

# Parhaiden suomalaisten humalien valinta jatkotutkimukseen

Juha-Matti Pihlava

Luonnonvarakeskus  
Tuotantojärjestelmät  
Elintarvikkeiden prosessointi ja laatu  
31600 Jokioinen

Puh. 029 532 6439

[juha-matti.pihlava@luke.fi](mailto:juha-matti.pihlava@luke.fi)

# Humalakäpyjen laatuominaisuudet lyhyesti:

1. Kauniin vihreä väri

2. Paljon keltaista lupuliinia

3. Hyvä ja voimakas tuoksu eli eteerisen öljyn määrä ja ”hyvä” yhdisteprofiili.

*Yhdisteprofiilin määrittäminen kaasukromatografisesti.*

4. Katkeroyhdisteiden määrä (alfa- ja beta-hapot)

*Yhdisteiden määrittäminen nestekromatografisesti.*

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

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

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

- \* humalakävyn oikea kypsyysaste (tarkemmin muutaman sliden päästä)
- \* sadonkorjuun jälkeen käpyjen kuivaaminen nopeasti ja suht alhaisessa lämpötilassa ( $< 60^{\circ} \text{C}$ ) (eteerisen öljyn säilyttäminen)
- \* kuivaamisen jälkeen säilytys mahdollisimman hyvin hapelta ja valolta suojattuna matalassa lämpötilassa (alfa- ja beta-happojen hapettuminen). Vakuumpakkaus paras.
- \* pakastaminen (joko tuoreen tai kuivatun) on myös hyvä vaihtoehto, jos sellaiseen on mahdollisuutta. Märkähumalointia (*wet hopping*) tehty pakastetuista humalista mm. Australiassa hyvällä tuloksella. Pakastettu humala säilyttää tuoreutensa ainakin vuoden.

# Humalakäpyjen oikea-aikainen sadonkorjuu, 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 = hop storage index)
- \* pelletointiä tekevät yleensä tähän erikoistuneet yritykset. Voi tietysti tehdä myös farmi-mittakaavassa. Hyvää: pelletointi tehostaa katkeroyhdisteiden hyödynnettävyyttä vierteen keitossa. Huonoa: lupuliinirakkulat hajoavat ja ovat alttiimpia hapettumiselle. Markkinoilla on myös huonoja pelletöintilaitteita, jotka kuumentavat pellettejä liikaa. Pelletit pitää jäähdyttää nopeasti

# 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 irtoaa kasvista

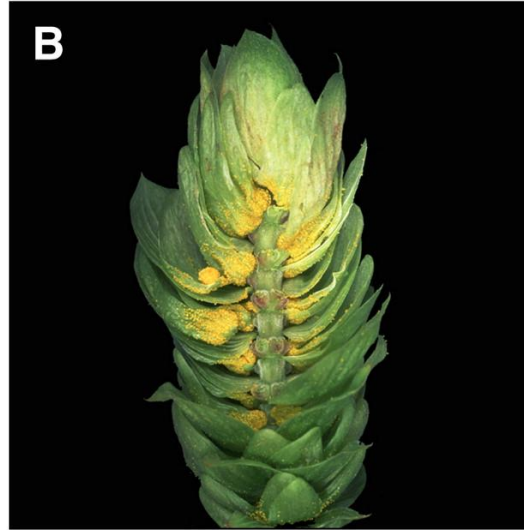


## **Liian myöhäistä:**

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

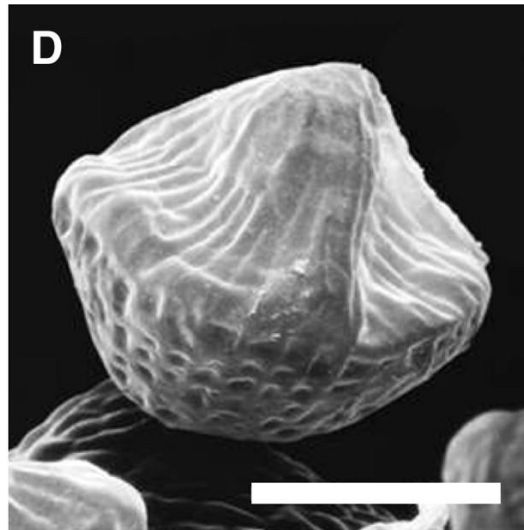
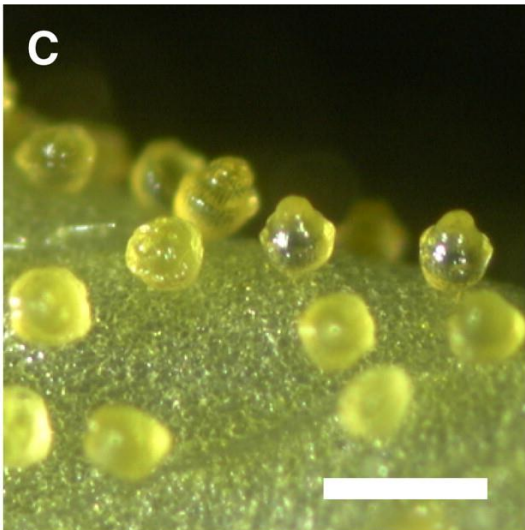
[http://www.honkavuori.fi/wp-content/uploads/2016/08/Humalankeruuohje\\_23.8.2016.pdf](http://www.honkavuori.fi/wp-content/uploads/2016/08/Humalankeruuohje_23.8.2016.pdf)

# Lupuliini-”rakkulat”



(A) Taurus-lajikkeen käpyjä.  
Pituus n. 5 cm.

(B) Halkaistu käpy, jossa näkyy keltaista lupuliinia suojailehtien tyvessä.

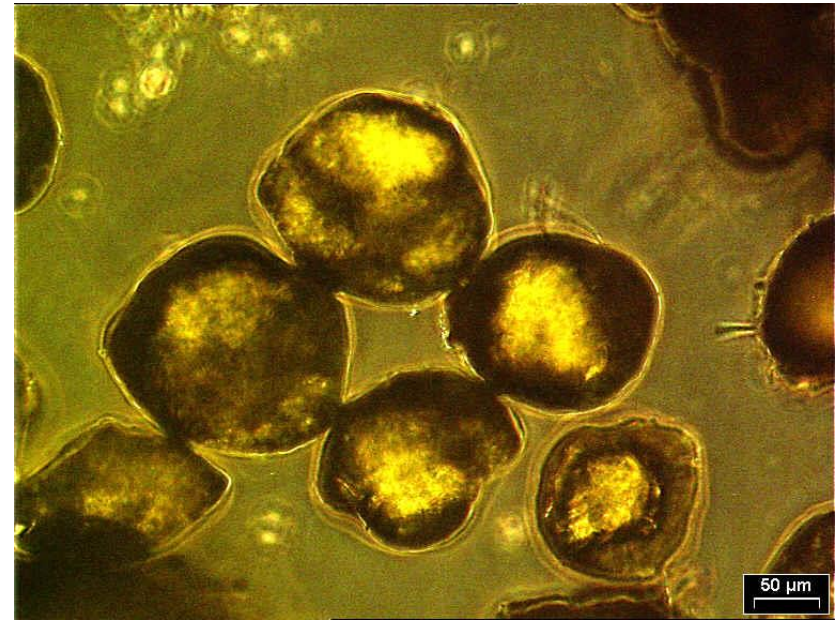
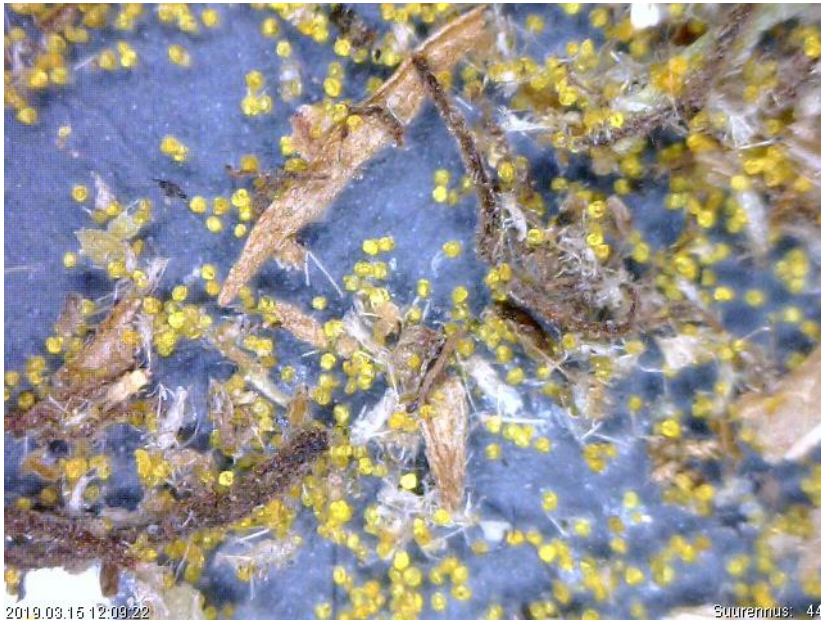


(C) Valomikroskooppikuva kysästä lupuliinirakkulasta. Palkin pituus 500  $\mu\text{m}$ .

(D) Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva kypsistä lupuliinirakkuloista. Palkin pituus 100  $\mu\text{m}$ .

Nagel *et al.* The Plant Cell 20 (2008); 186-200

# Yliaikaisista humalakävyistä ravistamalla irronneita lupuliini-”rakkuloita”



Lupuliinirakkuloita ja roskia 44x suurennos.

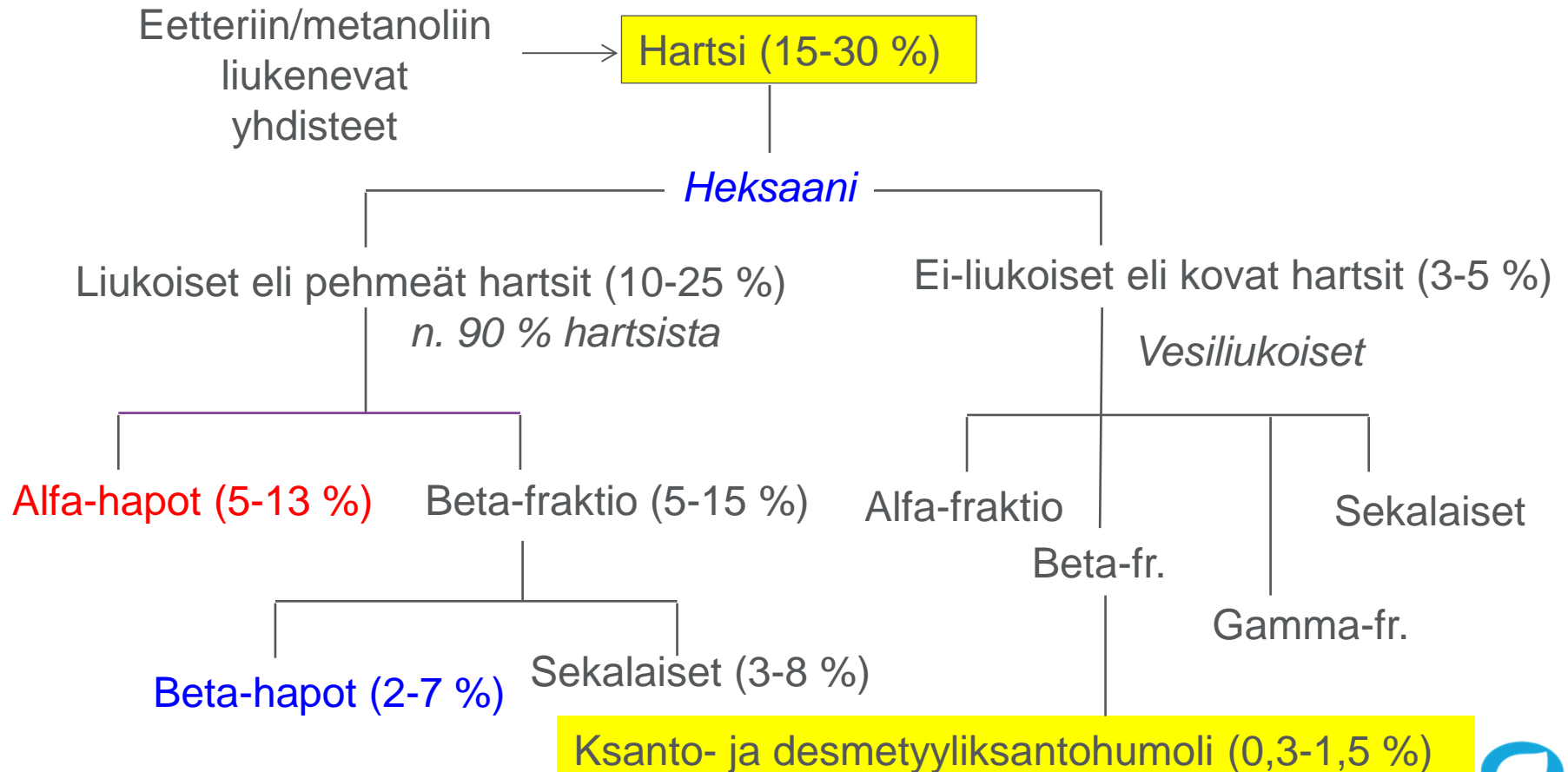
Lupuliinirakkuloita ja roskia 100x suurennos.

Lupuliinirakkulat hajoavat helposti käsiteltäessä. Parhaiten niiden käsittely onnistuu kun ne ovat jääkylmiä.

Kuvat: tutkija Jarkko Mäkinen, Luke.



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



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

# 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)
- \* eteerisen öljyn koostumus (kaasukromatografinen määrittäminen)
- \* “humalan varastoitavuus –luku” eli hop storage index (HSI), joka kuvaa alfa-happopitoisuuden alenemista, 6 kk/20 ° C

# LUKEssa tehtäviä humalakäpyjen laatumäärittämiä:

1. Nestekromatografinen  $\alpha$ - ja  $\beta$  -happojen (eli humulonit ja lupulonit) määrittämiä
2. Haihtuvien yhdisteiden analysointi kaasukromatografi-massaspektrometrillä
3. Aistinvarainen arviointi (kevyt, koska näytteiden lukumäärä suuri).
4. Eteerisen öljyn määrä vesihöyrytislauksella mikäli näytettä tarpeeksi.

# Humalan alfa- ja beta-happojen määrittäminen:

- \* konduktometrinen (titraus, jota seurataan liuoksen johtokyvyn muutoksella)
- \* spektrofotometrinen
- \* nestekromatografinen (HPLC-DAD/PDA) (yksittäiset yhdisteet)  
Lukessa näytteistä määritetään myös  $\alpha$ - ja  $\beta$  -happojen hapettumistuotteita, humulinoneja ja huluponeja, joiden korkea määrä viittaa näytteiden huonoon laatuun. Samalla määritetään myös prenyyliflavonoidit, ksantohumoli ja desmetyylikgantohumoli.

Muutamasta näytteestä on löytynyt ylimääräinen  $\beta$ -happo, lupuloni E. Vielä ei tiedetä onko sillä mahdollisesti mitään vaikutusta makuun.

# α- ja β-happojen pitoisuudet g/100 g ka (n=547)

	n-Humuloni			Lupuloni		Summa α-hapot g/100 g ka	Summa β-hapot g/100 g ka	suhde α vs β
	Kohumuloni g/100 g ka	+adhumuloni g/100 g ka	+adhumuloni g/100 g ka	Kolupuloni g/100 g ka	+adlupuloni g/100 g ka			
<b>LUKE satovuosi 2017 (n = 547)</b>								
<b>keskiarvo</b>	<b>0,7</b>	<b>1,5</b>	<b>0,4</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>2,6</b>	<b>3,0</b>	<b>0,86</b>
keskihajonta	0,5	1,0	0,3	0,8	0,8	1,7	1,5	0,5
<b>maksimi</b>	<b>5,1</b>	<b>5,6</b>	<b>1,4</b>	<b>5,6</b>	<b>4,3</b>	<b>10,7</b>	<b>10,0</b>	<b>5,2</b>
<b>minimi</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,0</b>	<b>0,2</b>	<b>0,0</b>
Tuloksissa on mukana myös heikkolaatuisia näytteitä!!!								
Prencipe <i>et al.</i> 2014: Italialainen tutkimus 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>
LUKE: Erittäin yliaikaisia käpyjä 2016								
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 1999 (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 (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>



## Eteerisen öljyn määrä ja laatu:

\* öljyn määrittystä varten näyte (50-100 g) kiehutetaan vedessä eli öljy eristetään vesihöyrytislauksella 3 h ajan. Eristetyn öljyn tilavuus määritetään.

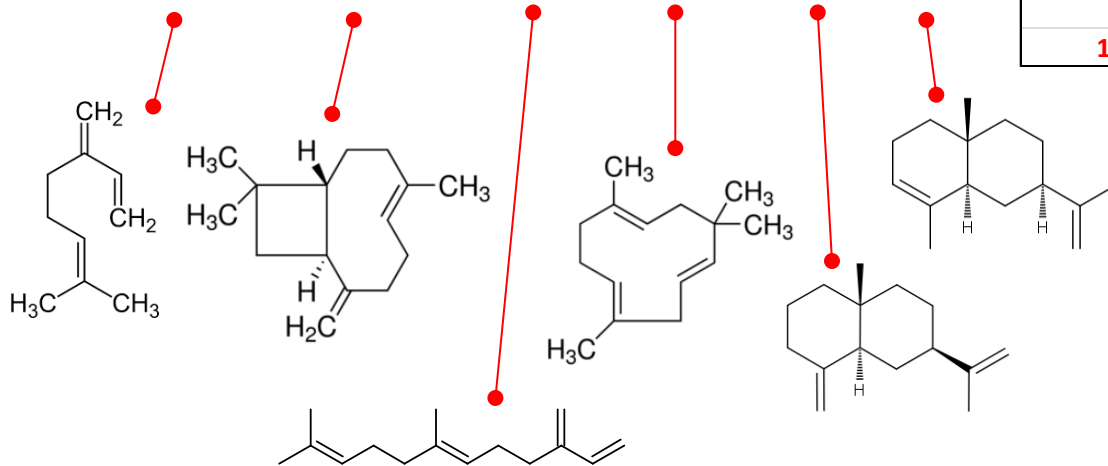
\* Lukessa kehitetty menetelmä on skaalattu soveltuvaksi pienille näytemäärille (10 kpl käpyjä) ja sillä voidaan määrittää öljyn pääkomponentit (havaitsemisraja/yhdiste n. 0,02 %). Menetelmällä saadaan laskennallisesti arvioitua öljypitoisuus pääkomponenttien perusteella.

Pääkomponenttien perusteella humalanäytteet on voitu jakaa neljään ryhmään ja ryhmät 1-3 edelleen kolmeen alaryhmään ja 4. ryhmä kahteen alaryhmään.

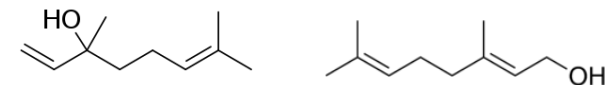
Menetelmä ei sovellu sellaisenaan linaloolille ja geraniolille.

# Humalaryhmät haihtuvien yhdisteiden perusteella

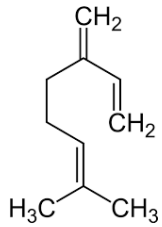
	Myrcene	$\beta$ -Caryophyllene	$\beta$ -Farnesene	$\alpha$ -Humulene	$\beta$ -Selinene	$\alpha$ -Selinene	% (n=496)	Examples of commercial hops				
GROUP 1a							20,8	<i>Cetennial</i>	<i>Cascade</i>	<i>Perle</i>	<i>Helga</i>	<i>Magnum</i>
1b							9,1					<i>Rakau</i>
1c							16,3	<i>Topaz</i>	<i>Eldorado</i>	<i>Summer</i>	<i>Challenger</i>	<i>Tettnang</i>
							46,2					<i>Mosaic</i>
GROUP 2a							10,1					
2b							2,0					
2c							5,2	<i>Styrian Golding</i>				
							17,3					
GROUP 3a							7,1	<i>Amarillo</i>	<i>Sylva</i>	<i>Waimea</i>		
3b							3,2					
3c							16,1	<i>Saaz</i>	<i>Galaxy</i>			
							26,4					
GROUP 4a							5,2	<i>Stella</i>				
4b							4,8	<i>Frugården</i>	<i>Björstorp</i>			
							10,1					
							100,0					



Menetelmä ei sovellu  
linaloolille tai geraniolille.

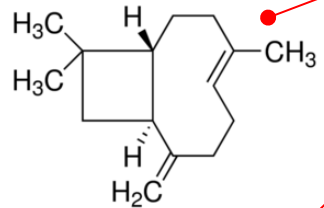


# Haihtuvien yhdisteiden tuoksu



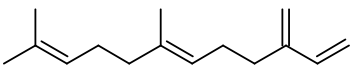
• Myrseeni

sitrusmainen, mäntymäinen, pihkainen, vihreä



•  $\beta$ -karyofylliini

yrttimäinen, kuivan puumainen, hieman öljymäinen

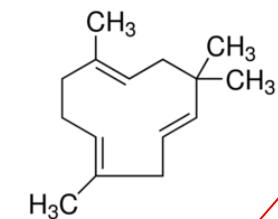


•  $\beta$ -farneseeni

kukkainen

•  $\alpha$ -humuleeni

pehmeä. puumainen, tuore maa

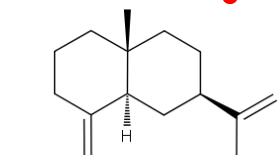


•  $\beta$ -selineeni

yrttimäinen, puumainen, pippurinen

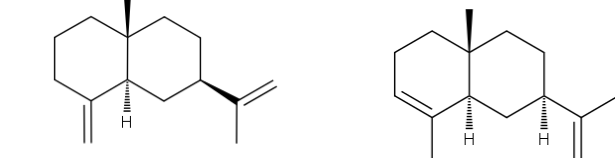
•  $\alpha$ -selineeni

pihkamainen, appelsiini, pippuri



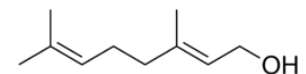
\* geranioli

kukkainen, makea, ruusu



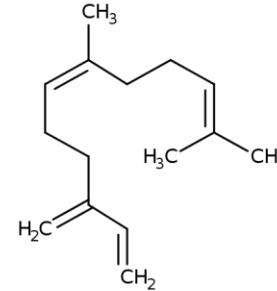
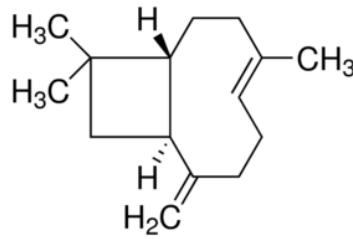
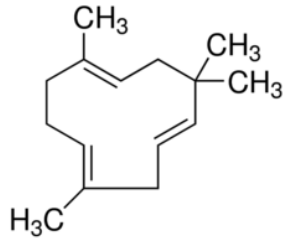
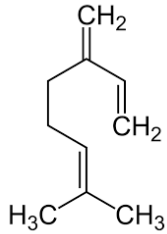
\* linalooli

kukkainen, appelsiini.





# Eteerisen öljyn koostumus:



- \* myrseeni,  $\beta$ -karyofylliini,  $\alpha$ -humuleeni ja joissain tapauksissa  $\beta$ -farneseeni ovat määrällisesti hallitsevia (n. 100 yhdistettä yhteensä; ”oikeasti” määrä saattaa olla > 400). Pienkomponenttien määrä voi vaikuttaa tuoksuun suuresti, esim. rikkiyhdisteet.
- \* eteerisen öljyn koostumus ei välttämättä kerro millaisen flavorin ko. humala antaa oluelle ---- pitää oikeasti testata
- \* tuoreen humalakävyin tuoksu on eri kuin keiton jälkeen: yhdisteiden haihtumista, hapettumista, isomeroitumista...seksviterpeeneillä huono liukenevuus
- \* käytettävät maltaat/oluttyyli saattaa myös vaikuttaa miten humalan aromiyhdisteet nousevat esille (pitää oikeasti testata)
- \* hiivat tuottavat myös monia tärkeitä aromikomponentteja

**Humalatuloksia tekemässä olleet:**

**Sirpa Moisander**

**Leena Holkeri**

**Paula Lehtonen**

**Riitta Henriksson**

**Kiitos!**

**Pellettejä tutkimukseen toimittaneet:**

**Sinebrychoff**

**Mallassepät, Naantali**

**Panimo OlutMylly, Forssa**

**Suuri kiitos humalanäytteitä lähettäneille henkilöille, ilman teitä tutkimusta ei olisi voitu tehdä tässä laajuudessa !!!**



Kiitos!



