

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Peter JEVŠENAK

**SPREMEMBE SESTAVE SMOL IN ETERIČNEGA
OLJA V STORŽKIH HMELJA (*Humulus lupulus* L.) OD
FORMIRANJA STORŽKOV DO FIZIOLOŠKE
ZRELOSTI**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Peter JEVŠENAK

**SPREMEMBE SESTAVE SMOL IN ETERIČNEGA OLJA V STORŽKIH
HMELJA (*Humulus lupulus* L.) OD FORMIRANJA STORŽKOV DO
FIZIOLOŠKE ZRELOSTI**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**DIFFERENCE IN COMPOSITION OF RESINS AND ESSENTIAL OILS
IN HOP CONES (*Humulus lupulus* L.) FROM HOP CONES FORMING
UNTIL PHYSIOLOGICAL RIPENESS**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije (IHPS)

Na seji dne 19. junija 2014 je Komisija za študij 1. in 2. stopnje oddelka za agronomijo izbrala za mentorja diplomskega dela doc. dr. Iztoka Jožeta Koširja, somentorja prof. dr. Dominika Vodnika in recenzenta prof. dr. Roberta Veberiča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednica: prof. dr. Zlata Luthar
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Iztok Jože Košir
Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije

Član: prof. dr. Dominik Vodnik
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Robert Veberič
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

Podpisani izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Peter Jevšenak

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 633.791:581.1(043.2)
KG	hmelj/alfa kisline/beta kisline/ksantohumol/eterično/olje/vlaga/HPLC/GC/storžki/ smole/kemična sestava/ tehnološka zrelost/ fiziološka zrelost/
AV	JEVŠENAK, Peter
SA	KOŠIR, Iztok Jože (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2016
IN	SPREMEMBE SESTAVE SMOL IN ETERIČNEGA OLJA V STORŽKIH HMELJA (<i>Humulus lupulus</i> L.) OD FORMIRANJA STORŽKOV DO FIZIOLOŠKE ZRELOSTI
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	X, 55 str., 5 pregl., 53 sl., 33 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	V diplomski nalogi smo analizirali spremembo sestave mehkih hmeljnih smol in eteričnega olja v hmeljnih storžkih v času od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti. Analizirali smo sorte: 'Aurora', 'Bobek', 'Celeia', 'Magnum', 'Savinjski Golding', 'Taurus' in '279D122' ('Dana'). Vzorce hmelja smo nabirali tedensko od sredine julija do začetka oktobra v letih 2008 in 2009. V vzorec je bilo zajetih 10 rastlin posamezne sorte. Vzorčenje je potekalo na treh višinah: 2, 4 in 6-ih metrih z namenom pridobitve povprečnega vzorca zaradi različne osvetlitve po celotni višini rastline. Uporabili smo naslednje metode za določitev sestavin hmelja: določitev sestave eteričnega olja s plinsko kromatografijo (GC), določitev vlage v zračno suhem hmelju, konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo (KVH-TE), določitev alfa- in beta-kislin ter ksantohumola z visokotlačno tekočinsko kromatografijo (HPLC) ter določitev indeksa staranja hmelja (HSI). Določili smo nekatere najpomembnejše sestavine alfa- in beta-kislin, ksantohumol ter določene komponente eteričnega olja; mircen, linalol, kariofilen, humulen in farnezen. Iz rezultatov analize sklepamo, da vsebnosti večine sestavin v času od formiranja storžkov do tehnološke zrelosti naraščajo ali upadajo precej dinamično, po tehnološki zrelosti pa se nihanje vrednosti sestavin upočasni ali stagnira. Upadeta le relativni vsebnosti kariofilena in humulena, kar pomeni da se manjša njun delež v skupni sestavi eteričnega olja, absolutna vsebnost pa ostaja enaka ali pa narašča. V povezavi z vremenskimi podatki je razvidno, da se sestava komponent v hmeljnih storžkih ni bistveno spreminjala po tehnološki zrelosti. Pomembno je poudariti, da se po tehnološki zrelosti niso izvajali ukrepi za zatiranje škodljivcev in bolezni.

KEY WORD DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 633.791:581.1(043.2)
CX hops/alpha acids/beta acids/xanthohumol/essential oil/moisture/HPLC/GC/
cones/resins/chemical composition/technological ripeness/physiological ripeness
AU JEVŠENAK, Peter
AA KOŠIR, Iztok Jože (supervisor)
PP SI-1000, Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY 2016
TI DIFFERENCE IN COMPOSITION OF RESINS AND ESSENTIAL OILS IN HOP
CONES (*Humulus lupulus* L.) FROM HOP CONES FORMING UNTIL
PHYSIOLOGICAL RIPENESS
DT Graduation thesis (University studies)
NO X, 55 p., 5 tab., 53 fig., 33 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In graduation thesis, we analyzed difference in composition of soft resins and essential oils in hop cones from forming until physiological ripeness. Following varieties were analyzed: 'Aurora', 'Bobek', 'Celeia', 'Magnum', 'Savinjski Golding', 'Taurus' and '279D112' ('Dana'). Sampling of cones was performed weekly in years 2008 and 2009; from mid-July to early October. Composed samples were taken from 10 plants of each variety and on three different heights: 2, 4 and 6 meters to ensure average sample because of different intensity of sunlight along the height of hop plant. Moisture content in green and dried hop cones was determined. Composition of essential oil was analysed by gas chromatography (GC), alpha-acids were analysed by two methods; conductometric titration of toluene extract (KVH-TE) and by high pressure liquid chromatography (HPLC). HPLC was also used for beta-acid analyses. Hop storage index (HSI) was also determined. We determined some of most important components of alpha- and beta-acids, xanthohumol and some of essential oil components: myrcene, linalool, caryophyllene, humulene and farnesene. From the results of analysis we concluded that values of most components between time from hop cones forming until technological ripeness increased or decreased more dynamically, after technological ripeness until physiological ripeness, changes in composition of components are greatly reduced or even stagnate. Decreased are only relative values of caryophyllene and humulene, which means that only their share in total composition in essential oil is decreased, while their absolute values stays the same or even increase. Weather effects as well as pests and plant diseases have minimal impact on composition of hop cones components after technological ripeness. It is important to point out that use of pesticides was abolished after technological ripeness.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORD DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK	VII
KAZALO PREGLEDNIC	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	X
1 UVOD	1
1.1 NAMEN DELA	1
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 OPIS RASTLINE	2
2.2 GOJENJE HMELJA	2
2.2.1 Gnojenje hmelja	3
2.3 VREMENSKE RAZMERE ZA RAST HMELJA	3
2.3.1 Toplota	3
2.3.2 Padavine	4
2.3.3 Osvetlitev	4
2.3.4 Veter	5
2.4 UPORABA HMELJA	5
2.5 SESTAVA NAJPOMEMBNEJŠIH SEKUNDARNIH METABOLITOV LUPULINSKIH ŽLEZ HMELJA	6
2.5.1 Hmeljne smole (mehke in trde)	6
2.5.2 Ksantohumol	7
2.5.3 Eterično olje	8
2.6 SPREMEMBE BIOKEMIČNE SESTAVE HMELJNIH STORŽKOV OB DOZOREVANJU	8
3 MATERIALI IN METODE	9
3.1 OPIS LOKACIJE	9
3.2 OPISI ANALIZIRANIH SORT	9
3.2.1 'Savinjski Golding'	9
3.2.2 'Aurora'	9
3.2.3 'Bobek'	10
3.2.4 'Celeia'	10
3.2.5 'Magnum'	11
3.2.6 'Taurus'	11
3.2.7 'Dana'	11
3.3 VZORČENJE	12
3.4 ANALIZNE METODE	12
3.4.1 Vsebnost eteričnega olja in plinsko-kromatografska analiza (GC)	13
3.4.2 Določitev vlage v svežem hmelju	13

3.4.3	Določitev vlage v zračno suhem hmelju	14
3.4.4	Konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo (KVH-TE)	14
3.4.5	Določitev alfa- in beta-kislin ter ksantohumola z visokotlačno tekočinsko kromatografijo (HPLC)	16
3.4.6	Indeks staranja hmelja	17
3.4.7	Statistične metode	17
4	REZULTATI	18
4.1	VREMENSKE RAZMERE V ČASU POSKUSA	18
4.1.1	Temperatura	18
4.1.2	Padavine	18
4.1.3	Vremenski podatki z meteorološke postaje Celje – Medlog	19
4.2	REZULTATI KEMIČNIH ANALIZ	21
4.3	ALFA- IN BETA-KISLINE TER KSANTOHUMOL	23
4.3.1	Alfa-kisline	23
4.3.2	Ksantohumol	28
4.3.3	Beta-kisline	29
4.3.4	Razmerje med alfa- in beta-kislinami	33
4.3.5	Indeks staranja hmelja (HSI)	34
4.4	ETERIČNO OLJE	35
4.4.1	Relativna vsebnost mircena v eteričnem olju	36
4.4.2	Relativna vsebnost linalola v eteričnem olju	37
4.4.3	Relativna vsebnost kariofilena v eteričnem olju	38
4.4.4	Relativna vsebnost humulena v eteričnem olju	39
4.4.5	Relativna vsebnost farnezena v eteričnem olju	40
4.4.6	Absolutna vsebnost mircena	41
4.4.7	Absolutna vsebnost linalola	42
4.4.8	Absolutna vsebnost kariofilena	43
4.4.9	Absolutna vsebnost humulena	44
4.4.10	Absolutna vsebnost farnezena	45
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	46
5.1	RAZPRAVA	46
5.1.1	Alfa- in beta-kisline, ksantohumol in vlaga v svežem hmelju	46
5.1.2	Eterično olje	48
5.2	SKLEPI	50
6	POVZETEK	51
7	VIRI	52
	ZAHVALA	55

KAZALO SLIK

Slika 1: Primer hmeljišča v Savinjski dolini, nasad Aurore (Čerenak in sod., 2009).	2
Slika 2: Prerez hmeljnega storžka z lupulinskimi žlezami (Čerenak in sod., 2002).	6
Slika 3: Strukturne formule najpomembnejših alfa-kislin (zgoraj) in beta-kislin (spodaj) (Verzele in Keukeleire, 1991).	7
Slika 4: Struktura ksantohumola (Žorž, 1991).	7
Slika 5: Primer absorbance vzorca in ISO standarda pri 314 nm (Danenhower in sod., 2008).	16
Slika 6: Prikaz mesečnih količin padavin za padavinsko postajo Gomilsko in večletnega padavinskega povprečja v enakih mesecih.	20
Slika 7: Delež vlage (%) v svežih storžkih hmelja, leto 2009.	22
Slika 8: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja v letu 2008, HPLC.	23
Slika 9: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, KVH-TE.	23
Slika 10: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	24
Slika 11: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, KVH-TE.	24
Slika 12: Delež kohumulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.	25
Slika 13: Delež kohumulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	25
Slika 14: Delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.	26
Slika 15: Delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	26
Slika 16: Delež kohumulona v % med alfa-kislinami za leto 2008, HPLC.	27
Slika 17: Delež kohumulona v % med alfa-kislinami za leto 2009, HPLC.	27
Slika 18: Delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.	28
Slika 19: Delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	28
Slika 20: Delež beta-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.	29
Slika 21: Delež beta-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	29
Slika 22: Delež kolupulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.	30
Slika 23: Delež kolupulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	30
Slika 24: Delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.	31
Slika 25: Delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.	31
Slika 26: Delež kolupulona v % med beta-kislinami za leto 2008, HPLC.	32
Slika 27: Delež kolupulona v % med beta-kislinami za leto 2009, HPLC.	32

Slika 28: Razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2008.	33
Slika 29: Razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2009.	33
Slika 30: Indeks staranja hmelja za leto 2008.	34
Slika 31: Indeks staranja hmelja za leto 2009.	34
Slika 32: Količina eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja, 2008.	35
Slika 33: Količina eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja, 2009.	35
Slika 34: Relativna vsebnost mircena v % v eteričnem olju, 2008.	36
Slika 35: Relativna vsebnost mircena v % v eteričnem olju, 2009.	36
Slika 36: Relativna vsebnost linalola v % v eteričnem olju, 2008.	37
Slika 37: Relativna vsebnost linalola v % v eteričnem olju, 2009.	37
Slika 38: Relativna vsebnost kariofilena v % v eteričnem olju, 2008.	38
Slika 39: Relativna vsebnost kariofilena v % v eteričnem olju, 2009.	38
Slika 40: Relativna vsebnost humulena v % v eteričnem olju, 2008.	39
Slika 41: Relativna vsebnost humulena v % v eteričnem olju, 2009.	39
Slika 42: Relativna vsebnost farnezena v % v eteričnem olju, 2008.	40
Slika 43: Relativna vsebnost farnezena v % v eteričnem olju, 2009.	40
Slika 44: Absolutna vsebnost mircena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.	41
Slika 45: Absolutna vsebnost mircena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi v hmelja, 2009.	41
Slika 46: Absolutna vsebnost linalola v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.	42
Slika 47: Absolutna vsebnost linalola v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.	42
Slika 48: Absolutna vsebnost kariofilena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.	43
Slika 49: Absolutna vsebnost kariofilena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.	43
Slika 50: Absolutna vsebnost humulena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.	44
Slika 51: Absolutna vsebnost humulena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.	44
Slika 52: Absolutna vsebnost farnezena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.	45
Slika 53: Absolutna vsebnost farnezena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.	45

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Potrebe hmelja po posameznih elementih (Čerenak in sod., 2002).....	3
Preglednica 2: Imena sort in njihove okrajšave.....	12
Preglednica 3: Prikaz povprečnih mesečnih temperatur in padavin, Celje-Medlog (ARSO, 2013).....	19
Preglednica 4: Prikaz večletnega mesečnega povprečja za mesečne temperature in padavine, Celje-Medlog (ARSO, 2013).	19
Preglednica 5: Prikaz mesečnih količin padavin, Gomilsko (ARSO, 2013).	20

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Okrajšava pomen

AU	'Aurora' sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
BO	'Bobek' sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
CEL	'Celeia' sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
MAG	'Magnum' sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
SG	'Savinjski Golding' sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
TAU	'Taurus' sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
279 D 112	'Dana' ¹ sorta hmelja (<i>Humulus lupulus</i> L.)
ARSO	Agencija Republike Slovenije za okolje
bar	enota za merjenje tlaka, 10^5 Pa ali 10^5 N/m ²
co-alfa	delež kohumulona v alfa-kislinah
co-beta	delež kolupulona v beta-kislinah
n+ad	skupni delež n- in ad-humulona v hmelju
g/mol	gram na mol, osnovna enota molske mase
ha	hektar, enota za merjenje površine; 10.000 m ²
HSI	indeks staranja hmelja (Hop Storage Index)
lat.	zemljepisna širina (angl. latitude)
lon.	zemljepisna dolžina (angl. longitude)
ml	mililiter, tisoči del litra; osnovne enote za prostornino tekočin; tudi
mm	tisoči del metra, tudi enota za merjenje količine padavin (1 mm = 1 liter/m ²)
μl	mikroliter, 10 ⁻⁶ del litra
nm	nanometer, 10 ⁻⁹ metra, tudi valovna dolžina svetlobe
povp.	povprečje
temp.	temperatura
%	odstotek, stoti del celote
°C	stopinje Celzija
°	stopinja, osnovna enota za velikost kota

¹ Sorta '297D112' se je z letom 2009 uradno preimenovala v sorto 'Dana'

1 UVOD

Hmelj je pomembna večletna kmetijska rastlina v Savinjski dolini in na Koroškem. Večina (99 %) se ga uporabi kot začimba v pivovarstvu zaradi grenčin in specifičnih arom, ki obogatijo okusa piva. Slovenija v svetovnem merilu pridelava cca. 3 % hmelja in se po pridelavi uvršča na 5. mesto. Za pivovarstvo so najpomembnejše hmeljne smole in eterična olja, ki se nahajajo v ženskih socvetjih ali storžkih.

1.1 NAMEN DELA

Namen dela je z analizo reprezentativnih vzorcev ugotoviti spremembo sestave in količine smol ter eteričnega olja od začetka formiranja storžkov do fiziološke zrelosti. V svetovni literaturi je veliko navedb o biokemični sestavi hmeljnih storžkov v obdobju njihove tehnološke zrelosti, manj pa je informacij o hmeljnih smolah in eteričnem olju v obdobju od njihovega nastanka do tehnološke zrelosti in od tehnološke do fiziološke zrelosti.

Pridobljeni podatki imajo potencialno uporabno vrednost, saj lahko do določene mere predvidimo premik datuma spravila hmelja brez tveganja za zmanjšanje njegove kvalitete. Z dobljenimi podatki lažje ocenimo dogajanje v storžkih za to določeno obdobje; seveda ob upoštevanju danih vremenskih razmer.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

V nalogi smo predvidevali, da se sestava hmeljnih smol in eteričnih olj v hmeljnih storžkih od njihovega formiranja do fiziološke zrelosti spreminja.

2 PREGLED OBJAV

2.1 OPIS RASTLINE

Hmelj (*Humulus lupulus* L.) je večletna dvodomna rastlina, kar pomeni, da imamo na eni rastlini samo moške ali samo ženske cvetove. Hmelj uvrščamo med dvokaličnice, spada v razred koprivovcev (Urticales) in družino konopljevok (Cannabaceae). Po načinu rasti ga lahko uvrstimo v skupino vzpenjavk. Zanje je značilno, da imajo vitka, prožna stebila, ki se ovijajo okoli drugih rastlin ali pokončne opore, da dosežejo višje predele, kjer je na razpolago več svetlobe. Pri tem si vzpenjalke pomagajo z različnimi izrastki, kot so: bodice, trni, vitice in kaveljci. Za hmelj je značilno da se vedno ovija okoli opore v smeri urinega kazalca (Čerenak in sod., 2002). Slika 1 prikazuje nasad hmelja, sorte 'Aurora' v Savinjski dolini.



Slika 1: Primer hmeljišča v Savinjski dolini, nasad Aurore (Čerenak in sod., 2009).

2.2 GOJENJE HMELJA

V sodobnem gojenju hmelja se nad sadikami vzpostavi žičnica z opornimi stebri, ki so bodisi betonski ali leseni. Pri lesenih stebrih se priporoča uporaba trših vrst lesa, ki so hkrati odporni na vlago in gnitje; npr: les pravega kostanja (*Castanea sativa* L.) ali navadna robinija - nepravna akacija; (*Robinia pseudoacacia* L.). Žičnica je vzpostavljena vsaj 7 metrov nad tlemi. Z žičnice se napeljejo vodila, po dva na eno rastlino in služijo kot opora ter omogočajo vzpenjanje mladim rastlinam. Vodila morajo biti iz trpežnega materiala (v Sloveniji najpogostejše polimer, lahko pa tudi konoplina ali kokosova vlakna ali kovinska žica), da lahko nosijo težo rastlin do obiranja. Pred navijanjem odstranimo odvečne poganjke, oziroma tiste, ki so izven vrste. S tem ukrepom se doseže manjše izčrpavanje korenike. Ostanejo štirje izenačeni poganjki na eno vodilo, pri bujnejših sortah pa trije. Vodilo s tremi ali štirimi poganjki se imenuje trta, poganjke navijemo na vodilo, ko dosežejo višino 50-70 cm (Friškovec, 2011). Za hmelj velja, da se storžki začnejo formirati šele, ko rastlina doseže končno višino. Storžki začnejo nastajati v sredini julija pri zgodnjih sortah, ter v začetku avgusta pri ostalih. Lahko pride tudi do odstopanja v razvoju rastlin, odvisno od vremenskih razmer (Marovt, 2007).

2.2.1 Gnojenje hmelja

Hmelj se gnoji na osnovi analize tal, tipa tal ter odvzema hranil s pridelkom. Hranila delimo na makrohranila in mikrohranila. Razlika med njimi je v količini, ki jo potrebuje rastlina. Odvzem makrohranil je večji kot mikrohranil. Med makrohranila spadajo: dušik (N), fosfor (F), kalij (K), kalcij (Ca), magnezij (Mg) in žveplo (S) med mikrohranila pa: bor (B), mangan (Mn), baker (Cu), železo (Fe), cink (Zn) in molibden (Mo). S kalijem in fosforjem se gnoji založno ob postavitvi novega nasada, z ostalimi elementi pa na osnovi analize tal ali pa znakov pomanjkanja posameznega elementa. Izstopa gnojenje z dušikom, saj rastlina v kratkem času ustvari veliko biomase in so potrebe po dušiku velike. Z dušikom se v rastni sezoni dognojuje v več obrokih, da je izpiranje in izhlapevanje minimalno. Običajno se za gnojenje z dušikom uporabljajo mineralna gnojila. Ob pomanjkanju mikrohranil se uporabi foliarno gnojenje. V preglednici 1 so prikazane potrebe hmelja po posameznih hranilih. Upoštevan je odvzem in izpiranje oziroma izhlapevanje posameznega elementa (Čerenak in sod., 2002).

Preglednica 1: Potrebe hmelja po posameznih elementih (Čerenak in sod., 2002)

Element	Količina (kg/ha)
Dušik (N)	146
Fosfor (P)	40-60
Kalij (K)	100-200
Kalcij (Ca)	150-190
Magnezij (Mg)	60-80
Žveplo (S)	60-70
Bor (B)	0,21
Mangan (Mn)	0,25
Baker (Cu)	2,41
Železo (Fe)	0,008-0,012
Cink (Zn)	0,24
Molibden (Mo)	0,043

2.3 VREMENSKE RAZMERE ZA RAST HMELJA

Na rast hmelja odločilno vplivajo vremenski dejavniki kot so toplota, razporeditev in količina padavin v rastni sezoni, trajanje in intenziteta osvetlitve ter nezaželeni vremenski pojavi kot so toča in močan veter. Skladje letnih pogojev je ključno za optimalno rast, kar pa ni pogosto. Vemo, da se na prostem vremenske razmere stalno spreminjajo, zato omenimo nekatere njihove ključne lastnosti v povezavi s hmeljem. Koncentracije ključnih komponent hmeljnih storžkov so še posebej v tesni povezavi s slabimi vremenskimi razmerami, če hmelj gojimo na ekološki način (Keukeleire in sod., 2007).

2.3.1 Toplota

Toplota je eden od osnovnih okoljskih dejavnikov, ki vplivajo na razvoj rastlin. Biološki procesi v hmelju se začnejo spomladi, ko je več dni zapored povprečna dnevna temperatura višja od 5 °C (temperaturni prag razvoja), medtem ko je optimalna temperatura za rast hmelja med 15 in 18 °C.

Hmelj potrebuje v obdobju od spomladanske rezi do tehnološke zrelosti vsoto efektivnih temperatur od 2700 do 2900 °C, v predelih Spodnje Savinjske doline pa lahko pri posameznih sortah znaša vsota efektivnih temperatur od 2400 do 2500 °C (Čerenak in sod., 2002). Vsota efektivnih temperatur (V_{EF}) je vsota razlik med povprečno dnevno temperaturo in temperaturnim pragom. Enačba 1 prikazuje izračun vsote efektivnih temperatur. Če je povprečna dnevna temperatura (T_d) nižja kot je temperaturni prag (T_{prag}), potem namesto razlike privzamemo vrednost nič kot prikazuje enačba 2 (Črepinšek, 2013).

$$V_{EF} = \sum_{i=1}^n (\bar{T}_d - T_{prag}) \quad \dots (1)$$

$$\bar{T}_d \leq T_{prag} \Rightarrow V_{EF} = 0 \quad \dots (2)$$

Legenda:

V_{EF}	vsota efektivnih temperatur
$\sum_{i=1}^n$	simbol za vsoto
$\bar{T}_d$	povprečna dnevna temperatura
T_{prag}	temperaturni prag (5 °C); najnižja temp. dneva, tik pred sončnim vzhodom

2.3.2 Padavine

Hmelj se glede preskrbljenosti z vodo uvršča med srednje zahtevne rastline. V rastni dobi potrebuje od 500 do 600 mm padavin. Poleg količine je pomembna tudi enakomerna porazdelitev padavin skozi rastno dobo. Sestava in količina sekundarnih metabolitov od začetka formiranja storžkov do tehnološke zrelosti sta bolj odvisna od sorte hmelja kot od oskrbe z vodo (Čeh in sod., 2007).

2.3.3 Osvetlitev

Pri rasti in razvoju hmelja sta pomembna dva dejavnika svetlobe; dolžina ter intenziteta osvetlitve, saj hmelj spada med rastline občutljive na pomanjkanje svetlobe. Poleg osvetlitve vpliva na razvoj rastlin tudi toplota, predvsem na začetku cvetenja. Nadpovprečne spomladanske temperature pospešijo rast poganjkov in razvoj cvetov se začne prezgodaj. Cvetni nastavek je manjši in s tem posledično pridelek. Rastline so tudi slabotnejšega izgleda. Raziskovalci menijo, da krajša osvetlitev kot 13 ur na dan vpliva na prekinitev rasti in odmiranje nadzemnih delov jeseni (Čerenak in sod., 2002).

2.3.4 Veter

V pridelavi hmelja je veter mnogokrat nezaželen vremenski pojav. Pospešuje izhlapevanje vode, otežuje pritrdjevanje polipropilenske vrvic spomladi in v obdobju po cvetenju zaradi visoke rastlinske odeje lahko močnejši sunki vetra poškodujejo ali porušijo žičnico (Čerenak in sod., 2002).

2.4 UPORABA HMELJA

V pivovarstvu za pripravo piva uporabljajo ženske rastline oziroma njihova socvetja, ki so v obliki storžkov. Za pivovarstvo je zanimiv rumeno-oranžen prah, ki nastaja v lupulinskih žlezah, le-te pa se nahajajo v posameznih cvetovih v storžku. Zanj je značilno, da vsebuje veliko grenčin, smol, eterično olje, ki imajo tudi antioksidativno in protimikrobno delovanje.

Pogosto se namesto posušenih storžkov v pivovarstvu uporablja hmeljni ekstrakt, ki je koncentrat, pridobljen z ekstrakcijo z etanolom ali superkritičnim CO₂. Prednost uporabe ekstrakta pred storžki je predvsem lažja manipulacija z grenčinami hmelja, saj je homogena zmes s točno znano količino sestavin, ekstrakt zavzame manj skladiščnega prostora in omogoča lažji transport. Zelo pomembno je tudi, da ima v primerjavi s storžki dobro skladiščno obstojnost (Čerenak in sod., 2002).

Poleg pivovarstva se hmelj uporablja tudi v kulinariki. Zgodnji spomladanski poganjki se dodajajo solatam. Posušeni, zreli storžki hmelja pa imajo značilne zdravilne učinke, ki se lahko uporabljajo v čajnih pripravkih ali izvlečkih za različne namene. Znani zdravilni učinki hmelja so:

- pomirjanje in uspavanje (Shishehgar in sod., 2012),
- spodbujanje teka (Cornelison in sod., 2006),
- protimikrobno delovanje (Cornelison in sod., 2006),
- povečevanje izločanje urina, deluje kot diuretik (Miranda in sod., 1999),
- zmanjšanje krčev v mišicah (Miranda in sod., 1999),
- je potencialno uporaben v medicini za zdravljenje rakavih obolenj (Miranda in sod., 1999).

Pri uporabi hmelja ne smemo pretiravati. Prevelike zaužite količine hmelja lahko povzročijo slabost, bruhanje in nezavest. Značilne so tudi kožne alergije ob stiku s hmeljem. V kozmetiki se uporablja kot dodatek milom in šamponom (Srečec in sod., 2012).

Pri hmelju velja poudariti, da je ena izmed tistih rastlin, pri katerih se tehnološka in fiziološka zrelost ne skladata. Tehnološka zrelost pri hmelju pomeni najvišjo koncentracijo za pivovarstvo zanimivih snovi kot so grenčine (hmeljne smole) in eterična olja, medtem ko fiziološka zrelost pomeni zrelost semena v oplojenih ženskih socvetjih (Cleemput in sod., 2009). Razmik med zrelostima lahko znaša tudi do mesec dni. Večina sort v Savinjski dolini tehnološko dozori v prvi polovici septembra, nekatere zgodnje sorte kot je npr. Savinjski Golding pa v povprečju v drugi polovici avgusta. Tehnološka zrelost lahko variira tudi do dva

tedna glede na vremenske razmere. Za hmeljarstvo so pomembne samo ženske rastline, ki se klonsko razmnožijo. Moške rastline so v nasadih nezaželene in se skrbno odstranjujejo, če se pojavijo. Moške rastline se uporabljajo predvsem za žlahtnjenje in nasad moških rastlin je oddaljen od najbližjega nasada ženskih rastlin najmanj 5 km, da ne pride do oploditve, saj imajo oplojeni storžki bistveno zmanjšano kakovost in količino za pivovarstvo zanimivih sestavin, poleg tega se v takšnih storžkih prične sinteza neprijetnih grenčin (Čerenak in sod., 2002). Slika 2 prikazuje prerez hmeljnega storžka z lupulinskimi žlezami.

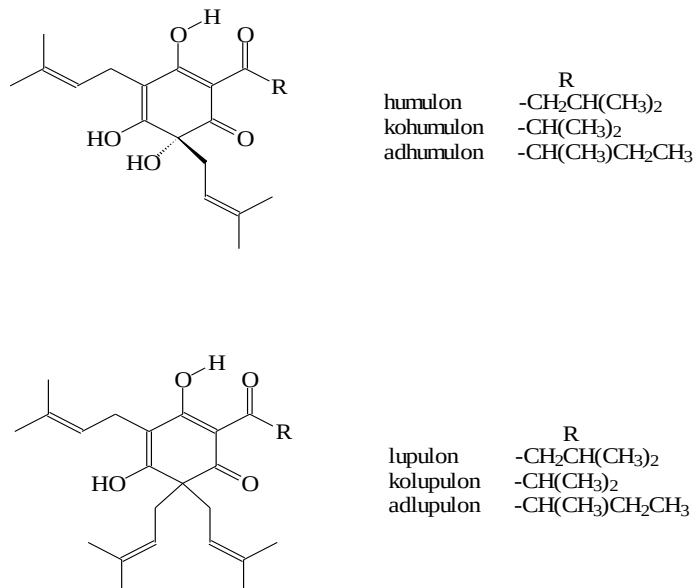


Slika 2: Prerez hmeljnega storžka z lupulinskimi žlezami (Čerenak in sod., 2002).

2.5 SESTAVA NAJPOMEMBNEJŠIH SEKUNDARNIH METABOLITOV LUPULINSKIH ŽLEZ HMELJA

2.5.1 Hmeljne smole (mehke in trde)

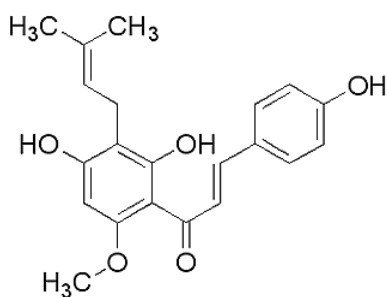
Za pivovarstvo sta pomembni dve skupini sekundarnih metabolitov lupulinskih žlez: mehke hmeljne smole (alfa- in beta- kisline) ter eterično olje (mešanica seskviterpenov, ogljikovodikov, spojin s kisikom, spojin z žveplom...) (Košir in Klezin, 2012). V hmelju obstajajo tudi trde hmeljne smole, ki pa za pivovarstvo niso zanimive. Za razliko od mehkih smol so netopne v nepolarnih topilih, kot je dietileter. V skupini alfa-kislin so najpomembnejše: humulon, kohumulon in adhumulon (Jaskula in sod., 2008). Alfa-kisline prispevajo večino grenčice v pivu, medtem ko je prispevek k grenčici beta-kislin približno ena sedmina alfa-kislin. Pri beta-kislinah so najpomembnejše: lupulon, kolupulon in adlupulon. Obstajajo še pre- in post-humulon ter pre- in post-lupulon, ki pa so v manjših količinah ter nimajo pomembne vloge v pivovarstvu (Danenhower in sod., 2008). Alfa- in beta-kisline smo analizirali z visokotlačno tekočinsko kromatografijo (HPLC) (Hribnik in Kovačevič, 2002a). Na sliki 3 so predstavljene strukturne formule posameznih alfa- in beta-kislin.



Slika 3: Strukturne formule najpomembnejših alfa-kislin (zgoraj) in beta-kislin (spodaj) (Verzele in Keukeleire, 1991).

2.5.2 Ksantohumol

Ksantohumol (angl. xanthohumol, Slika 4) je eden izmed pomembnejših flavonoidov v hmelju (Stevens in sod., 1999). Je sestavni del trdih hmeljnih smol v lupulinu in je zastopan v manjših količinah v povprečju od 0,1 % do 1 % na 5 g zračno suhega hmelja. Raziskave kažejo, da ima protivnetni učinek ter zavira rast rakavih celic (Miranda, 1999) ter varovalni učinek na živčevje, kar nakazuje na možnost uporabe v medicini (Ting-Lin, 2012).



Slika 4: Struktura ksantohumola (Žorž, 1991).

2.5.3 Eterično olje

Eterično olje hmeljevih storžkov je mešanica več sto različnih spojih, ki jo večinoma sestavljajo seskviterpeni (Field in sod., 1996) in druge hlapne snovi. S plinsko kromatografijo smo analizirali nekatere najpomembnejše med njimi (Kovačevič, 2001) in sicer:

- mircen (angl. myrcene).
- linalol (angl. linalool).
- kariofilen (angl. β -caryophyllene).
- humulen (angl. α -humulene).
- farnezen (angl. β -farnesene).

2.6 SPREMEMBE BIOKEMIČNE SESTAVE HMELJNIH STORŽKOV OB DOZOREVANJU

O spremembi biokemične sestave hmeljnih storžkov v obdobju od tehnološke do fiziološke zrelosti je v svetovni literaturi malo podatkov. Večina avtorjev se je ukvarjala predvsem z napovedmi količine alfa-kislin v času tehnološke zrelosti, v odvisnosti od klimatskih pogojev v rastni dobi, niso pa se ukvarjali z ostalimi metaboliti (Kučera in sod., 2009; Srečec in sod., 2013). Zato smo z analizo reprezentativnih vzorcev posameznih sort želeli določiti spremembo biokemične sestave hmeljnih storžkov v obdobju od tehnološke do fiziološke zrelosti.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 OPIS LOKACIJE

Poskus in vzorčenje je potekalo na poskusnem posestvu v neposredni bližini Inštituta za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije z naslednjimi geografskimi podatki (ARSO, 2013):

- geografska širina: 46,25 °,
- geografska dolžina: 15,16 °,
- nadmorska višina: 255 m.

3.2 OPISI ANALIZIRANIH SORT

3.2.1 'Savinjski Golding'

'Savinjski golding' je tradicionalna slovenska sorta. Je zgodnja sorta in doseže tehnološko zrelost med 18. in 25. avgustom. Povprečen pridelek znaša 1300 kg/ha, gostota sajenja pa je 3500 rastlin/ha. Rastlina ima do 60 cm dolge zalistnike, srednje debelo trto, srednje velike in zelene liste in srednje močan koreninski sistem. Storžki so dolgi 26,5 mm; 100 suhih storžkov tehta 14 g, so srednje gosto zraščeni, zeleni in se drobijo pri strojnem obiranju. 'Savinjski Golding' uspeva na rjavih aluvialnih tleh z ilovnato do glinasto-ilovnato teksturo z dobrim odcejanjem vode. Korenika je občutljiva na hmeljevo peronosporo, listi so odporni, storžki pa nekoliko občutljivi. Aroma 'Savinjskega goldinga' je blaga, žlahtno hmeljna. Količina eteričnega olja je med 0,7 - 0,9 ml/100 g, alfa-kislin je do 5,5 %, delež kohumulona med alfa-kislinami 28 %, razmerje med alfa- in beta-kislinami pa je 0,5. Savinjski Golding ima dobro skladiščno obstojnost in je na svetovnem trgu priznan kot aromatičen tip hmelja. Ima tudi dobro organoleptično oceno za grenkobo, okus in aromo (Čerenak in sod., 2002).

3.2.2 'Aurora'

'Aurora' je križanec med 'Northern Brewerjem' in slovenskim divjim moškim hmeljem (TG). Je srednje zgodna, s tehnološko zrelostjo med 23. in 30. avgustom. Povprečen pridelek je 1800 kg/ha, gostota sajenja pa je 3500 rastlin/ha. Rastlina ima do 60 cm dolge zalistnike, ki odganjajo tudi v spodnjem delu rastline. Trta je srednje debela, listi so srednje veliki, gladki in njihovi robovi se sušijo ob neugodnih razmerah. Koreninski sistem je šopast, storžki so dolgi povprečno 25 mm, 100 suhih storžkov pa tehta 15 g. So gosto zraščeni temno zeleni in se ne drobijo pri strojnem obiranju. Uspeva na rjavih aluvialnih tleh, ilovnato glinaste teksture, na obrečnih plitvih tleh z 1,5 m visoko podtalnico, na psevdogleju z globokim antropogenim horizontom in na rjavih globokih pokarbonatnih tleh. Korenika je nekoliko občutljiva na hmeljevo peronosporo, listi so odporni, storžki pa nekoliko občutljivi. Sorta je občutljiva za hmeljevo listno uš. Aroma 'Aurore' je intenzivna in prijetno hmeljna. Količina eteričnega olja je med 1,1 - 1,8 ml/100 g, vsebnost alfa-kislin je okoli 9 % in delež kohumulona med alfa-kislinami je 24 %. Razmerje med alfa- in beta-kislinami je okoli 2; med količino eteričnega olja in alfa-kislinami pa je okoli 0,2. Ima odlično skladiščno obstojnost in organoleptična

ocena je dobra. Sorta je zelo primerna za ekstrakcijo in kombiniranje z drugimi sortami v pivovarstvu (Čerenak in sod., 2002).

3.2.3 'Bobek'

Je križanec med 'Northern Brewerjem' in slovenskim divjim moškim hmeljem (TG). Je srednje zgodna sorta s tehnološko zrelostjo med 25. avgustom in 1. septembrom. Povprečen pridelek je 2000 kg/ha in gostota sajenja je 3200 rastlin/ha. Sorta ima močno razvejane zalistnike z kratkimi internodiji zaradi česar je cvetni nastavek nadpovprečno velik. Trta je tanka, robata in vijoličasto sivkasta. Listi so majhni, temno zeleni in močno ožiljeni. Storžki so v povprečju dolgi 20 mm, 100 suhih storžkov tehta 12 g in so majhni, okrogli, zeleni gosto zraščeni in se ne drobijo pri strojnem obiranju. Ima dobro razvit koreninski sistem. Uspeva na aluvialnih tleh z ilovnato-glinasto teksturo, rahlo oglejenih tleh ter globokem psevdogleju. Ne uspeva na plitvih peščenih tleh ali na nerazvitih obrečnih tleh. Korenika je občutljiva na hmeljevo peronosporo, listi so odporni, storžki pa nekoliko občutljivi.

Aroma je intenzivna, prijetno hmeljna. Količina eteričnega olja je med 1,0 - 1,2 ml/100 g. Vsebnost alfa-kislin je med 6-9 % in delež kohumulona med alfa-kislinami je 23 %. Razmerje med alfa- in beta-kislinami je okrog 1, med eteričnim oljem in alfa-kislinami pa okoli 0,3. 'Bobek' je dobro skladiščno obstojen. V primerjavi s 'Savinjskim Goldingom' ima 'Bobek' slabšo organoleptično oceno, ima pa največji delež beta-kislin med slovenskimi sortami. Ima podobne lastnosti kot aromatičen tip hmelja, le da ima občutno večji delež mircena (Čerenak in sod., 2002).

3.2.4 'Celeia'

'Celeia' je triploidna sorta, križanec med 'Savinjskim Goldingom' in večkratnim križancem '105/58'. Je pozna sorta s tehnološko zrelostjo med 6. do 12. septembrom. Povprečen pridelek je 1700 kg/ha in gostota sajenja je 3000 rastlin/ha. Rastlina ima do 100 cm dolge zalistnike, debelo in zeleno trto ter velike, temnozelene liste. Storžki so v povprečju dolgi 23 mm in 10 suhih storžkov tehta 14 g. So srednje gosto zraščeni, zeleni in se ne drobijo pri strojnem obiranju. 'Celeia' uspeva na rjavih aluvialnih tleh s slabo prepustnim podtaljem ter na rahlo oglejenih in globoko pseudooglejenih tleh z globokim antropogenim horizontom. Korenika je nekoliko občutljiva na hmeljevo peronosporo, listi so odporni, storžki pa nekoliko občutljivi. Aroma je prijetno hmeljna, količina eteričnega olja pa je 1,5 ml/100 g. Količina alfa-kislin je 6 %, delež kohumulona med alfa-kislinami 24 %, razmerje med alfa- in beta-kislinami je okoli 1,1. Razmerje med količino eteričnega olja in alfa-kislinami je okoli 0,2. 'Celeia' je dobro skladiščno obstojna. Pivo, hmeljeno s 'Celeio', ima prijetno grenčico, ki je skladna z aromo (Čerenak in sod., 2002).

3.2.5 'Magnum'

'Magnum' je nemška sorta in je križanec med ameriškim kultivarjem 'Galena' in moškim križancem '75/5/3'. Leta 1998 je bil vpisan v Sortno listo Slovenije. Je srednje pozen kultivar s povprečnim pridelkom 1800 kg/ha. Sadi se ga z gostoto 2800-3000 rastlin/ha. Zalistniki so dolgi in viseči. Trta je groba in zelene barve. Listi so veliki, grobi in 3-5 krpati. Listni rob je močno nazobčan in razporeditev socvetij na rastlini je enakomerna. Storžki so veliki, valjaste oblike in temnozeleni. Povprečna velikost storžkov je 35 mm in 100 suhih storžkov tehta 37 g, so srednje gosto zraščeni in se pri strojnem obiranju ne drobijo. Sorta je nagnjena k enodomnosti in na ženskih rastlinah se včasih pojavljajo moška socvetja. 'Magnum' je zahtevna sorta glede tipa tal in ne uspeva dobro na plitvih tleh z manjšo sposobnostjo zadrževanja vode. Sorta je dobro odporna na hmeljevo peronosporo, tolerantna na hmeljevo uvelost in občutljiva na hmeljevo pepelovko in sivo plesen. Aroma je srednja in po nemški lestvici z maksimalnim številom točk ocenjena z 20 točkami. Vsebnost eteričnega olja je 1,8 ml/10 g, vsebnost alfa-kislin je 14 %, delež kohumulona med alfa-kislinami 25 %, razmerje med alfa- in beta-kislinami je 2,8 in razmerje med eteričnim oljem in alfa-kislinami je 0,15. 'Magnum' je zelo dobro skladiščno obstojen in z 'Magnumom' hmeljeno pivo ima visoko grenčično vrednost in dobro kakovost grenčice (Čerenak in sod., 2002).

3.2.6 'Taurus'

'Taurus' je nemška sorta, križanec med dvema križancema '82/39/37' (ženska rastlina) in '85/54/15' (moška rastlina). V Sortno listo Slovenije je bil vpisan leta 2002. Je srednje pozen kultivar, uvrščen v skupino grenčičnih kultivarjev. Zanj je značilen visok pridelek 2000 kg/ha in visoka vsebnost alfa-kislin 12-15 %. Gostota sajenja je med 3200 in 3500 rastlin/ha. Zalistniki so srednje dolgi, trta pa je srednje debela in zelena. Rastlina je gosto olistana, listi so srednje veliki in 3-5 krpati. Razporeditev socvetij po rastlini je enakomerna. Storžki so ovalni, srednje veliki in dolgi 25-40 mm in gosto zraščeni. 100 suhih storžkov tehta 30 g in se pri strojnem obiranju ne drobijo. 'Taurus' zahev'a tako kot 'Magnum' dobre rastne pogoje in slabo uspeva na suhih, plitvih tleh. Je tolerantna sorta na hmeljevo peronosporo in občutljiva na hmeljevo pepelovko in sivo plesen. Aroma je srednja in po nemški lestvici ocenjena s 24 točkami. Vsebnost eteričnega olja je 1,4 %, vsebnost alfa-kislin 12-15 %, delež kohumulona med alfa-kislinami je 23-25 %, razmerje med alfa- in beta-kislinami je 3,7 ter razmerje med eteričnim oljem in alfa-kislinami je 0,1. Je zelo dobro skladiščno obstojen in v pivu ima kakovostno grenčico in aromo (Čerenak in sod., 2002).

3.2.7 'Dana'

'Dana' je slovenska grenčična sorta z visoko vsebnostjo alfa-kislin 12-19 %. V Sortno listo Slovenije je bila vpisana leta 2009. Je srednje pozna sorta s pridelkom 2800 kg/ha. Je srednje odporna na hmeljevo peronosporo in občutljiva na hmeljevo uvelost in sivo plesen. Zateva dobre rastne pogoje in slabo uspeva na suhih, plitvih tleh. Vsebnost eteričnega olja je med 3,1 in 4,6 %, delež kohumulona med alfa-kislinami je 30 %, razmerje med alfa- in beta-kislinami znaša 3,5-4 (Čerenak in sod., 2009).

3.3 VZORČENJE

V raziskavo smo vključili sedem sort hmelja: 'Savinjski Golding', 'Aurora', 'Bobek', 'Celeia', 'Magnum', 'Taurus' in 'Dana'. Vzorčenje smo opravljali v letih 2008 in 2009 v obdobju od 13. julija do 15. oktobra, vsak teden. Ob vsakem vzorčenju smo pobrali storžke z desetih rastlin posamezne sorte. Z namenom pridobitve povprečnega vzorca je vzorčenje potekalo na treh višinah: 2, 4, in 6-ih metrih višine nad tlemi; saj je vsebnost smol in eteričnega olja v višje ležečih storžkih višja kot pri storžkih, v nižjih predelih rastline. Do vertikalnih razlik v koncentraciji smol in eteričnega olja na posamezni rastlini prihaja zaradi različnega sončnega obsevanja. Storžki v nižje ležečih delih rastline imajo večjo možnost preživeti večji del dneva ali rastne sezone v senci ali polsenci, zato je posledično koncentracija smol in eteričnih olj v njih manjša. Teža posameznega vzorca je bila okoli 1 kg. Preglednica 2 prikazuje imena sort ter njihove okrajšave uporabljene v rezultatih.

Preglednica 2: Imena sort in njihove okrajšave

Sorta	Okrajšava
'Savinjski Golding'	SG
'Aurora'	AU
'Bobek'	BO
'Celeia'	CEL
'Magnum'	MAG
'Taurus'	TAU
'Dana'	DANA

3.4 ANALIZNE METODE

Pridobljene vzorce smo analizirali s sledečimi metodami:

- določanje vsebnosti eteričnega olja v hmelju (Analytica EBC, 2007),
- določanje sestave eteričnega olja s plinsko kromatografijo (Analytica EBC, 2007),
- določitev vlage v svežem hmelju (Analytica EBC, 2007),
- določitev vlage v zračno suhem hmelju (Analytica EBC, 2007),
- konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo (KVH-TE) (Analytica EBC, 2007),
- določitev alfa- in beta-kislin ter ksantohumola z visokotlačno tekočinsko kromatografijo (HPLC) (Analytica EBC, 2007),
- določitev indeksa staranja hmelja (HSI) (Analytica EBC, 2007).

Analizo vzorcev smo izvedli po delovnih navodilih z oznakami MKH v akreditiranem laboratoriju na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije.

3.4.1 Vsebnost eteričnega olja in plinsko-kromatografska analiza (GC)

Metoda je sestavljena iz sledečih korakov in sicer:

- destilacija z vodno paro,
- priprava eteričnega olja za plinsko-kromatografsko analizo,
- plinsko-kromatografska analiza.

Destilacija

V 2000 ml destilacijsko bučko zatehtamo 50 g mletega hmelja z natančnostjo 0,1 g ter dolijemo 1000 ml demineralizirane vode. Bučko postavimo v grelnik in pričnemo z destilacijo z vodno paro po Clewenger-ju. Zmes se kuha 4 ure in pazimo, da ne vre preveč burno. Po končani destilaciji v destilacijskem nastavku odčitamo volumen eteričnega olja. Plinsko-kromatogramsko analizo opravimo takoj ali največ čez en teden, če je vzorec eteričnega olja shranjen in ohlajen na 4 °C.

Priprava eteričnega olja za plinsko-kromatografsko analizo

Pred analizo eterično olje razredčimo z n-heksanom. V epruveto odmerimo 0,1 ml eteričnega olja ter 2,5 ml n-heksana. Če imamo na razpolago manj eteričnega olja, upoštevamo razmerje med eteričnim oljem in n-heksanom 1:25. Epruveto zamašimo ter dobro premešamo.

Plinsko-kromatografska analiza

Z 10 µm siringo odvzamemo 1,2 do 1,4 µl raztopine eteričnega olja in jo injiciramo v injektor plinskega kromatografa. Raztopina potuje v nosilnem plinu (dušik - N₂) do plamena, kjer gorita vodik (H₂) in sintetični zrak (mešanica kisika O₂ in dušika N₂). Iz plamena emitirani ioni potujejo do detektorja, ki zazna spremembo električnega toka. S pomočjo teh podatkov lahko izračunamo vsebnost posameznih komponent eteričnega olja (Hribnik in Kovačevič, 2002b).

3.4.2 Določitev vlage v svežem hmelju

Metoda nam pomaga določiti odstotek vlage v svežem hmelju. Izvedemo jo s pomočjo aluminijastih posodic, tehtnice in sušilnika. Posodice na začetku stehtamo prazne, nato vanje prenesemo 3-5 g težak vzorec hmelja, zapremo in jih ponovno stehtamo pri sobni temperaturi z natančnostjo $\pm 0,005$ g. Hmelj v odprtih posodicah sušimo v sušilniku na 103-104 °C za tri ure. Sušilnik pred vnosom hmelja segrejemo. Po sušenju posodice odstranimo iz sušilnika in jih pustimo da se ohladijo na sobno temperaturo. Ohlajene, zaprte posodice ponovno stehtamo. Iz razlike v masi med tehtanji izračunamo vsebnost vlage v hmelju po enačbi 3. Pomembno je poudariti, da med sušenjem izhlapijo tudi nekatere lahkohlapne komponente eteričnega olja.

S pomočjo dobljenih mas lahko izračunamo odstotek vlage v svežem hmelju po sledeči enačbi (Hribernik in Oset Luskar, 2002):

$$w[\%] \text{ vlage} = \frac{(m_1 - m_0) - (m_2 - m_0)}{m_1 - m_0} \times 100 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \dots (3)$$

Legenda:

m_0 masa sušilne posodice v (g)

m_1 masa vzorca pred sušenjem in masa sušilne posodice v (g)

m_2 masa vzorca po sušenju in masa sušilne posodice v (g)

$w[\%]$ odstotek vlage.

3.4.3 Določitev vlage v zračno suhem hmelju

Za določitev vlage v zračno suhem hmelju vzamemo vzorec hmelja ali hmeljnih briketov, katerih vlaga ne presega 20 %. Metoda se izvede podobno kot metoda za določitev sveže vlage. Razlikuje se le v eni točki:

- sušenje traja eno uro.

Za izračun odstotka vlage v zračno suhem hmelju uporabimo enako enačbo kot pri izračunu odstotka vlage v svežem vzorcu hmelja (Košir in Hribernik, 2002a).

3.4.4 Konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo (KVH-TE)

KVH-TE je neselektivna metoda za določanje skupne vsebnosti alfa-kislin v suhi snovi hmelja. Je konduktometrična titracija toluenske raztopine alfa-kislin ter njihovih oksidiranih in polimeriziranih oblik s svinčevim acetatom z dodatkom žveplove (VI) kisline. To pomeni, da se meri električna prevodnost toluenske raztopine alfa-kislin, kateri dodajamo svinčev acetat. Svinčevi ioni reagirajo z alfa-kislinami in se oborijo. Ko se oborijo vse alfa-kisline, prevodnost skokovito naraste. Tej točki rečemo ekvivalentna točka. Ker je metoda povsem neselektivna, saj z njo določimo vse spojine, ki reagirajo s svinčevimi ioni v danem kemijskem okolju, se rezultat poda kot konduktometrična vrednost hmelja (KVH), izražena v masnem %. Končnica -TE se dodaja zaradi informacije o uporabljenem ekstrakcijskem topilu (toluen), saj se lahko uporabljajo tudi druga topila kot na primer metanol, ki daje drugačne rezultate. Dobljena vrednost se uporablja kot približek masnemu deležu alfa-kislin v hmelju.

Odstotek alfa-kislin na suho snov hmelja se izračuna iz mase vzorca hmelja, volumna toluena ter volumna svinčevega acetata od začetka titracije do ekvivalentne točke. Pri izračunu upoštevamo še druge parametre kot so: volumen žveplove (VI) kisline, koncentracija žveplove (VI) kisline, povprečna vrednost molskih mas alfa-kislin (358 g/mol) ter molska masa svinčevega acetata (379,4 g/mol). Enačba 4 prikazuje izračun konduktometrične vrednosti hmelja s toluensko ekstrakcijo, enačba 5 pa izračun koncentracije svinčevega acetata.

$$\text{KVH} - \text{TE v } \% \left[\frac{m}{m} \right] = \frac{M_{\text{alfa-kislin}} \cdot V_{\text{ekstr.}} \cdot c_{(\% (m/V))} \cdot V_{pv}}{M_{\text{PbAc}} \cdot m_v \cdot a} = \frac{358 \cdot 50 \cdot 9,485 \cdot t \cdot V_{pv}}{379,4 \cdot 5 \cdot a} =$$

$$= \frac{89,5 \cdot V_{pv} \cdot t}{V_{ps} \cdot a} \quad \dots (4)$$

c – koncentracija svinčevega acetata $\text{PbCH}_3(\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ v $[g/L]$ =

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \bar{c}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot t \cdot M_{\text{PbAc}}}{V_{ps}} = \frac{5 \cdot 0,05 \cdot t \cdot 379,4}{V_{ps}} = \frac{94,85 \cdot t}{V_{ps}}$$

$$c_{(\% (m/V))} = \frac{9,485 \cdot t}{V_{ps}} \quad \dots (5)$$

Legenda:

KVH – TE konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo v $\% \left[\frac{m}{m} \right]$, odstotek alfa-kislin na suho snov hmelja

V_{pv} volumen [ml], v ekvivalentni točki dodanega svinčevega acetata za titracijo vzorčne raztopine

V_{ps} volumen [ml] v ekvivalentni točki dodanega svinčevega acetata za titracijo 5 ml $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$ (standardizacija PbAc z razt. H_2SO_4 točne koncentracije)

a volumen [ml] toluenskega ekstrakta (filtrata)

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ volumen CRM, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$, (5 ml)

$\bar{c}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ koncentracija žveplove VI kisline, CRM, (0,05 mol/L)

t titer raztopine žveplove VI kisline, CRM, (vrednost iz certifikata)

$M_{\text{alfa-kislin}}$ povprečna vrednost molskih mas alfa-kislin, (358 g/mol)

$V_{\text{ekstr.}}$ volumen ekstrakcijskega sredstva (toluena), (50 mL)

M_{PbAc} molska masa svinčevega acetata; $\text{PbCH}_3(\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, (379,4 g/mol)

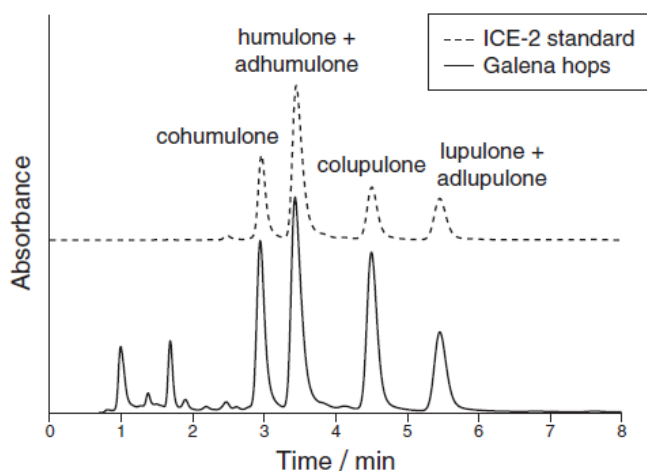
m_v masa vzorca, (5 g)

Rezultat podajamo v $\% \left[\frac{m}{m} \right]$ KVH – TE na eno decimalno mesto.

Metoda KVH – TE je metoda, s katero lahko hitro določimo skupno vsebnost alfa-kislin v suhi snovi hmelja in se uporablja za napoved tehnološke zrelosti hmelja. Je tudi 3x cenejša metoda kot HPLC, žal pa z njo ne moremo določiti posameznih komponent alfa-kislin (Košir in Hribernik, 2002b).

3.4.5 Določitev alfa- in beta-kislin ter ksantohumola z visokotlačno tekočinsko kromatografijo (HPLC)

Visokotlačna tekočinska kromatografija (HPLC) je selektivna metoda, pri kateri lahko določimo posamezne komponente alfa- in beta-kislin ter ksantohumola v hmelju in hmeljnih produktih (brikti, ekstrakt). Metoda deluje na detekciji svetlobe valovne dolžine 314 nm skozi raztopino alfa- in beta-kislin v dietiletru, metanolu in razredčeni klorovodikovi kislini. Raztopina se imenuje tudi mobilna faza in potuje skozi kolono s pomočjo črpalke in tlaku do 400 barov, v kateri je stacionarna faza. Le-ta je trdna, porozna in površinsko aktivna zmes sestavljena iz majhnih delcev. Nastane interakcija med raztopino in stacionarno fazo, v kateri se snovi v raztopini ločijo glede na moč interakcije. Snovi s šibkejšo interakcijo s stacionarno fazo se eluirajo najprej in nadaljujejo pot proti detektorju, ki meri količino absorbirane svetlobe pri 314 nm (Hribernik in Kovačevič, 2002a). Elucija posameznih komponent iz kolone ni diskretnega temveč zveznega značaja, kar pomeni da določena komponenta ne izstopi v celoti naenkrat temveč del komponente izstopi pred in po glavnini komponente zato nam kromatograf izpiše kromatogramske vrhove, kjer vrh označuje glavnino komponente. Količino posamezne komponente izračunamo iz površine "stolpca" kromatogramskega vrha z integralnim računom. Pomembno je poudariti, da se za izračun koncentracije vzorca in umeritev HPLC uporabi razredčitev ICE2 standarda za določene komponente (Žorž, 1991). V primeru določanja ksantohumola je postopek enak, le da detekcija poteka pri 370 nm. Na sliki 5 je prikazan primer absorbirane svetlobe pri 314 nm v določenem času za ICE2 standard (črtkana črta) ter vzorca (polna črta). Iz razmerja površin soležnih vrhov med ICE2 standardom in vzorcem lahko izračunamo koncentracijo ali količino posamezne komponente.



Slika 5: Primer absorbance vzorca in ISO standarda pri 314 nm (Danhower in sod., 2008).

3.4.6 Indeks staranja hmelja

Indeks staranja hmelja (ang. Hop Storage Index) je parameter, ki nam pove, kolikšno je razmerje v količini absorbirane svetlobe valovnih dolžin 275 in 325 nm skozi raztopino hmeljnega ekstrakta v alkalnem metanolu. Pove nam razmerje med oksidiranimi in neoksidiranimi alfa- in beta-kislinami. Povprečna vrednost indeksa svežega hmelja je okoli 0,3. Starejši kot je vzorec, višje je razmerje (Virant in Majer, 2003).

3.4.7 Statistične metode

Za statistično vrednotenje rezultatov in njihovo grafično predstavitev smo uporabljali programski paket Microsoft Excel.

4 REZULTATI

4.1 VREMENSKE RAZMERE V ČASU POSKUSA

Vzorci so bili nabrani na polju IHPS, ki se nahaja v občini Žalec, ker pa v tej občini žal ni meteorološke ali pa padavinske postaje, ki bi beležila vsakoletna ali večletna povprečja, smo si pomagali s podatki meteorološke postaje Celje-Medlog in padavinske postaje Gomilsko.

4.1.1 Temperatura

Velja za ključni dejavnik pri rasti rastlin. Hmeljev temperaturni optimum znaša med 15-18 °C. To pomeni, da v tem temperaturnem območju njegovi encimi delujejo najhitreje in s tem je posledično rast najhitrejša. Glede let 2008 in 2009 smo ugotovili, da bistveno nista odstopali od 30-letnega povprečja za to območje.

Zavedati se moramo, da so lahko podatki o povprečni temperaturi zavajajoči v smislu ugodnih razmer za rast hmelja. V povprečje se lahko "skrijejo" posamezni dnevni ekstremi kot so na primer hladne noči aprila in maja ali pa žgoči popoldnevi sredi poletja. Oboji delujejo zaviralno na rast hmelja.

4.1.2 Padavine

Poskusno polje ni bilo vključeno v sistem namakanja, zato sta količina in razporeditev padavin ključnega pomena glede potreb hmelja po vodi. Hmelj v rastni sezoni potrebuje od 500-600 mm padavin.

Ker podatki o padavinah meteorološke postaje Celje-Medlog niso bili v celoti na voljo za leti 2008 in 2009, smo si pomagali s podatki padavinske postaje Gomilsko. Iz podatkov lahko sklepamo, da je v letu 2008 vsota povprečnih mesečnih padavin od aprila do oktobra znašala 843 mm, za leto 2009 pa 796 mm. V tem pogledu je bila količina padavin v rastni sezoni zadostna. Glede viškov padavin v poletnih mesecih ni težav, saj je v tem času tudi povečana evapotranspiracija zaradi višjih temperatur, poleg tega je struktura tal ugodna za odvajanje odvečne vode. Težave se lahko pojavijo v mesecih kot so april, maj in september leta 2008, kjer je padlo v povprečju manj padavin. To ima lahko vpliv na količino in kakovost pridelka.

Podatke o vremenu hrani Agencija Republike Slovenije za Okolje (ARSO, 2013), vplivi posameznih dejavnikov (temperature, količina padavin, osvetlitev...) pa so opisani v Priročniku za hmeljarje (Čerenak in sod., 2002).

4.1.3 Vremenski podatki z meteorološke postaje Celje – Medlog

Preglednica 3 prikazuje povprečne mesečne temperature in mesečne količine padavin v obdobjih od aprila do oktobra leta 2008 in od aprila do oktobra leta 2009. V preglednici 4 so prikazana večletna mesečna povprečja za povprečne mesečne temperature in mesečne količine padavin v letih od 1971 do 2000. Preglednica 5 prikazuje podobne podatke kot preglednica 3, le da so tu prikazani podatki s padavinske postaje Gomilsko.

Preglednica 3: Prikaz povprečnih mesečnih temperatur in padavin, Celje-Medlog (ARSO, 2013).

Meteorološka postaja Celje-Medlog (lon=15.2°, lat=46.2°, nad.viš.=242m)	Povp.mes.temp.(°C)	Mes. kol. padavin (mm)
2008 april		
2008 maj		
2008 junij	19,4	234,2
2008 julij		
2008 avgust	19,4	161
2008 september	13,9	26
2008 oktober	10,8	87,5
2009 april	12,3	74
2009 maj	16,8	79,9
2009 junij	17,9	151,1
2009 julij	20,2	94,2
2009 avgust	20,2	115,7
2009 september	16,2	77,5
2009 oktober	10,1	49,7

Preglednica 4: Prikaz večletnega mesečnega povprečja za mesečne temperature in padavine, Celje-Medlog (ARSO, 2013).

Večletno mesečno povprečje od leta 1971 do 2000 Meteorološka postaja Celje-Medlog	Povp.mes.temp.(°C)	Mes.kol.padavin (mm)
1971-2000 april	9,4	77
1971-2000 maj	14,6	90
1971-2000 junij	17,9	134
1971-2000 julij	19,6	132
1971-2000 avgust	18,9	123
1971-2000 september	14,8	109
1971-2000 oktober	9,6	117

Preglednica 5: Prikaz mesečnih količin padavin, Gomilsko (ARSO, 2013).

padavinska postaja Gomilsko (lon=15.1°, lat=46.2°, nad.viš.=294m)	količina padavin(mm)
2008 april	76,1
2008 maj	57,3
2008 junij	210
2008 julij	170,8
2008 avgust	202,7
2008 september	28,6
2008 oktober	97,6
2009 april	94
2009 maj	68,9
2009 junij	153,9
2009 julij	127,1
2009 avgust	145
2009 september	142,7
2009 oktober	64

Slika 6 prikazuje mesečne količine padavin padavinske postaje Gomilsko v primerjavi z večletnim padavinskim povprečjem za enake mesece.



Slika 6: Prikaz mesečnih količin padavin za padavinsko postajo Gomilsko in večletnega padavinskega povprečja v enakih mesecih.

4.2 REZULTATI KEMIČNIH ANALIZ

V rezultatih so slikovno predstavljene naslednje sestavine posušenih hmeljnih storžkov za leto 2008 in 2009:

- delež vlage v % v svežem hmelju za leto 2009
- delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja po metodi HPLC za leto 2008 in 2009
- delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja po metodi KVH – TE za leto 2008 in 2009
- delež kohumulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- delež kohumulona med alfa-kislinami v % za leto 2008 in 2009
- delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- delež beta-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- delež kolupulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- delež kolupulona med beta-kislinami v % za leto 2008 in 2009
- razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2008 in 2009
- indeks staranja hmelja (HSI) za leto 2008 in 2009

Rezultati meritev sestavin eteričnega olja:

- količina eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- relativna vsebnost mircena v eteričnem olju (%) za leto 2008 in 2009
- relativna vsebnost linalola v eteričnem olju (%) za leto 2008 in 2009
- relativna vsebnost kariofilena v eteričnem olju (%) za leto 2008 in 2009
- relativna vsebnost humulena v eteričnem olju (%) za leto 2008 in 2009
- relativna vsebnost farnesena v eteričnem olju (%) za leto 2008 in 2009
- absolutna vsebnost mircena v eteričnem olju (μl/100 g) suhe snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- absolutna vsebnost linalola v eteričnem olju (μl/100 g) suhe snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- absolutna vsebnost kariofilena v eteričnem olju (μl/100 g) suhe snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- absolutna vsebnost humulena v eteričnem olju (μl/100 g) suhe snovi hmelja za leto 2008 in 2009
- absolutna vsebnost farnezena v eteričnem olju (μl/100 g) suhe snovi hmelja za leto 2008 in 2009

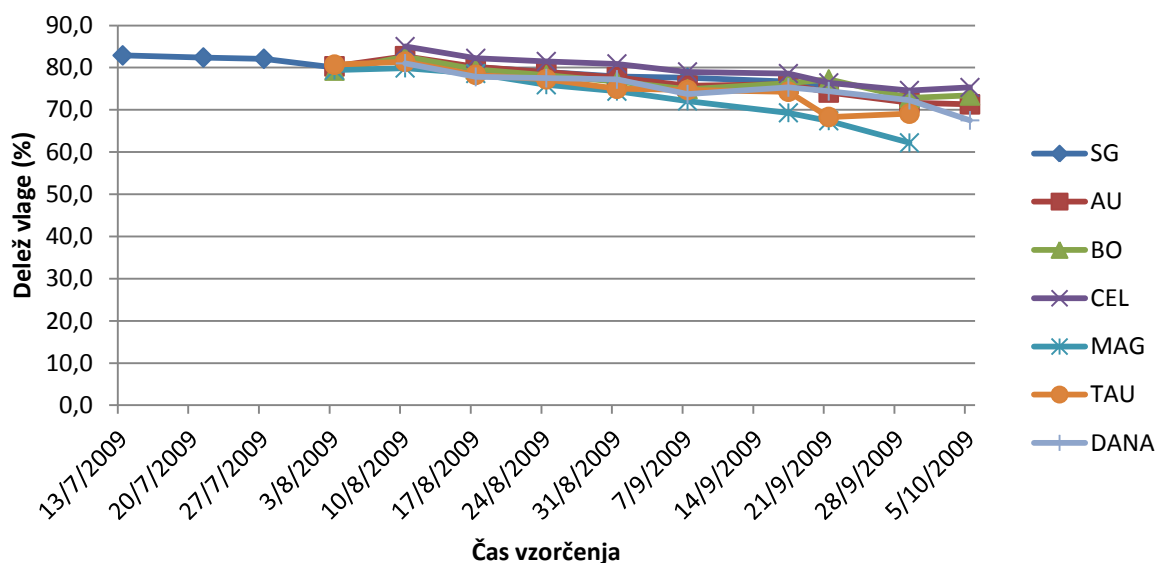
Pomembno je poudariti razliko pri analizi vlage v svežem hmelju in ostankom vlage v posušenih hmeljnih storžkih.

Ostanek vlage v posušenih storžkih je odstotek vlage, ki ostane v hmeljnih storžkih po sušenju in/ali se ti navlažijo z vlago iz ozračja. Njena vrednost je med 2-15 %.

Odstotek vlage v posušenih storžkih je pomemben podatek, saj nam pove absolutno količino vode v zračno suhem hmelju ter nam omogoča izračun sestavin glede na suho snov (Košir in Hribernik, 2002a).

Vlaga v svežem hmelju je odstotek vlage v sveže nabranem vzorcu hmelja. Njena vrednost je med 60-85 %. Vzorec hmelja po opravljeni analizi vlage v svežem hmelju ni primeren za nadaljnje analize, ker izhlapijo komponente eteričnega olja in se spremeni sestava alfa- in beta-kislin zaradi večurnega sušenja pri 103 °C. Vlaga v svežem hmelju je eden od pokazateljev tehnološke zrelosti, ko se ta spusti pod 80 % (Hribernik in Oset Luskar, 2002).

Slika 7 prikazuje odstotek vlage v svežem hmelju za leto 2009. Podatki o odstotku vlage v svežih storžkih za leto 2008 žal niso bili popolni.



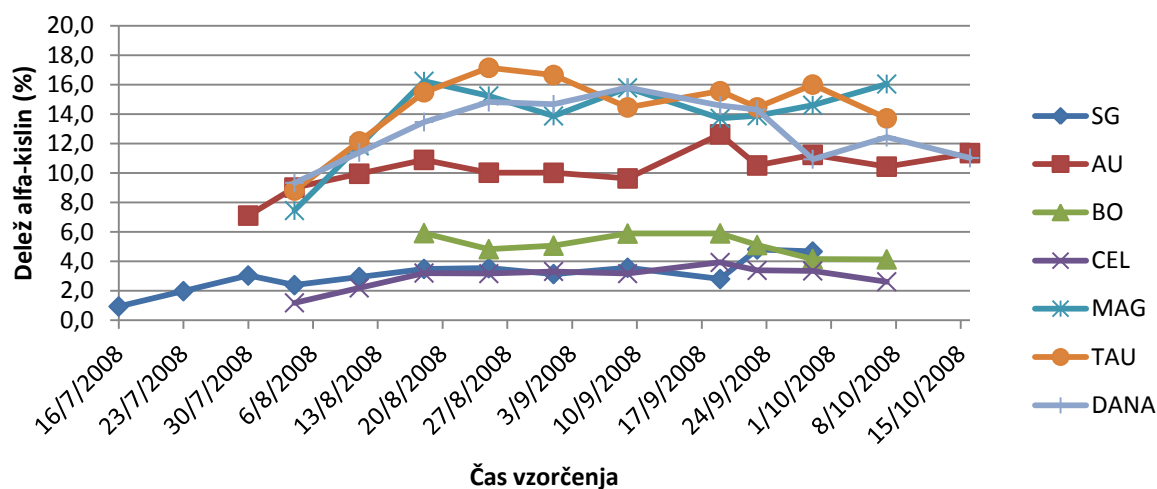
Slika 7: Delež vlage (%) v svežih storžkih hmelja, leto 2009.

Delež vlage v svežem hmelju v letu 2009 enakomerno pada z začetno povprečno vrednostjo pri 82 % ter doseže minimum pri sorti Magnum z 62 % ob fiziološki zrelosti.

4.3 ALFA- IN BETA-KISLINE TER KSANTOHUMOL

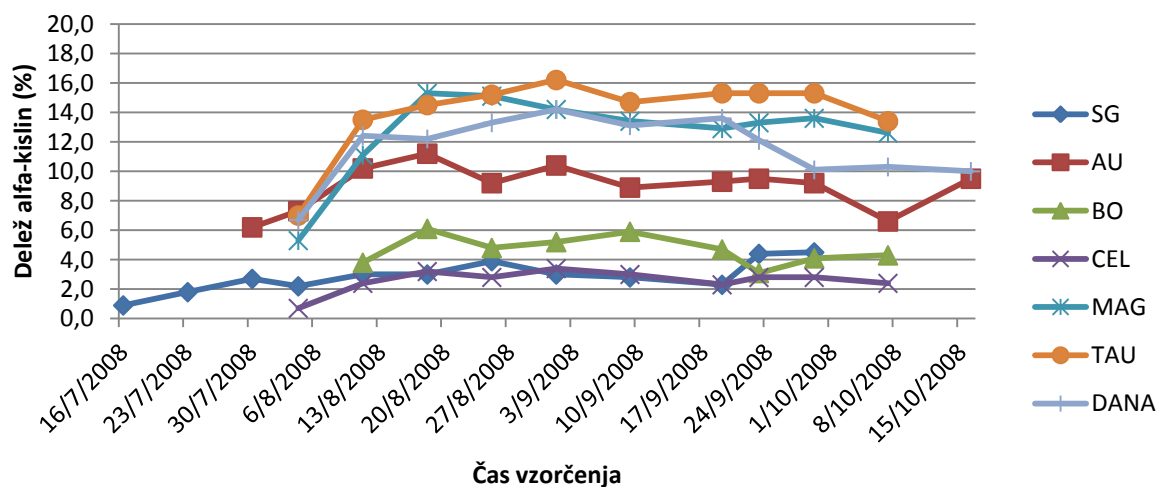
4.3.1 Alfa-kisline

Slika 8 prikazuje delež alfa-kislin v % v suhi snovi za leto 2008 po metodi HPLC .



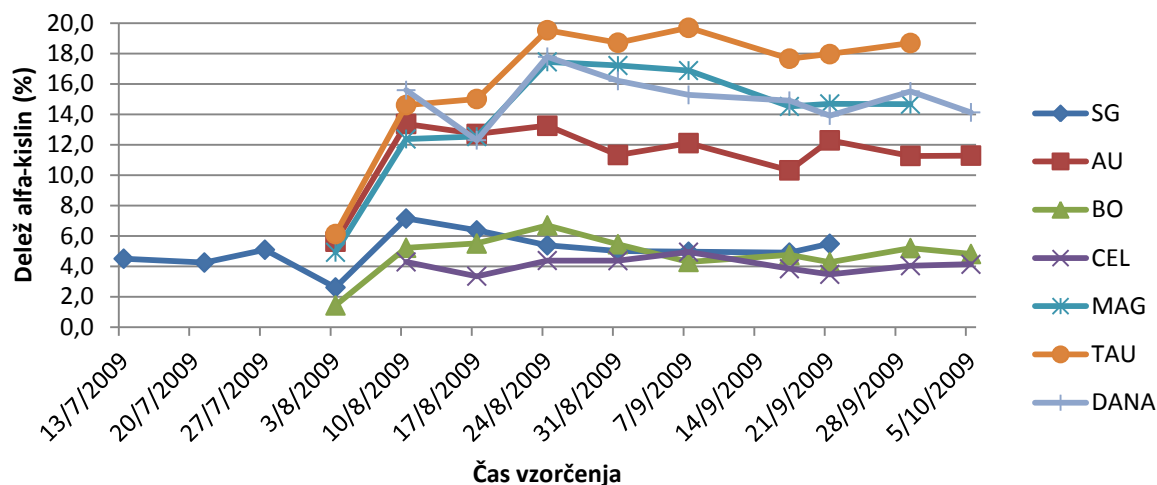
Slika 8: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja v letu 2008, HPLC.

Slika 9 prikazuje delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi KVH-TE.



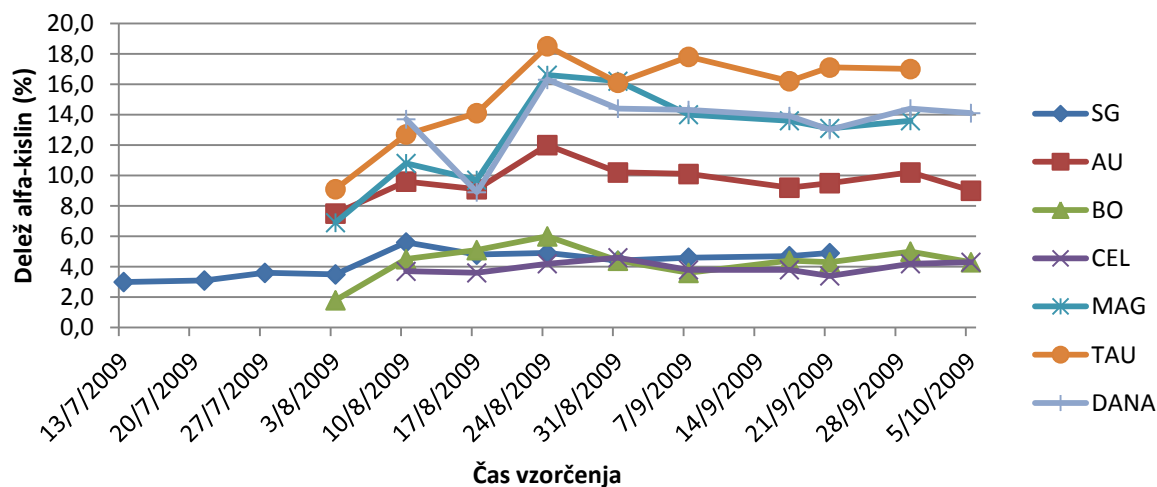
Slika 9: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, KVH-TE.

Slika 10 prikazuje delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.



Slika 10: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

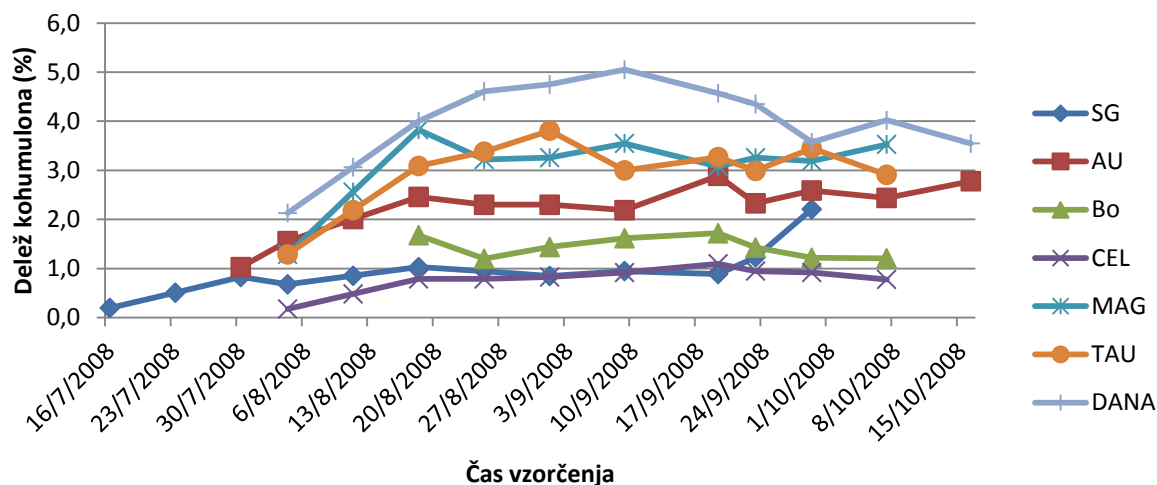
Slika 11 prikazuje delež alfa-kislin v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi KVH-TE.



Slika 11: Delež alfa-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, KVH-TE.

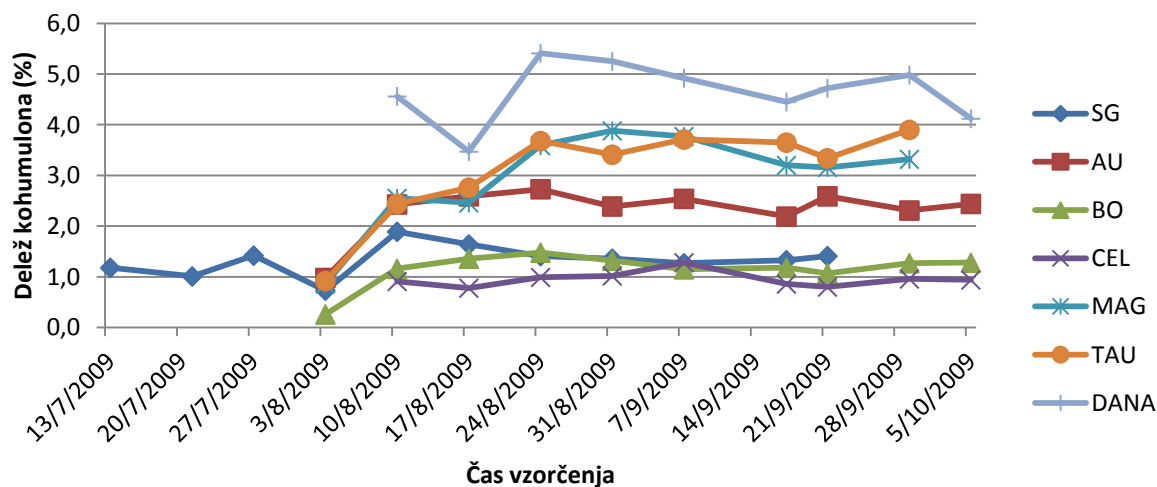
Iz podatkov lahko razberemo, da sta si metodi HPLC in KVH-TE med sabo primerljivi, saj dajeta podobne rezultate. Delež alfa-kislin pri sortah 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding' znaša okoli 5 % v zračno suhem hmelju. V obdobju od oblikovanja storžkov do tehnološke zrelosti narašča, kasneje v obdobju med tehnološko in fiziološko zrelostjo, pa je precej nespremenljiv. Koncentracija alfa-kislin pri ostalih sortah; 'Aurora', 'Magnum', 'Taurus' in 'Dana' ima podobno krivuljo, le v višjem območju in sicer med 10 in 20 %.

Slika 12 prikazuje delež kohumulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 12: Delež kohumulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.

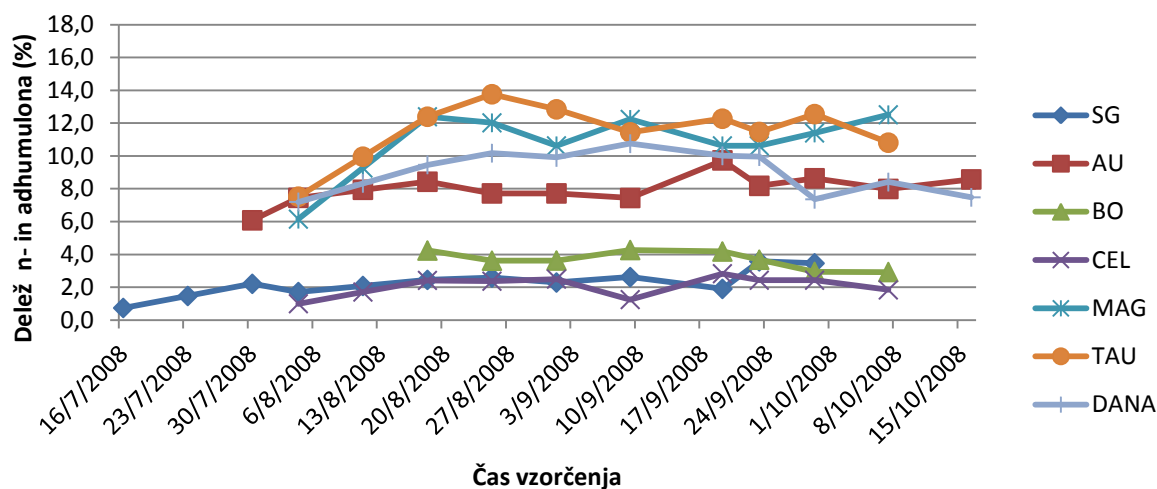
Slika 13 prikazuje delež kohumulona v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.



Slika 13: Delež kohumulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

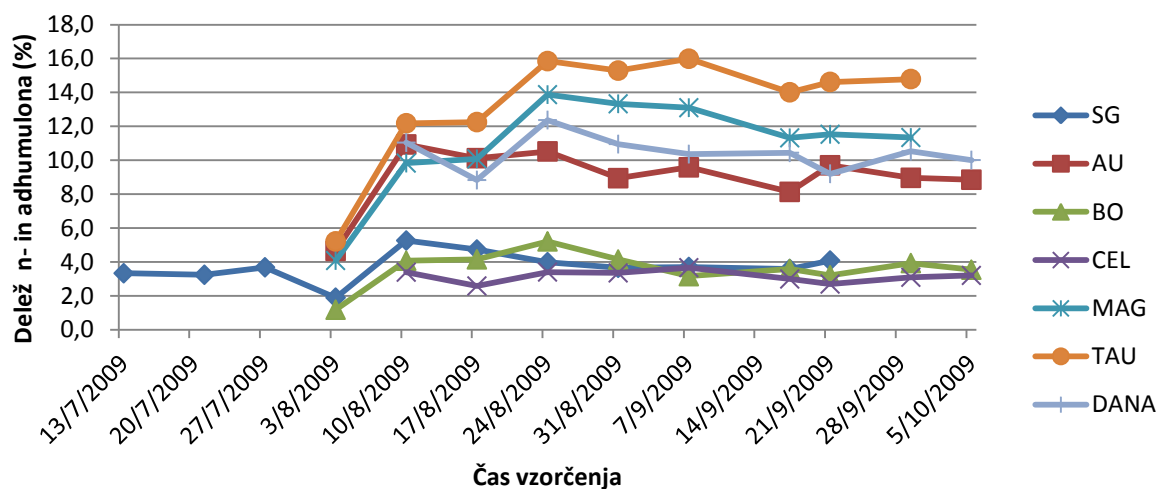
Vsebnost kohumulona je podobna kot vsebnost alfa-kislin, pri čemer je vsebnost kohumulona za sorte 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding' okoli 1 %, ter pri sortah 'Aurora', 'Magnum', 'Taurus' in 'Dana' med 2 in 5 %.

Slika 14 prikazuje delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 14: Delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.

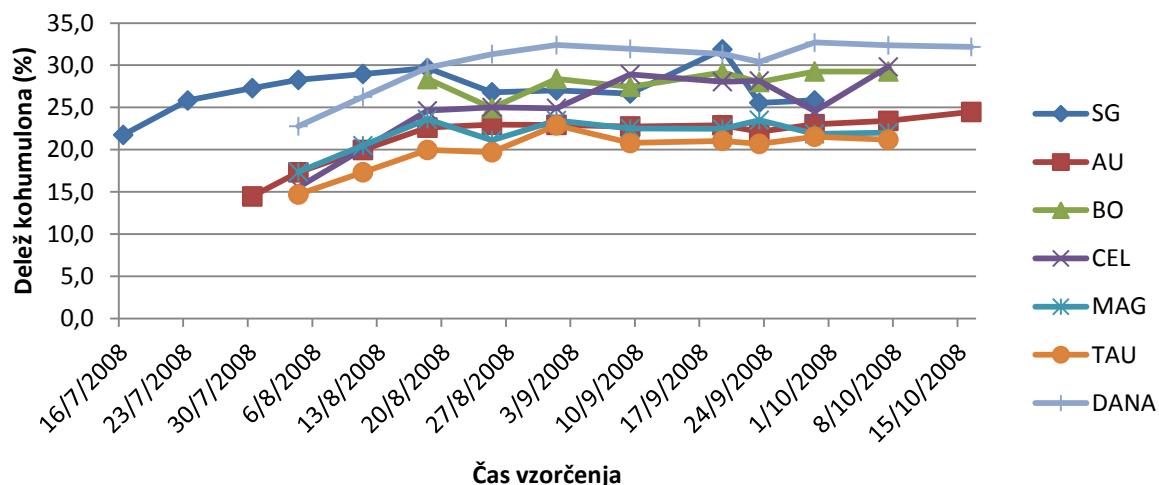
Slika 15 prikazuje delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.



Slika 15: Delež n- in adhumulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

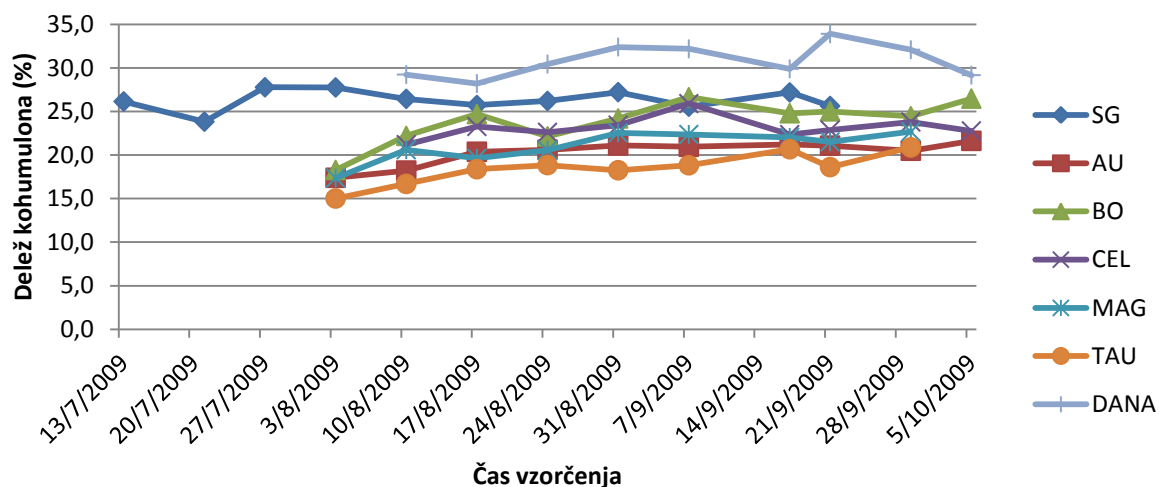
Vsebnost n- in adhumulona se določi in poda kot skupna koncentracija le-teh in znaša pri sortah 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding' med 2 in 4 %, ter pri sortah 'Aurora', 'Magnum', 'Taurus' in 'Dana' med 8 in 16 %.

Slika 16 prikazuje delež kohumulona v % med alfa-kislinami za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 16: Delež kohumulona v % med alfa-kislinami za leto 2008, HPLC.

Slika 17 prikazuje delež kohumulona v % med alfa-kislinami za leto 2009 po metodi HPLC.

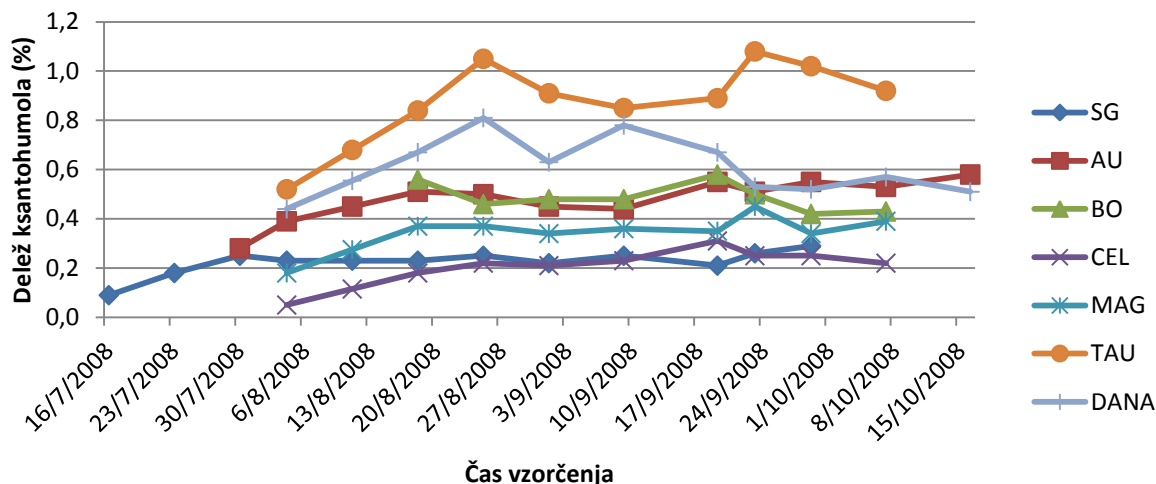


Slika 17: Delež kohumulona v % med alfa-kislinami za leto 2009, HPLC.

Delež kohumulona med alfa-kislinami je dokaj konstanten pri vseh sortah. Deleži znašajo med 15 in 33 % in ne upadajo po tehnološki zrelosti. Zanimivo je predvsem to, da je delež kohumulona višji pri sortah 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding', ki imajo drugače nižjo vsebnost alfa-kislin v zračno suhem hmelju. Izstopa pa predvsem sorta 'Dana', ki lahko doseže delež kohumulona med alfa-kislinami ob ugodnih rastnih razmerah tudi do 35 %. Delež kohumulona med alfa-kislinami je sicer sortno pogojen in ni odvisen od klimatskih pogojev.

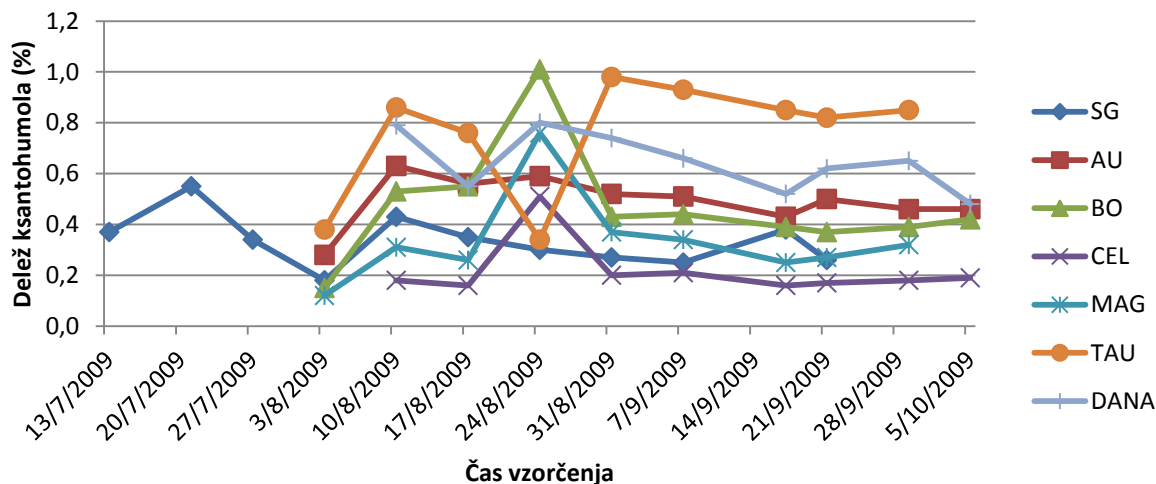
4.3.2 Ksantohumol

Slika 18 prikazuje delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 18: Delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.

Slika 19 prikazuje delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.

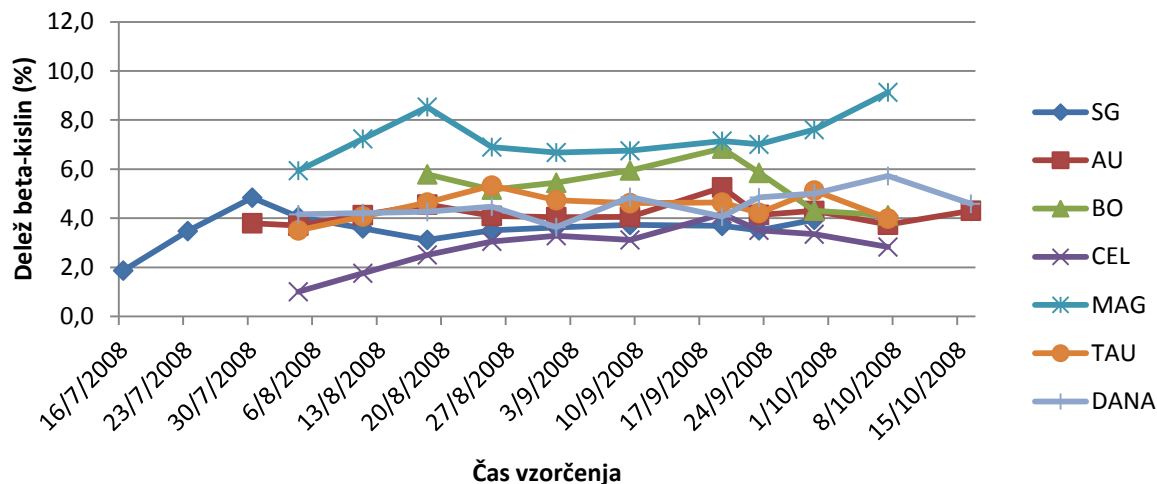


Slika 19: Delež ksantohumola v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

Vsebnost ksantohumola se vede podobno kot vsebnost alfa-kislin, le v bistveno nižjem območju med 0,2 in 1 % v suhi snovi hmelja.

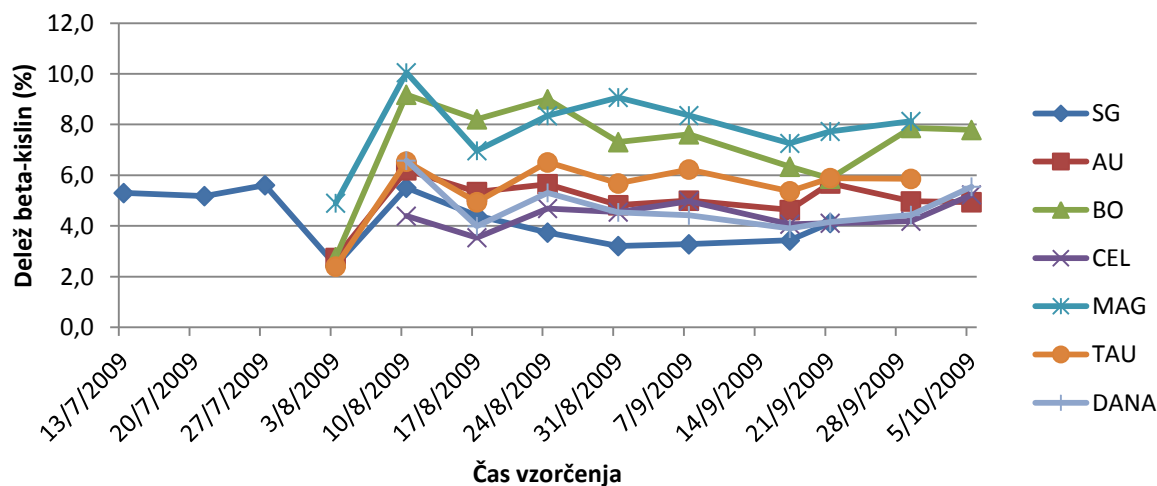
4.3.3 Beta-kisline

Slika 20 prikazuje delež beta-kislin v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 20: Delež beta-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.

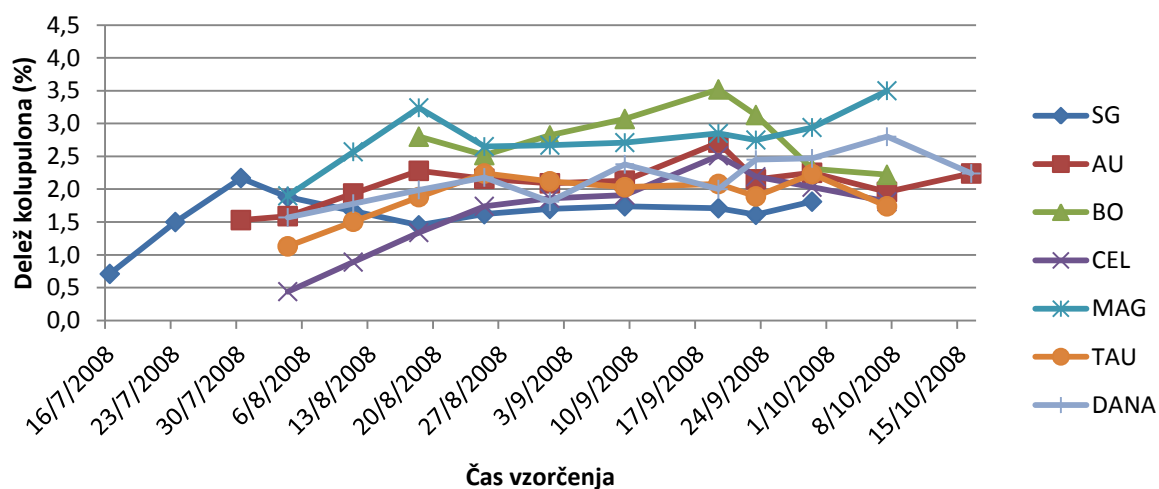
Slika 21 prikazuje odstotek beta-kislin v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.



Slika 21: Delež beta-kislin v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

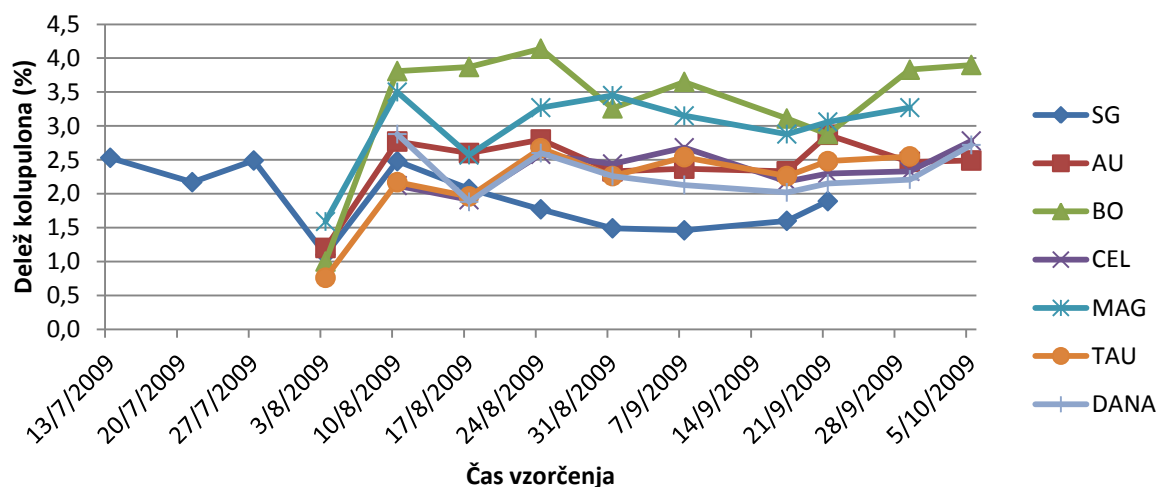
Beta-kisline so zastopane v manjših koncentracijah kot alfa-kisline in sicer v razponu od 2 do 10 % in nihajo pri posameznih sortah. Tudi pri beta-kislinah je njihova koncentracija dokaj konstantna in ne upada po tehnološki zrelosti.

Slika 22 prikazuje delež kolupulona v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 22: Delež kolupulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.

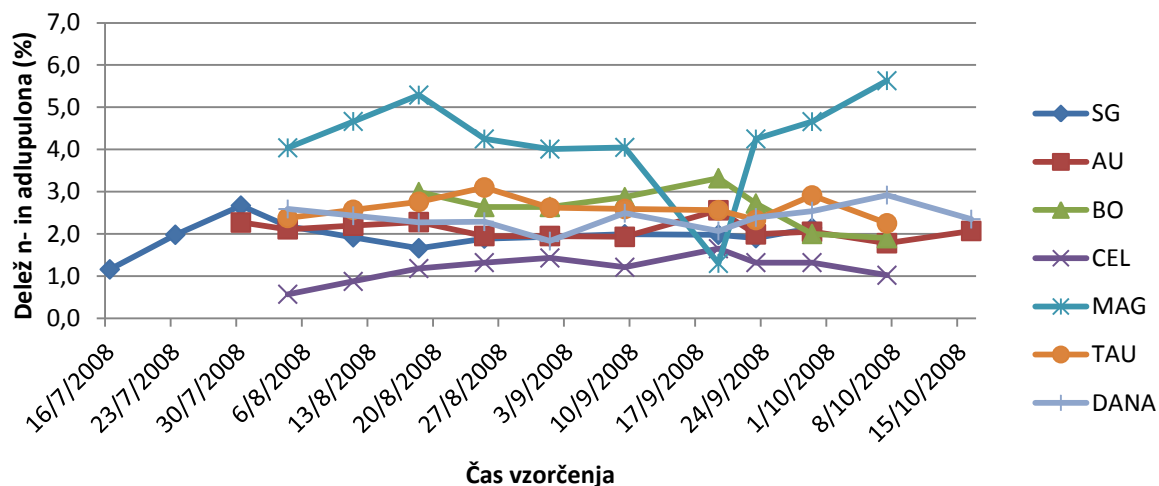
Slika 23 prikazuje delež kolupulona v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.



Slika 23: Delež kolupulona v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

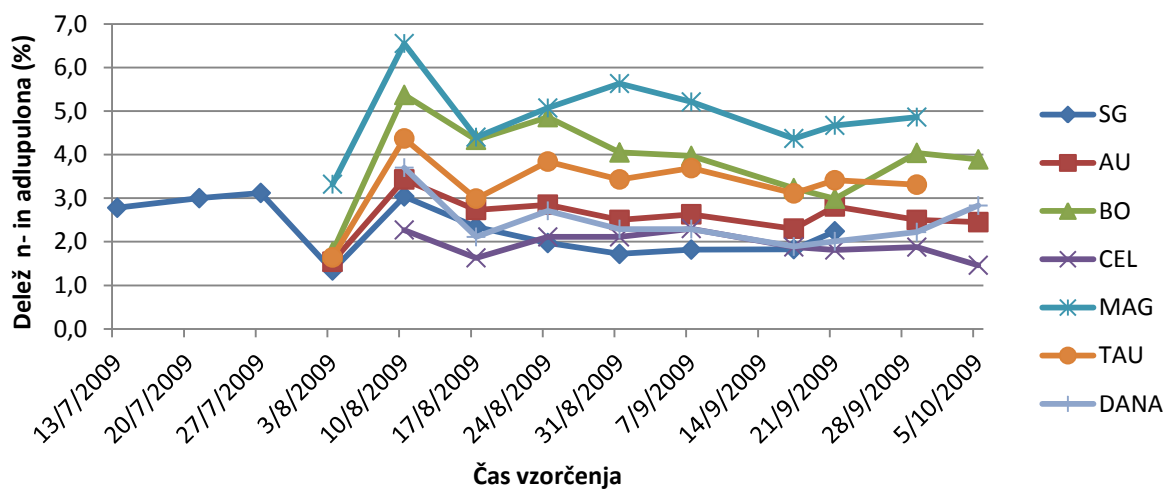
Delež kolupulona v suhi snovi hmelja znaša med 1,5 do 3,5 %; pri čemer imata sorti 'Bobek' in 'Magnum' višje vsebnosti.

Slika 24 prikazuje delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 24: Delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2008, HPLC.

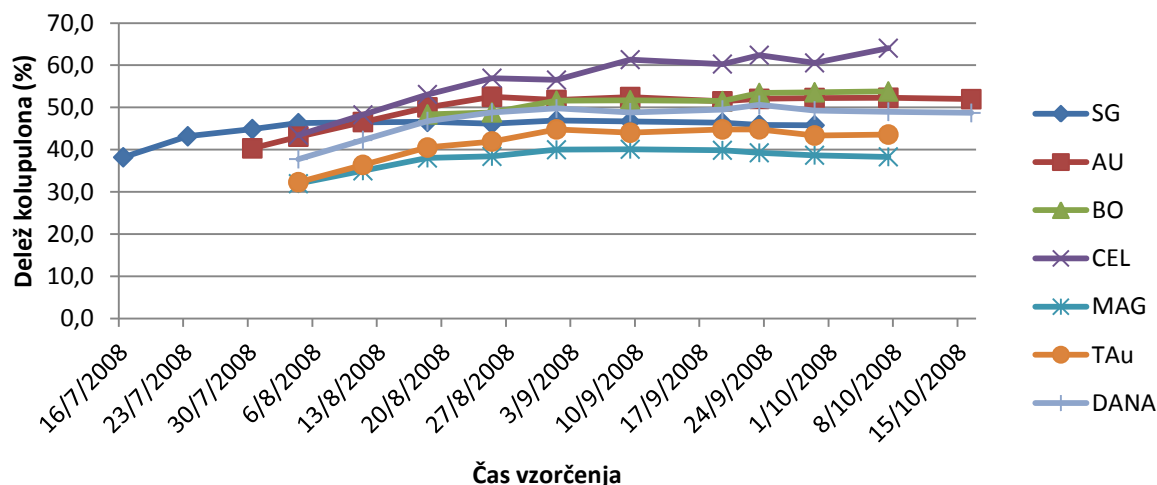
Slika 25 prikazuje delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2009 po metodi HPLC.



Slika 25: Delež n- in adlupulona skupaj v % v suhi snovi hmelja za leto 2009, HPLC.

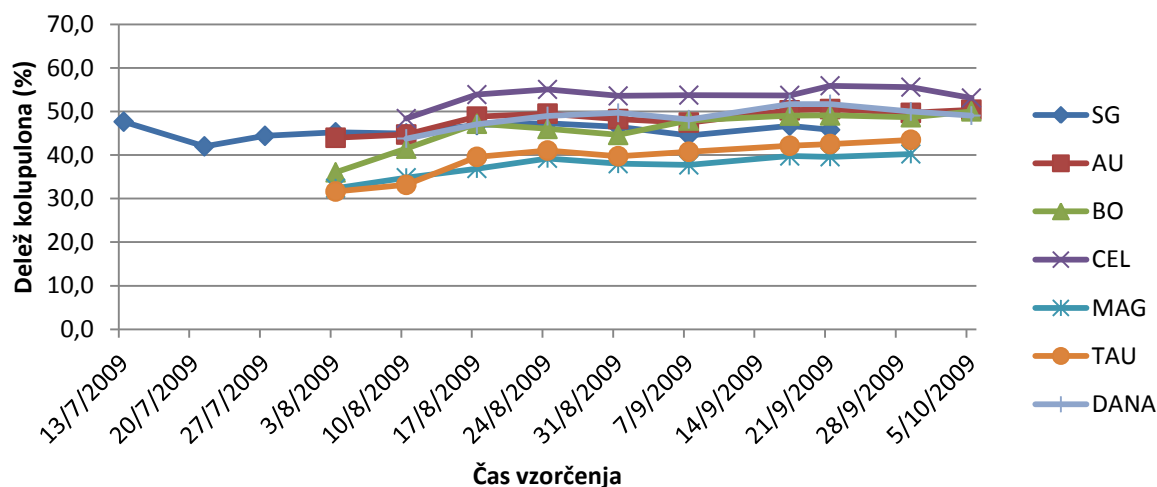
Vsebnost n- in adhumulona skupaj v suhi snovi hmelja je med 1 in 6 %, pri čemer imata najnižje vsebnosti sorti 'Celeia' in 'Savinjski Golding', najvišjo pa sorta 'Magnum'.

Slika 26 prikazuje delež kolupulona v % med beta-kislinami za leto 2008 po metodi HPLC.



Slika 26: Delež kolupulona v % med beta-kislinami za leto 2008, HPLC.

Slika 27 prikazuje delež kolupulona v % med beta-kislinami za leto 2009 po metodi HPLC.

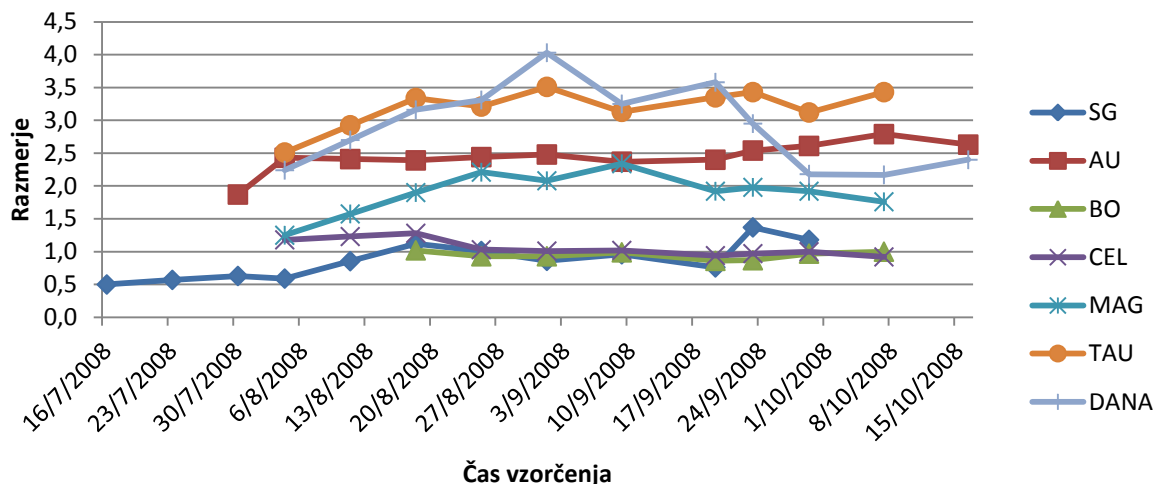


Slika 27: Delež kolupulona v % med beta-kislinami za leto 2009, HPLC.

Delež kolupulona med beta-kislinami narašča do tehnološke zrelosti, ki nastopi v začetku septembra, kasneje pa delež kolupulona ostaja stalen. Njegova vrednost je v povprečju med 30 in 60 %. Najvišja vsebnost je pri sorti 'Celeia', sorti z najnižjo vsebnostjo pa sta 'Magnum' in 'Taurus'. Tudi delež kolupulona med beta-kislinami je sortno pogojen in ni odvisen od klimatskih razmer v rastni dobi.

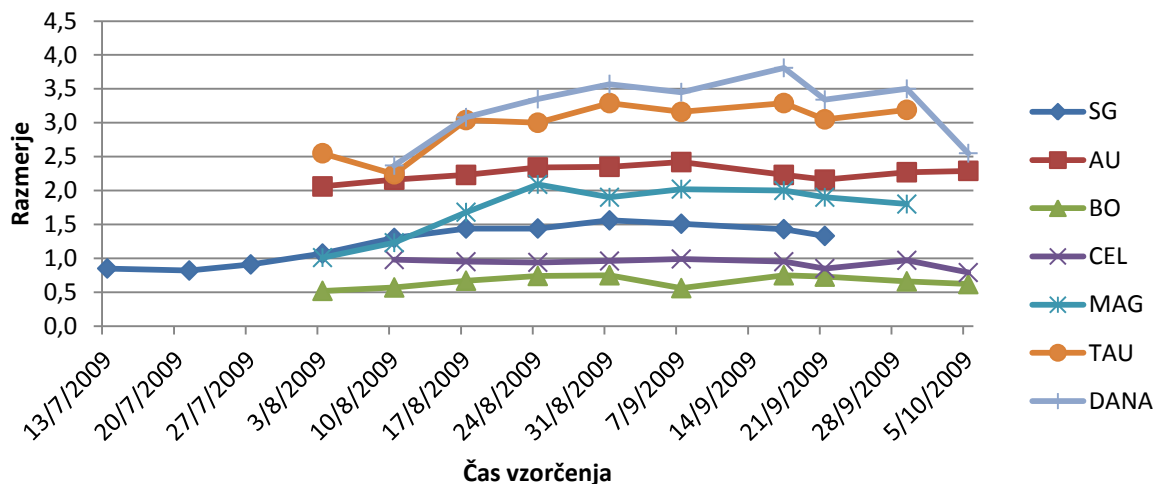
4.3.4 Razmerje med alfa- in beta-kislinami

Slika 28 prikazuje razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2008.



Slika 28: Razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2008.

Slika 29 prikazuje razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2009.

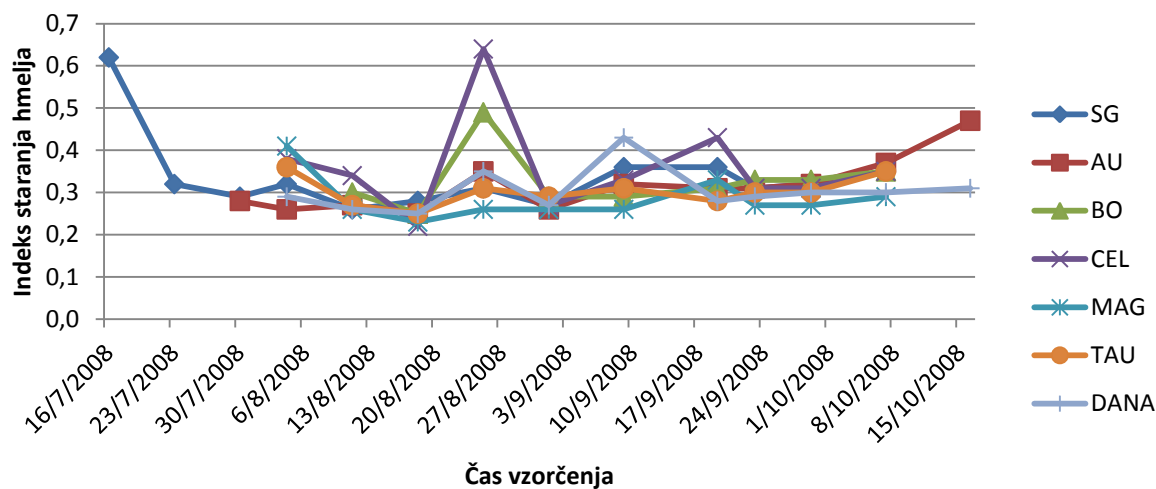


Slika 29: Razmerje med alfa- in beta-kislinami za leto 2009.

Razmerje med alfa- in beta-kislinami pomeni večkratnik vsebnosti alfa-kislin v primerjavi z beta-kislinami. Primer: če je vrednost razmerja 2, to pomeni da imamo v vzorcu pri posamezni sorti 2-krat večjo količino alfa-kislin kot beta-kislin. Razmerja so v razponu med 0,5 za sorto 'Bobek' in 4 za sorto 'Dana'.

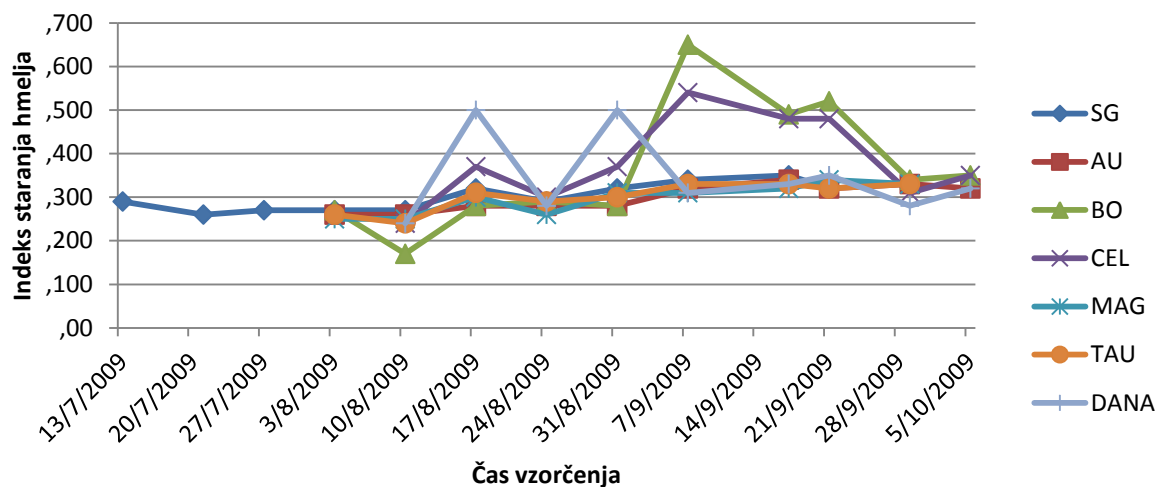
4.3.5 Indeks staranja hmelja (HSI)

Slika 30 prikazuje indeks staranja hmelja za leto 2008.



Slika 30: Indeks staranja hmelja za leto 2008.

Slika 31 prikazuje indeks staranja hmelja za leto 2009.

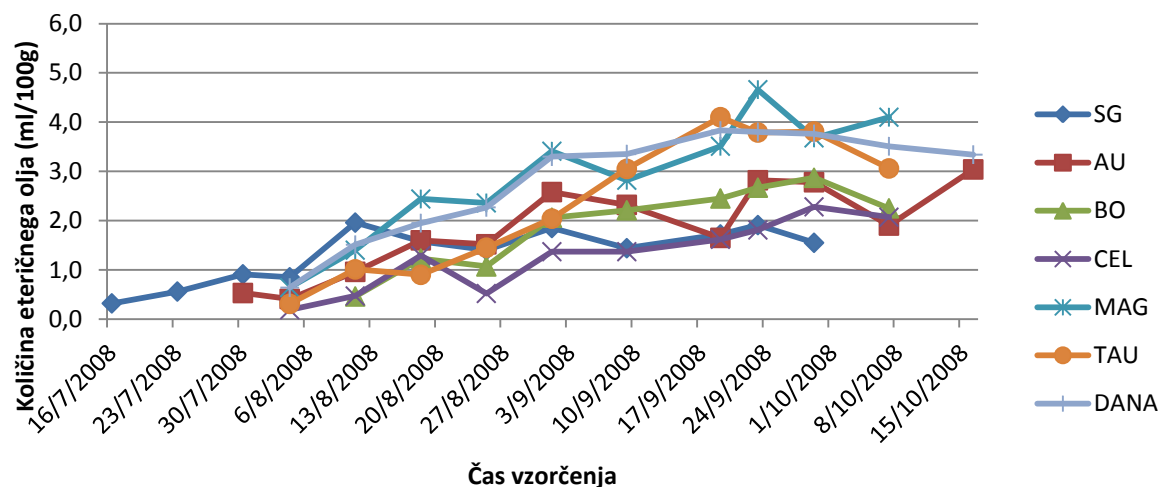


Slika 31: Indeks staranja hmelja za leto 2009.

4.4 ETERIČNO OLJE

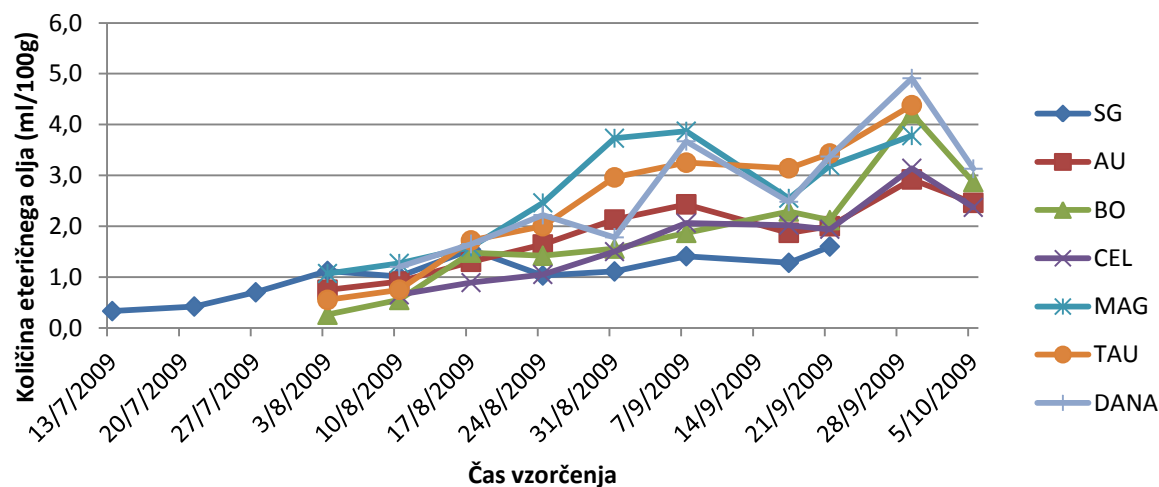
Sledijo slikovne predstavitve podatkov za nekatere komponente eteričnega olja.

Slika 32 prikazuje količino eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja za leto 2008.



Slika 32: Količina eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja, 2008.

Slika 33 prikazuje količino eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja za leto 2009.

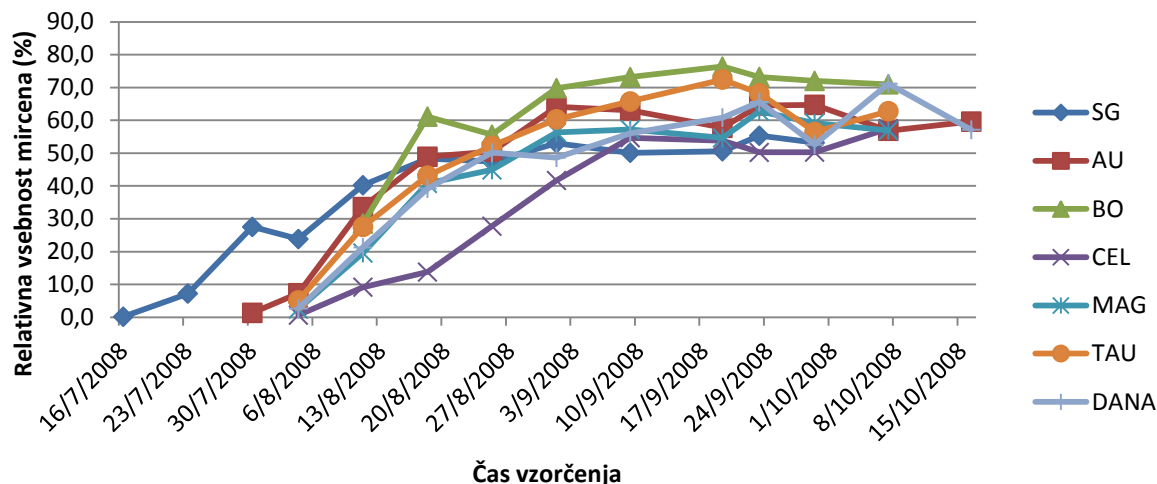


Slika 33: Količina eteričnega olja v ml/100 g suhe snovi hmelja, 2009.

Pri eteričnem olju je razvidna rast količine le-tega v hmeljnih storžkih tekom poletja. Koncentracija eteričnega olja po tehnološki zrelosti ne upada, temveč kvečjemu počasi narašča ali pa stagnira.

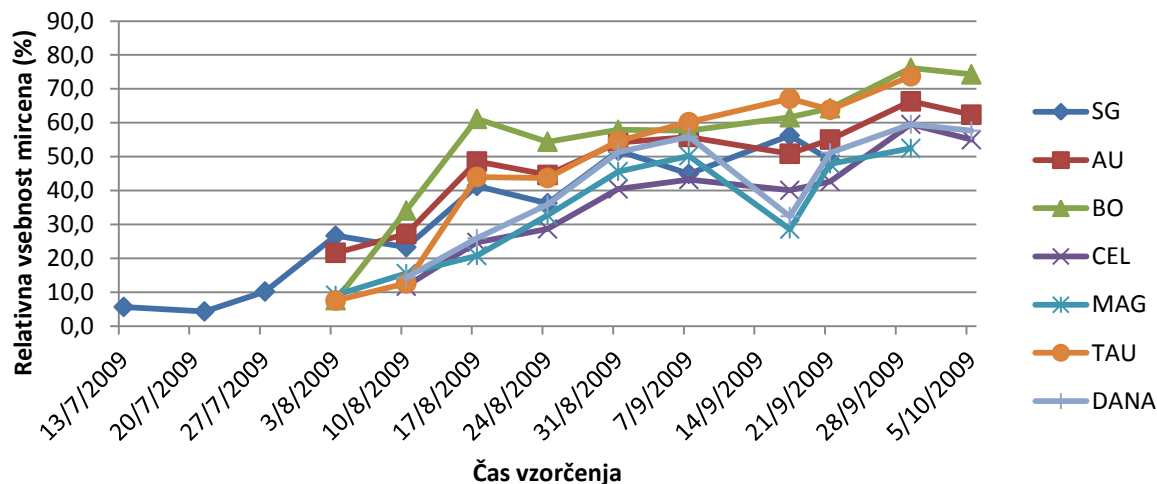
4.4.1 Relativna vsebnost mircena v eteričnem olju

Slika 34 prikazuje relativno vsebnost mircena v % v eteričnem olju za leto 2008.



Slika 34: Relativna vsebnost mircena v % v eteričnem olju, 2008.

Slika 35 prikazuje relativno vsebnost mircena v % v eteričnem olju v odstotkih za leto 2009.

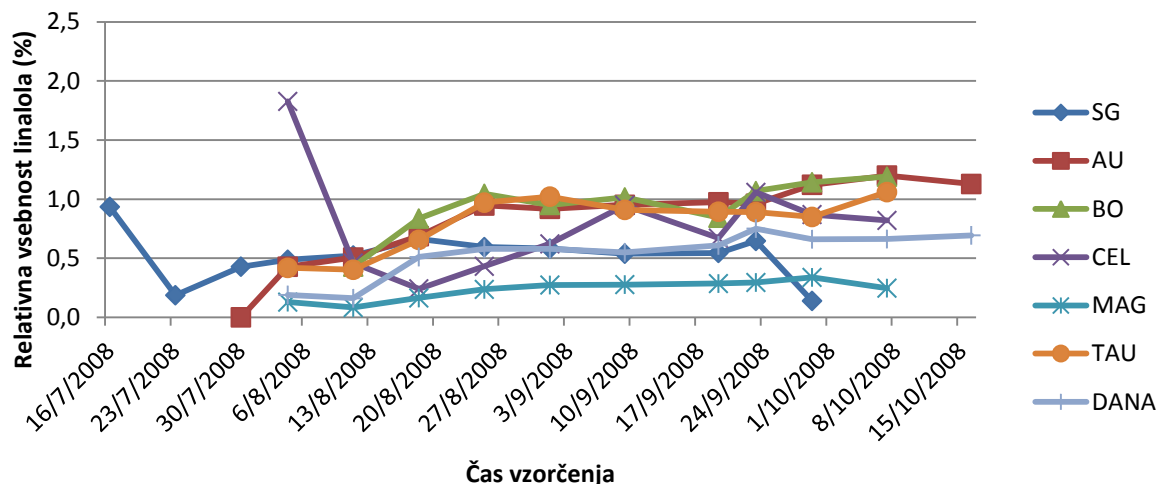


Slika 35: Relativna vsebnost mircena v % v eteričnem olju, 2009.

'Mircen' predstavlja spojino v eteričnem olju, katere delež narašča tekom rastne sezone. 'Mircen' ima relativni delež v tehnološki zrelosti med 40 in 70 %. Relativna vrednost narašča tudi po tehnološki zrelosti.

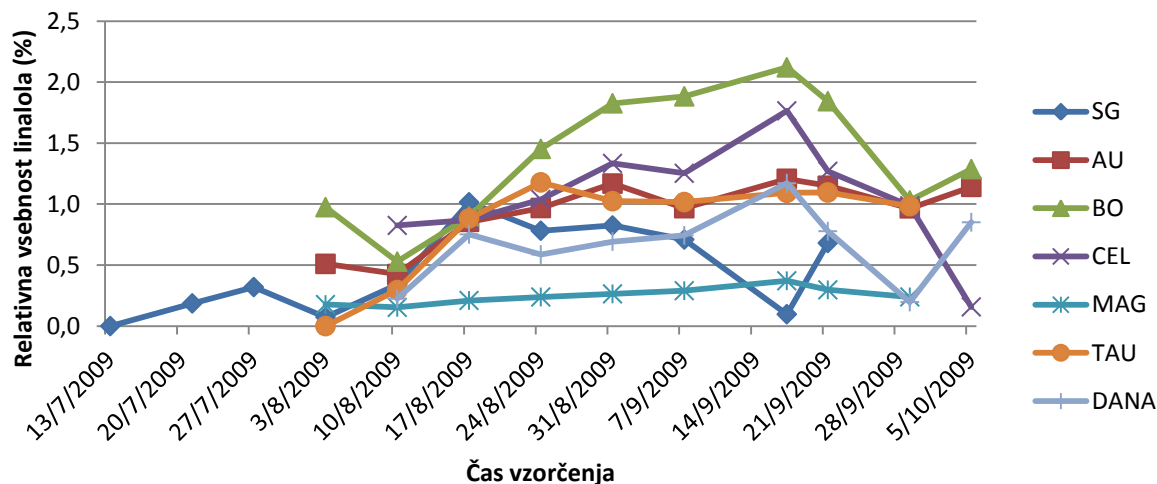
4.4.2 Relativna vsebnost linalola v eteričnem olju

Slika 36 prikazuje relativno vsebnost linalola v % v eteričnem olju za leto 2008.



Slika 36: Relativna vsebnost linalola v % v eteričnem olju, 2008.

Slika 37 prikazuje relativno vsebnost linalola v % v eteričnem olju za leto 2009.

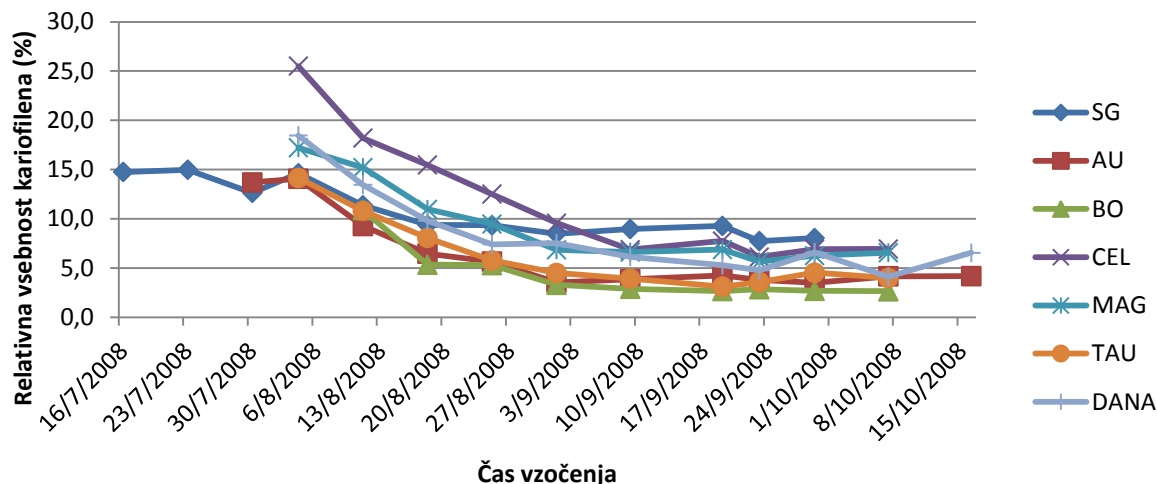


Slika 37: Relativna vsebnost linalola v % v eteričnem olju, 2009.

Delež linalola v eteričnem olju se giblje od 0,25 do 2 %, pri čemer najvišjo vsebnost zaseda pri sorti 'Bobek' in najnižjo pri sorti 'Taurus'. Pri ostalih sortah je vsebnost okoli 1 %.

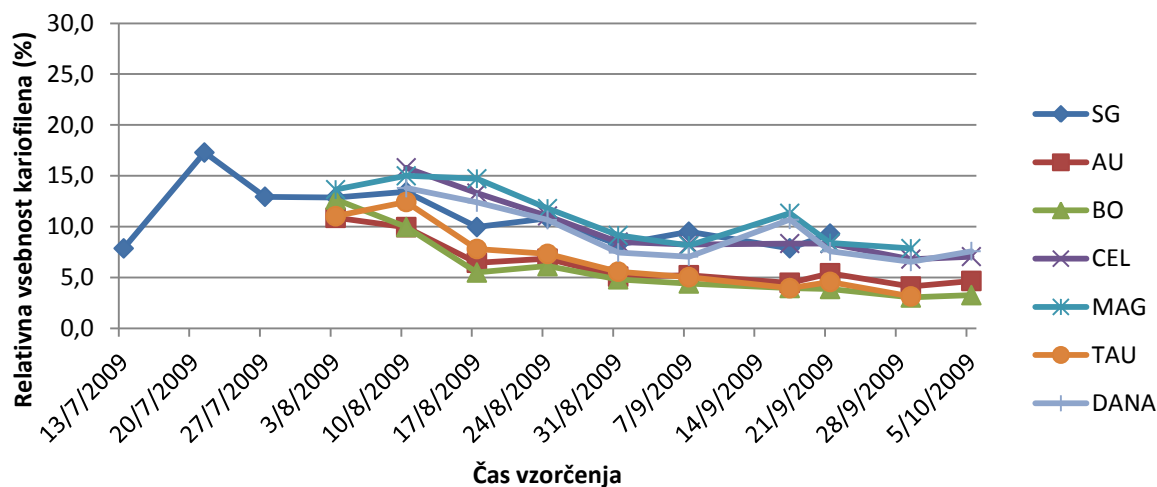
4.4.3 Relativna vsebnost kariofilena v eteričnem olju

Slika 38 prikazuje relativno vsebnost kariofilena v % v eteričnem olju za leto 2008.



Slika 38: Relativna vsebnost kariofilena v % v eteričnem olju, 2008.

Slika 39 prikazuje relativno vsebnost kariofilena v % v eteričnem olju za leto 2009.

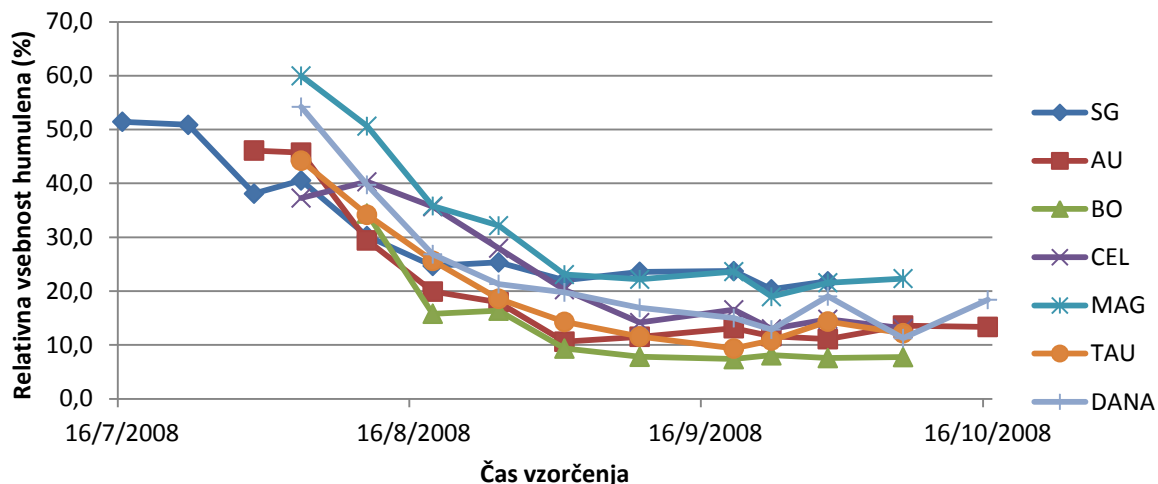


Slika 39: Relativna vsebnost kariofilena v % v eteričnem olju, 2009.

Relativna vsebnost kariofilena v eteričnem olju se od začetka formiranja storžkov iz 10-15 % zniža na 5-10 % v obdobju tehnološke zrelosti ter ohranja primerljivo relativno vsebnost tudi v obdobju po tehnološki zrelosti.

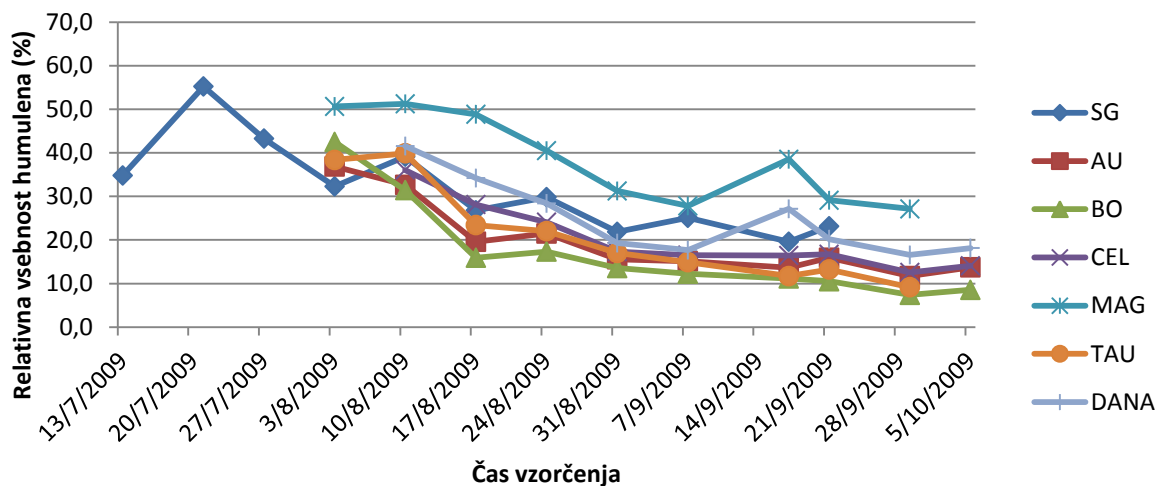
4.4.4 Relativna vsebnost humulena v eteričnem olju

Slika 40 prikazuje relativno vsebnost humulena v % v eteričnem olju za leto 2008.



Slika 40: Relativna vsebnost humulena v % v eteričnem olju, 2008.

Slika 41 prikazuje relativno vsebnost humulena v % v eteričnem olju za leto 2009.

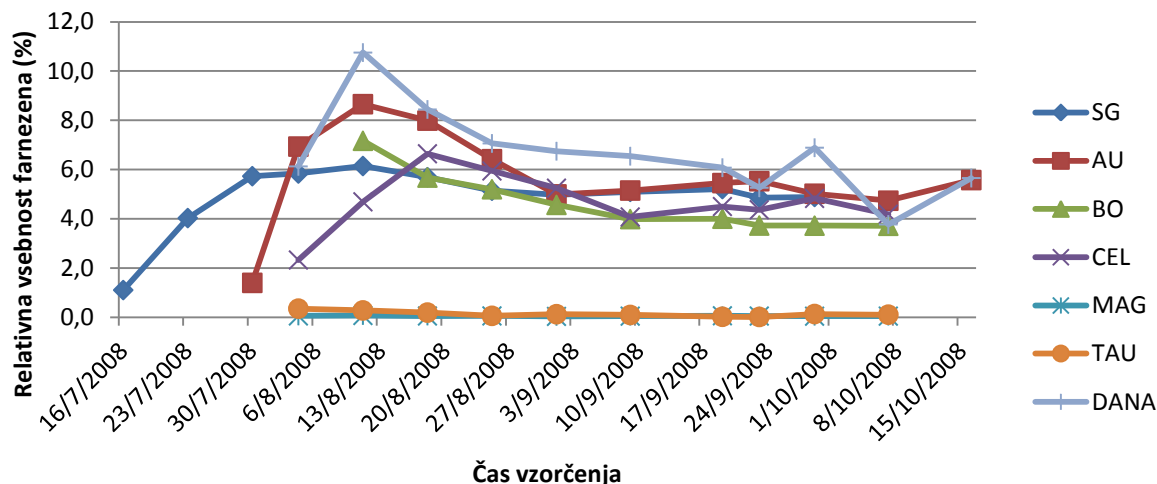


Slika 41: Relativna vsebnost humulena v % v eteričnem olju, 2009.

Relativna vsebnost humulena v eteričnem olju znaša med 30-50 % v obdobju nastajanja hmeljnih storžkov ter se znižuje do obdobja tehnološke zrelosti, kjer je relativna vsebnost med 10-30 %. Takšna relativna vsebnost se ohranja tudi v obdobju po tehnološki zrelosti.

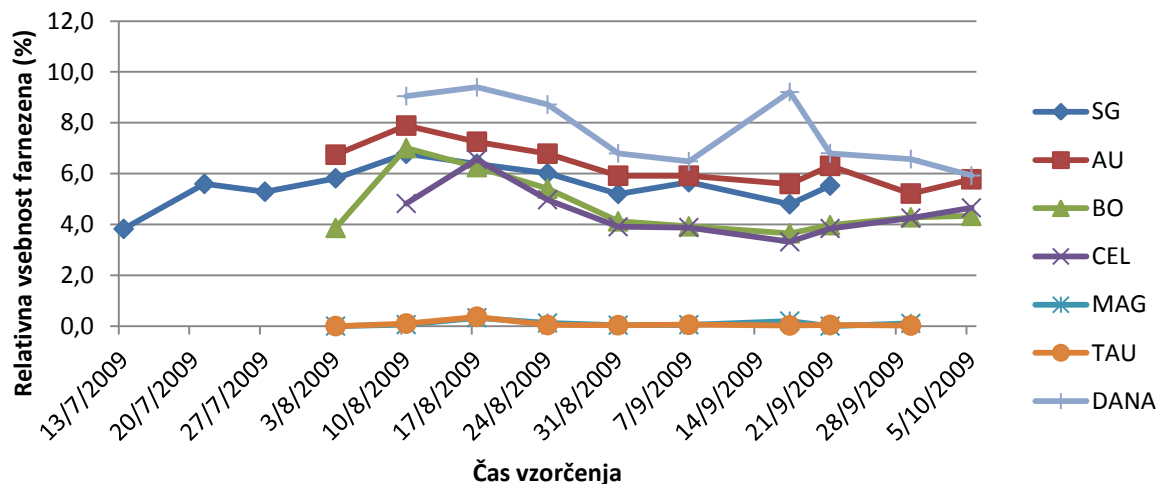
4.4.5 Relativna vsebnost farnezena v eteričnem olju

Slika 42 prikazuje relativno vsebnost farnezena v % v eteričnem olju za leto 2008.



Slika 42: Relativna vsebnost farnezena v % v eteričnem olju, 2008.

Slika 43 prikazuje relativno vsebnost farnezena v % v eteričnem olju za leto 2009.

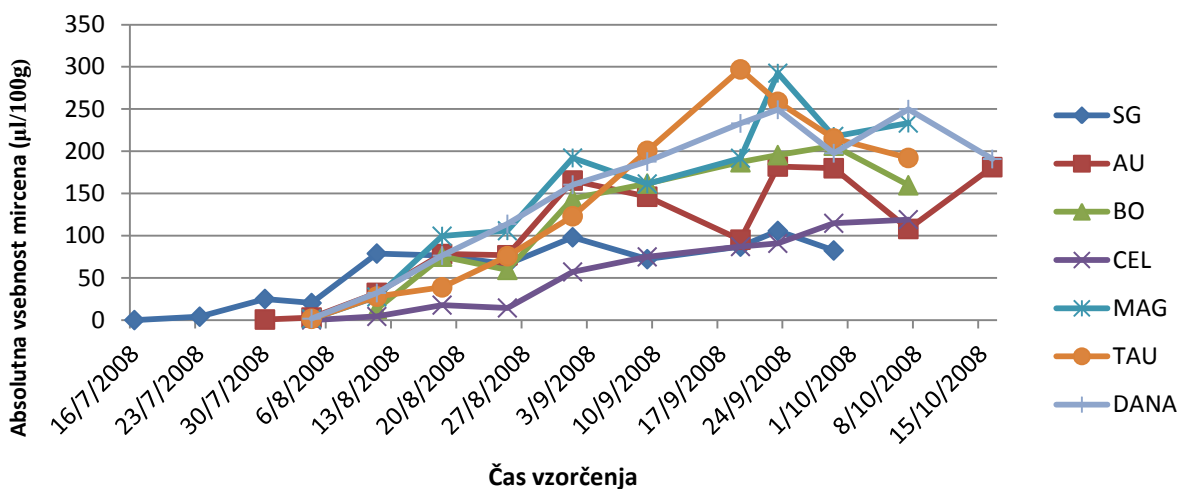


Slika 43: Relativna vsebnost farnezena v % v eteričnem olju, 2009.

Pri farnezenu relativni delež postopno upada v eteričnem olju in v tehnološki zrelosti je vrednost farnezena med 4 in 7 %. Velja poudariti, da se pri sortah 'Magnum' in 'Taurus' farnezen nahaja v stotinkah odstotka. Farnezen je večinoma zastopan v slovenskih in čeških sortah hmelja. (Čerenak in sod., 2011).

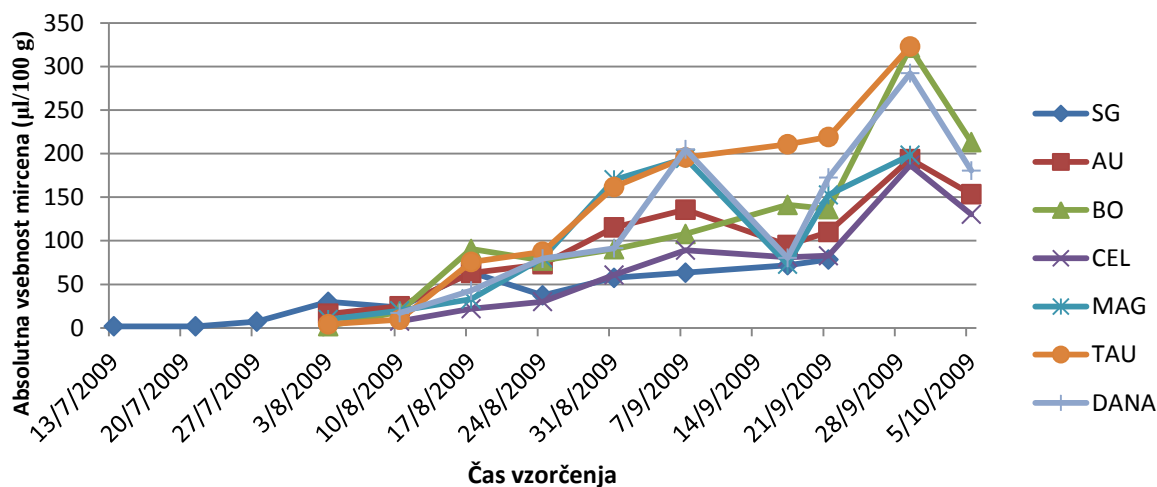
4.4.6 Absolutna vsebnost mircena

Slika 44 prikazuje absolutno vsebnost mircena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2008.



Slika 44: Absolutna vsebnost mircena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.

Slika 45 prikazuje absolutno vsebnost mircena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2009.

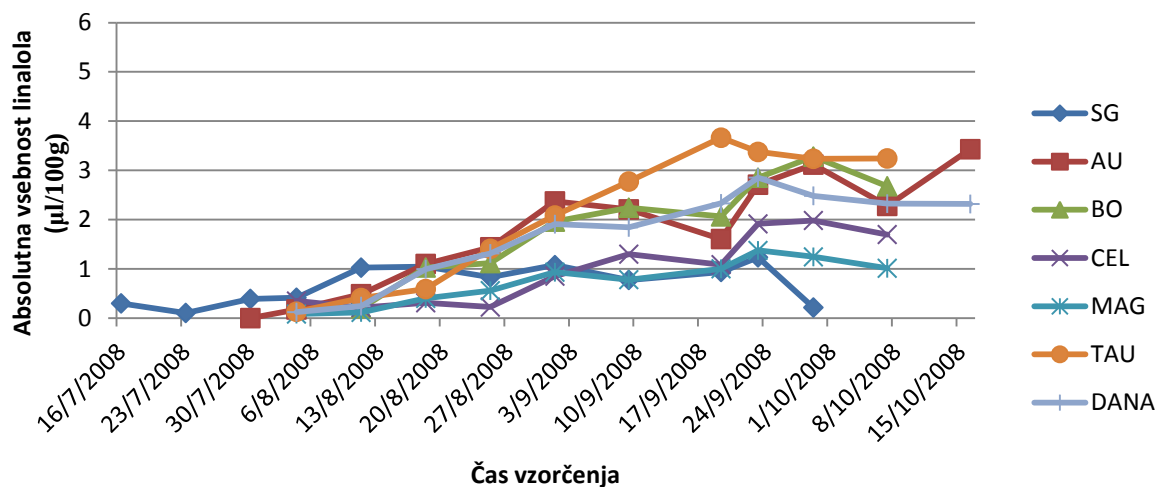


Slika 45: Absolutna vsebnost mircena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi v hmelja, 2009.

Absolutna vsebnost mircena tekom rastne sezone narašča in lahko doseže vsebnost pri nekaterih sortah do $300\text{ }\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja. V času tehnološke zrelosti je povprečje absolutne vsebnosti mircena pri večini sort med 100 in $200\text{ }\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja.

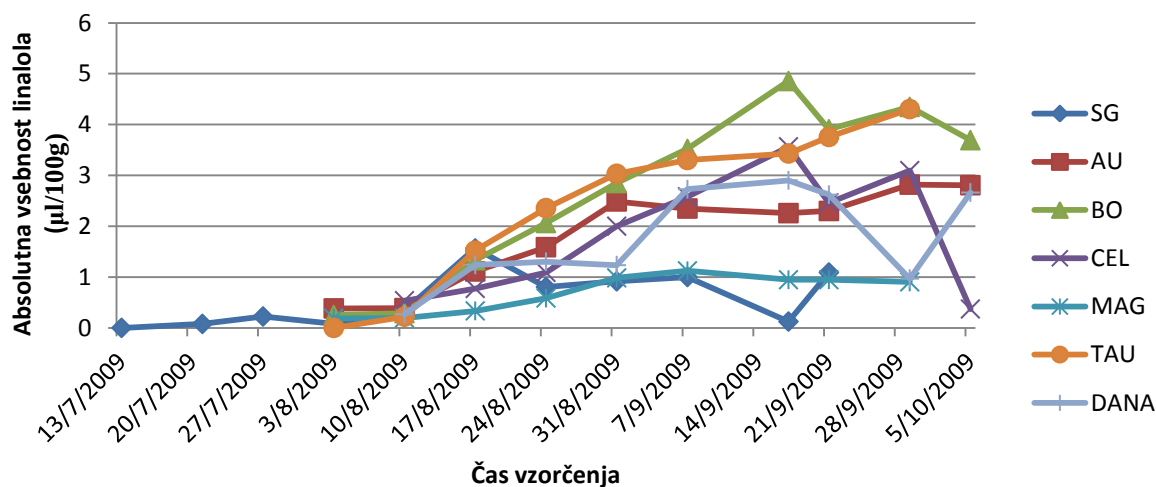
4.4.7 Absolutna vsebnost linalola

Slika 46 prikazuje absolutno vsebnost linalola v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2008.



Slika 46: Absolutna vsebnost linalola v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.

Slika 47 prikazuje absolutno vsebnost linalola v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2009.

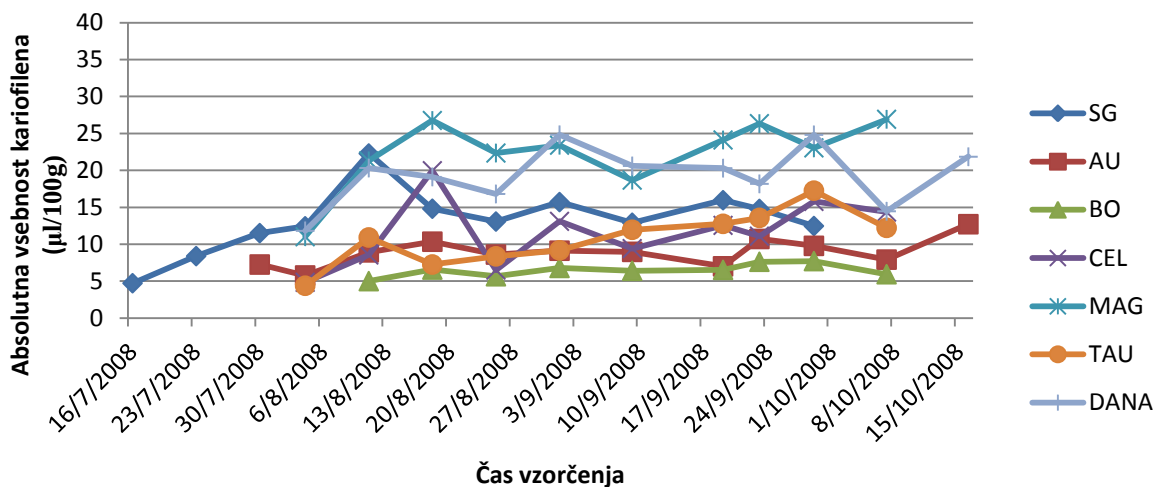


Slika 47: Absolutna vsebnost linalola v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.

Prav tako absolutna vsebnost linalola narašča tekom rastne sezone, vendar v bistveno nižjem območju kot pri mircenu. Absolutne vsebnosti linalola znašajo od 1 do 4 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja.

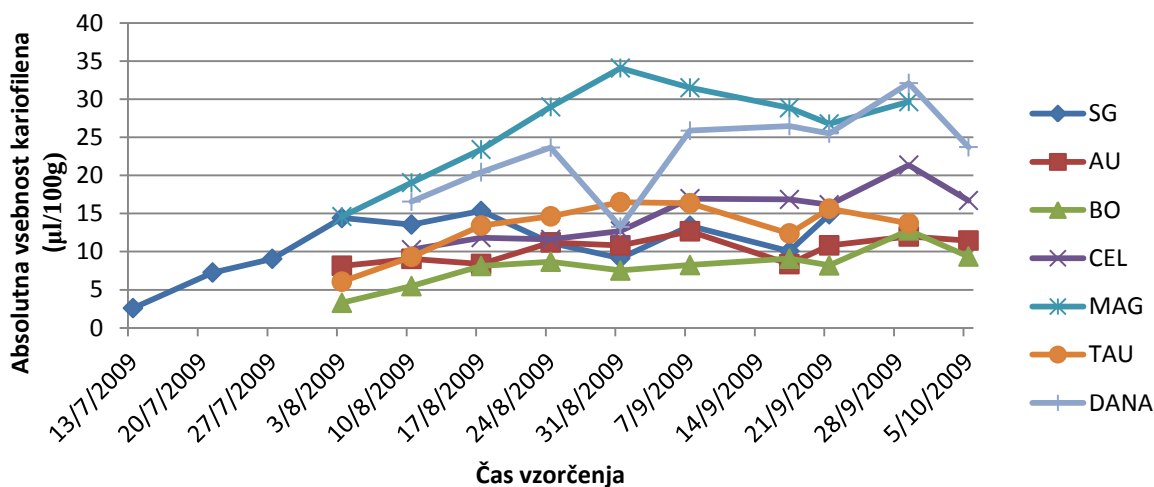
4.4.8 Absolutna vsebnost kariofilena

Slika 48 prikazuje absolutno vsebnost kariofilena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2008.



Slika 48: Absolutna vsebnost kariofilena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.

Slika 49 prikazuje absolutno vsebnost kariofilena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2009.

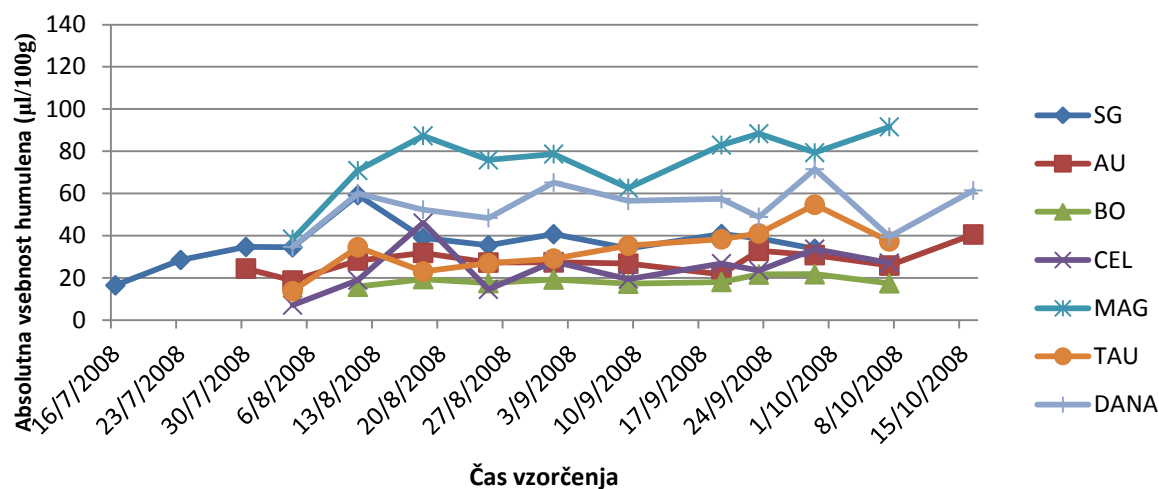


Slika 49: Absolutna vsebnost kariofilena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.

Absolutna vsebnost kariofilena je pri večini sort tekom rastne sezone dokaj konstantna in znaša med 5 in 25 $\mu\text{l}/100\text{g}$ suhe snovi hmelja. Izjemoma absolutna vsebnost doseže količino 34 $\mu\text{l}/100\text{g}$ pri sorti 'Magnum' v letu 2009.

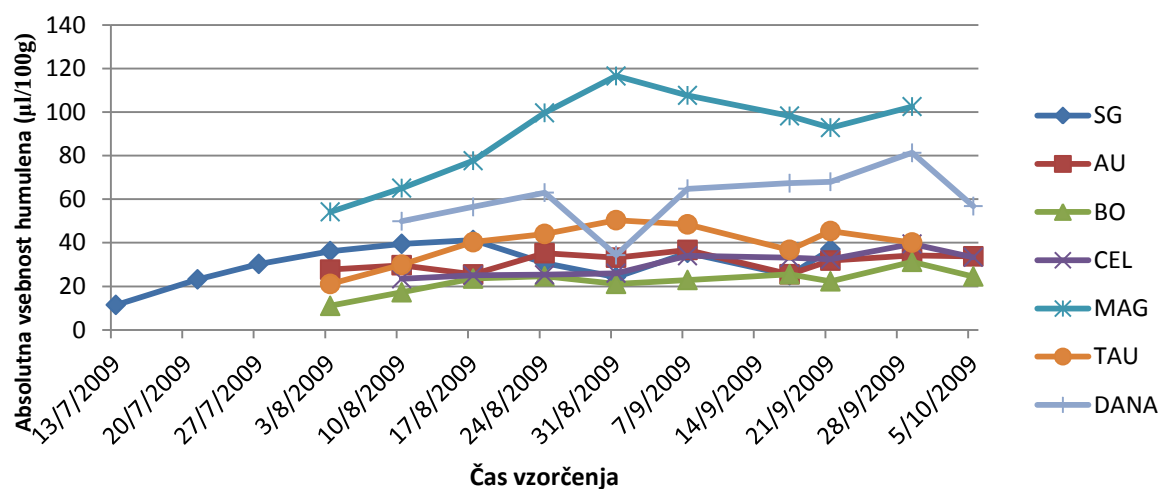
4.4.9 Absolutna vsebnost humulena

Slika 50 prikazuje absolutno vsebnost humulena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{g}$ suhe snovi hmelja za leto 2008.



Slika 50: Absolutna vsebnost humulena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.

Slika 51 prikazuje absolutno vsebnost humulena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2009.

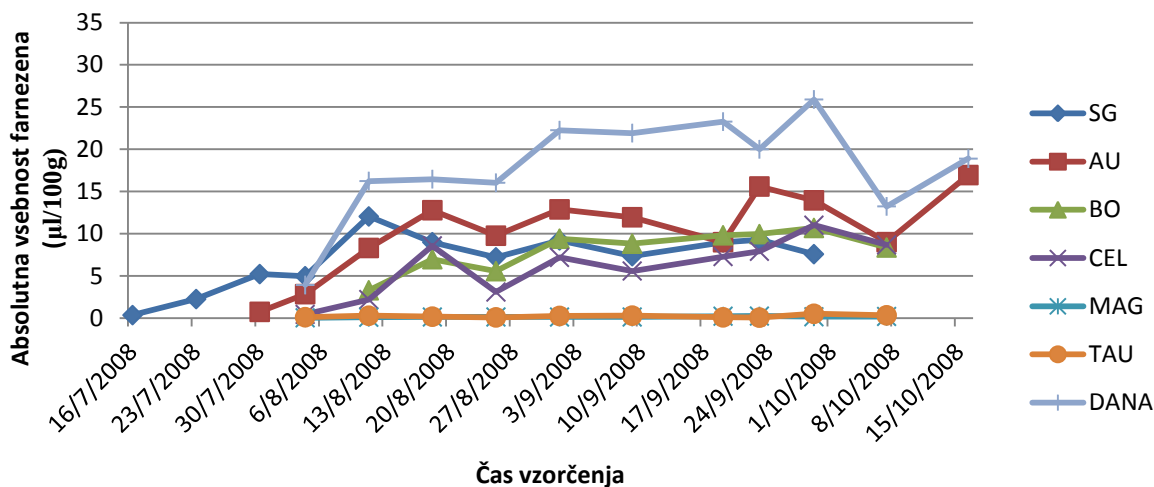


Slika 51: Absolutna vsebnost humulena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.

Kot pri kariofilenu je absolutna vsebnost humulena razmeroma konstantna tekom rastne sezone. Absolutne vsebnosti se večinoma gibljejo med 20 in 60 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja, izjema je sorta 'Magnum', pri kateri znaša absolutna vsebnost med 80 in 100 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja.

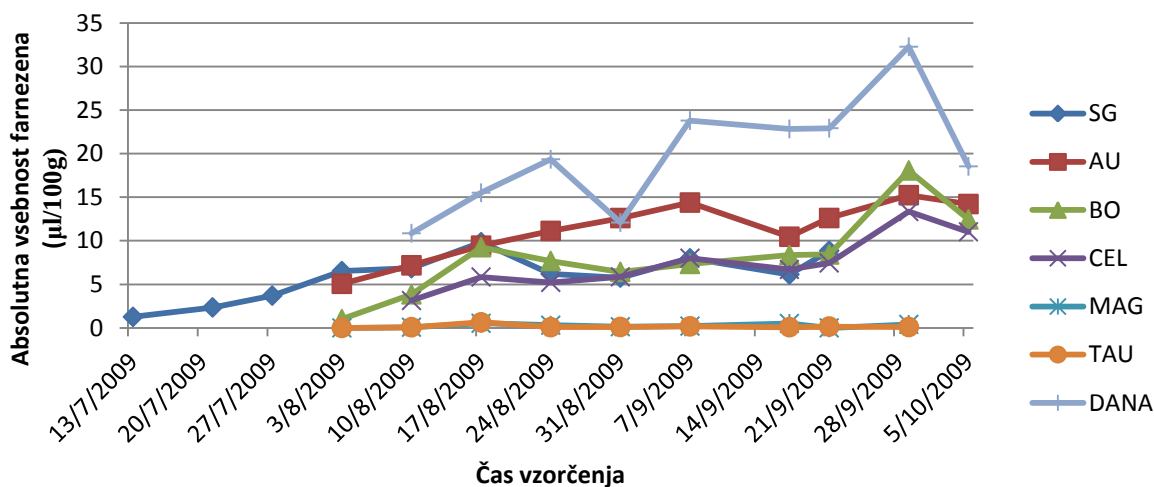
4.4.10 Absolutna vsebnost farnezena

Slika 52 prikazuje absolutno vsebnost farnezena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2008.



Slika 52: Absolutna vsebnost farnezena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2008.

Slika 53 prikazuje absolutno vsebnost farnezena v eteričnem olju v $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja za leto 2009.



Slika 53: Absolutna vsebnost farnezena v eteričnem olju ($\mu\text{l}/100\text{ g}$) suhe snovi hmelja, 2009.

Absolutne vsebnosti se gibljejo med 5 in 25 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja razen pri sortah 'Magnum' in 'Taurus', kjer so absolutne vsebnosti v stotinkah odstotka. Značilnost teh dveh sort je, da njuno eterično olje skoraj ne vsebuje farnezena. Najdemo ga predvsem pri čeških in slovenskih sortah (Čerenak in sod., 2011).

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Alfa- in beta-kisline, ksantohumulol in vlaga v svežem hmelju

Iz rezultatov analize lahko izpeljemo sledeče ugotovitve o posameznih sestavinah in parametrih hmelja:

Delež vlage v svežem hmelju smo določili samo za leto 2009, saj so bili podatki o odstotku vlage v svežem hmelju za leto 2008 pomanjkljivi. Iz podatkov o odstotku vlage v svežem hmelju lahko razberemo, da je vsebnost vlage ob formiranju storžkov okoli 80 % in enakomerno pada do fiziološke zrelosti, kjer je vsebnost vlage v razponu med 62 % za sorto 'Magnum' in 75 % za sorto 'Celeia'. Odstotek vlage v svežem hmelju je poleg dolžine hmeljnega storžka, teže 100 storžkov in odstotek alfa-kislin v suhi snovi hmelja po metodi KVH-TE eden od pokazateljev tehnološke zrelosti. O tehnološki zrelosti govorimo, ko odstotek vlage v svežem hmelju pade pod 80 % (Čerenak in sod., 2002).

Odstotek alfa-kislin v suhi snovi hmelja po metodi HPLC in KVH-TE, obe metodi; HPLC in KVH-TE, med sabo dajeta zelo podobne rezultate meritev za odstotek alfa-kislin v suhi snovi hmelja. Razberemo lahko, da odstotek alfa-kislin v suhi snovi hmelja pri sortah 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding' niha med 2-6 %. Pri ostalih sortah odstotek alfa-kislin začne naraščati od formiranja storžkov do tehnološke zrelosti, v obdobju po tehnološki zrelosti do fiziološke zrelosti pa je odstotek alfa-kislin v suhi snovi hmelja dokaj konstanten in sicer med 10-16 %.

Odstotek alfa-kislin v suhi snovi hmelja v letu 2009 je podoben kot v letu 2008, le z nekaterimi odstopanji. Pri sorti 'Savinjski Golding' je v obdobju od 13.7.2009 do 27.7.2009 nekoliko višji in sicer okoli 4 % ter pri sorti 'Taurus' okoli 20 % v času tehnološke zrelosti.

Odstotek kohumulona v suhi snovi hmelja za leto 2008 in 2009 se giblje okoli 1% pri sortah 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding', medtem ko pri ostalih sortah od formiranja storžkov narašča in zavzema vsebnosti med 2-4 %. Izstopa sorta 'Dana' s 5 % v obdobju od tehnološke do fiziološke zrelosti.

Podobno kot pri odstotku alfa-kislin v suhi snovi hmelja se giblje odstotek n- in adhumulona v suhi snovi hmelja in sicer pri sortah 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding' zavzema nižje vrednosti med 2-6 %, pri ostalih sortah pa med 8 % in 17 % s sorto 'Taurus' z najvišjo vsebnostjo.

Delež kohumulona med alfa-kislinami narašča v obdobju od formiranja storžkov do tehnološke zrelosti iz 15-20 % na 20-30 %. Delež kohumulona med alfa-kislinami je po tehnološki zrelosti dokaj stalen, pri čemer ima najnižji delež sorta 'Taurus' z 20 %, najvišjega pa sorta 'Dana' z 30 %.

Odstotek ksantohumola v suhi snovi hmelja se v obeh letih giblje med 0,2 in 1 %, pri čemer so sorte z nižjo vsebnostjo 'Celeia', 'Magnum' in 'Savinjski Golding', sorta z najvišjo vsebnostjo je 'Magnum'. Izstopa predvsem datum 24.8.2009, kjer se pri sortah 'Bobek', 'Celeia', 'Dana', 'Magnum' in 'Taurus' kaže močan odklon od pričakovanega trenda in anomalijo je moč pripisati ekstremnim vremenskim razmeram ali pa merski napaki. Po tem datumu se vsebnosti ksantohumola vrnejo na prejšnji trend relativne stalnosti.

Odstotek beta-kislin v suhi snovi prav tako narašča v obdobju od nastajanja storžkov do tehnološke zrelosti in je med 3-8 % za leto 2008 in med 3-9 % za leto 2009. Odstotek beta-kislin je po tehnološki zrelosti do fiziološke zrelosti dokaj stalen.

Odstotek kolupulona v suhi snovi hmelja narašča do tehnološke zrelosti in zavzema vsebnost med 1,5-4 % pri čemer imata najvišje vsebnosti sorti 'Bobek' in 'Magnum'. Odstotek kolupulona v suhi snovi hmelja je po tehnološki zrelosti dokaj stalen. Zanimivo je dogajanje pri sorti 'Savinjski Golding', ki ima v mesecu juliju leta 2009 izrazito povišane vsebnosti večine komponent (slika 23). Odstopanje lahko pripišemo meritveni napaki ali pa kratkotrajnemu obdobju ekstremnega vremena, ki ga ni moč razbrati iz povprečnih mesečnih temperatur ali padavin.

Odstotek n- in adlupulona se pri večini sort giblje med 1-4 %, izstopa pa sorta 'Magnum' z vsebnostjo 4-5 % z nenadnim padcem 17.9.2008, kar je verjetno posledica meritvene napake.

Delež kolupulona med beta-kislinami je med 40 in 60 %, pri čemer je sorta z najnižjim deležem 'Magnum', sorta z najvišjim pa 'Celeia'. Delež kolupulona med beta-kislinami se od nastanka hmeljnih storžkov do fiziološke zrelosti bistveno ne spreminja.

Prav tako se razmerje med alfa- in beta-kislinami ne spreminja bistveno od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti. Sorte z najnižjim razmerjem so 'Bobek', 'Celeia' in 'Savinjski Golding' in sicer z vrednostjo razmerja med 0,5 in 1; medtem ko je vrednost razmerja pri ostalih sortah med 2 in 4 s sorto 'Dana' z najvišjim razmerjem.

Pri indeksu staranja hmelja (HSI) so bile vrednosti med 0,3 in 0,4 s posamičnimi odmiki do 0,6, kar potrjuje dejstvo, da so bili vzorci hmelja analizirani kmalu po vzorčenju, saj vrednosti indeksa ne dosegajo višjih vrednosti.

Razlike v kemični sestavi med sortami so pričakovane in označujejo posamezno sorto (Čerenak in sod., 2002; Čerenak in sod., 2009).

5.1.2 Eterično olje

Pri analizi eteričnega olja smo dobili sledeče podatke o posameznih komponentah in parametrih:

Količina eteričnega olja je ob formiranju storžkov med 0,3 in 1 ml/100 g suhe snovi hmelja in narašča s posamičnimi odkloni do fiziološke zrelosti s količinami od 2 do 5 ml/100 g suhe snovi hmelja.

Relativna vsebnost mircena v eteričnem olju v času od formiranja storžkov do tehnološke zrelosti skokovito naraste na 40-60 %. Pri večini sort ta vsebnost ostane do fiziološke zrelosti, pri sorti 'Bobek' in 'Taurus' pa relativna vsebnost naraste na 75 %.

Relativna vsebnost linalola se giblje med 0,08 in 1 % od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti za leto 2008. Opazno je odstopanje pri sorti 'Savinjski Golding' za datum 16.7.2008 z relativno vsebnostjo 0,93 % in pri sorti 'Celeia' je v času 16.8.2008 relativna vsebnost 1,8 %. Obe vsebnosti nato padeta in sledita trendu ostalih sort. V letu 2009 relativna vsebnost linalola narašča od formiranja storžkov do tehnološke zrelosti in zavzame višje vsebnosti kot v letu 2008. Pri sorti 'Bobek' doseže 2,1 % in pri sorti 'Celeia' 1,8 %.

Relativna vsebnost kariofilena pada od nastajanja storžkov do fiziološke zrelosti. Relativna vsebnost pade iz 10-20 % na 3-10 % pri posameznih sortah.

Relativna vsebnost humulena se prav tako zmanjšuje od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti in sicer za leto 2008 se zmanjša iz 40-60 % na 10-20 % ter v letu 2009 iz 30-50 % na 10-30 % za posamezne sorte.

Relativna vsebnost farnezena se giblje med 4 in 8 % za posamezne sorte od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti. Izjemi sta sorti 'Magnum' in 'Taurus', kjer je relativna vsebnost farnezena skoraj nična oziroma je v stotinkah odstotka.

Absolutna vsebnost mircena v suhi snovi hmelja dinamično narašča pri vseh sortah od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti, kjer zavzema vsebnosti med 100-300 µl/100 g suhe snovi hmelja razen sorte 'Savinjski Golding', ki ima absolutno vsebnost mircena ob fiziološki zrelosti okoli 80 µl/100 g suhe snovi hmelja.

Dinamično narašča tudi absolutna vsebnost linalola od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti, vendar v manjšem območju med 1 in 4 µl/100 g suhe snovi hmelja s posameznimi odstopanji.

Absolutna vsebnost kariofilena je v letu 2008 v območju med 5-25 µl/100 g suhe snovi, v letu 2009 pa med 5-20 µl/100 g suhe snovi. Izstopata sorti 'Dana' in 'Magnum', ki imata v letu 2009 absolutno vsebnost kariofilena med 25-30 µl/100 g suhe snovi.

Absolutna vsebnost humulena je pri večini sort v letu 2008 v območju med 20-40 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja, razen pri sortah 'Dana' in 'Magnum', kjer je vsebnost med 60-80 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi. V letu 2009 je absolutna vsebnost humulena podobna kot v letu 2008, izstopa pa sorta 'Magnum', ki ima absolutno vsebnost humulena v letu 2009 med 100-120 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi hmelja v obdobju od tehnološke do fiziološke zrelosti.

Absolutna vsebnost farnezena je pri večini sort med 5-15 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi, razen pri sorti 'Dana', kjer absolutna vsebnost farnezena v letu 2008 med 15-25 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi ter v letu 2009 med 20-30 $\mu\text{l}/100\text{ g}$ suhe snovi. Sorti 'Magnum' in 'Tauru's' sta praktično brez farnezena.

Pomembno je poudariti, da ima sorta 'Savinjski Golding' v juliju pri številnih komponentah ali parametrih višja odstopanja od pričakovanih vsebnosti za to obdobje (Primer: slika 23). Delež kolupuluna v mesecu juliju 2009 je med 2 do 2,5% od pričakovane vsebnosti 0,5 do 1,5 %. Odstopanje lahko pripišemo meritvenim napakam, ekstremnemu vremenu, ki ni razvidno iz vremenskih podatkov ali pa bujni rasti. V času formiranja storžkov pri ostalih sortah, se gibanje za posamezne komponente 'Savinjskega Goldinga' uskladi z ostalimi sortami.

Zanimiva je tudi primerjava vremenskih podatkov iz leta 2008, ko v septembru 2008 pade manj padavin kot v primerjavi z večletnim povprečjem (slika 6), pri sestavi in količini komponent hmeljnih storžkov pa ni bistvenega odstopanja.

Po tehnološki zrelosti se tudi niso izvajali ukrepi fitofarmacevtskega varstva pred škodljivci in boleznimi, kar nakazuje na samozaščito hmeljnih storžkov ob prisotnosti sekundarnih metabolitov, saj se sestava in količina komponent hmeljnih storžkov nista bistveno spreminjali oziroma sta ohranjali dinamičen trend naraščanja ali padanja iz tehnološke zrelosti. Skratka, ni opaznih skokovitih sprememb po tehnološki zrelosti.

Z rezultati analize posameznih komponent smo potrdili našo hipotezo, da se spreminja sestava hmeljnih smol in eteričnega olja v storžkih hmelja (*Humulus lupulus* L.) od njihovega formiranja do fiziološke zrelosti. Zanimivo je obdobje med tehnološko in fiziološko zrelostjo, saj v tem obdobju ni ekstremnih odklonov posameznih komponent hmeljnih storžkov od njihove sestave in količine v času tehnološke zrelosti. To je uporaben podatek predvsem za hmeljarje, če jim ne uspe obrati hmelja v času tehnološke zrelosti zaradi neugodnih vremenskih razmer. Določen odmik obiranja hmelja od tehnološke zrelosti je mogoč, vendar moramo paziti tudi na vizualni izgled, saj se 50 % hmelja proda v obliki storžkov (Čerenak in sod., 2002).

5.2 SKLEPI

Iz rezultatov sklepamo, da vsebnosti različnih sestavin v času od formiranja hmeljnih storžkov do tehnološke zrelosti naraščajo ali padajo precej dinamično, medtem ko v obdobju po tehnološki zrelosti nihajo manj ali pa stagnirajo. Upadeta le relativni vsebnosti kariofilena in humulena, kar pomeni da se zmanjšuje le njun delež v skupni sestavi eteričnega olja, medtem ko absolutni vsebnosti kariofilena in humulena kvečjemu naraščata ali ohranjata vrednost.

Iz podatkov razberemo tudi povišane količine nekaterih komponent pri sorti 'Savinjski Golding' v juliju, ki se v obdobju formiranja storžkov pri ostalih sortah uskladijo.

Za komponento eteričnega olja, farnezen; je značilno, da se večinoma pojavlja pri slovenskih in čeških sortah. Pri večini nemških sort farnezen ni prisoten ali pa je njegova zastopanost v stotinkah odstotka kot je pri sortah 'Magnum' in 'Taurus'.

Biokemična sestava hmeljnih storžkov je bila za posamezne sorte v letih 2008 in 2009 zelo podobna in to kljub dejstvu, da je bil september 2008 občutno bolj suh kot leta 2009. Zanimivo je tudi dejstvo, da ni prišlo do večjih sprememb v sestavi komponent hmeljnih storžkov po tehnološki zrelosti, kljub temu da se od takrat dalje ni izvajalo fitofarmacevtsko varstvo hmelja.

Ker sestava komponent hmeljnih storžkov ne narašča ali pada skokovito po tehnološki zrelosti, je možen določen odmik obiranja hmelja od tehnološke zrelosti; vendar moramo upoštevati dejstvo, da po tehnološki zrelosti začnejo naraščati oksidirane oblike komponent hmeljnih storžkov, ki niso zaželeni v pivovarstvu.

6 POVZETEK

Hmelj je pomembna večletna kmetijska rastlina v Savinjski dolini in na Koroškem. Večina (99 %) se ga uporabi kot začimba v pivovarstvu zaradi grenčin in specifičnih arom, ki obogatijo okus piva. Slovenija v svetovnem merilu pridelava cca. 3 % hmelja in se po pridelavi uvršča na 5. mesto. Za pivovarstvo so najpomembnejše hmeljne smole in eterična olja, ki se nahajajo v ženskih socvetjih ali storžkih.

V diplomski nalogi smo analizirali spremembo sestave mehkih hmeljnih smol in eteričnega olja v hmeljnih storžkih v obdobju od formiranja storžkov do fiziološke zrelosti. Analizirali smo sorte: 'Aurora', 'Bobek', 'Celeia', 'Magnum', 'Savinjski Golding', 'Taurus' in '279D122' ('Dana'). Vzorce hmelja smo nabirali tedensko od sredine julija do začetka oktobra v letih 2008 in 2009. V vzorec je bilo zajetih 10 rastlin posamezne sorte. Vzorčenje je potekalo na treh višinah: 2, 4 in 6-ih metrih z namenom pridobitve povprečnega vzorca zaradi različne osvetlitve po celotni višini rastline. Uporabili smo naslednje metode za določitev sestavin hmelja: določitev sestave eteričnega olja s plinsko kromatografijo (GC), določitev vlage v zračno suhem hmelju, konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo (KVH-TE), določitev alfa- in beta-kislin ter ksantohumola z visokotlačno tekočinsko kromatografijo (HPLC) ter določitev indeksa staranja hmelja (HSI). Določili smo nekatere najpomembnejše sestavine: alfa- in beta-kislina, ksantohumol ter določene komponente eteričnega olja; mircen, linalol, kariofilen, humulen in farnezen. Iz rezultatov analize sklepamo, da vsebnosti večine sestavin v času od formiranja storžkov do tehnološke zrelosti naraščajo ali upadajo precej dinamično, po tehnološki zrelosti pa se nihanje vrednosti sestavin upočasni ali stagnira. Upadajo le relativni vsebnosti kariofilena in humulena, kar pomeni da se manjša njun delež v skupni sestavi eteričnega olja, absolutna vsebnost pa ostaja enaka ali pa narašča. V povezavi z vremenskimi podatki je razvidno, da se sestava komponent v hmeljnih storžkih ni bistveno spreminjala po tehnološki zrelosti.

Sestava komponent je gensko pogojena in je pokazatelj posamezne sorte. Vremenske razmere vplivajo na absolutno količino komponent (ob optimalnih pogojih je višja), ne pa na njihovo sestavo. Pomembno je poudariti, da se po tehnološki zrelosti niso izvajali ukrepi za zatiranje škodljivcev in bolezni.

Iz rezultatov sklepamo, da vsebnosti različnih sestavin v času od formiranja hmeljnih storžkov do tehnološke zrelosti naraščajo ali padajo precej dinamično, medtem ko v obdobju po tehnološki zrelosti nihajo manj ali pa stagnirajo. Upadajo le relativni vsebnosti kariofilena in humulena, kar pomeni da se zmanjšuje le njun delež v skupni sestavi eteričnega olja, medtem ko absolutni vsebnosti kariofilena in humulena kvečjemu naraščata ali ohranjata vrednost.

Ker sestava komponent hmeljnih storžkov ne narašča ali pada skokovito po tehnološki zrelosti, je možen določen odmik obiranja hmelja od tehnološke zrelosti; vendar moramo upoštevati dejstvo, da po tehnološki zrelosti začnejo naraščati oksidirane oblike komponent hmeljnih storžkov, ki niso zaželeni v pivovarstvu.

7 VIRI

Analytica EBC. 2007. Nürnberg, Fachverlag Hans Carl: 795 str.

ARSO. Agencija Republike Slovenije za okolje, Ministrstvo za okolje in prostor; opazovani in merjeni meteorološki podatki po Sloveniji.
<http://meteo.arso.gov.si/met/sl/archive/> (16. jan. 2013)

Cleemput M., Cattoor K., Bosscher K., Haegeman G., Keukeleire D., Heyerick A. 2009. Brautehnische Analysenmethoden, Band III, MEBAK, Freising. Hop(*Humulus lupulus* L.)-derived bitter acids as multipotent bioactive compounds. Journal of Natural Products, 72, 6: 1220-1230

Cornelison J.M., Yan F., Watkins S.E., Rigby Lloyd, Segal B John, Waldroup P.W. 2006. Evaluation of hops (*Humulus lupulus* L.) as an antimicrobial in broiler diets. International Journal of Poultry Science, 5, 2: 134-136

Čerenak A., Dolinar M., Ferant N., Friškovec I., Knapič M., Knapič V., Košir I., Kovačević M., Majer D., Pavlovič M., Rode J., Simončič A., Šuštar-Vozlič J., Virant M., Zmrzlak M., Žolnir M. 2002. Priročnik za hmeljarje. Žalec, Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Žalec: 248 str.

Čeh B., Kač M., Košir I. J., Abram V. 2007. Relationship between xanthohumol and polyphenol content in hop leaves and hop cones with regard to water supply and cultivar. International Journal of Molecular Sciences, 8: 989-1000

Čerenak A., Pavlovič M., Oset Luskar M., Košir I. J. 2011. Characterisation of Slovenian hop (*Humulus lupulus* L.) varieties by analysis of essential oils, Hmeljarski bilten/ Hop Bulletin, 18: 27-32

Čerenak A., Oset Luskar M., Radišek S. 2009. Opisna sortna lista za hmelj 2009. Ljubljana, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano: 21 str.

Črepinšek Z., Temperatura: vaje iz agrometeorologije, Oddelek za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani: 17 str.
web.bf.uni-lj.si/agromet/2%20Temperatura.ppt (16. jan. 2013)

Danenhower Travis M., Force L. J., Petersen K. J. Betts T. A. 2008. HPLC analysis of α - and β - acids in hops. Journal of Chemical Education, 85, 7: 954-956

Field A. J., Nickerson G., Janes D., Heinder C. 1996. Determination of essential oils in hops by headspace solid-phase microextraction. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44: 1768-1772

- Friškovec I. 2011. Predčiščenje in napeljava poganjkov na vodila. Kmetijsko gozdarska zbornica Slovenije, Kmetijsko gozdarski zavod Celje: 1 str.
<http://www.kmetijskizavod-celje.si/predciscenje-in-napeljava-poganjkov-na-vodila-15-04-2011> (16. jan. 2013)
- Hribernik M., Kovačevič M., 2002a. Preskusna metoda – Alfa- in beta-kisline v hmelju in hmeljih produktih s HPLC, št. dok.: MKH 08, rev.: 1. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije: 8 str.
- Hribernik M., Kovačevič M., 2002b. Preskusna metoda – Vsebnost eteričnega olja v hmelju in GC analiza, št. dok.: MKH 12, rev.: 1. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije: 7 str.
- Hribernik M., Oset Luskar M., 2002. Preskusna metoda – Vlaga v svežem hmelju, št. dok.: MKH 01, rev.:1. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije: 3 str.
- Jaskula B., Kafarski P., Aerts G., Cooman L., 2008. A kinetic study on the isomerization of hop α -acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 6408-6415
- Keukeleire J., Janssens I., Heyerrick A., Ghekiere G., Cambie J., Roland-Ruiz I., Bocktaele E., Keukeleire D. 2007. Revelance of organic farming and effec of climatological conditions on the formation of α -acids, β -acids, desmethylxanthohumol, and xanthohumol in hop (*Humulus lupulus* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 61-66,
- Košir I. J., Hribernik M. 2002a. Preskusna metoda - Vlaga v zračno suhem hmelju, št. dok.: MKH 02, rev: 4. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije: 4 str.
- Košir I. J., Hribernik M. 2002b. Preskusna metoda – Konduktometrična vrednost hmelja s toluensko ekstrakcijo(KVH-TE), št.dok.: MKH 06, rev.: 8. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije: 6 str.
- Košir I. J., Klezin J. 2012. Karakterizacija eteričnega olja sorte hmelja 'Bobek'. *Hmeljarski bilten / Hop Bulletin* 19: 17-26
- Kovačevič M. 2001. Določanje sestave eteričnega olja hmelja za razlikovanje med hmeljnimi kultivarji. Magistrsko delo, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 89 str.
- Kučera J., Krofta K. 2009. Mathematical model for prediction of alpha acid contents from meteorological data for 'saaz' aroma variety. *Acta Horticulturae*, 848: 131-140
- Marovt M. 2007. Vpliv gostote in razporeditve in razporeditve rastlin na rast, razvoj in kakovost hmelja (*Humulus lupulus* L.) kultivarja '279D112'. Diplomsko delo, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 41 str.

- Miranda C.L. 1999. Antiproliferative and cytotoxic effects of prenylated flavonoids from hops (*Humulus lupulus* L.) in human cancer cell lines. Food Chemistry and Toxicology, 37: 271-285
- Shishehgar R., Rezaie A., Nazeri M. 2012. Study of sedation, pre-anesthetic and anti-anxiety effects of hop (*Humulus lupulus* L.) extract compared with diazepam in rats. Journal of Animal and Veterinary Advances, 11, 14: 2570-2575
- Srečec S., Čeh B., Savić Ciler T., Ferlež Rus A. 2013. Empiric mathematical model for predicting the content of alpha-acids in hop (*Humulus lupulus* L.) cv. 'Aurora'. SpringerPlus, 2, 59: 1-5
- Srečec S., Zechner Krpan V., Petavić Tominac V., Košir I. J., Čerenak A. 2012. Importance of medical effects of xanthohumol, hop (*Humulus lupulus* L.) bioflavonoid in restructuring of world hop industry. Agriculturae Conspectus Scientificus, 77, 2: 61-67
- Stevens J. F., Taylor A. W., Clawson J. E., Deinzer M. L., 1999. Fate of xanthohumol and related prenylflavonoids from hops to beer. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47: 2421-2428
- Ting-Lin Y., Chung-King H., Wan-Jung L., Cheng-Ying H., Hsiao G., Duen-Suey C., Gong-Jhe W., Joen-Rong Sh. 2012. Neuroprotective effects of xanthohumol, a prenylated flavonoid from hops (*Humulus lupulus* L.) in ischemic stroke of rats. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60: 1937-1944
- Verzele M., Keukeleire D. 1991. The chemistry and analysis of hop and beer bitter acids. New York, Elsevier: 416 str.
- Virant M., Majer D. 2003. Hop storage index – indicator of a brewing quality. V: Proceedings of the technical commission IHGC, Sofia, Bulgaria: 4-8
- Žorž M., 1991. HPLC, Ljubljana, samozaložba: 60 str.

ZAHVALA

Iztok Jože Košir

Dominik Vodnik

Robert Veberič

Suzana Košenina

Anja Hohler

Osebjem Inštituta za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije

Emil in Karolina Jevšenak

Brigita in Marija Jevšenak

Hema Pavlič

Ema Pavlič Nikolič

Sošolci in kolegi iz Biotehnične fakultete v Ljubljani, Oddelek za agronomijo

HVALA!