

Humalan laatuominaisuudet oluen panon kannalta meillä ja muualla

Juha-Matti Pihlava
Tutkija, FT
Luonnonvarakeskus

juha-matti.pihlava@luke.fi

Humalakäpyjen kemiallisten laatuominaisuuksien testaaminen:

Viralliset menetelmät: EBC (European Brewery Convention) ja ASBC (American Society of Brewing Chemists)

1. α - happojen (ja β -happojen) määrä (%) (nestekromatografinen, spektrofotometrinen tai konduktometrinen)
2. Eteerisen öljyn määrä vesitislauksella ja koostumus kaasukromatografisesti (*määrä 50-100 g kuivaa humalaa*), *tuloksia vaikea yhdistää oluen aistittavaan laatuun*
3. Hop storage index (HSI) eli "humalan varastoitavuus –luku", joka kertoo α - ja β -happojen pitoisuuden pienenemisen (6 kk, 20 °C) , *tärkeä tuotantomittakaavassa*
4. Fenolisten yhdisteiden määrä (spektrofotometrinen)

...

Humalakäpyjen laatuominaisuuksiin vaikuttaminen ja niiden arviointi

1. "Hierrä & nuuhki" eli Hand-rub –arviointi
2. Ulkonäkö: kerää terveitä, nättejä vihreitä käpyjä
3. Keräysajan arviointi tärkeää (ei liian aikaisin, mutta ei liian myöhään)
4. Kuivaus nopeasti keräyksen jälkeen $< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, eikä liian kuivaksi:
tuoreen kävyn kosteus n. 80 % => kuivattu n. 10 %
(harrastelijat/pientuotanto: ilmakeivaus, kasvikuivuri, (uuni))
5. "Hierrä & nuuhki" eli Hand-rub –arviointi
6. Kuivatut kävyt:
 - pientuotannonossa: ilmat pois ja pakkaseen
 - suuressa mittakaavassa: paalaus ja pelletöinti
7. Varastointi (säilyy parhaiten pakkasessa), tuoretuote. Varastointikestävyys voi vaihdella.



Humalan laatuominaisuuksien arviointi oluen panon kannalta

1. Historia

2. "Hierrä & nuuhki" eli Hand-rub –arviointi:

hierotaan muutamia käpyjä kämmenten välissä rikki/murskaksi ja nuuhkitaan tulosta, ei kannata maistaa

3. Humalatee:

5 g hienonnettuja käpyjä + 2,5 dl huoneenlämpöistä vettä (tai kuumaan veteen); sekoita astiassa reippaasti 5-10 min välein 30 min ajan; suodata/siivilöi; arvioi nuuhkimalla ja maistamalla viiden tunnin kuluessa

4. Koepano:

lähes lopullinen arvio soveltuvuudesta (eri oluttyypit, käytetäänkö aromi- vai katkerohumalana...)

Humalan aistivarainen arviointi ja luokittelu on haasteellista.

Esim. BarthHaasin kehittämä ryhmittelysystemi, jossa 12 aromiluokkaa:

<https://www.barthhaas.com/en/hops/hop-varieties-and-products/find-hop-varieties>

36 MBAA TQ vol. 54, no. 1 • 2017

Hop Flavor

Descriptor	Further Attributes
Floral	Elderflower, Chamomile Blossom, Lily of the Valley, Jasmine, Apple Blossom, Rose, Geranium, Carnation, Lilac, Lavender
Citrus	Grapefruit, Orange, Lime, Lemon, Bergamot, Lemon Grass, Ginger, Tangerine
Sweet Fruits	Banana, Watermelon, Honeydew Melon, Peach, Apricot, Passion Fruit, Lychee, Dried Fruit, Plum, Pineapple, Cherry, Kiwi, Mango, Guava
Green Fruits	Pear, Quince, Apple, Gooseberry, White Wine Grapes
Red Berries	Cassis (Black Currant), Red Currant, Blueberries, Raspberries, Blackberries, Strawberries, Wild Strawberries, Cranberries
Cream Caramel	Butter, Chocolate, Yoghurt, Honey, Cream, Caramel, Toffee, Coffee, Vanilla, Tonka
Woody Aromatic	Tobacco, Cognac, Barrique, Leather, Woodruff, Incense, Myrrh, Resin, Earthy, Cedar, Pine
Menthol	Mint, Lemon Balm, Camphor, Menthol, Wine Yeast
Herbal	Lovage, Thuja, Basil, Parsley, Tarragon, Dill, Fennel, Thyme, Rosemary, Marjoram, Green Tea, Black Tea, Mate Tea, Sage
Spicy	Pepper, Chili, Curry, Juniper, Aniseed, Nutmeg, Liquorice, Clove, Ginger Bread, Fennel Seeds
Grassy-Hay	Green-Grassy, Fresh Cut Grass, Hay, Tomato Leaves, Green Peppers, Nettle
Vegetal	Celery Stock, Celery Root, Leek, Onion, Artichoke, Garlic, Wild Garlic

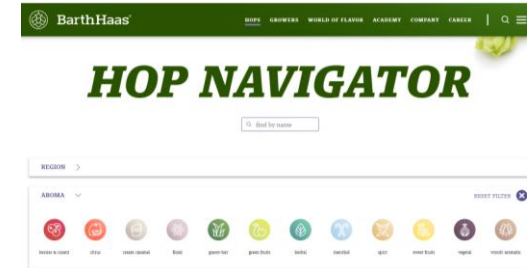
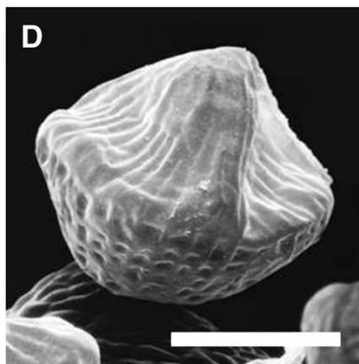
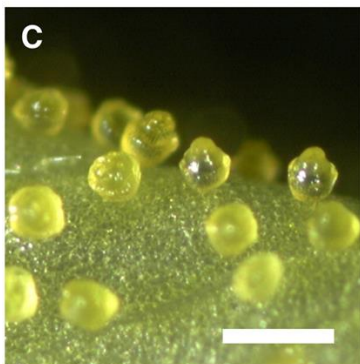
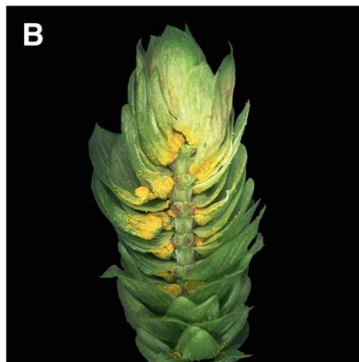


Figure 2. Aroma categories and further attributes.

Drexler *et al.* 2017. The Language of Hops: How to Assess Hop Flavor in Hops and Beer

<http://dx.doi.org/10.1094/TQ-54-1-0143-01>

Humalakävyn rakenne: eteerisiä öljyjä ja katkeroyhdisteitä sisältävät lupuliini-”rakkulat” (nystykarvoja)



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

(B) Halkaistu käpy, jossa näkyy keltaista lupuliinia suojalehtien tyvissä.

(C) Valomikroskooppikuva kypsistä lupuliinirakkulasta. Palkin pituus 500 μm .

(D) Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva kypsistä lupuliini-rakkuloista. Palkin pituus 100 μm .

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

Humalakäpy tuoksuu vasta kun rakkuloita hajoaa. Osa rakkuloista hajoaa poimittaessa ja osa kuivauksessa. Pelleteissä rakkulat ovat täysin hajonneita.

Kuivan humalakävyn koostumus

haihtuvaa öljyä 0,5–4%

α - happoja 2–17%

β -happoja 2–10%

selluloosaa ja ligniiniä 40–50%

pektiiniä 2 %

monosakkarideja 2 %

proteiinia 15%

polyfenoleja ja tanniinia 3–6%

lipidejä ja rasvahappoja 1–5%

tuhkaa 10 %

vettä 8–12%



Öljyt ja katkeroyhdisteet sijaitsevat kävyn suomujen tyviosassa olevissa keltaisissa lupuliini"rakkuloissa" (nystykarvoissa).

Hiilivetyjä 50–80%

- monoterpeenejä (myrseeni)
- seskviterpeenejä
- alifaattisia hiilivetyjä

Happea sis. yhdisteitä ~30%

- terpeenialkoholeja
- seskviterpeenialkoholeja

Rikkiyhdisteitä < 1%

- osa toivottuja, osa ei

Kotimaisten humalagenotyyppien ryhmittely aromiprofiiliryhmiin (ei kerro soveltuvuudesta oluen valmistukseen)

Luken aromiprofiili- ryhmä	kotimaiset humalat % (n=500)	Myrseeni	β-Karyofylleeni	β-Farneseeni	α-Humuleeni	Zingibereeni	β + α-Selineeni	Esimerkkejä kaupallisista humalajikkeista
Ryhmä 1a	21							<i>Cetennial, Cascade, East Kent Gold., Rakau, Magnum, Mosaik</i>
1b	9							<i>Mandarina Bavaria</i>
1c	16							<i>Citra, Columbus, Eldorado, Fuggle UK, Hallertau Blanc,</i>
	46							
Ryhmä 2a	10							<i>Cascade,</i>
2b	2							
2c	5							<i>Styrian Golding</i>
	17							
Ryhmä 3a	7							<i>Amarillo, Saaz, Waimea</i>
3b	3							
3c	16							<i>Enigma</i>
	26							
Ryhmä 4a	5							
4b	5							<i>Hüll Melon</i>
	10							
	100							

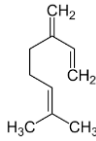
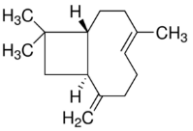
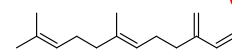
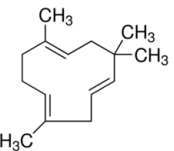
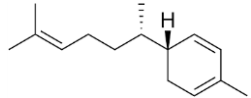
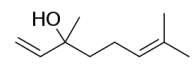
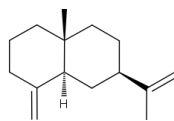
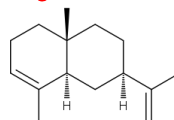
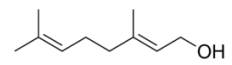
farneseenin värikoodit:

	pitoisuus 5-15 %
	pitoisuus > 20 %

Luken systeemi: Neljä pääryhmää, joissa kolme tai kaksi alaryhmää.

+ Muutamia genotyyppejä, joissa on ekstra seskviterpeenejä.

Haihtuvien yhdisteiden tuoksu

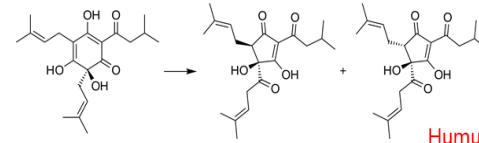
	• myrseeni	sitrusmainen, mäntymäinen, pihkainen, vihreä	} kaikissa humalissa
	• β -karyofylliini	yrttimäinen, kuivan puumainen, hieman öljymäinen	
	• β -farneseeni	kukkainen	
	• α -humuleeni	pehmeä, puumainen, tuore maa	
	• zingibereeni	lämmin, mausteinen, makea, häivähdyksen puumainen	
	• β -selineeni	yrttimäinen, puumainen, pippurinen	
	• α -selineeni	pihkamainen, appelsiini, pippuri	
	• linalooli	kukkainen, appelsiini	
	• geranioli	kukkainen, makea, ruusu	
			

Huom. Luken standardimenetelmä ei sovellu linaloolin tai geraniolin määrittämiseen

Haihtuvan öljyn koostumuksesta

- myrseeni, humuleeni, β -karyofylliini ja β -farneseeni ovat määrällisesti hallitsevia (n. 100 yhdistettä yhteensä; "oikeasti" määrä saattaa olla yli 400)
- monoterpeenit ja seskviterpeenit ovat huonosti veteen liukenevia eli haihtuvan öljyn koostumus ei välttämättä kerro millaisen flavorin ko. humala antaa oluelle vaan se pitää testata
- oluen valmistuksessa ja varastoinnissa tapahtuu yhdisteiden haihtumista, hapettumista, isomeroitumista...
- yhdisteiden yhteisvaikutus: aromi ei selity vain yhdellä tai kahdella tai yhdisteellä
- hiivat saattavat muuttaa joitain yhdisteitä toisiksi, esim. geraniolia sitronelloliksi
- käytettävät maltaat/oluttyyli saattavat vaikuttaa miten humalan aromiyhdisteet nousevat esille (= > pitää testata)

Kuivan humalakävyyn koostumus



haihtuvaa öljyä 0,5–4%

α -happoja 2–17% (kotim. $2,6 \pm 1,7$)

β -happoja 2–10% (kotim. $3,0 \pm 1,5$)

selluloosaa ja ligniiniä 40–50%

pektiiniä 2 %

monosakkarideja 2 %

proteiinia 15%

polyfenoleja ja tanniinia 3–6%

lipidejä ja rasvahappoja 1–5%

tuhkaa 10 %

vettä 8–12%

α -Hapot (humulonit)

- kohumuloni (osuus 28 %)
- humuloni (osuus 56 %)
- adhumuloni (osuus 16 %)

*Isomeroituvat
miellyttäväiksi
katkeroiksi
keitettäessä.*

Hapettumistuotteet humulinoneja.

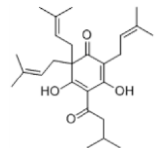
β -Hapot (lupulonit)

- kolupuloni (osuus 51 %)
 - lupuloni
 - adlupuloni
- } (osuus 49 %)

+ Etelä-Savon gt: extra-lupuloni

*Eivät isomeroиду
keitossa, mutta niillä
on vaikutusta
kuivahumaloinnissa.*

Hapettumistuotteet huluponeja.



Luken kemialliset palveluanalyysit humalan kemialliseen laatuun liittyen:

- * Öljyt ja katkerot –peruspaketti sisältäen:
 1. eteeriset öljyt Luken menetelmällä (GC-MS), ei terpeenialkoholeja, semi-kvantitatiivinen arvio öljypitoisuudesta
 2. α - ja β -hapot sekä prennylflavonoidit nestekromatografisesti (HPLC-DAD)
 3. tulokset excel-taulukossa, jossa on myös taustaa tulosten tulkintaa varten
- * Eteeristen öljyjen määrä tislaamalla (näytemäärä 50-100 g kuivaa, 250-400 g tuoretta) + yhdisteiden määrittäminen GC-MS:lla
- * Kuiva-aine
- * Muuta analytiikkaa tarpeen mukaan
- * Humalaisen tutkimuksen jatko ?

Kiitos ja kippis!

