

# Humala-hankkeen tuloksista: kemialliset analyysit

Juha-Matti Pihlava

Luonnonvarakeskus  
Uudet liiketoimintamahdollisuudet  
31600 Jokioinen

Puh. 029 532 6439  
[juha-matti.pihlava@luke.fi](mailto:juha-matti.pihlava@luke.fi)

## Humalan luokittelu (esim. Vent & Vent 1999):

1. "Fine aroma" (alfa-hapot 3,5-4,0 % w/w, öljy <1%)
2. Aroma (alfa-hapot 3,5-6,5 %, öljy 1-2 %)
3. Bitter (dual-purpose) (alfa-hapot < 8,0 %, öljy 1-2 %)
4. High-alpha (alfa-hapot <15 % *(nykyisin löytyy korkeampiakin!!!)*, öljy 1,5-3 %)

# Humala käpyjen oikea-aikainen sadonkorjuu ja säilytysolosuhteet ovat oleellisia kemiallisen laadun kannalta 1/2

- \* humalakävyn oikea kypsyysaste (tarkemmin parin sliden päästä)
- \* sadonkorjuun jälkeen käpyjen kuivaaminen nopeasti ja suht alhaisessa lämpötilassa ( $< 60^{\circ} \text{C}$ )
- \* kuivaamisen jälkeen säilytys mahdollisimman hyvin hapelta ja valolta suojattuna matalassa lämpötilassa
- \* pakastaminen (joko tuoreen tai kuivatun) on myös hyvä vaihtoehto, jos sellaiseen on mahdollisuutta

# Humala käpyjen oikea-aikainen sadonkorjuu ja säilytysolosuhteet ovat oleellisia kemiallisen laadun kannalta 2/2

- \* oikeaoppinen varastointi on tärkeää, koska alfa- ja beta-hapot hapettuvat herkästi. Hapettuneet alfa-hapot eivät enää isomeroidu keitossa. Toisaalta beta-happojen kitkerät hapettumistuotteet voivat kompensoida tätä. (Hapettumistuotteista saattavat kuitenkin aiheuttaa virhemakuja olueen.)
- \* humalalajikkeiden välillä saattaa olla eroja niiden varastointikestävyydessä (HSI)

# Humalakävyn kypsyys (Honkavuoren panimon ohjeistus)



## Kerääminen liian aikaista:

jos kukinto on pehmeä ja tuntuu kostealta sormissa, puristettaessa kukinto palautuu alkuperäiseen muotoonsa, väri on kokonaan vihreä, tuoksussa ei ole vielä kunnollista humalan tuoksua



## Oikea aika:

kun kukinto tuntuu kuivalta ja paperimaiselta; osa suomujen kärjistä on muuttunut ruskeaksi; osa suomuista putoaa, kun kukintoa puristelee; suomujen tyvellä on keltaisia pisteitä/näppylöitä (lupuliini); tuoksu on kehittynyt humalamaiseksi; kukintoa vedettäessä kuuluu napsahtava ääni, kun se irtaava kasvista



## Liian myöhäistä:

jos kukinnot ovat kokonaan ruskeita ja kukinnon suomut irtaavat helposti, kun kukintoon koskee.

[http://www.honkavuori.fi/wp-content/uploads/2016/08/Humalankeruuohje\\_23.8.2016.pdf](http://www.honkavuori.fi/wp-content/uploads/2016/08/Humalankeruuohje_23.8.2016.pdf)

# Humalan kemiallisen laadun määrittämiseen käytettävät viralliset menetelmät:

- \* EBC (European Brewery Convention)
- \* ASBC (American Society of Brewing Chemists)

## Tärkeimmät humalan laatumittarit:

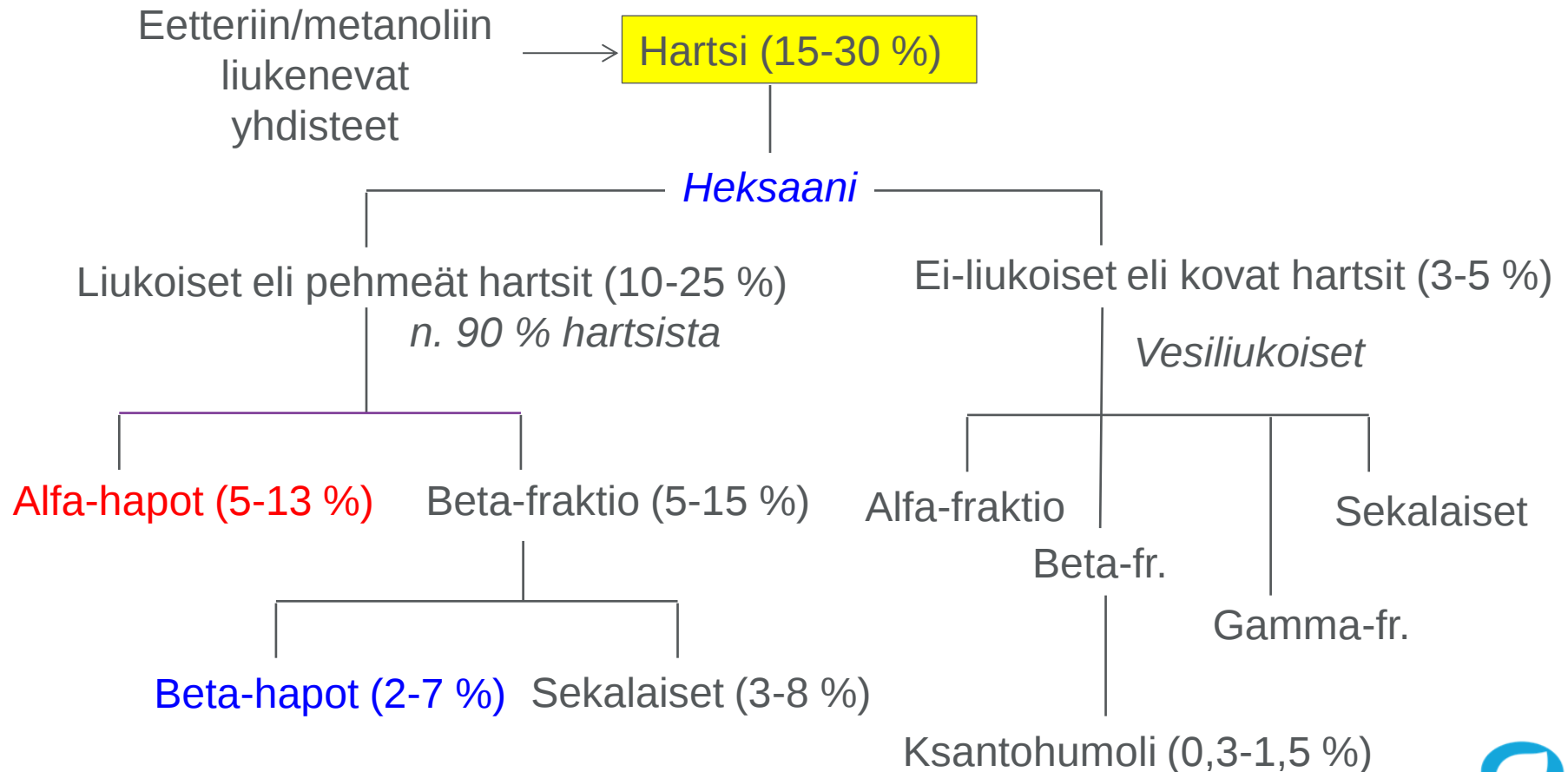
- \* alfa- (ja beta-)happojen määrä (%)

.....

*(Tuottajille/jälleenmyyjille)*

- \* eteerisen öljyn määrä (vesihöyrytislauksella)
- \* “humalan varastoitavuus –luku” eli hop storage index (HSI) (alfa-happojen pitoisuuden lasku, 6 kk, 20 ° C)
- \* eteerisen öljyn koostumus (kaasukromatografinen määrittäminen)

Humalakävyn lupuliinirauhaset sisältävät keltaista pihkamaista töhnää, joka on perinteisesti jaoteltu seuraavasti:

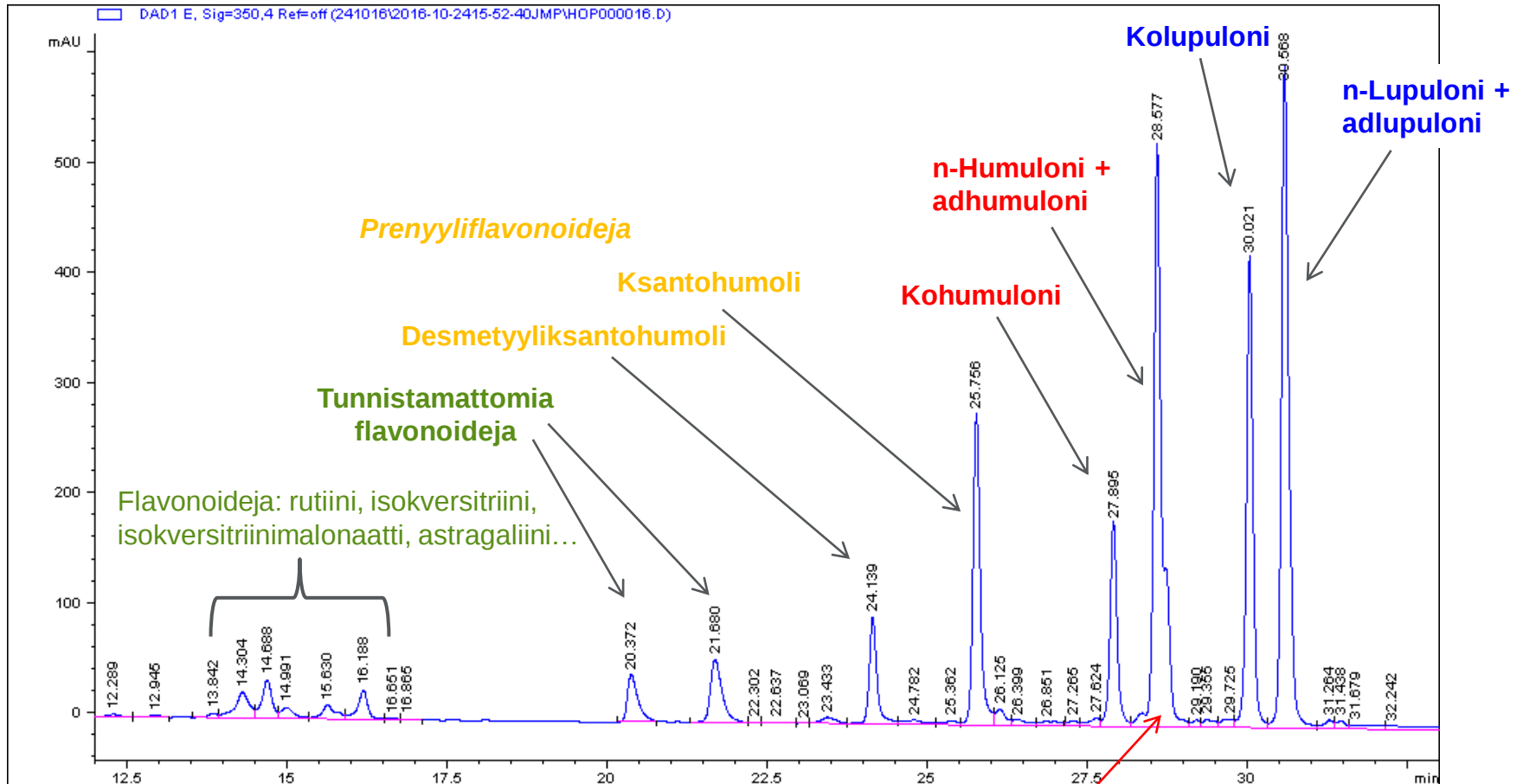


Kirjasta "Humle : det gröna gullet" Strese & Tollin 2015

## Humalan alfa- ja beta-happojen määrittäminen:

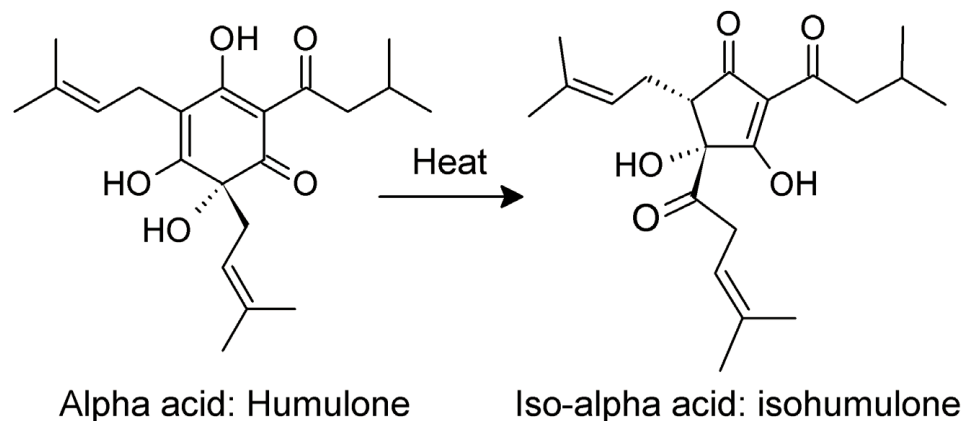
- \* konduktometrinen (titraus, jota seurataan liuoksen johtokyvyn muutoksella)
- \* spektrofotometrinen
- \* nestekromatografinen (HPLC) (yksittäiset yhdisteet)

# Humalakäpyjen alfa- ja beta-hapot nestekromatografisesti LUKEssa:



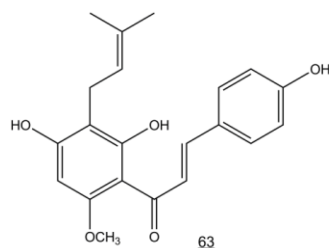
Adhumulonin määrä on keskimäärin 22 % (13-32 %) (Prencipe et al. 2014)  
Yleensä n-humulonia ja adhumulonina ei saada erottumaan, vaan ne lasketaan summana.

Oluen valmistuksessa humalan alfa-happojen kemiallisessa rakenteessa tapahtuu muutoksia: isomeroituminen kuumennuksessa. Tämä muutos tuottaa katkeroiksi kutsuttuja *iso*-alfa-happoja. Tärkeimpänä näistä on pidetty *n*-humulonin isomeroitumista, mutta myös humalan muiden yhdisteiden (esim. koviin hartseihin kuuluvien) on havaittu vaikuttavat suotuisasti oluen makuun.

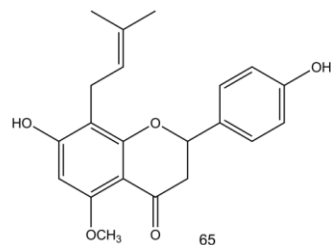


Netissä paljon hyvää materiaalia esim. Shellhammer "Hop Quality – A Brewer's Perspective"

## Myös prenyyliflavonoidien rakenteissa tapahtuu muutoksia kuumennuksessa:

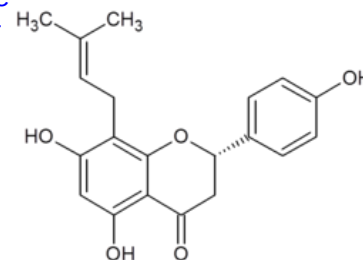


Ksantohumoli

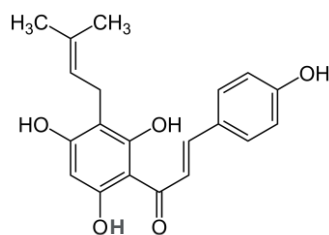


Isoksantohumoli  
(hyvin heikko estrogeeni)

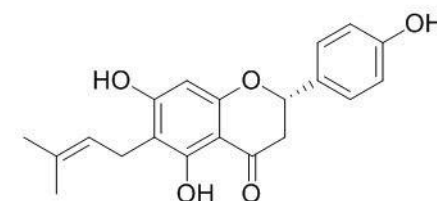
*Elimistössämme  
suolistomikrobit*



8-prenylinaringeniini  
(voimakas estrogeeni)



Desmetyliksantohumoli



6-prenylinaringeniini  
(estrogeeni)

Hard resins: new insights .... Biendl, M. / Hopsteiner  
+ sekal. lähteet

# LUKEssa tehtyt kemialliset analyysit:

1. Nestekromatografinen alfa- ja betahappojen määrittäminen + prennylflavonoidit
2. Haihtuvien yhdisteiden analysointi kaasukromatografi-massaspektrometrilla (heksaaniuutto; ei virallinen menetelmä)
3. Vesihöyrytislauksen kokeilu muutamalla näytteellä. (Ongelmana tähän eteerisen öljyn määrittämiseen tarvittava suuri näytemäärä.)

# Prenyyliflavonoidien pitoisuudet g/100 g ka\* (n=22)

|                                                       | Desmetyyliksantohumoli<br>g/100 g ka | Ksantohumoli<br>g/100 g ka |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| <b>keskiarvo</b>                                      | <b>0,18</b>                          | <b>0,46</b>                |
| <b>maksimi</b>                                        | <b>0,33</b>                          | <b>0,86</b>                |
| <b>minimi</b>                                         | <b>0,06</b>                          | <b>0,11</b>                |
|                                                       |                                      |                            |
| Prencipe et al 2014<br>10 lajiketta ja 23 genotyyppiä |                                      |                            |
| <b>keskiarvo</b>                                      | <b>0,03</b>                          | <b>0,14</b>                |
| <b>maksimi</b>                                        | <b>0,09</b>                          | <b>0,50</b>                |
| <b>minimi</b>                                         | <b>0,00</b>                          | <b>0,08</b>                |
|                                                       |                                      |                            |
| Erittäin yliaikaisia käpyjä                           |                                      |                            |
| 1                                                     | 0,05                                 | 0,46                       |
| 2                                                     | 0,26                                 | 0,57                       |
| 3                                                     | 0,15                                 | 0,39                       |
| 4                                                     | 0,01                                 | 0,06                       |

*Italialainen tutkimus*

*Pitoisuudet säilyneet*

\* = kuiva-aineessa

# $\alpha$ - ja $\beta$ -happojen pitoisuudet g/100 g ka (n=22)

|                                                         | Kohumuloni<br>g/100 g ka | n-Humuloni<br>+adhumuloni<br>g/100 g ka | Kolupuloni<br>g/100 g ka | Lupuloni<br>+adlupuloni<br>g/100 g ka | Summa<br>alfa-hapot<br>g/100 g ka | Summa<br>beta-hapot<br>g/100 g ka | suhde<br>alfa vs beta |
|---------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| <b>keskiarvo</b>                                        | <b>0,6</b>               | <b>1,8</b>                              | <b>1,3</b>               | <b>1,7</b>                            | <b>2,4</b>                        | <b>3,0</b>                        | <b>0,8</b>            |
| <b>maksimi</b>                                          | <b>1,5</b>               | <b>4,4</b>                              | <b>2,1</b>               | <b>2,6</b>                            | <b>5,9</b>                        | <b>4,7</b>                        | <b>1,8</b>            |
| <b>minimi</b>                                           | <b>0,3</b>               | <b>0,7</b>                              | <b>0,6</b>               | <b>0,8</b>                            | <b>1,0</b>                        | <b>1,5</b>                        | <b>0,3</b>            |
| Prencipe et al 2014<br>10 lajiketta ja 23 genotyyppiä   |                          |                                         |                          |                                       |                                   |                                   |                       |
| <b>keskiarvo</b>                                        | <b>0,5</b>               | <b>1,7</b>                              | <b>0,7</b>               | <b>1,0</b>                            | <b>2,2</b>                        | <b>1,8</b>                        | <b>1,2</b>            |
| <b>maksimi</b>                                          | <b>2,7</b>               | <b>6,4</b>                              | <b>2,0</b>               | <b>3,3</b>                            | <b>9,1</b>                        | <b>4,9</b>                        | <b>2,8</b>            |
| <b>minimi</b>                                           | <b>0,1</b>               | <b>0,5</b>                              | <b>0,3</b>               | <b>0,4</b>                            | <b>0,6</b>                        | <b>0,7</b>                        | <b>0,4</b>            |
| Erittäin yliaikaisia käpyjä                             |                          |                                         |                          |                                       |                                   |                                   |                       |
| 1                                                       | 0,4                      | 1,1                                     | 0,9                      | 1,0                                   | 1,5                               | 1,9                               | 0,8                   |
| 2                                                       | 0,9                      | 2,7                                     | 1,8                      | 2,3                                   | 3,7                               | 4,1                               | 0,9                   |
| 3                                                       | 0,6                      | 1,8                                     | 1,1                      | 1,4                                   | 2,4                               | 2,4                               | 1,0                   |
| 4                                                       | 0,1                      | 0,3                                     | 0,2                      | 0,2                                   | 0,4                               | 0,4                               | 1,1                   |
| Pohjois-Karjalassa kasvatetut<br>n=8                    |                          |                                         |                          |                                       |                                   |                                   |                       |
| <b>keskiarvo</b>                                        | <b>0,8</b>               | <b>2,1</b>                              | <b>2,7</b>               | <b>3,3</b>                            | <b>2,9</b>                        | <b>6,1</b>                        | <b>0,5</b>            |
| <b>maksimi</b>                                          | <b>1,5</b>               | <b>3,7</b>                              | <b>3,6</b>               | <b>4,6</b>                            | <b>5,2</b>                        | <b>8,2</b>                        | <b>0,8</b>            |
| <b>minimi</b>                                           | <b>0,3</b>               | <b>1,1</b>                              | <b>1,2</b>               | <b>1,9</b>                            | <b>1,4</b>                        | <b>3,1</b>                        | <b>0,2</b>            |
| Analyser av insamlad humle Öjebyn Agro Park 2015<br>n=6 |                          |                                         |                          |                                       |                                   |                                   |                       |
| <b>keskiarvo</b>                                        | <b>1,2</b>               | <b>3,2</b>                              | <b>2,3</b>               | <b>2,9</b>                            | <b>4,4</b>                        | <b>5,2</b>                        | <b>0,9</b>            |
| <b>maksimi</b>                                          | <b>1,8</b>               | <b>3,8</b>                              | <b>2,7</b>               | <b>3,9</b>                            | <b>5,1</b>                        | <b>6,6</b>                        | <b>1,2</b>            |
| <b>minimi</b>                                           | <b>0,8</b>               | <b>2,2</b>                              | <b>1,6</b>               | <b>2,1</b>                            | <b>2,9</b>                        | <b>3,8</b>                        | <b>0,7</b>            |

Italianainen  
tutkimus

Pitoisuudet  
säilyneet

v. 1999

# Eteerisen öljyn koostumus:

- \* käytetyn analyysimenetelmän tulokset eivät ole suoraan vertailukelpoisia vesihöyrytislauksella saadun öljyn koostumukseen
- \* myrseeni, humuleeni ja  $\beta$ -karyofylliini määrällisesti hallitsevia
- \* eteerisen öljyn koostumus ei välttämättä kerro millaisen flavorin ko. humala antaa oluelle ---- pitää oikeasti testata
- \* tuoreen humalakävyn tuoksu on eri kuin keiton jälkeen: yhdisteiden haihtumista, hapettumista, isomeroitumista...
- \* käytettävät maltaat saattavat myös vaikuttaa miten humalan aromiyhdisteet nousevat esille (pitää oikeasti testata)

Kiitos!



