsou uvedeny souhrnné výsledky stanovení antioxidačních aktivit v zelených a sušených chmelech ze sklizní 2005 a 2006 pro sledované české odrůdy chmele včetně specifikace typu sušárny a původu vzorků. Z výsledků je patrné, že antioxidační aktivita horokvodních výluhů sušených a čerstvých zelených hlávek se liší. Sušením se část antioxidační aktivity chmele sice ztrácí, ale ztráta je velmi malá a zpravidla nepřekračuje 5 % původní hodnoty RA_{DPPH} . Antioxidační aktivita sušených hlávek je systematicky nižší, i když rozdíly jsou většinou v mezích experimentální chyby opakovatelnosti [1]. Porovnání souboru dat párovým t-testem prokázalo, že rozdíly jsou statisticky průkazné. Výsledky dále ukazují, že mezi sušením v komorové a pásové sušárně není z hlediska zachování antioxidačních vlastností chmele výrazný rozdíl. V praxi se dodržování teplot sušení věnuje velká pozornost, protože při teplotách sušení nad 60 °C dochází k barevným i senzorickým změnám sušeného chmele, který tak ztrácí na ceně.

Vzorky ŽPČ a Premiant byly rovněž analyzovány na obsah polyfenolových látek (tab. 2). Je patrné, že část některých polyfenolových látek se sušením ztrácí. Obsah celkových polyfenolů ve výluhu sušených hlávek je podstatně nižší, než ve výluhu hlávek zelených. Obdobný markantní vliv sušení na obsah anthokyanogenů a flavonoidů nebyl zjištěn.

wing co-operative in Žatec, a certain quantity of cones and pellets of both varieties were taken. Weight of the taken samples was ca 100 grams. Pelleted hops were vacuum packed to a multilayer foil, cone hops were pressed in a laboratory press to small blocks and wrapped to paper. This treatment corresponds to the commercial packaging of hops for breweries. Samples were stored at room temperature of 20 to 24 °C and temperature of 2°C to 3°C in the lager cellar of the experimental microbrewery of the Hop Research Institute in Žatec in such quantity so that at each sampling a new sample was taken. In the course of the following period, hop samples were taken for the determination of reduction activity, alpha acid content, hop age index and moisture content.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 The effect of drying on hop antioxidative activity

Tab. 1 presents summary results of the determination of antioxidative activities in green and dried hops from harvests 2005 and 2006 for the studied Czech hop varieties including specification of a type of a dryer and sample origin. It is evident from the results that antioxidative activity of hot water extracts of dried and fresh green cones is different. Drying causes loss of some antioxidative activity of hops but the loss is very low and it does not usually exceed 5 % of the original value of RA_{DPPH} . Antioxidative activity of dried cones is systematically lower nevertheless the differences are within the limits of the experimental error of repeatability [1]. Comparison of the set of data with the pair t-test proved that the differences are statistically significant. In addition, the results show that in terms of maintaining antioxidative characteristics of hops there is not any significant difference between drying in the chamber and belt dryers. In practice high attention is paid to maintaining the drying temperatures as at temperatures of drying above 60 °C changes in color and sensory properties of dried hop occur; it consequently loses its value. Samples of the varieties Saaz Hop and Premiant were also analyzed for the content of polyphenol substances (Tab. 2). Evidently, some polyphenol substances are lost during drying. Total polyphenol con-

Tab. 1 Výsledky stanovení antioxidační aktivity zelených a sušených chmelů ze sklizní 2005 a 2006 / Results of determination of antioxidative activity of green and dried hops from harvests 2005 and 2006

Odrůda / Variety	Lokalita / Locality	Typ sušárny / Type of a dryer	Zelený / Green	RA_{DPPH} (% rel.) Usušený / Dried	Rozdíl RA_{DPPH} (suš-zel, %) / Difference of RA_{DPPH} (dried-green, %)
2005					
ŽPČ	Stekník	Pásová / Belt	78,7	75,8	- 2,9
ŽPČ	Vrbičany	Pásová / Belt	78,5	75,3	- 3,2
Sládek	Stekník	Pásová / Belt	54,6	50,9	- 3,7
Premiant	Stekník	Pásová / Belt	56,3	53,5	- 2,8
Agnus	Stekník	Pásová / Belt	33,0	32,0	- 1,0
2006					
ŽPČ	Sedčice	Pásová / Belt	63,4	62,7	- 0,7
Sládek	Milostín	Pásová / Belt	59,8	55,4	- 4,4
Sládek	Očihov	Komorová / Chamber	47,6	44,2	- 3,4
Premiant	Stekník	Pásová / Belt	50,1	48,0	- 2,1
Sládek	Stekník	Pásová / Belt	47,9	45,1	- 2,8
Agnus	Stekník	Komorová / Chamber	48,2	43,2	- 5,0

ŽPČ – Žatecký poloraný červeňák / Saaz semi-early red bine hops

Tab. 2 Výsledky sledování vlivu sušení chmele na polyfenolové látky / Results of study of the effects of hop drying on polyphenol substances

Odrůda / Variety	Hlávky / Cones	Polyfenolové látky / Polyphenol substances		
		Celkové polyfenoly / Total polyphenols mg/l	Anthokyanogeny / Anthocyanogenes mg/l	Flavonoidy / Flavonoids mg/l
ŽPČ	Zelené / green	289	98,2	29,3
Vrbičany	Sušené / dried	229	98,0	20,6
Premiant	Zelené / green	140	49,2	8,0
Stekník	Sušené / dried	107	51,7	9,6

ŽPČ – Žatecký poloraný červeňák / Saaz semi-early red bine hops

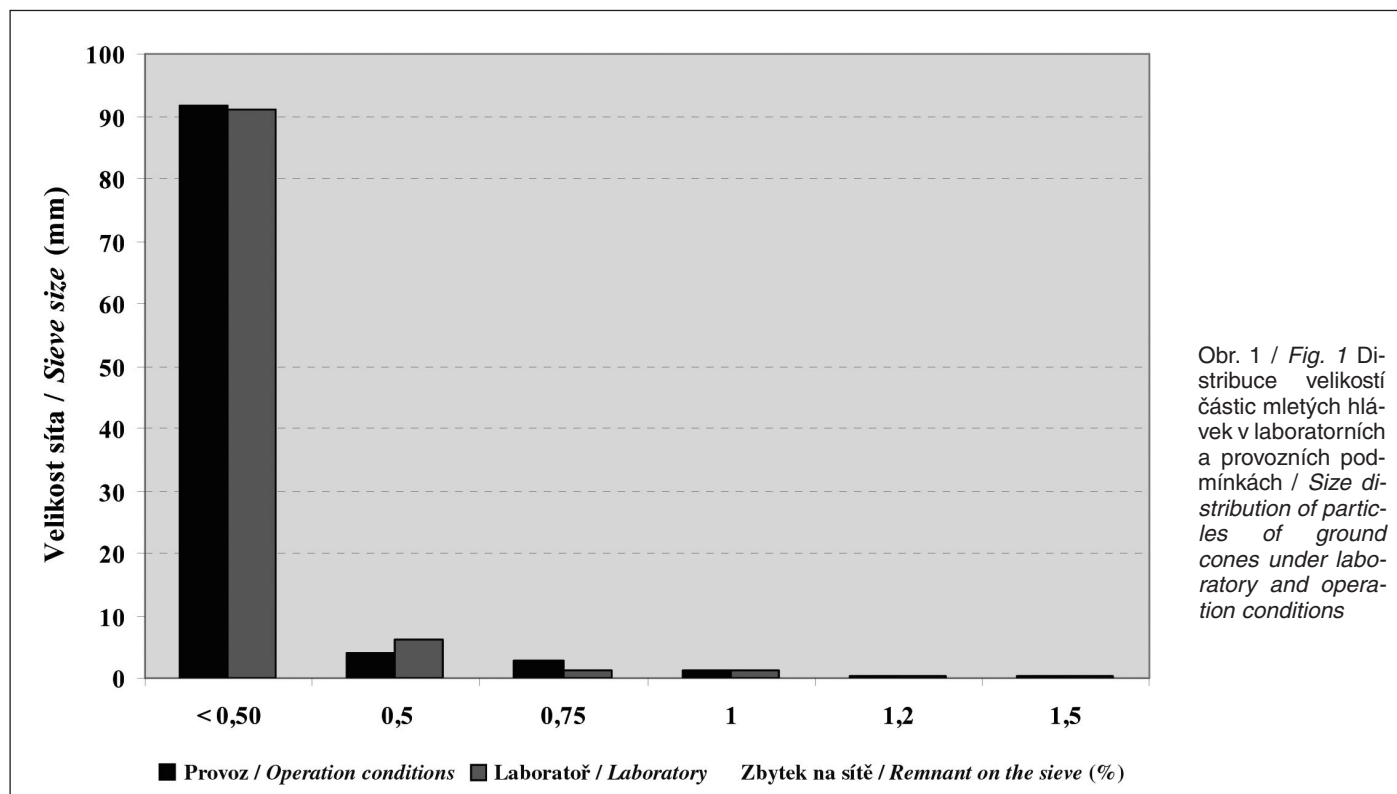
3.2 Vliv mletí a granulace na antioxidační aktivitu chmele

Za účelem zjištění vlivu granulace chmele na antioxidační aktivitu byl proces granulace rozdělen na dvě části. Předběžné testy prokázaly, že podchytit technologickou návaznost vzorků v provozních podmínkách (granulační linka ve Chmelařství, družstvo Žatec), tj. hlávkového chmele z násypu, mletého chmele z homogenizačního síla a hotových granulí, je velmi problematické. V první části byl sledován vliv mletí chmele v laboratorních podmínkách. Oprávněnost tohoto postupu vyplynula ze stanovení distribuce částic chmele rozemletého na laboratorním mlýnku (Retsch ZM1- síto 1,5 mm, vlhkost chmele 7–9 %) a chmelového prášku, který vznikl po rozpuštění granulí v horké vodě a následném vysušení. Distribuční rozdělení velikostí částic je patrné z obr. 1. Výsledky granulometrického roz-

tent in extract of dried cones is substantially lower than in the extract of green cones. Similar marked effect of drying on content of anthocyanogenes and flavonoids was not determined.

3.2 The effect of milling and pelletization on hop antioxidative activity

To determine the effect of hop pelletization on antioxidative activity the pelletization process was split to two parts. A preliminary test proved that to line up technological concurrence of samples under production conditions (pelletization line in Hop co-operative in Žatec), i.e. whole hops from filling, ground hops from homogenization silo and finished pellets, is very difficult. In the first part, the effect of milling of hops under the laboratory conditions was studied. Correctness of this



Tab. 3 Výsledky stanovení antioxidační aktivity hlávkových a mletých chmelů ze sklizně 2005 a 2006 / Results of determination of antioxidative activity of whole and ground hops from harvests 2005 and 2006

Odrůda / Variety	Lokalita / Locality	RA – DPPH (% rel.)		Rozdíl / Difference RA _{DPPH} (granule – mletý / pellets-ground %)
		Hlávky / Cones	Mletý / Ground	
Sklizeň / Harvest 2005				
Sládek	Očihov	34,5	35,8	1,3
Sládek	Stekník	36,8	33,5	- 3,3
Sládek	Oploty	46,5	45,2	- 1,3
Sládek	Kryry	35,1	34,1	- 1,0
ŽPČ	Lhota u Rakovníka	59,8	56,0	- 3,8
ŽPČ	Přílepy	66,2	67,2	1,0
ŽPČ	Račice	59,3	65,2	5,9
ŽPČ	Kokory	68,0	72,3	4,3
Premiant	Stekník	38,3	40,7	2,4
Premiant	Staňkovice	41,8	41,7	- 0,1
Agnus	Stekník	33,6	33,3	- 0,3
Sklizeň/ Harvest 2006				
Agnus	Mradice	45,1	49,0	3,9
Agnus	Stekník	41,2	36,8	- 4,3
Premiant	Hředle	57,1	59,6	2,5
Sládek	Očihov	43,8	43,1	- 0,7
ŽPČ	Přílepy	77,7	80,5	2,8
ŽPČ	Pochedělce	69,4	65,2	- 4,2
ŽPČ	Tršice	58,6	57,3	- 1,3

ŽPČ – Žatecký poloraný červeňák / Saaz semi-early red bine hops

Tab. 4 Výsledky stanovení antioxidační aktivity hlávkových a mletých chmelů ze sklizně 2005 a 2006 / Results of determination of antioxidative activity of ground and pelleted hops from harvests 2005 and 2006

Odrůda / Variety	Typ / specifikace Type / specification	RA _{DPPH} (% rel.)		Rozdíl / Difference RA _{DPPH} (granule – mletý / pellets-ground %)
		Mletý / Ground	Granulovaný / Pelleted	
Sklizeň / Harvest 2005				
ŽPČ	G 45 – NB	72,9	71,6	- 1,3
ŽPČ	G 45 – NB	70,9	71,9	1,0
ŽPČ	G 45 – NB	65,2	65,9	0,7
Premiant	G 90 – NB	45,6	45,7	0,1
ŽPČ	Úštěk, G 90	69,8	66,1	- 3,7
ŽPČ	Úštěk, G 90	67,7	67,2	- 0,5
ŽPČ	G 90- NB	62,1	63,7	1,6
Sklizeň/ Harvest 2006				
ŽPČ	G 90 – NB	76,5	75,0	- 1,5
ŽPČ	G 90 – NB	72,0	73,1	1,1
ŽPČ	G 90 – NB	70,2	70,9	0,7
ŽPČ	G 90 – NB	76,9	78,0	1,1
ŽPČ	G 90 – NB	74,5	76,0	1,5
ŽPČ	G 90 – SB	72,6	77,1	4,5

ŽPČ – Žatecký poloraný červeňák / Saaz semi-early red bine hops

boru granulí a laboratorně mletých hlávek ukázaly, že distribuce velikostí částic je prakticky identická, tudíž se dala předpokládat i srovnatelná extrahovatelnost částic při přípravě výluhů. Vliv vlastní granulace mletého polotovaru na antioxidační aktivitu byl prošetřován analyzováním série dvojic provozních vzorků mletého chmele z homogenizační síla a vyrobených granulí odebíraných za granulační hlavou z technologické linky ve Chmelářství, družstvo Žatec. V tomto případě je pravděpodobnost odběru technologicky návazných vzorků velmi vysoká.

Výsledky stanovení antioxidační aktivity v horkovodním výluhu celých chmelových hlávek a hlávek rozemletých na laboratorním mlýnku Retsch ZM1 ze sklizně 2005 a 2006 jsou shrnuty v tab. 3. Část vzorků, analyzovaných v jarním období 2006, pocházela ze sklizně 2005. Druhou část tvořily vzorky ze sklizně 2006, analyzované na podzim téhož roku. Rozdíly antioxidačních aktivit hlávkových a mletých chmelů jsou velmi malé. To potvrdilo i statistické hodnocení párovým t-testem, které vyhodnotilo rozdíly jako statisticky nevýznamné. Lze tudíž konstatovat, že mletím hlávkového chmele na prášek, jako první fázi při výrobě granulovaného chmele, se jeho redukční aktivita prokazatelným způsobem nemění.

Výsledky měření antioxidační aktivity vzorků mletých a granulovaných chmelů odrůd Žatecký červeňák a Premiant jsou uvedeny v tab. 4. Počet vzorků Žateckého poloraného červeňáku výrazně převažuje, což je dáno objemem zpracování této odrůdy na výrobní lince Chmelářství, družstvo Žatec v Žatci. Vzorky chmelů pocházely ze sklizně 2005 a 2006. Vzorky mletých chmelů byly odebírány z homogenizační síla před granulací, vzorky granulovaného chmele byly odebírány přímo za granulační hlavou tak, aby byla dodržena technologická návaznost odebraných vzorků. Granulované chmele byly před stanovením antioxidační aktivity navažovány bez dalších úprav, neboť po nasypání do destilované vody se krátce po zahřátí rozpadly na práškový polotovar. Navážky mletých hlávek i granulí byly přes obsah vlhkosti upraveny tak, aby množství suché substance pro analýzu činilo 5 gramů. Výsledky analýz uvedené v tab. 4 ukazují, že rozdíly antioxidačních aktivit mletých a granulovaných chmelů jsou velmi malé. To potvrdilo i statistické hodnocení párovým t-testem, které vyhodnotilo rozdíly jako statisticky nevýznamné. Lze

method resulted from the distribution of particles of hop ground on a laboratory mill (Retsch ZM1- sieve 1.5 mm, hop moisture 7 to 9 %) and hop powder that was created after melting the pellets in hot water and subsequent drying. Distribution of size particles is shown in Fig. 1. The results of metrical analysis of pellets and cones milled in laboratory showed that size distribution of particles is practically identical therefore comparable extrahability of particles at extract preparation could also be expected. The effect of pelletization of the milled intermediates on antioxidative activity was examined by analyzing the series of couples of operational samples of ground hops from the homogenization and produced pellets taken behind a pelleting head from the technological line in the Hop co-operative in Žatec. In this case there is a very high probability of taking technologically concurrent samples.

The results of determination of antioxidative activity in hot water extract of whole hop cones and cones ground on the laboratory mill Retsch ZM1 from harvests 2005 and 2006 are summarized in Tab. 3. Part of samples analyzed in a spring period of 2006, was from harvest 2005. The second part comprised the samples from harvest 2006 analyzed in autumn of the same year. Differences of antioxidative activities of whole and ground hops are very small. This was also confirmed by statistical evaluation with a pair t-test which evaluated the differences as statistically nonsignificant. Therefore, we can state that milling of whole hops to powder as a first phase at production of pelleted hop does not significantly change its reduction activity.

The results of measurement of antioxidative activity of samples of ground and pelleted hop varieties Saaz Hop and Premiant are given in Tab. 4. Number of samples of the variety Saaz Hop prevails markedly, this is given by the processing volume of this variety on the production line of the Hop co-operative in Žatec. Samples of hops were from harvests 2005 and 2006. Samples of ground hops were collected from the homogenization silo before pelletization, samples of pelleted hops were collected directly behind the pelletization head so that technological concurrence of the taken samples was maintained. The pelleted hops were weighed before determination of anti-oxidation activity without further treatment as after adding to distilled water they split to powdery intermediary shortly after boiling. Weighted amounts of milled cones and pellets were despite moisture con-

Tab. 5 Výsledky stanovení antioxidační aktivity RA_{DPPH} chmelů v průběhu dlouhodobého skladování / Results of determination of RA_{DPPH} antioxidative activity of hops during long-term storage

Měsíc / Month	Hlávky / Cones		Granule / Pellets	
	Teplo / Warm	Chlad / Cold	Teplo / Warm	Chlad / Cold
PREMIANT				
Říjen / October 2005	57,8	57,8	57,5	57,5
Září / September 2006	53,2	45,6	50,5	50,2
ŽATECKÝ ČERVENÁK / SAAZ HOP				
Říjen / October 2005	67,1	67,1	64,7	64,7
Září / September 2006	64,2	58,7	62,2	62,2

Tab. 6 Výsledky stanovení polyfenolových látek chmelů na konci skladovacího období / Results of determination of polyphenol substances of hops at the end of the storage period

Polyfenoly / Polyphenols (mg/l)	Hlávky / Cones		Granule / Pellets	
	Tepló / Warm	Chlad / Cold	Tepló / Warm	Chladno / Cold
PREMIANT				
Celkové polyfenoly / Total polyphenols	157	114	151	154
Anthokyanogeny / Anthocyanogens	78,1	63,0	61,1	74,8
Flavonoidy / Flavanoids	10,9	9,1	13,2	13,2
ŽATECKÝ ČERVENÁK / SAAZ HOP				
Celkové polyfenoly / Total polyphenols	216	176,0	214,0	235,0
Anthokyanogeny / Anthocyanogens	91,7	84,9	89,5	88,8
Flavonoidy / Flavanoids	23,2	18,6	23,5	24,3

Tab. 7 Obsah alfa-hořkých kyselin, vlhkost a index stárnutí chmelů v průběhu testu skladování / Alpha-bitter acid content, moisture and hop age index during the storage test

Měsíc / Month	Chlad / Cold						Tepló / Warm					
	Hlávky / Cones			Granule / Pellets			Hlávky / Cones			Granule / Pellets		
	PREMIANT						PREMIANT					
	Alfa / alpha (%hm.)	Vlhkost / moisture (%hm.)	HSI	Alfa / alpha (%hm.)	Vlhkost / moisture (%hm.)	HSI	Alfa / alpha (%hm.)	Vlhkost / moisture (%hm.)	HSI	Alfa / alpha (%hm.)	Vlhkost / moisture (%hm.)	HSI
Říjen / October 2005	8,45	9,3	0,28	8,70	6,7	0,29	8,45	9,3	0,29	8,70	6,7	0,29
Září / September 2006	6,17	12,6	0,48	8,25	6,6	0,34	4,09	6,2	1,19	7,12	6,4	0,43
	ŽATECKÝ ČERVENÁK / SAAZ HOP						ŽATECKÝ ČERVENÁK / SAAZ HOP					
Říjen / October 2005	3,65	9,1	0,31	3,51	6,5	0,31	3,65	9,1	0,31	3,51	6,5	0,31
Září / September 2006	2,52	15,2	0,65	3,28	6,4	0,39	1,58	7,4	1,40	2,71	6,6	0,46

tudíž konstatovat, že granulaci mletého polotovaru, tj. druhou fázi výroby granulovaného chmele, se jeho redukční aktivita průkazným způsobem nemění.

3.3 Vliv stárnutí a dlouhodobého skladování na antioxidační aktivitu chmele

V tab. 5 jsou uvedeny výsledky měření antioxidační aktivity všech pokusných variant na počátku a na konci pokusu (září 2006). V tab. 6 jsou shrnuty výsledky stanovení polyfenolových látek na konci skladovacího pokusu. Tab. 7 shrnuje výsledky stanovení dalších kvalitativních parametrů chmele, které charakterizují stárnutí chmele z pohledu složení chmelových pryskyřic (obsah alfa-hořkých kyselin, vlhkost a index stárnutí chmele).

Výsledky stanovení redukčních aktivit v tab. 5 ukazují, že v průběhu skladování dochází k poklesu redukční aktivity s různou rychlostí v závislosti na teplotě skladování a formě chmele. Ukázalo se, že skladovací teplota nemá na antioxidační aktivitu granulovaných chmelů, zabalených do vícevrstvé hliníkové fólie bez přístupu vzduchu, prokazatelný vliv. Na konci pokusu byla redukční aktivita granulovaných chmelů skladovaných v chladnu a teplu prakticky stejná. Platí to pro obě testované odrůdy Premiant i Žatecký červenák. Obsah polyfenolových látek v granulovaném chmelu na konci skladování v teple i chladnu se prakticky neliší. Přitom prokazatelně došlo ke zhoršení kvality chmele, protože obsah alfa-hořkých kyselin v odrůdě Premiant poklesl o 18,2 % rel. (tepló) a 5,2 % (chladno) resp. o 22,8 a 6,5 % rel. v Žateckém červenáku. Zhoršení kvality dokládají rovněž hodnoty indexu skladování chmele (HSI), které se u odrůdy Premiant zvýšily na 0,428 (granule-tepló) a 0,341 (granule-chlad), u Žateckého červenáku na 0,461 (granule-tepló) a 0,386 (granule-chlad). Tyto hodnoty potvrzují, že nízká skladovací teplota se na stavu chmelových pryskyřic projeví příznivě.

Zcela odlišné výsledky, pokud se týče antioxidační aktivity, byly zjištěny u hlávkových chmelů. Na konci pokusu byla redukční aktivita chmelů skladovaných v chladnu podstatně horší než u chmelů skladovaných v teple. Pro hlávky skladované v chladnu byly na konci skladování také stanoveny nižší obsahy polyfenolových látek v porovnání s hlávkami skladovanými v teple. Pivovarská hodnota chmelů skladovaných v teple však byla výrazně horší než u chmelů uchovávaných v chladu, což dokumentují 50–60% úbytky obsahu alfa-hořkých kyselin (tepló) resp. 27–31% (chlad) a hodnoty indexu skladování vyšší než 1,00. Příčinou zdánlivě paradoxního zjištění může být vysoká vlhkost hlávkových chmelů skladovaných v chladu s vysokou relativní vlhkostí prostředí. Zatímco u chmelů skladovaných

tent adjusted so that the quantity of dry substance for the analysis was 5 grams. The results of analyses in table 4 show that the differences of antioxidative activities of ground and pelleted hops were very small. This was also confirmed by statistical evaluation with pair t-test which evaluated the differences as statistically nonsignificant. Therefore we can state that that pelletization of the ground intermediary, i.e. the second phase of production of pelleted hop, did not significantly change its antioxidative activity.

3.3 The effect of aging and long-term storage on antioxidative activity of hops

Tab. 5 presents the results of measurement of antioxidative activity of all experimental variants at the beginning and end of the experiment (September 2006). The results of determination of polyphenol substances at the end of the storage experiment are presented in Tab. 6. Tab. 7 summarizes the results of determination of other quality parameters of hops that characterize aging of hops in terms of hop resin compositions (content of alpha acids, moisture and index of hop aging).

Results of determination of antioxidative activities in Tab. 5 show that in the course of storage antioxidative activity declines at different rate depending on storage temperature and hop form. It was found out that storage temperature has not a detectable effect on antioxidative activity of pelleted hops packed to multi-layer aluminum foil without air access. At the end of the experiment, reduction activity of pelleted hops stored in cold and warm was nearly the same. This is true about both tested varieties Premiant and Saaz Hop. Content of polyphenol substances in pelleted hop at the end of storage in warm and cold did not practically differ. Hop quality, however, was apparently deteriorated as alpha acid content in the variety Premiant declined by 18.2 % rel. (warm) and 5.2 % (cold) or by 22.8 and 6.5 % rel. in Saaz Hop. Deterioration in quality is also supported by the values of hop storage index which in the variety Premiant raised to 0.428 (pellets-warm) and 0.341 (pellets-cold), in Saaz Hop to 0.461 (pellets-warm) and 0.386 (pellets-cold). These values confirm that low storage temperature affected the state of hop resins favourably.

Completely different results of antioxidant activity were determined in whole hops. Reduction activity of hops stored in cold was at the end of the experiment substantially worse than of hops stored in warm. At the end of storage, in hops stored in cold, lower contents of polyphenol substances were also determined compared to cones stored in warm. But brewing value of hops stored in warm was markedly worse than in hops kept in cold, this is documented by 50 to 60 % losses of content of alpha acids (warm) or 27 to 31 % (cold) and value of hop

v teple vlhkost poklesla z 9,3 % na 6,4 až 7,4 %, u hlávkových chmelů skladovaných v chladu byla naměřena vlhkost 12,6 % (Premiant) a 15,2 % (Žatecký červeňák). Protože pokusné balíčky o rozměrech 10x10x4 cm byly zabaleny v papíru, měla vlhkost po delší době možnost prostoupit celý objem a urychlit reakce polyfenolických složek chmele, což se ve svém důsledku projevilo ve zhoršení antioxidačních vlastností. V praxi, kde se chmel lisuje do 50 kg hranolů o rozměrech 50x60x50 cm, by se uvedený jev patrně omezil pouze na povrchové vrstvy obalu.

4 ZÁVĚRY

1. Antioxidační aktivity zelených a sušených hlávek odrůd Žatecký červeňák, Sládek a Premiant se statisticky průkazně liší. Sušením se část antioxidační aktivity nevratně ztrácí. Ztráta zpravidla nepřekračuje 5 % původní hodnoty RA_{DPPH} . Sušení se projevilo i úbytkem polyfenolových látek. Mezi sušením v komorové a pásové sušárně nebyl zjištěn podstatný rozdíl co se týká zachování antioxidačních vlastností chmele.
2. Výsledky stanovení antioxidační aktivity v horkovodním výluhu celých chmelových hlávek a hlávek rozemletých na laboratorním mlýnku prokázaly, že rozdíly antioxidačních aktivit hlávkových a mletých chmelů jsou velmi malé a statisticky neprůkazné. Mletím hlávkového chmele na prášek, jako první fázi při výrobě granulovaného chmele, se jeho redukční aktivita prokazatelným způsobem nemění. Totéž platí i pro rozdíly antioxidačních aktivit mletých a granulovaných chmelů. Lze tudíž konstatovat, že granulaci mletého polotovaru, tj. druhou fázi výroby granulovaného chmele, se jeho redukční aktivita prokazatelným způsobem nemění. Granulace chmele nemá podstatný vliv ani na obsah polyfenolových látek.
3. Byl proveden 11měsíční skladovací pokus v chladu a teple s granulami a lisovaným chmelem odrůd Žatecký červeňák a Premiant. Výsledky stanovení antioxidačních aktivit ukázaly, že v průběhu skladování dochází k poklesu různou rychlostí v závislosti na teplotě skladování a formě chmele. Skladovací teplota nemá na antioxidační aktivitu RA_{DPPH} granulovaných chmelů, zabalených do vícevrstvé fólie bez přístupu vzduchu, prokazatelný vliv. Obsah polyfenolových látek v granulovaném chmelu na konci skladování v teple a chladu se prakticky neliší. U hlávkových chmelů skladovaných v chladu byla antioxidační aktivita nižší, než u chmelů skladovaných v teple. Příčinou zdánlivě paradoxního zjištění je pravděpodobně vysoká vlhkost hlávkových chmelů skladovaných v chladu s vysokou relativní vlhkostí prostředí.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem zemědělství ČR v rámci výzkumného projektu 1B44061 Národní agentury pro zemědělský výzkum.

Literatura / Literature

1. Mikyška, A., Krofta, K., Hašková, D.: Hodnocení antioxidačních vlastností chmele a chmelových výrobků. *Kvasný Prum.* **52**, 2006, 214-225.
2. Kaneda, H., Kobayashi, N., Furusho, S., Sahara, H. and Koshino, S.: *Tech. Quart. Master. Brew. Assoc. Am.* **32**, 1995, 90-94.
3. Analytica EBC, 5th edition, European Brewery Convention, Carl-Hans Verlag, Nüremberg, 1998.

storage index higher than 1.00. Reason for this apparently paradox finding can be high moisture of whole hops stored in cold with high relative humidity of the environment. While in hops stored in warm, moisture declined from 9.3 % to 6.4 and 7.4 %, in whole hops stored in cold, moisture was 12.6 % (Premiant) and 15.2 % (Saaz Hop). Because experimental packets of 10x10x4 cm were wrapped in paper, moisture could after a longer time penetrate the whole volume and accelerate reactions of hop polyphenol compounds, which as a result led to deterioration of antioxidative properties. In practice where hop is pressed to 50 kg blocks of 50x60x50 cm this feature would be probably restricted to outer layers of the packaging.

4 CONCLUSIONS

1. Antioxidative activities of green and dried hop cones of the varieties Saaz Hop, Sládek and Premiant differ statistically significantly. Drying causes irreversible loss of some antioxidative activity. Loss usually does not exceed 5 % of the original value of RA_{DPPH} . Drying also affected decline in polyphenol substances. No significant difference was found between drying in chamber and belt dryers in terms of maintaining antioxidative characteristics of hops.
2. Results of determined antioxidative activity in hot water extract of whole hops and hops ground on a laboratory mill proved that the differences of antioxidative activities of whole and ground hops are very small and statistically nonsignificant. Milling of whole hops to powder as a first phase at production of pelleted hop does not significantly change its reduction activity. The same holds true for antioxidative activities of ground and pelleted hops. Therefore we can state that pelletization of the ground intermediary, i.e. the second phase of production of pelleted hop, does not significantly change its reduction activity. Hop pelletization does not affect content of polyphenol substances either.
3. 11-month storage experiment was carried out in cold and warm with pellets and pressed hop of the varieties Saaz Hop and Premiant. Results of measurement of antioxidative activities showed that during storage this activity declines at different rate depending on storage temperature and form of hops. Storage temperature does not significantly affect RA_{DPPH} antioxidative activity of pelleted hops packed in multi-layer foil without air access. Content of polyphenol substances in pelleted hops at the end of storage in warm and cold did not practically differ. Antioxidative activity in whole hops stored in cold was lower than in hops stored in warm. Reason for this apparently paradox finding can be high moisture of whole hops stored in cold with high relative humidity of the environment.

Acknowledgement

This work was supported by Czech Ministry of Agriculture within the National Agency for Agricultural Research project 1B44061

Translated by Vladimíra Nováková

4. Pivovarsko sladařská analytika, Merkanta, Praha, 2001.
5. Analytica ASBC, Method Hops-12, American Society of Brewing Chemists, 1992.

*Lektoroval doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc.
Do redakce došlo 22. 3. 2007*

22. PIVOVARSKO-SLADAŘSKÉ DNY

Přihlášky na

www.pivovarskedny.cz

Informace na vloženém letáku v tomto čísle!