

POMEN LINALOLA V PIVOVARSTVU

Miha OCVIRK¹⁵ in Iztok Jože KOŠIR¹⁶

UDC / UDK 633.4:633.791:665.52(045)
pregledni strokovni članek / review article
prispelo / received: 11. oktober 2014
sprejeto / accepted: 20. november 2014

Izvleček

Linalol je komponenta eteričnega olja hmelja, ki ji pripisujemo pomemben prispevek k tipični aromi eteričnega olja hmelja in piva. Prispevek linalola k aromi piva je odvisen od uporabljene sorte hmelja in načina hmeljenja. Primerjava slovenskih sort hmelja z drugimi komercialno pomembnimi sortami kaže, da je koncentracija linalola v prvih v povprečju višja. Za doseganje optimalnega prispevka linalola h končni aromi piva je primerno hmeljenje pivine v zaključnih fazah vrenja ali v obliki hladnega hmeljenja v času fermentacije ali zorenja piva. Prispevek linalola aromi je odvisen od časa izpostavljenosti povišanim temperaturam, ki vodijo do racemizacije in izhlapevanja, in prisotnosti kvasnih encimov za razgradnjo linalola vsebujočih glukozinolatov.

Ključne besede: eterična olja, linalol, hmelj, *Humulus lupulus*, pivo, pivovarstvo, aroma, aromatične spojine

IMPORTANCE OF LINALOOL IN BREWING

Abstract

Linalool is a component of hop essential oil, which is attributed to a significant contribution to the typical flavor of hop essential oil and beer. Linalool contribution to the flavor of beer is dependent on the hop varieties used and way of hopping. Comparison of Slovenian hop varieties with other commercially important hop varieties shows that the concentration of linalool in the first, on average is higher. In order to achieve optimal linalool contribution to the final beer flavor, it is appropriate to add hops in wort in the final stages or as dry hopping during fermentation or maturation of beer. Post linalool aroma depends on the time of exposure to elevated temperatures, which lead to racemization and evaporation, and on the presence of yeast enzymes for degradation of linalool-containing glucosinolates.

Keywords: essential oils, linalool, hops, *Humulus lupulus*, beer, brewing industry, aroma, aroma compounds

¹⁵ Univ. dipl. inž. kem. tehnol., Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Cesta Žalskega tabora 2, 3310 Žalec, Slovenija, e-pošta: miha.ocvirk@ihps.si

¹⁶ Dr., univ. dipl. kem., prav tam, e-pošta: iztok.kosir@ihps.si

1 UVOD

Tako kot večina rastlin ima tudi hmelj značilen vonj. Povzročajo ga hlapne snovi, ki jih lahko izoliramo z destilacijo z vodno paro. Oljnato tekočino, ki jo pri tem dobimo, imenujemo eterično olje. Eterično olje hmelja ima v pivovarstvu pomembno vlogo, saj daje pivu značilno hmeljno aromo. Eterično olja se nahaja v storžkih hmelja, natančneje v lupulinskih zrnih. Lupulin ima visoko pivovarsko vrednost, saj poleg eteričnega olja vsebuje tudi hmeljne smole, ki dajejo pivu grenčico. Lupulin vsebuje okrog 0,5 % do 2,5 % eteričnega olja, preračunano na suho maso storžka. S pomočjo separacijskih postopkov, plinske kromatografije z različnimi načini detekcije, so v hmelju odkrili že več sto komponent, identificiranih pa je približno polovica.

Eterično olje hmelja lahko v kemijskem smislu razdelimo na tri skupine: ogljikovodike, spojine s kisikom in spojine z žveplom. Najbolj zastopani so ogljikovodiki, med njimi mircen (Kovačević, 2001). Vse večji pomen v pivovarstvu dobiva vsebnost linalola, ki spada med terpenke alkohole. Ti so odgovorni za močne sadne in cvetlične arome v pivu. Danes je potrjeno, da je linalol ključna komponenta, ki prispeva k izraziti aromi piva (Hanke, 2009). Ker so alkoholi bolj polarni kot ogljikovodiki, so v vodi lažje topni in je zato večja verjetnost da »preživijo« varjenje piva in so prisotni tudi v končnem produktu, pivu. Že dolgo je znano, da je sestava eteričnega olja v hmelju odvisna od sorte hmelja, rastnih razmer in tehnologije predelave. Znano je tudi, da na aromo piva bistveno vpliva le malo število komponent eteričnega olja. V hmeljnem olju imajo ogljikovodiki dvotretjinski delež zastopanosti, kisikove spojine pa približno tretjinski.

OAV (OAV – odor activity values) je merilo pomembnosti posamezne komponente za vonj določenega produkta. Podaja se kot razmerje koncentracije posamezne komponente v vzorcu in mejno vrednostjo koncentracije vonja – prag zaznavanja (Steinhaus in Schieberle, 2000). Ugotovila sta, da imajo najvišje vrednosti aktivnosti vonja mircen, ki zavzema do 58 rel. %, metiltioheksanoat 4,8 rel. %, metil-4-dekanoat-3 rel. %, kariofilen 1,6 rel. %, humulen 1,5 rel. % glede na celotno OAV eteričnega olja. Prispevek linalola je nizek, v povprečju 0,3 rel. %.

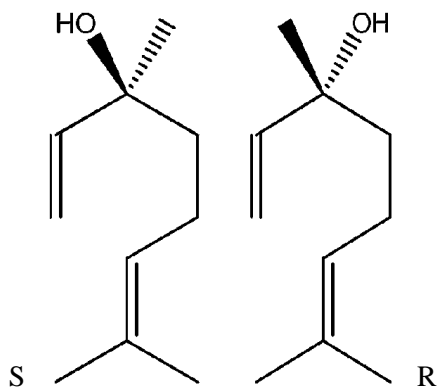
2 FIZIKALNO KEMIJSKE LASTNOSTI LINALOLA

Linalol je kiralna spojina z molekulsko formulo $C_{10}H_{18}O$ in molekulsko maso 154,2 g/mol. Vrelišče linalola je 199°C. Pri sobni temperaturi je v tekočem stanju z gostoto 0,858 – 0,868 g/cm³. V vodi je slabo topen, 1589 mg/l pri 25°C. V naravi obstaja v dveh izomernih oblikah. Molekuli imata enako molekulsko formulo in kemijske lastnosti, razlikujeta pa se v stereoizomeriji. Kiralni center je na tretjem ogljikovem atomu, kjer tvori stereoizomere. Tako sta tudi v hmelju prisotna desno

(R) in levosučni (S) enantiomerni obliki. Slika 1 prikazuje strukturno formulo obeh enantiomer linalola. S 95 % prevladuje R linalol. Linalola je v eteričnem olju hmelja približno 0,2 do 1,3 rel. %. Za primerjavo - v eteričnem olju sivke ga je približno 51 rel. % (Salamati in sod., 2013).

Slika 1: Levosučna (S) in desnoučna (R) enantiomera linalola

Figure 1: (S) and (R) enantiomers of linalool



3 LINALOL V HMELJU IN PIVU

V preglednici 1 in 2 je prikazana vsebnost linalola v nekaterih slovenskih in tujih sortah hmelja (IHPS, 2011). V povprečju vsebujejo slovenske sorte hmelja več linalola kot tuje sorte. Ker je linalol ključna komponenta za doseganje intenzivne hmeljne arome piva, so tudi zaradi tega slovenske sorte visoko cenjene pri proizvodnji aromatičnih piv. Podatki za slovenske sorte so pridobljeni iz kataloga slovenskih sort hmelja. Podatki za tuje sorte pa so pridobljeni iz tujih katalogov.

Preglednica 1: Vsebnosti eteričnega olja in linalola v najbolj zastopanih slovenskih sortah hmelja (IHPS, 2011)

Table 1: Content of essential oil and linalool in Slovenian hop varieties (IHPS, 2011)

Sorta	Aurora	Celeia	Bobek	Savinjski golding	Dana	Styrian gold
Eterično olje [ml/100 g hmelja]	0,9–1,6	1,5–3,6	0,7–4,0	0,3–1,7	2,4–3,9	1,3–2,3
Linalol [rel. % v olju]	0,6–1,0	0,6–1,2	0,9 – 1,3	0,1–0,2	0,5–1,0	0,2–0,4

Preglednica 2: Vsebnost eteričnega olja in linalola v nekaterih pomembnejših tujih sortah hmelja (Development and tradition of Czech hop varieties 2013, The spirit of beer 2005, Hop varietal guide, 2013)

Table 2: Content of essential oil and linalool in some significant foreign hop varieties (Development and tradition of Czech hop varieties 2013, The spirit of beer 2005, Hop varietal guide, 2013)

Sorta	Saaz	Herkules	Hallertau Magnum	Perle	Northern Brewer	Nugget	CTZ
Eterično olje [ml/100 g hmelja]	0,4–1	1,6–2,4	1,6–2,6	0,5–1,5	1–1,6	1,4–3,0	2,5–3,5
Linalol [% v olju]	0,4–0,6	0,3–0,8	0,2–0,7	0,2–0,6	0,3–0,8	0,8–1,0	0,4–0,6

Pri tradicionalnem varjenju piva se hmelj dodaja v sladico na začetku vrenja. Tako zagotovimo dovolj dober izkoristek ekstrakcije grenčičnih substanc iz hmelja. Zaradi naraščanja temperature pri procesu vrenja se lahko hlapne komponente – eterična olja - izgublajo z izhlapevanjem. Vsebnost linalola se pri hmeljenju sladice na začetku vrenja lahko zmanjša tudi do 60 %. Ker se na ta način zmanjšuje vsebnost eteričnih olj v končnem produktu, je smiselno dodajanje hmelja razdeliti na več obrokov in ga del dodati tik pred koncem vrenja. S tem dosežemo višjo vsebnost eteričnih olj in bolj izrazito aromo hmelja v pivu. Hladno hmeljenje je vsako hmeljenje, ki poteka po končanem vrenju, v ohlajevalni posodi, med fermentacijo, ali po fermentaciji v fazi zorenja (Steinhaus in Schieberle, 2003). Če pivino hmeljimo na način hladnega hmeljenja – dry hopping, dosežemo višje koncentracije eteričnih olj in značilno svežo aromo piva. Poleg koncentracije linalola na aromo piva vpliva tudi prispevek enantiomernih oblik. R enantiomer ima prag zaznavanja v pivu 2,2 µg/l, kar je približno 80-krat nižje v primerjavi s S linalolom (Steinhaus in Schieberle, 2003). Vrenje sladice ima na linalol negativen vpliv ne samo zaradi izhlapevanja, ampak prihaja med vrenjem do procesa imenovanega racemizacija v katerem se R enantiomer pretvori v S enantiomer. Produkt racemizacije je racemat, kjer sta R in S enantiomeri zastopani v enakem razmerju (50:50). S enantiomer linalola ima prag zaznavanja dosti višji, zato je rezultat manj izrazita hmeljna aroma piva. S tega vidika je lahko R linalol potrjen kot kvaliteten pokazatelj hmeljne arome (Fritsch, 2001). Novejše raziskave so pokazale povišanje koncentracij linalola med fermentacijo. Vzrok temu je razpadanje glikozidov. Glikozid je sestavljen iz molekule sladkorja in molekule alkohola. Glikozidi so topni v vodi in nimajo vonja. S povišano temperaturo ali z glikozidnimi encimi, ki jih v pivino vnesemo s kvasom, se prične razpadanje glikozidov na glukozo in prosti linalol. Dokazano je, da različne vrste kvasa vsebujejo različne glikozidne encime, ki so odgovorni za cepljenje glikozidnih

vezi. Tako med fermentacijo ne prihaja do enakomernih, istočasnih sproščanj arome, ampak je to pogojeno z vrsto kvasovke (Daenen, 2007). Pri tem je ključen tudi podatek, da eterična olja med fermentacijo tudi izhlapevajo.

V nemški raziskavi (Steinhaus in sod., 2003) o intenziteti hmeljne arome so zajeli 5 piv, ki so bila hmeljena na različne načine. Pivi 1 in 2 sta bili hmeljeni samo na začetku vrenja s hmeljnima ekstraktoma. Pivo 3 so hmeljili s hmeljnimi briketi v dveh obrokih, in sicer na začetku vrenja in tik pred koncem. Za pivo 4 so uporabili postopek hladnega hmeljenja po fermentaciji. V pivo 5 so dodali čisto hmeljno eterično olje v končni produkt. Hmeljna aroma v pivih št. 1 in 2 je bila zelo neizrazita. V preglednici 3 vidimo, da je koncentracija linalola komaj preseгла prag zaznavanja, ki je 2,2 $\mu\text{g/l}$. Koncentracije so bile izmerjene s plinsko kromatografijo, z uporabljeno predpripravo vzorca, ekstrakcijo na trdnem nosilcu (SPME). Pričakovano je pivo št. 4, ki je bilo hladno hmeljeno po fermentaciji, doseglo najmočnejšo aromo. Koncentracija linalola je krepko preseгла prag zaznavanja. Presenetljiva je relativno nizka koncentracija linalola v pivu 5, glede na to, da so mu pred tem dodali hmeljno olje. V preglednici 3 je tudi jasno predstavljen vpliv enantiomer na končno aromo. Ugotovili so, da v pivih z izrazitejšo aromo prevladuje R linalol. To so piva, ki so bila hmeljena v kasnejših fazah vrenja. V pivih 1 in 2, ki jima je bil hmelj dodan v začetnih fazah, je razmerje R/S enantiomer zelo blizu racemata. Jasno je prikazano, da je racemizacija pomemben dejavnik, ki znižuje hmeljno aromo v pivu.

Preglednica 3: Primerjava koncentracij linalola v petih različnih tipih piva (Steinhaus in sod., 2003)

Table 3: Comparison of linalool concentrations in five different beers (Steinhaus in sod., 2003)

Pivo – način hmeljenja	Koncentracija linalola [$\mu\text{g/l}$]	Razmerje enantiomerov R : S [%]
1 - hmeljna aroma (CO_2)	8,10 \pm 0,07	52 : 48
2 - hmeljna aroma (<i>EtOH</i>)	6,21 \pm 0,26	59 : 41
3 - hmeljni briketi	32,5 \pm 0,7	84 : 16
4 - hladno hmeljenje	129 \pm 2	81 : 19
5 - hmeljno olje	17,3 \pm 0,6	81 : 19

Ugotovili so (Opsteale in De Rouck, 2010), da se koncentracija linalola v tradicionalno hmeljenih pivih in pivih, hmeljenih tik pred koncem varjenja, po pospešenem staranju 30 dni ni bistveno spremenila. Pri hladnem hmeljenju se je koncentracija linalola znatno povišala, po 60 dneh celo za 30 %. Povišanje lahko pripišemo cepitvi glikozidnih vezi in posledično sproščanju prostega linalola.

4 ZAKLJUČEK

Linalol je pokazatelj intenzitete in kvalitete hmeljne arome piva, hkrati pa pozitivno vpliva na proces staranja piva. Večinoma se hmelj za doseganje grenčice dozira glede na vsebnost alfa-kislin. Hmeljna aroma piva je odvisna od tipa hmelja oz. razmerja med alfa-kislinami in vsebnostjo eteričnih olj in tehnologijo hmeljenja. Za več linalola v pivu je potrebno hmelj dodajati v zadnjih minutah vrenja, saj s tem zmanjšamo izhlapevanje in racemizacijo linalola. Najvišje koncentracije linalola v pivu so izmerili pivom, ki so bila hmeljena po končanem vrenju, s t.i. »dry hopping« postopkom ali hladnim hmeljenjem. Pomembna je tudi izbira sorte hmelja, saj določene sorte vsebujejo znatno več eteričnega olja in linalola kot druge.

5 LITERATURA

- Daenen L., Saison D., De Cooman L., Derdelinckx G., Verachtert H., Delvaux F. R. Flavour enhancement in beer. Hydrolysis of hop glycosides by yeast beta-glucosidase. *Cerevisia* 32:24-36, 2007.
- Development and tradition of czech hop varieties, 2013, Hop research institute, co., ltd., Žatec.
- Fritsch H.T., Influence of hops on aroma determining compounds on Pilsner beers and intermediates of brewing process (In German). Ph.D. Thesis, Technische Universität München, 2001.
- Hanke S., Linalool – a key contributor to hop aroma. Institute of Brewing and Beverage Technology, Technische Universität München, Center of Life and Food Sciences, 2009.
- Kovačevič Miroslav. Določevanje sestave eteričnega olja hmelja za razlikovanje med hmeljnimi kultivarji. Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, 2001
- Legenda žlahtne arome, Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, 2011.
- Opsteale F., De Rouck G., De Clippeleer J., Aerts G., De Cooman L., Analytical and sensory assessment of hoppy aroma and bitterness of conventionally hopped and advanced hopped Pilsner beers. *Journal of the Institut of Brewing*, 116 - 4, 2010, pp. 445 - 457
- Salamati A., Mashouf S., Sahbaei F., Mojab F., Effects of inhalation of lavender essential oil on open heart-surgery pain. *Iranian Journal of Phaumaceutical Research*. 2014, 13(4), pp.1257 – 1261
- Steinhaus M., Fritsch H. T., Schieberle P., Quantitation of (R) and (S) – linalol in beer using solid phase micro extraction (SPME) in combination with a stable isotope dilution assay (SIDA). *J Agric. Food Chem*. 2003, 51, pp. 7100 – 7105.
- Steinhaus M., Schieberle P., Comparison of the most odor-active compounds in fresh and dried hopcones (*Humulus lupulus* L.variety Spalter Select) based on GC-olfactometry and odor dilution techniques. *J Agric. Food Chem*. 2000, 48, pp. 1776 – 1783.
- The spirit of beer, 2005, Deutscher Hopfen
- Hop varietal guide, 2013, High Quality Hops from the Pacific Northwest
- Whittock S.P., Koutoulis A. New hop (*Humulus lupulus*) aroma varieties from Australia. Proceedings of the Scientific Commission, International Hop Growers Convention I.H.G.C. Lublin, Poland, 2011, pp. 10 – 13.