



Л.В. Проценко, М.І. Ляшенко,  
О.В. Свірчевська, Т.П. Гринюк,  
А.С. Власенко

# МЕТОДОЛОГІЯ ОЦІНЮВАННЯ ХМЕЛЮ І ХМЕЛЕПРОДУКТІВ

**Проценко Л.В., Ляшенко М.І.,  
Свірчевська О.В., Гринюк Т.П., Власенко А.С.**

**МЕТОДОЛОГІЯ ОЦІНЮВАННЯ ХМЕЛЮ  
І ХМЕЛЕПРОДУКТІВ**

УДК 663.423:663.44: 631.523

П 84

*Рекомендовано до друку Вченою радою Інституту сільського господарства Полісся НААН, протокол № 8 від 20 березня 2020 року.*

**Рецензенти:**

А.Є. Мелетьєв – доктор технічних наук, професор.

В.Б. Ковальов – доктор сільськогосподарських наук, професор

**Проценко Л.В., Ляшенко М.І.,**

**Свірчевська О.В., Гринюк Т.П., Власенко А.С.**

П 84 **Методологія оцінювання хмелю і хмелепродуктів / За ред. Л. В. Проценко [Монографія] – Житомир: ПП «Рута», 2020. – 272 с.**

ISBN 978-617-581-429-1

Представлено методологію комплексної біохімічної та технологічної оцінки якості хмелю селекційних сортів та продуктів його переробки.

Наведено розділи з короткими відомостями про хміль та хмелепродукти. Висвітлено роль найбільш цінних речовин хмелю у пивоварінні та їх властивості.

Наведено біохімічні характеристики та смако-ароматичні властивості найбільш поширених українських сортів, сформованих на основі їх хіміко-технологічної оцінки.

Обґрунтовано біохімічні критерії та вибір сорту хмелю для пивоваріння, хлібопечення та фармакології.

Викладені основні методи аналізу хмелю та хмелепродуктів при їх оцінюванні, призначені до використання при вирощуванні хмелю, виробництві продуктів переробки хмелю, у пивоварінні та інших галузях. Наведено довідкові матеріали.

Книга призначена для спеціалістів галузі хмелярства, пивоваріння, харчової промисловості, науково-дослідних установ і навчальних закладів, для використання при підготовці й підвищенні кваліфікації фахівців та науковців в даних галузях.

ISBN 978-617-581-429-1

© Інститут сільського господарства Полісся НААН, 2020  
© ПП «Рута», 2020

L. Protsenko, M. Liashenko, O. Svirchevska, T. Hryniuk, A. Vlasenko

## **METHODOLOGY OF HOP EVALUATION AND HOP PRODUCTS**

The methodology of complex biochemical and technological assessment of hop quality of selection varieties and products of its processing is presented.

There are sections with brief information about hops and hop products. The role of the most valuable substances of hops in brewing and their properties are highlighted.

The biochemical characteristics and taste and aromatic properties of the most common Ukrainian varieties, formed on the basis of their chemical-technological evaluation, are presented.

Biochemical criteria and choice of hop variety for brewing, baking and pharmacology are grounded.

The main methods of analysis of hops and products of its processing, intended for use in hop growing, hop production, brewing and other industries are presented. Reference materials are given.

The book is intended for specialists in the field of hop growing, brewing, food industry, research and educational institutions, for use in training and retraining of specialists and scientists in these fields.

Zhytomyr «Ruta» 2020

## Перелік скорочень, умовних познач, символів, одиниць і термінів

БАР	Біологічно активні речовини
ДСТУ	Державний стандарт України
ЕВС	Європейська Пивоварна Конвенція
КПГ	Кондуктометричний показник гіркоти
W	Масова частка вологи
$\alpha$ -кислоти	Уміст альфа-кислот в шишках хмелю та хмелепродуктах
$\beta$ -кислоти	Уміст бета-кислот в шишках та та хмелепродуктах
КГ	Уміст когумулону у відсотках в складі $\alpha$ -кислот
Кл	Уміст колупулону у відсотках в складі $\beta$ -кислот
$\beta/\alpha$	Співвідношення між бета- та альфа-кислотами
Тс	Масова частка твердих смол в шишках хмелю та хмелепродуктах
Мс	Масова частка м'яких смол в шишках хмелю та хмелепродуктах
Кс	Масова частка ксантогумолу в шишках хмелю та хмелепродуктах
І <sub>o</sub>	Індекс окислення гірких речовин хмелю
СР	суха речовина
г	грам
дал	одна з основних одиниць об'єму у пивоварінні
кг	кілограм
нм	нанометр
мкМ	мікрометр
дм <sup>3</sup>	кубічний дециметр
см <sup>3</sup>	кубічний сантиметр
мг/дм <sup>3</sup>	міліграм на кубічний дециметр
г/дал	грам на декалітр
%	відсоток
ПАК - 1	Прибор для визначення вмісту альфа-кислот
<i>In vitro</i>	Техніка виконання експерименту чи інших маніпуляцій у пробірці
<i>In vivo</i>	Експерименти, що проводяться на живих тканинах і цілих організмах чи всередині них.
ppm	Пропромілле — одиниця вимірювання концентрації та інших відносних величин
Ч.д.а.	Чистий для аналізу
$\mu$ А	Мікроампер
pH	Кислотність або лужність розчину
8-PN	8- пренілнарінгенін

## ПЕРЕДМОВА

Хміль є не лише одним із основних видів сировини для виробництва пива, але й має такі властивості, які зумовлюють його незамінність у порівнянні із найбільш ваговою за фізичною масою зерною сировиною і водою. Різноманітні специфічні речовини хмелю формують смакові й ароматичні сортові особливості, прозорість, колір, піностійкість, стійкість в процесі реалізації. В той же час ступінь використання цінних речовин хмелю в класичній технології пива, за даними досліджень, становить 20-40%.

Хмелярство і пивоваріння є надзвичайно важливими господарськими галузями України, які мають не тільки необхідне соціальне, але й економічне призначення. Кліматичні умови, історичні традиції дозволяють вважати виробництво хмелю національним надбанням.

Вирішення проблем раціонального використання хмелю полягає у ретельному науково-практичному перегляді сучасного рівня всіх процесів виробництва, переробки хмелю, підготовки і перероблення цієї специфічної сировини у пивоварінні. Аналіз та удосконалення багатофакторного комплексу технологічних процесів має виконуватись лише системно, з максимальним врахуванням їх взаємозалежних зв'язків за найважливішими техніко-економічними і соціальними критеріями.

Комплексному вирішенню у хмелярстві підлягають такі проблеми, як селекція та впровадження нових сортів хмелю із заданими властивостями, дотримання раціональної технології вирощування і післязбиральної обробки, а також виробництва високоякісних хмелепродуктів. Остання проблема є незамінною ланкою, що зв'язує дві галузі. У пивоварінні вона органічно переходить у вирішення проблем зберігання до моменту використання для охмеління пива, оптимального нормування та перероблення з максимальним доведенням цінних речовин хмелю до товарного продукту як за кількісними, так і якісними показниками. Однак є проблема, характерна для обох галузей – це оцінка якості хмелю та хмелепродуктів.

Найбільш вагомим сучасним напрямом розвитку хмелярства і пивоваріння є виготовлення і використання продуктів переробки хмелю. Як показали маркетингові дослідження, на світовий ринок надходить лише близько 10 % натурального шишкового хмелю. 90 % із загальної кількості одержуваних хмелепродуктів – це гранульований і хміль, перероблений в екстракти.

Гранули, етанольні та вуглекислотні екстракти, ізомеризовані хмелепродукти характеризуються особливостями хімічного складу і властивостями, відмін-

ними від натурального шишкового хмелю. Для їх виробництва теж потрібен певний добір сортів хмелю та технологічних умов. Усе це вимагає уніфікованих методів аналізу багаточисельних хмельових речовин, які в комплексі поділяються на три великі групи – гіркі, фенольні та ефірні речовини.

Взаємне проникнення із країни в країну хмелесировини і готової продукції призвело до необхідності визначати показники, які враховують і визначають як при виробництві продуктів переробки хмелю, так і при використанні їх у пивоварінні, за однаковими методами. Останнім часом відбувається інтенсивна міжнародна універсалізація методів аналізу, створюються нові системні методики оцінки якості хмелю. Вони відображаються в чинних документах та спеціальних джерелах інформації, в яких апробуються модифікації відомих і новітні методи аналізу окремих речовин хмелю та їх комплексів в процесах накопичення в рослинах при формуванні шишок, перероблення в хмелепродукти та перетворення в технології пива.

В Україні основні випробувані методи аналізу хмелю для використання в промисловості викладені у відповідних Державних стандартах (ДСТУ) на хміль та гранули хмелю.

Зустріч пивоварів у 1886 р. в Лондоні, яка призвела до організації Інституту пивоваріння (*Institute of Brewing - IoB*) послужила початком створення універсальних методів аналізів, оскільки в завдання цього інституту входили розробки і публікації стандартизованих методів аналізів. Ці методи є основою системи контролю, затвердженою Європейською пивоварною конвенцією (*European Brewing Convention – EBC*).

Уніфікацією методів контролю пивоварного виробництва також займається спеціальна Аналітична комісія країн Центральної Європи (*МЕВАК*). Останнім часом до цієї роботи активно долучається Американське співтовариство хіміків-аналітиків (*American Society of Brewing Chemists – ASBC*). Між методами цих організацій існують як відмінності так і багато спільного. В нинішній час приймаються кроки щодо узагальнення методів.

Сучасні економічні та ринкові умови та нові наукові дані про функціональні фізіологічні властивості певних компонентів хмелю, які висвітлені в посібнику, обумовлюють пошук шляхів його використання не лише як сировини для пивоваріння, а й в інших галузях, зокрема у фармакології, медицині, парфумерній, харчовій промисловостях тощо.

Залежно від складу гірких речовин та ефірної олії селекційні сорти хмелю поділяються на тонкоароматичні, ароматичні та гіркі. Пиво з високими смаковими якостями одержують при використанні хмелю тонкоароматичних сортів.

Хміль тонкоароматичного та ароматичного типів переробляють у гранули, а гірких сортів – у гранули, етанольні та вуглекислотні екстракти.

В даній книзі представлено методологію комплексної біохімічної та технологічної оцінки якості хмелю та продуктів його переробки для пивоваріння та інших галузей людської діяльності, сформовано науково-методичні засади оцінювання селекційних сортів хмелю щодо їхньої придатності до використання в пивоварінні, хлібопеченні, фармакології тощо.

Також в посібнику викладені основні методи аналізів системи контролю хмелю та хмелепродуктів, гармонізовані до вимог *ЕВС* та призначені до використання при вирощуванні хмелю, виробництві продуктів його переробки, у пивоварінні та інших галузях.

Методи розподілені за розділами згідно цільових задач:

- обов'язкові для повсякденного використання при виробництві хмелю та продуктів його переробки згідно Національних стандартів на хміль та хмелепродукти;
- спеціальні методи для використання у виробничих і дослідницьких умовах з метою оцінки основних гірких, фенольних та ефірних речовин хмелю;
- методи аналізу перетворень цінних речовин хмелю у виробничих процесах для максимально поглибленого використання їх як в кількісному, так і якісному вимірах.

Для зручності користування методами аналізу наведено спеціальні розділи з короткими відомостями про хміль та хмелепродукти. Висвітлено роль найбільш цінних речовин хмелю у пивоварінні та їх властивості

Обґрунтовано вибір сорту хмелю для пивоваріння, хлібопечення та фармакології з наданням біохімічних характеристик та смако-ароматичних властивостей найбільш поширених українських сортів, сформованих на основі їх хіміко-технологічної оцінки.

Комплексне використання матеріалу посібника спрямоване на оптимізацію процесів виробництва хмелю та хмелепродуктів і технології пива з метою забезпечення стабільно високої якості цільової продукції.

Книга призначена для спеціалістів галузі хмелярства, пивоваріння, харчової промисловості, науково-дослідних установ і навчальних закладів, для використання при підготовці й підвищенні кваліфікації фахівців та науковців в даних галузях.



## РОЗДІЛ 1

### БОТАНІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА БІОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ХМЕЛЮ

Хміль (*Humulus lupulus*) є багаторічною рослиною з витким монокарпічним стеблом і відноситься до групи кропивних (*Urticales*) родини конопляних (*Cannabaceae*). Родова назва хмелю «*humulus*» походить від латинського слова «*humus*» - земля, ґрунт і вказує, що він стелиться по землі. Видова назва «*lupulus*» перекладається як «вовк», вказуючи на те, що рослина обвиває дерево, немов хижак. В давнину вважали, що хміль є паразитом дерев і смокче з них соки, від чого дерева висихають. А насправді рослина використовує стовбур і крону дерев тільки для опори. Жіночі й чоловічі супліддя знаходяться на різних рослинах, тобто хміль дводомний. Культивують його тільки для одержання жіночих, причому незапліднених, суплідь.

Рослини хмелю мають однорічну надземну і багаторічну підземну частину. Надземна частина хмелю складається із системи однолітніх пагонів, які щорічно навесні відрастають з генеративних бруньок і за вегетацію проходять весь цикл розвитку, а на зиму відмирають. Стебла у рослин хмелю довгі (до 12 м) і тонкі (до 13 мм), а тому не можуть самостійно триматися вертикально. Молоді стебла хмелю всередині суцільно виповнені серцевиною. Коли стебла досягають 50 см і більше, в них утворюється порожнина. У поперечному розрізі стебло хмелю має шестигранну форму. Уздовж його граней розташовані жорсткі крючкоподібні шипи, за допомогою яких стебла чіпляються за нерівну поверхню опори, завиваючись по ній, ростуть вгору.

Стебло хмелю має два види добре розвинених механічних тканин: коленхіму і склеренхіму (луб'яні і деревні волокна)

Забарвлення стебел є сортовою ознакою. За забарвленням стебел всі сорти поділяються на зелено-стебельні, червоно-стебельні і перехідні. Червоне забарвлення обумовлене наявністю антоціанідину - пеларгонідину. Найбільш інтенсивно забарвленими є потовщення вузлів стебел хмелю. Основним фактором, що впливає на інтенсивність накопичення антоціанідинів в рослинах хмелю, є внесення азотних добрив. При внесенні надлишку азотних добрив кількість антоціанідинів різко зменшується.

Підземна частина рослини складається із головного кореневища – каудекса (матки), від якого відходять 8-12 дуже розгалужених товстих скелетоподібних коренів. Вони мають різної форми потовщення, які утворюються завдяки відкладенню в них великої кількості вуглеводів в запас. Основні корені розростаються на безліч більш тонких з густою мережею дрібних корінців, утворюючи тим самим сильно розвинуту кореневу систему.

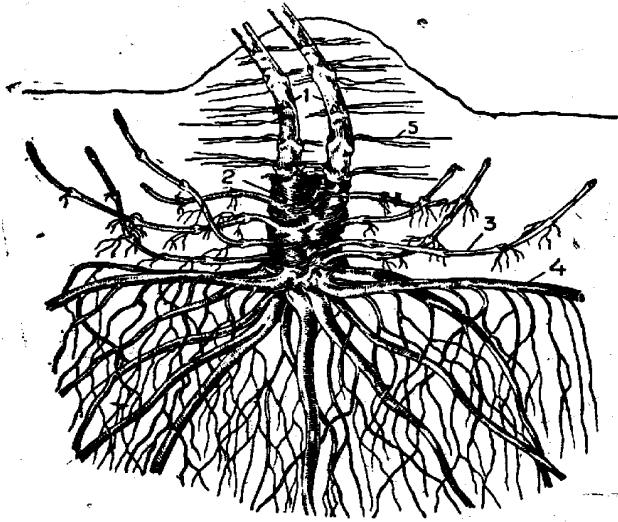


Рис. 1.1. Підземна частина хмелю: 1 – підземна частина стебла; 2 – каудекс; 3 – кореневище; 4 – основні корені; 5 – мочкуваті корінці

Коренева система проникає в ґрунт на глибину до 4 м і розростається до 3 м у ширину. Однак основна маса коренів зосереджена у верхньому шарі ґрунту і досягає глибини до 1 м. І корені, і кореневище – місце нагромадження поживних речовин. Важливою біологічною особливістю хмелю є здатність накопичувати за попередню вегетацію в підземній частині великої кількості поживних речовин. Навесні наступного року, до появи листків і початку фотосинтезу, ці речовини витрачаються на ріст численних коренів і великої кількості бруньок, що проростають. Таким чином, характерними біологічними властивостями хмелю, як специфічної рослини, є: високий потенціал росту, інтенсивний обмін речовин, наявність великої листової поверхні і добре розвинутої кореневої системи.

У плодоносної рослини кореневище досягає 15 см у діаметрі. З віком головне кореневище розростається і дерев'яніє. На основному кореневищі щороку з'являються бічні кореневища, що розвиваються в горизонтальному напрямку.

З кореневищ відростає кілька пагонів. Однак при ромуванні хмелю залишають лише 1-4 основних пагонів.

Місця прикріплення листків на стеблі називаються вузлами, а проміжки між ними – міжвузлями. На вузлах уздовж всього стебла попарно супротивно розташовуються листки. Вони у хмелю черешкові, пальчасто-розсічені і серцеподібні. Жилкування сітчасте, дуже густе. Листки в нижній частині стебла великі, темно-зелені, трьох-, п'яти- або семи лопатеві, а по напрямку вгору і на бічних гілках – менших розмірів, трилопатеві і навіть серцеподібні.

У пазухах стеблових листків по всій довжині пагона з бруньок виростають бокові пагони, які за будовою нагадують пагони першого порядку, але тонші і коротші його (6-12 міжвузлів). З пазух листя, як головного стебла, так і бічних гілок, виростають квітконосні пагони, які мають на собі суцвіття.



Рис. 1.2. Боковий пагін хмелю з шишками

Жіноче суцвіття хмелю (колос) складається із приквітників (брактей) та прилисток (брактеолів), розміщених на виступах головної осі – веретенці. На ньому розміщено від 30 до 60 квіток, а також приквітники і покривні пелюстки – прилистки у кількості 40-80 шт. Розміщені таким чином: на кожному колінці веретенця знаходиться по два прилистки. В пазухах прилисток на коротких квітконіжках розміщено по дві жіночі квітки з приквітниками, утворюючи ярус шишки. Нижня частина прилисток має ложкуподібну форму й охоплює два приквітники, які з внутрішнього боку трохи вдавнені й мають зав'язь. Квітка морфологічно проста і одноманітна, має чашоподібну оцвітину, яка огортає зав'язь, маточку та дві тонкі нитчасті приймочки. Квітки зібрані в метелкоподібні грона по 40-50 штук в кожній. Після цвітіння приквітники значно розростаються, перетворюються на супліддя хмелю, яке називають хмельовими шишками і саме в них нагромаджуються найцінніші речовини для виробництва пива.

Кожна дозріла шишка, довжиною 3-7 см., складається із пелюсток – покривних і приквіткових, щільно розміщених на веретенці, вкритого волосинками. Кількість колінець веретенця коливається від 9 до 18, товщина якого приблизно 1 мм. На оболонках зав'язі, веретенці та на приквітниках і прилистках формуються багатоклітинні лупулінові залозки – зерна. У процесі життєдіяльності лупулінових залозок в них синтезуються смоли і ефірні олії, які виділяються під кутикулу. В зрілих шишках лупулінові залозки представляють собою желеподібні багатоклітинні волоски, що утворюються з клітин епідермісу, наповнені золотисто-жовтим секретом. Залежно від ступеню наповнення залозок смолами вони мають різну форму. Розмір залозок близько 0,1-0,2 мм. Вміст лупулінових залозок складає 5-16% від маси шишок хмелю. Незначна частина лупулінових зерен розміщена на нижніх частинах листків.



5                      4                      3                      2                      1

Рис. 1.3 Будова шишки хмелю: 1-шишка хмелю; 2-шишка хмелю в розрізі; 3-лупулінові зерна; 4-веретенце; 5-пелюстки;

Шишки за розміром поділяють на чотири фракції: дрібні (довжина до 2 см), середні (2-3,5 см), великі (3,6-5 см) і дуже великі (більше 5 см). Якщо відношення довжини до ширини шишки складає 1-1,2, то її вважають круглою (шароподібною); 1,2-1,5 – еліптичною (овальною); 1,5-1,8 – продовгуватою; більше 1,8 – витягнутою. У хмелі зустрічаються також яйцеподібні шишки (розширена біля основи веретенця і звужена до вершини), конусоподібні (продовгуваті або витягнутої форми з гострим кінцем), призматичні (мають однакову форму упродовж всієї довжини з тупим кінцем). Шишки бувають з різко або слабо вираженими гранями. Форма і розміри шишок, вираженість граней є сортовими ознаками генотипів хмелю.

Чоловічі суцвіття являють собою сильно розгалужену волоть, на якій зібрані чоловічі квітки, що утворюються на окремих рослинах. Чоловічі квітки дрібні, на тонких квітконіжках, ясно-зелені, без запаху, розташовуються на верхівках гілок і стебел. У чоловічих квіток на чашолистках, оцвітинах та на пильниках в невеликій кількості утворюються лупулінові залозки. Чоловічі рослини використовують тільки в селекції для проведення гібридизації. Під час запліднення жіночих квіток утворюється насіння, що являє собою дрібний горішок темно-сірого або чорного кольору. Для пивоваріння наявність насіння небажана, оскільки його жирні кислоти негативно впливають на смак пива та піноутворення. В запліднених шишках поряд з насінням міститься порівняно мало інших цінних для пивоваріння речовин, тому, чоловічі рослини необхідно постійно і ретельно видаляти з культурних плантацій хмелю.

Річний цикл розвитку хмелю складається з двох основних періодів – вегетації та спокою. У період вегетації хміль проходить ряд біологічних фаз, що проявляються з появою зовнішніх морфологічних ознак. Нечипорчук [4] у жіночих рослин виділив 10 фаз, а у чоловічих – 8.

Перша фаза річного вегетаційного періоду хмелю приходить на осінні, зимові і весняні місяці (близько 5,5 місяців). Це фаза стану спокою. У цій фазі не спостерігається зовнішніх морфологічних змін на підземній частині рослини. У стані спокою інтенсивність обміну речовин низька, проте, в підземних органах відбувається втрата частини органічних речовин в процесі дихання, в зв'язку з чим, маса підземної частини рослини дещо зменшується. В кінці цієї фази проводять обрізку хмелю.

Друга фаза – поява сходів, починається з моменту набрякання бруньок на підземній частині рослини і закінчується появою сходів. Ріст хмелю в цій фазі відбувається в ґрунті без світла, виключно за рахунок пластичних речовин, накопичених в підземних органах. Тривалість другої фази залежить від температурних умов, типу ґрунту і товщини його шару над рослиною. На початку цієї фази вносять мінеральні добрива, проводиться обрізка підземної частини стебел і заготівля живців для посадки.

Для інтенсивного розмноження нових сортів хмелю заслуговує технологія отримання безвірусного садивного матеріалу методом мікроклонального розмноження в умовах *in vitro*. В даний час клональне розмноження методом культури тканин ряду сільськогосподарських культур, в тому числі і хмелю, є одним з напрямків біотехнології. Розмноження в культурі тканин застосовується для швидкого отримання великої кількості унікального селекційного матеріалу. Цей метод дає можливість отримання товарної продукції нових високопродуктивних сортів хмелю на 2-3 роки швидше порівняно з виробництвом класичного садивного матеріалу. При цьому виключається можливість зараження його патогенними організмами. Слід також зазначити, що саджанці рослин хмелю, одержувані в культурі *in vitro*, є однорідними, та мають всі ознаки вихідних форм.

Третя фаза починається з часу появи сходів і триває до утворення першої пари листя на пагонах. У цій фазі, завдяки вмісту зелених пігментів, в стеблі і в першій парі листя, розпочинається процес фотосинтезу, проте переважно ріст пагона здійснюється за рахунок запасів енергетичних і мінеральних речовин підземної частини рослини. Впродовж цього періоду проводиться ромовка рослин хмелю, внаслідок якої видаляють зайві пагони.

Період від появи першої пари листя на пагонах до початку утворення бокових пагонів охоплює четверта фаза. У цей час відбувається досить інтенсивний ріст стебел і утворення листя. Зона максимального приросту приходить на три

наймолодші міжвузлі, що примикають до конусу наростання стебла. Ріст рослин, особливо на початку цього періоду, відбувається як за рахунок продуктів асиміляції, що утворюються в процесі фотосинтезу, так і за рахунок запасів пластичних речовин в підземних органах. Інтенсивність росту пагонів вдень значно вище, ніж вночі. Під час цієї фази стебла хмелю заводяться на підтримки, і проводиться перше підгортання їх, завдяки чому інтенсивність росту хмелю значно збільшується.

П'ята фаза починається з моменту появи бічних пагонів і продовжується до початку цвітіння. У цей період відбувається інтенсивний ріст стебел, бокових пагонів і утворення листя, в зв'язку з чим листовий індекс рослин істотно збільшується. Одночасно з появою бокових пагонів, біля їх основи, з'являються бруньки квітконосних пагонів. Утворення листя на бокових пагонах бруньок квітконосних пагонів відбувається також одночасно. Чим далі від основи стебла розташовані квітконосні пагони, тим швидше вони розвиваються. Одночасно з розгалуженням квітконосного пагона утворюються і суцвіття.

Цвітіння хмелю відбувається впродовж шостої фази. У жіночих рослин починається воно з моменту появи перших рилець на суцвіттях і триває до початку формування шишок. У цей період ріст стебла сповільнюється, але зате інтенсивно відбувається зростання бокових пагонів і розгалуження квітконосних пагонів. Цвітіння хмелю починається в ранкові години і триває впродовж усього дня, при чому найбільш інтенсивне цвітіння відбувається з 7 години ранку до 12 години дня. Першими зацвітають суцвіття, розташовані в середній частині стебла, а за тим у верхній і нижній частинах. Зазвичай у середньостиглих сортів тривалість періоду від початку цвітіння суцвіть до відмирання всіх рилець становить 24 дні. Як правило, відмирання рилець у середньостиглих сортів спостерігається на 13 день після їх появи, а закінчується на 16 день.

Цвітіння чоловічих рослин починається близько 7 години ранку, при цьому пильовики нахиляються в одну сторону і у вершини їх утворюються дві поздовжні щілини, через які висипається пилок. Цвітіння волоті чоловічого хмелю триває впродовж 7-10 днів, а всієї рослини – близько 20 днів.

Сьома фаза – формування і зростання шишок триває від побуріння рилець до початку технічної стиглості шишок. У цей період відбувається інтенсивний ріст шишок і до кінця цієї фази маса сирих шишок складає близько 40% всієї надземної частини рослини. Одночасно з ростом шишок відбувається, синтез в лупулінових залозках гірких речовин і ефірної олії. У період технічної стиглості шишок (восьма фаза), зростання надземних органів майже припиняється, шишки стають пружними і набувають золотисто-зеленого кольору. Тривалість цієї фази становить близько 15 днів. В цей час в шишках міститься максимальна кількість

смолю і  $\alpha$ -кислот, досить високий вміст і ароматичних речовин. Зібрані в цей період шишки мають найвищі пивоварні якості. У цій фазі значна частина продуктів асиміляції транспортується в підземну частину рослини і відкладається в запас у вигляді крохмалю.

Дев'ята фаза триває від повної технічної стиглості шишок до початку фізіологічного відмирання надземної частини рослини. Впродовж цієї фази відбувається фізіологічне дозрівання шишок і насіння. Шишки буріють, стають пухкими, інтенсивно втрачають вологу і підсихають. У цей період частина лупуліну втрачається внаслідок висипання з шишок і вміст гірких речовин знижується. У цій фазі інтенсивно транспортуються продукти асиміляції з надземної частини рослини в підземні органи, в зв'язку з чим маса підземної частини істотно збільшується.

У десятій фазі відбувається фізіологічне відмирання надземної частини рослини. Спочатку відмирають нижні листки, а потім і верхні. Відмирання стебел починається, навпаки, з верхніх, морфологічно наймолодших його міжвузлів. Впродовж цього періоду продовжують транспортуватися в підземну частину продукти асиміляції, а також елементи мінерального живлення (азот, калій, фосфор і ін.). З настанням низьких температур в підземних органах підвищується активність гідролітичних ферментів, завдяки чому крохмаль перетворюється в цукри і рослина переходить в стан зимового спокою. У цій фазі прибираються підтримки з плантацій, зрізується надземна частина рослин, вносяться органічні і мінеральні добрива.

Хміль найкраще росте в зоні помірного клімату. Надзвичайно сильний вплив на ріст і розвиток хмелю надає температура повітря і кількість опадів не лише за цілий рік, але особливо впродовж вегетаційного періоду. Найбільш сприятливою температурою повітря за період травня-серпня є 15-16 °С. Найкраще хміль росте в зоні з середньорічною температурою повітря від 7,5 до 8,5 °С і сумою активних температур (вище + 10 °С) за вегетаційний період 2200-3000 °С.

У різні фази розвитку хмелю потреба в кількості тепла змінюється. Ріст стебел хмелю починається за температури 5-6 °С. Під час сходів хмелю становлять небезпеку заморозки до -7 °С. За такої температури спостерігається підмерзання верхівок пагонів. У травні найбільш сприятливою температурою повітря є 11,5-13,5 °С. У той же час низькі температури в травні негативно позначаються на рослинах хмелю. За таких умов мало утворюється в листі зелених пігментів, сповільнюється ріст стебел і, в кінцевому рахунку, значно знижується урожай шишок.

Максимальний приріст хмелю під час вегетації спостерігається при середньодобовій температурі 17-19 °С, причому без різких коливань її в денний та ніч-

ний час. Особливо сприятливою є тепла погода під час цвітіння хмелю. Найбільш сприятливою середньодобовою температурою повітря впродовж росту бокових пагонів і цвітіння хмелю є 16-19 °С, а під час формування шишок 15,5-17,5°С. Якщо в період формування шишок середньодобова температура підвищується до 18-20 °С, то, як правило, в шишках різко знижується вміст гірких речовин, особливо  $\alpha$ -кислот. І навпаки, слід зазначити, що зниження середньодобової температури повітря до 14,2 °С в період формування і росту шишак, затримує їх дозрівання і зменшує кількість гірких речовин.

Хміль є вологолюбною культурою. Особливо велика потреба у волозі проявляється в період інтенсивного накопичення біомаси хмелю. Для утворення 1 г сухої маси рослина хмелю витрачає близько 400 г води. Зазвичай високі врожаї хмелю отримують в тих зонах, де річна сума опадів становить 500-600 мм, а від початку зростання до фази технічної стиглості не менше 300 мм опадів. Важливим моментом в забезпеченості рослин вологою є рівномірний розподіл опадів впродовж вегетаційного періоду. Для отримання шишок хмелю з високим вмістом гірких речовин необхідно, щоб впродовж травня-червня випало 120-170 мм опадів, а в липні – 80-110 мм. Важливим моментом в отриманні високого врожаю з гарною якістю є і той факт, що в період формування шишок оптимальною відносною вологістю повітря є в межах 70-80%. Тому, одними з основних природних чинників, що лімітує отримання високих врожаїв хмелю є кількість опадів і сума активних температур.

Хміль – світлолюбна культура, типова рослина короткого дня. За вегетаційний період рослинам хмелю необхідно близько 1600 сонячних годин. При гарній освітленості посилюються темпи росту рослин, покращуються умови для цвітіння і формування шишок, а також більше синтезується гірких речовин. Ослаблення освітленості викликає уповільнення росту, опадання бутонів і квіток, шишки формуються пухкими, легкими, з блідими пелюстками.

Одними з найбільш важливих природних факторів при вирощуванні хмелю є ґрунтові умови. Впродовж вегетаційного періоду хміль споживає з ґрунту велику кількість азоту, фосфору, калію, кальцію і магнію. Для нормального росту і розвитку йому необхідні мікроелементи: бор, марганець, цинк, мідь, молібден і ін. Тому для промислових хмеленасаджень мають відводитися ґрунти, добре забезпечені рухомими формами макро і мікроелементів. Як правило, гарний урожай отримують на ґрунтах з достатньою кількістю доступних форм елементів живлення і легкого механічного складу. Кращими ґрунтами для хмелю є дерново-середньопідзолисті супіщані і легкосуглинкові, сірі лісові і вилужені чорноземи із слабокислою або близькою до нейтральної реакцією ґрунтового розчину (рН 5,5-6,5).



## РОЗДІЛ 2

### ХІМІЧНИЙ СКЛАД ШИШОК ХМЕЛЮ, РОЛЬ НАЙБІЛЬШ ЦІННИХ РЕЧОВИН У ПИВОВАРІННІ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічний склад шишок хмелю коливається в дуже широких межах. Він залежить від сорту, ґрунтових і кліматичних умов вирощування, термінів збирання, засобів післязбиральної обробки та умов зберігання хмелю.

Хміль, як і всі рослини, складається з вуглеводів, білків, жирів, мінеральних речовин. Для пивоваріння найбільше значення має вміст у шишках хмелю специфічних сполук, представлених різними за своєю природою та хімічною будовою речовинами, як у загальних вимірах, так і у відносних співвідношеннях. До них відносять надзвичайно цінні гіркі речовини, яких у хмелі налічується близько 100 сполук, частина з яких не виявлені в інших рослинах, 325 компонентів ефірної олії та понад 90 поліфенольних сполук. Завдяки такому унікальному комплексу специфічних речовин, шишки хмелю використовуються не тільки в пивоварінні, але й в медицині, парфумерії, хлібопекарському виробництві та інших галузях людської діяльності. Шишки хмелю вміщують також невелику кількість ліпідів, воску, цукрів, вітамінів і органічних кислот. Середні показники хімічного складу сухого хмелю наведено на рис.2.1.

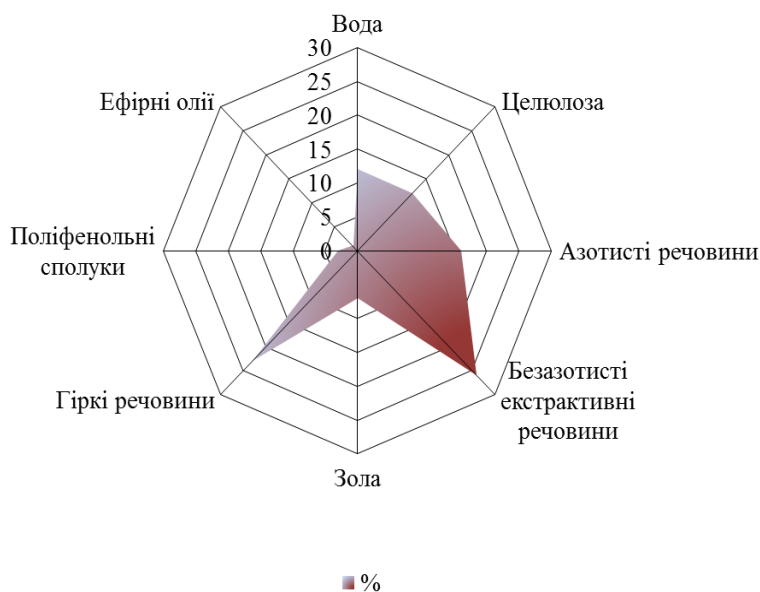


Рис. 2.1. Хімічний склад сухих шишок хмелю.

#### 2. 1. Гіркі речовини хмелю

Значна частина гірких речовин, що містяться в шишках хмелю, за хімічною будовою, фізико-хімічними показниками та органолептичними властивостями в подібній формі не виявлені в інших рослинах і є притаманними лише хмелю. Специфічні гіркі речовини хмелю надають пиву оригінальної гіркоти, сприяють

пінистості, в сукупності з іншими чинниками формують особливості бажаного букета пива. Хміль також зумовлює багато інших важливих біотехнологічних властивостей пива. Сполуки хмелю є ефективними інгредієнтами для осадження високомолекулярних азотовмісних речовин із сусла, беруть участь в освітленні пива, а також проявляють бактерицидну і консервуючу дію на кінцевий продукт, підвищуючи стійкість пива при його зберіганні до вживання [1-7].

Вперше гіркі речовини хмелю почали вивчати у другій половині XIX сторіччя, а їх перша класифікація була запропонована Гайдуком [1].

Склад гірких речовин хмелю надзвичайно різноманітний (рис.2.2), класифікуються з врахуванням їхнього відношення до різних розчинників.

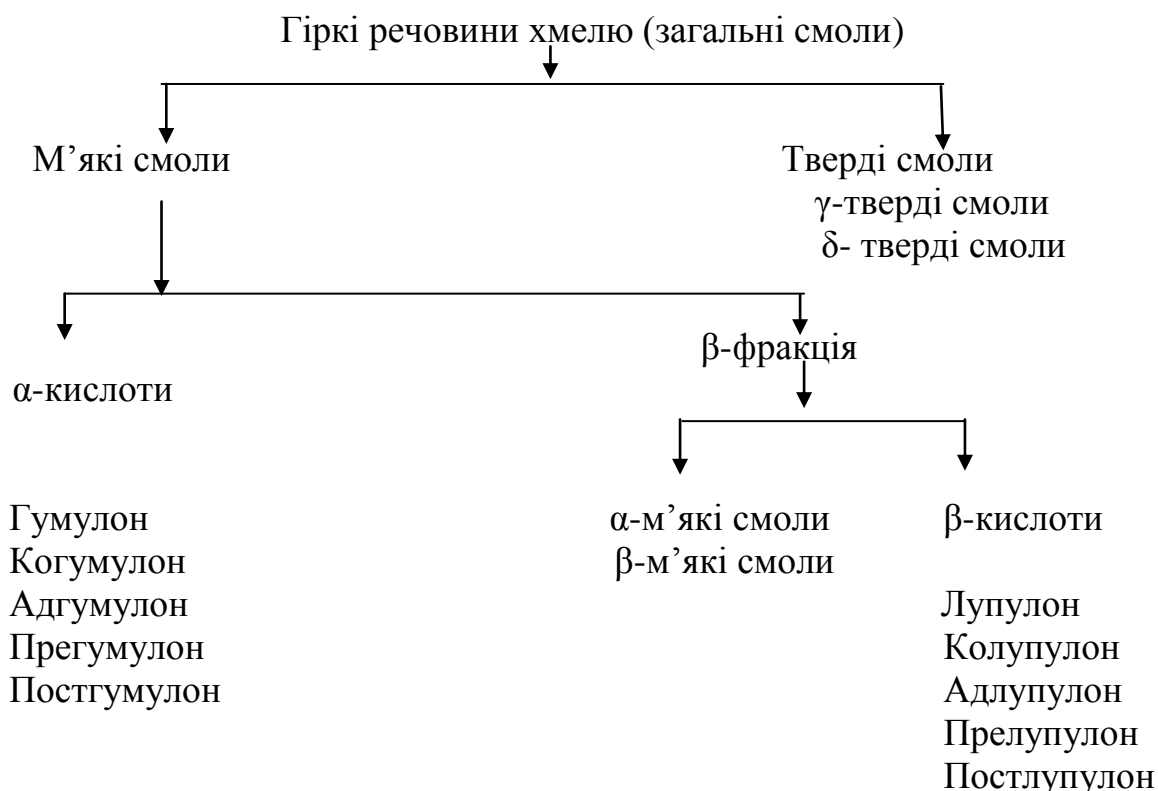


Рис. 2.2 Загальна схема складу гірких речовин хмелю

Враховуючи те, що смоли хмелю складаються з численних речовин, виникла гостра необхідність в ухваленні єдиної термінології, оскільки дуже часто авторами одне і те ж речовина називалося по-різному.

Краусом, Куком та Верзеле в 1969 році була запропонована та ухвалена Європейською пивоварною конвенцією і Американською спілкою хіміків-пивоварів єдина класифікація гірких речовин, [1, 8] яка наведена нижче.

Класифікація гірких речовин:

1. Гіркі речовини хмелю або загальні смоли (9-29,5%) включають загальні м'які смоли, в тому числі α- та β-кислоти, неохарактеризовані м'які смоли та тверді смоли. Ці речовини розчинні в холодному метанолі та діетиловому ефірі.

2. Тверді смоли (1,5-2,5%) – це складова загальних смол, нерозчинних в парафінових вуглеводнях з низькою точкою кипіння, а розчинні в діетиловому ефірі.

3. Загальні м'які смоли – фракція загальних смол, розчинні в парафінових вуглеводнях з низькою точкою кипіння (н-гексані, петролейному ефірі), яка складається із  $\alpha$ -кислот та  $\beta$ -фракції.

4. Бета-фракція – суміш  $\beta$ -кислот та  $\alpha$ - і  $\beta$ - м'яких смол.

5. Альфа-кислоти (1,0-18%) – гумулон, когумулон, адгумулон, прегумулон, постгумулон.

6. Бета-кислоти (2,5-14%) – лупулон, колупулон, адлупулон, прелупулон, постлупулон.

7. М'які  $\alpha$ - та  $\beta$ -смоли – продукти окислення відповідно  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот, розчинні в парафінових вуглеводнях з низькою точкою кипіння.

8. Гулупони – гулупон, когулупон, адгулупон. Вони є продуктами окислення  $\beta$ -кислот.

9. Ізо- $\alpha$ -кислоти – ізогумулон, ізокогумулон, ізоадгумулон та їх цис- і транс-ізомери.

10. Гумулінові кислоти – продукти окислення  $\alpha$ -кислот (гумулінова, когумулінова та адгумулінова), а також їх цис- та транс-ізомери.

11. Ало-ізо- $\alpha$ -кислоти – ало-ізо-гумулон, ало-ізо-когумулон, ало-ізо-адгумулон, їх цис- та транс-ізомери.

Класифікація їх ґрунтується на здатності до розчинення кожної з них у різних розчинниках, а також на особливостях впливу на якість охмеління сусла і пива як товарного продукту.

Серед комплексу сполук, що належать до загальних смол хмелю, найбільш цінними для пивоваріння є  $\alpha$ -кислоти. Уміст  $\alpha$ -кислот, залежно від селекційного сорту хмелю, коливається від 1,0 до 18% [1-5]. Вони мають основне значення в утворенні гіркоти пива при охмелінні сусла [2, 3, 9, 10]. Кількість  $\alpha$ -кислот є також основним ціноутворюючим фактором оцінки хмелю та продуктів його переробки.

Структурна формула  $\alpha$ -кислот має хінольне ядро з шести атомів вуглецю з одним подвійним зовнішнім зв'язком та двома ізопреноїдними групами (рис. 2.3).

До  $\alpha$ -кислот хмелю належать п'ять сполук, що містяться в шишках: гумулон, когумулон, адгумулон, прегумулон та постгумулон, що різняться між собою радикалом у другому атомі вуглецю бензольного кільця (рис. 2.4).

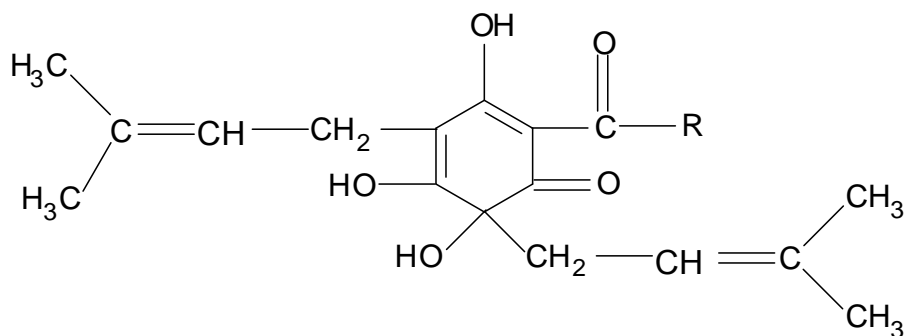


Рис. 2.3 Структурна формула  $\alpha$ -кислот

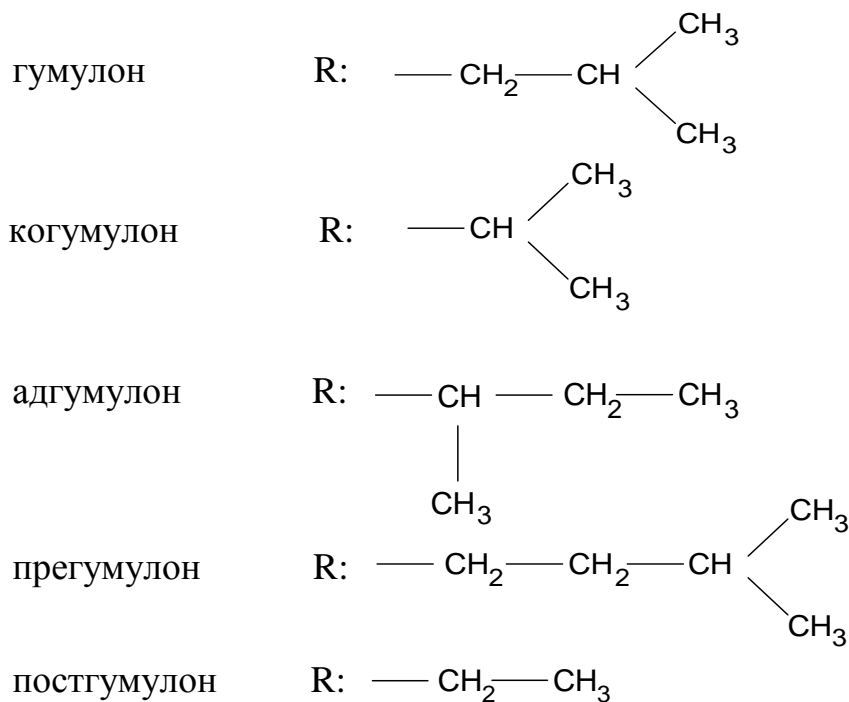


Рис. 2.4. Структурні формули радикалів гомологів  $\alpha$ -кислот.

Оскільки прегумулон та постгумулон містяться в хмелі в незначних кількостях, наводимо структурні формули перших трьох (рис. 2.5). Молекулярна маса когумулону 348, гумулону і адгумулону – 362.

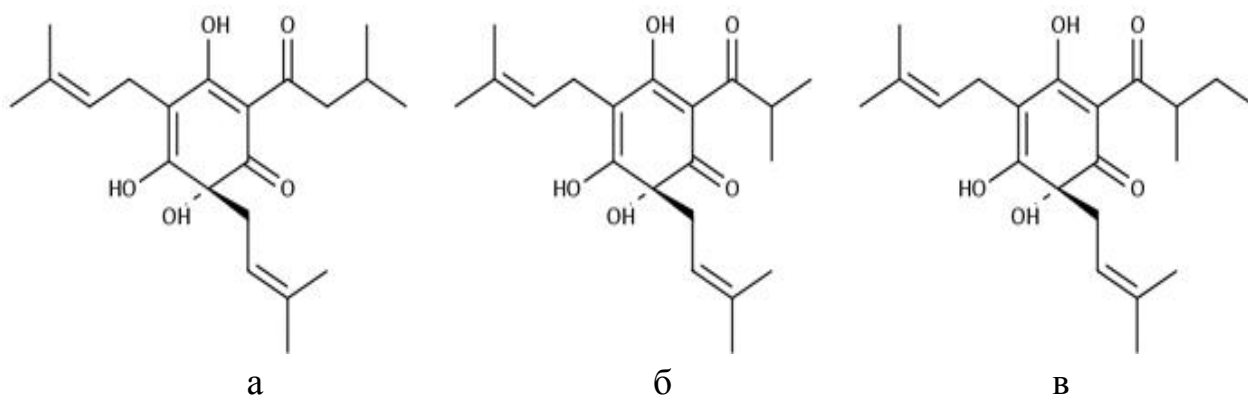


Рис. 2.5 Структурні формули гумулону (а), когумулону (б) та адгумулону (в)  $\alpha$ -кислот.

Альфа-кислоти – це кристалічні речовини без запаху. Смак їх інтенсивно гіркий, температура плавлення – 65°C. Для них характерна невисока розчинність у воді – 42,0 мг/ дм<sup>3</sup>. У суслі розчинність гумулону залежить від рН середовища: із збільшенням лужності розчинність їх зростає. Причому, залежно від довжини бічних ланцюгів ацильного залишку, у другого вуглецевого атома гексадієнового кільця змінюється розчинність гомологів  $\alpha$ -кислот. При цьому діє таке правило – чим довший боковий ланцюг, тим нижча розчинність. Тому розчинність когумулону набагато вища, ніж гумулону і адгумулону [1,5,11].

Альфа-кислоти добре розчиняються в органічних розчинниках (ефірі, етанолі, метанолі, гексані, хлористому метилені тощо). Завдяки наявності у гексадієнового кільця енольних груп, вони поведуться як слабкі кислоти. З катіонами свинцю (оцтовокислим свинцем) утворюють нерозчинні у спирті світло-жовті кристали свинцевої солі – гумулату свинцю. На цій властивості і базується кондуктометричне визначення  $\alpha$ -кислот в шишках хмелю та продуктах його переробки. В ультрафіолетовому світлі  $\alpha$ -кислоти дають лимонно-жовту флуоресценцію. В лужному метанолі вони мають два максимуми поглинання в УФ-області спектру за довжини хвилі 324 і 360 нм.

Разом з  $\alpha$ -кислотами гіркоту хмелю зумовлюють і  $\beta$ -кислоти. Це кристалічні речовини, кристали яких мають голчасту форму. Вони менш стійкі на повітрі ніж  $\alpha$ -кислоти, оптично не активні через відсутність асиметричного вуглецю у хінольному ядрі. Бета-кислоти не гіркі на смак, але в процесі окислення утворюються сполуки, що мають приємну гіркоту [1-5, 9-13]. Розчинність  $\beta$ -кислот у воді і суслі залежить від рН та температури, але значно нижча за розчинність  $\alpha$ -кислот. Максимум поглинання у лужному розчині метанолу знаходиться за довжини хвилі 355 нм. В УФ-світлі  $\beta$ -кислоти мають яскраво-блакитну флуоресценцію.

Уміст  $\beta$ -кислот залежно від селекційного сорту коливається від 1,5 до 14% [1, 4, 12, 13]. У складі гірких речовин свіжозібраного хмелю міститься не менш 30-42%  $\alpha$ -кислот та 20-58%  $\beta$ -кислот. В лупулінових зернах шишок хмелю синтезуються лише  $\alpha$ -кислоти,  $\beta$ -кислоти та ксантогумол, всі інші компоненти утворюються під час перетворення (окиснення, трансформації) цих сполук. Процес окиснення нативних гірких речовин і перетворення їх в м'які смоли починається вже під час дозрівання шишок. Але в свіжозібраному хмелі уміст неохарактеризованих м'яких смол незначний. Збільшення кількості м'яких смол і поява твердих смол відбувається у результаті сушіння та зберігання хмелесировини, коли умови для процесу окислення стають більш сприятливими. До складу  $\beta$ -кислот також входить п'ять гомологів (рис.2.6).

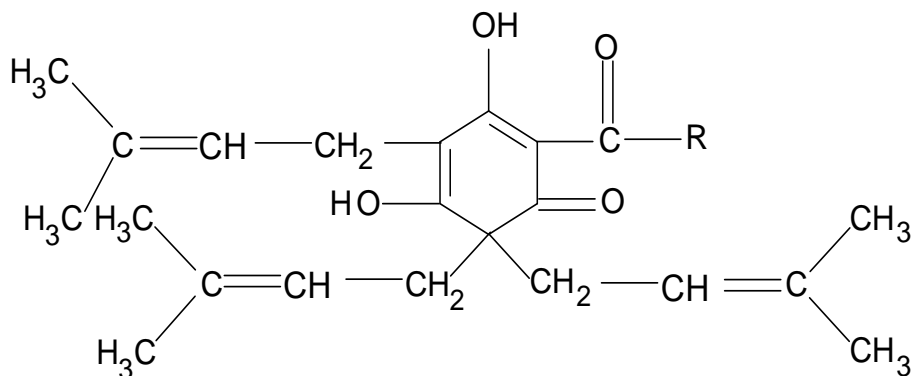


Рис. 2.6 Структурна формула  $\beta$ -кислот

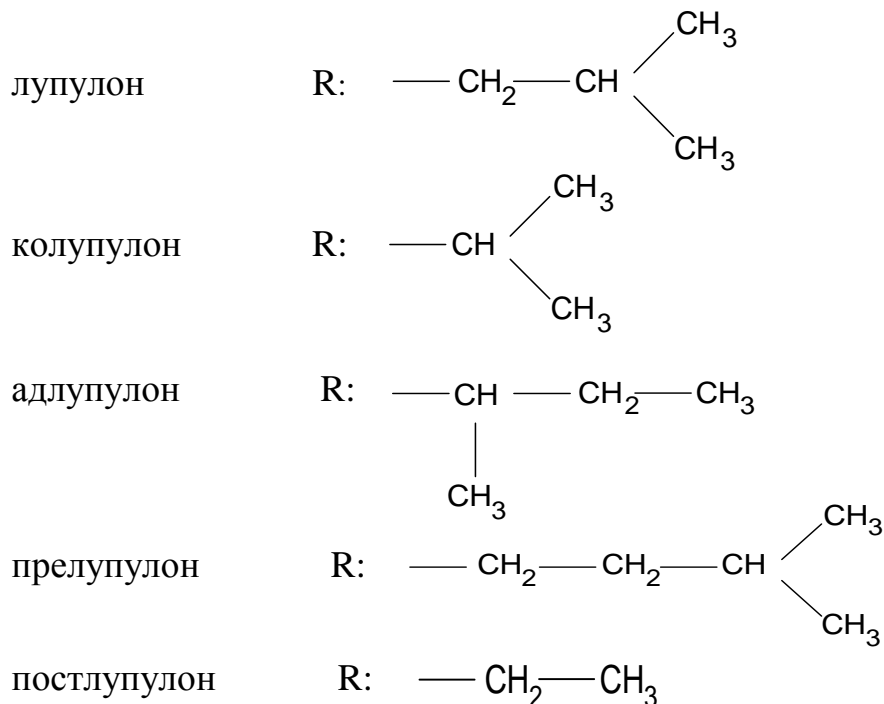


Рис. 2.7 Структурні формули радикалів гомологів  $\beta$ -кислот.

Під час зберігання хмелю  $\alpha$ -кислоти та  $\beta$ -кислоти поступово окислюються і полімеризуються, втрачаючи свою кристалічну структуру, перетворюючись при цьому в аморфні в'язкі речовини –  $\alpha$ - і  $\beta$ -смоли. Більш інтенсивніше гіркий смак має м'яка  $\beta$ -смола. Здатність м'яких смол до розчинення є вищою порівняно з вихідними гіркими кислотами. Вміст м'яких смол спочатку зростає за рахунок окислення  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот, а потім знижується в міру перетворення м'яких смол у тверді.

Тверді смоли складаються з гама- та дельта-смол і мають 9 фракцій. Три-валій час тверді смоли вважалися не бажаними при охмелінні сусла, але останні дослідження показали, що тверді смоли позитивно сприяють стабілізуючим властивостям піни, впливають на всі аналізовані ознаки при сенсорній оцінці та зі збільшенням концентрації фіксуються більш високі гіркі інтенсивності [14]. Було доведено, що хоча дельта-смоли мають гіркоту у 8 разів меншу, ніж гіркота  $\alpha$ -

кислот, але викликають більш тривале її відчуття. При окисненні 1 г  $\alpha$ -кислот утворюють 0,75 г дельта-смола [1].

Слід відзначити, що гіркота пива обумовлена, в основному, не  $\alpha$ -кислотами через їх незначну розчинність у воді, а ізо- $\alpha$ -кислотами, які утворюються в результаті ізомеризації  $\alpha$ -кислот в процесі кип'ятіння суслу з хмелем. При цьому шестичленне гексадієнове кільце  $\alpha$ -кислот в результаті інтрамолекулярного перегрупування перетворюється в п'ятичленне пентадієнове ізо- $\alpha$ -кислот (рис. 2.8) [1, 9-11].

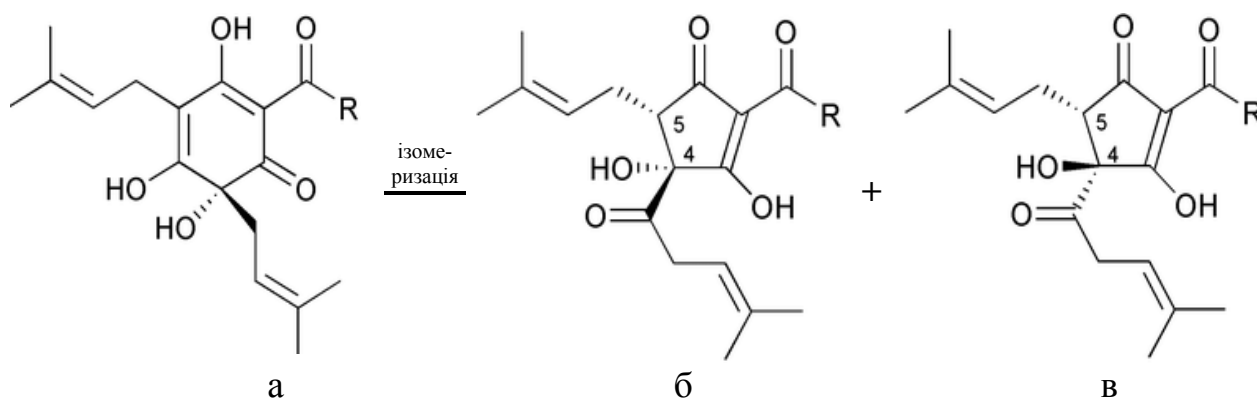


Рис. 2.8 Схема ізомеризації  $\alpha$ -кислот (а) в цис-ізо- $\alpha$ -кислоти (б) та транс-ізо- $\alpha$ -кислоти (в).

Як і самі  $\alpha$ -кислоти, так й ізо- $\alpha$ -кислоти є сумішшю п'яти гомологів, кожен із яких може існувати у вигляді цис- та транс-ізомерів. Тому ізо- $\alpha$ -кислоти представлені у вигляді 10 компонентів. Процес ізомеризації гумулому представлено на рис. 2.9.

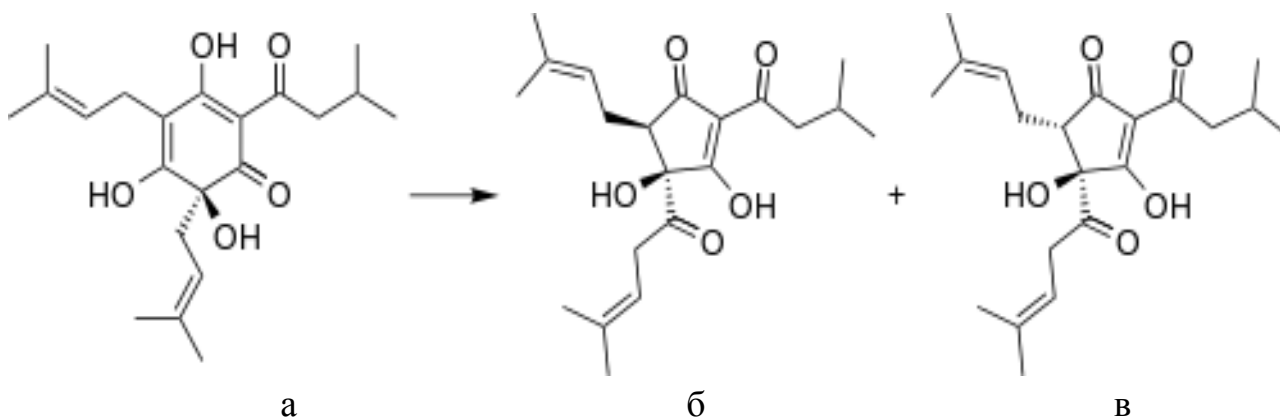


Рис. 2.9 Схема ізомеризації гумулому  $\alpha$ -кислот (а) в цис-ізо-гумулон (б) та транс-ізо-гумулон (в).

В невеликій кількості ізо- $\alpha$ -кислоти накопичуються уже в шишках хмелю при дозріванні (0,4-1,5%), але в основному вони утворюються в результаті ізомеризації  $\alpha$ -кислот при охмелінні суслу. Ізо- $\alpha$ -кислоти більш розчинні в пивному суслі й більш гіркі, ніж  $\alpha$ -кислоти та формують 90-95% загальної гіркоти пива. При цьому, слід зазначити, що лише 40-50%  $\alpha$ -кислот перетворюються в ізо- $\alpha$ -кислоти, а використання їх при виготовленні пива за класичною технологією не перевищує 25-30% [1-5, 9-11]. Решта 2/3  $\alpha$ -кислот залишаються не використаними, адсорбуючись на хмельовій дробині, завесах суслу, що видаляється з осадом

Ізо- $\alpha$ -кислоти надають пиву типового гіркового смаку, і залежно від бажаної гіркоти та типу пива, їх концентрація коливається від 10 до 100 мг/л [9]. Окрім реакції ізомеризації, ізо- $\alpha$ -кислоти піддаються як окислювальній, так і неокислювальній трансформації. І це негативно впливає на інтенсивність та якість гіркоти пива [9]. Як транс-, так і цис-ізо- $\alpha$ -кислоти чутливі до деградації за наявності реактивних видів кисню та світла. Транс-ізо- $\alpha$ -кислоти в пиві є помітно менш стійкими, ніж їх аналоги. При цьому одночасно розвивається різкий, зтяжний гіркий смак та утворюється дефект аромату, який виникає під час старіння пива [9]. Утворення летючих речовин із ізо- $\alpha$ -кислот після старіння пива пояснюється процесом циклізації транс-ізо- $\alpha$ -кислот у три- та тетрациклічні продукти розпаду. Ці енергонезалежні продукти розпаду транс-ізо- $\alpha$ -кислот були ідентифіковані лише нещодавно [9].

Відомо, що продукти ізомеризації  $\alpha$ -кислот: ізогумулон, ізокогумулон і ізоадгумулон мають приблизно однакову ступінь гіркоти. Однак, при кип'ятінні сусле з хмелем ізомеризація гомологів  $\alpha$ -кислот протікає з різною інтенсивністю утворення ізосполук. Так, гумулону ізомеризується від 35 до 41%, когумулону – 38-59%, а адгумулону від 41 до 67%. Напевно, причиною різної гіркоти в пиві і є кількісна різниця гомологів, що входять до складу вихідних  $\alpha$ -кислот хмелю.

Великого значення в утворенні смаку напою та якості гіркоти пива має якісний склад гомологів, що входять до складу вихідних  $\alpha$ -кислот хмелю після їх ізомеризації. Чеський хміль сорту Жатецький характеризується високим вмістом гумулону та адгумулону (до 80%), і невисоким вмістом когумулону, що сприяє утворенню ніжної гіркоти в пиві. Залежно від селекційного сорту на частку когумулону припадає від 14 до 50%  $\alpha$ -кислот. Благородні сорти хмелю мають до 30% когумулону. Натомість, в німецьких та американських високосмольних сортах, таких як Геркулес, Томагавк переважає когумулон (до 50%). Когумулон перетворюється в ізомер краще інших компонентів альфа-кислот. При переробці хмелю сортів з переважаючим вмістом когумулону, пиво містить, в основному, ізо-когумулон, причому якість гіркоти за даними T.Shellhammer M. Kusche та ін. значно гірша [5, 15-17]. Цій фракції приписують негативну роль в формуванні гіркоти пива. І навпаки, чим менше міститься когумулону в складі альфа-кислот, тим краща якість гіркоти напою. Збільшення частки когумулону в хмелі надає грубого відтінку гіркуватому смаку пива. Можливо, що якісна різниця в складі вихідних  $\alpha$ -кислот є одночасно причиною відомої різниці в якості гіркоти пива, яка буває дуже суттєвою.

Кількісний уміст когумулону у фракції  $\alpha$ -кислот є одним з характерних ознак селекційного сорту. Сорти хмелю з умістом когумулону 40-50% використовуються, в основному, для одержання екстрактів, ізомеризованих препаратів, оскільки в натуральному вигляді не застосовуються при виробництві пива.



При ізомеризації близько 4%  $\alpha$ -кислот перетворюються в алло-ізо- $\alpha$ -кислоти, які в 1,5 рази гіркіші, ніж ізо- $\alpha$ -кислоти. 25-30%  $\alpha$ -кислот перетворюються в абео-ізо- $\alpha$ -кислоти. Останні добре розчинні в воді, суслі та пиві, не гіркі на смак, але добре сприяють пінистості.

Вміст гумулінонів у хмелі (кристалічні речовини, досить гіркі, але приємні на смак) досягає 2%. Вважають, що кінцевим продуктом перетворення  $\alpha$ -кислот є гумулінові кислоти – речовини з терпко-гірким смаком. Під час охмеління сусла шестичленне кільце перегрупується в п'ятичленне, характерне для всіх ізо- $\alpha$ -кислот, гумулінонів, алло-ізо- $\alpha$ -кислот, псевдо-ізо- $\alpha$ -кислот та гумулінових кислот. Таким чином, п'ятичленна кільцева структура гірких речовин хмелю є більш стійкою порівняно з шестичленною, тому вона характерна для більшості сполук цієї групи речовин.

До складу м'яких смол входять продукти окислення  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот. Їхній вміст у свіжому хмелі складає 4-6%. Самі по собі вони здебільшого не визначаються, але разом з  $\beta$ -кислотами утворюють  $\beta$ -фракцію, що становить 8-10%. М'які смоли свіжого хмелю містять невелику кількість дезоксігумулонів [18], що є проміжними продуктами біосинтезу  $\alpha$ -та  $\beta$ -кислот (рис. 2.10).

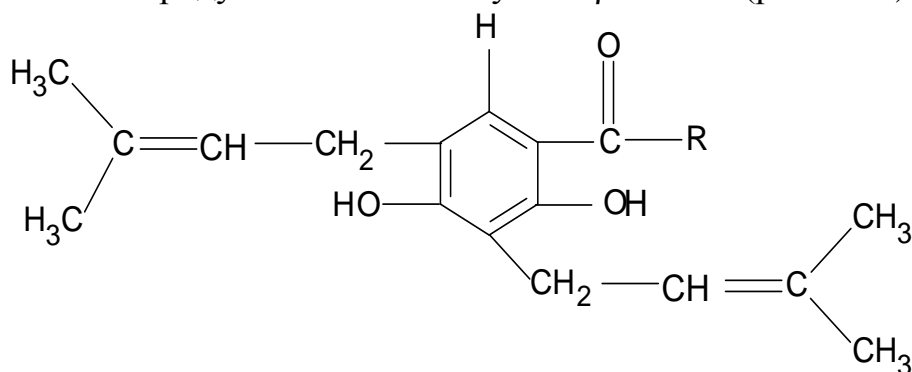


Рис. 2.10 Структурна формула дезоксігумулону.

Якщо процеси окислення хмелю пройшли майже повністю, то в ньому відзначається присутність гумулінових кислот, (рис. 2.11) розчинних у воді [18].

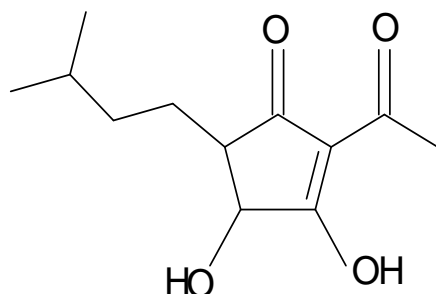


Рис. 2.11 Структурна формула гумулінових кислот

При окисленні  $\beta$ -кислот близько 80% їх перетворюється в гулупони (рис. 2.12), відомі також як  $\delta$ -кислоти. Вони є найбільш вивченими продуктами окислювання  $\beta$ -кислот. Це – масляниста світло-жовта рідина у вигляді олії, оптично неактивна. Гулупони мають різку, але приємну гіркоту. У свіжому хмелі їх

уміст становить 0,1–0,2%, але не перевищує 0,5%. В окисленому при зберіганні хмелі їх уміст досягає 3-4%. Розчинність гулупонів у суслі становить 35 мг/дм<sup>3</sup>, що значно вище порівняно з  $\beta$ -кислотами, розчинність яких становить лише 1,3 мг/дм<sup>3</sup>. У результаті глибокого окислювання гулупони перетворюються в гулупінові кислоти.

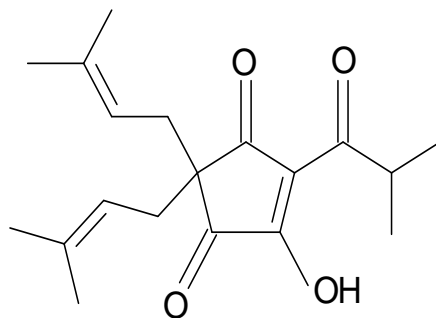
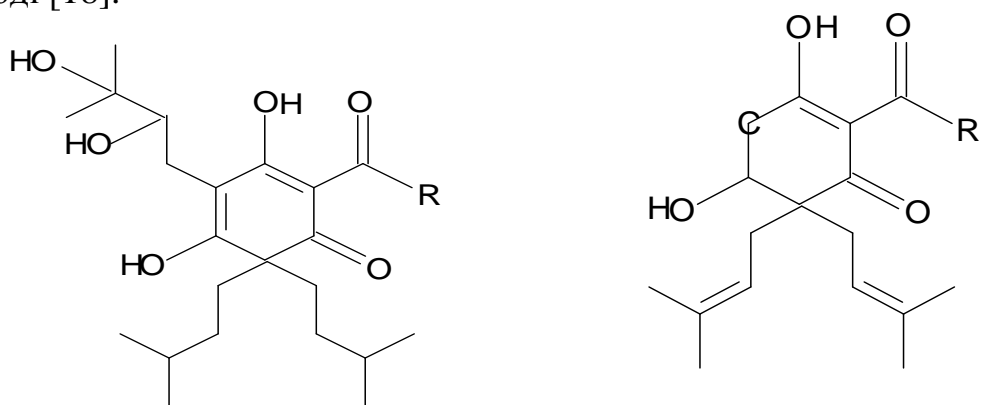


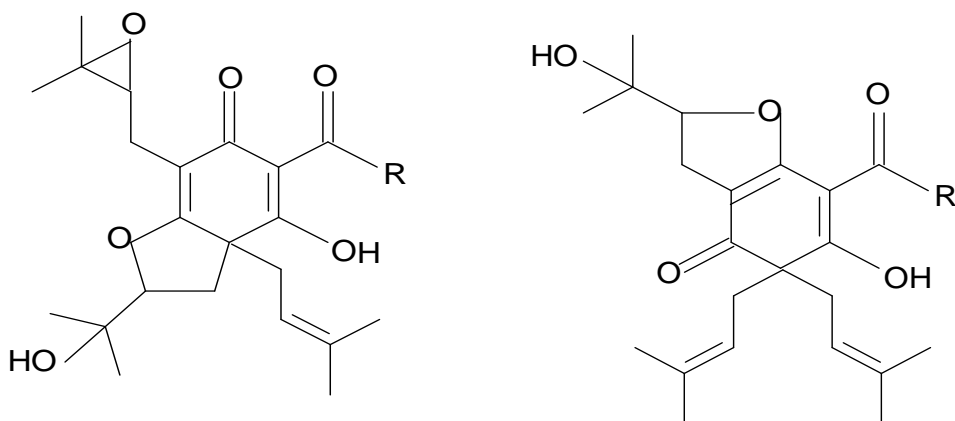
Рис. 2.12 Структурна формула гулупону

Інші продукти окислення  $\beta$ -кислот - лупдепи (рис. 2.13, а), лупдоли (рис. 2.13, б), лупокси (рис.2.13, в) та лупдокси (рис. 2.13, г) також добре розчиняються у воді [18].



а) лупдепи

б) лупдоли



в) лупокси

г) лупдокси

Рис. 2. 9 Структурні формули продуктів окислення  $\beta$ -кислот

Гулупон утворюється з  $\beta$ -кислот під час кип'ятіння сусла з хмелем і в такому вигляді переходить до готового пива. Вміст когулупону не перевищує 5% від загальної кількості всіх гірких речовин, які містяться у пиві. Гіркота гулупонів хоч і різка, але приємна, не є залишковою і становить від 1/3 до 2/3 гіркоти  $\alpha$ -кислот. Це підтверджено дослідними варками пива, які проводились у напіввиробничих умовах чехословацькими дослідниками з використанням для охмеління чистої БК. Вони довели, що гіркота її дорівнює 1/3 гіркоти  $\alpha$ -кислот. У практиці ж пивоваріння близько 2/3 БК залишаються невикористаними, адсорбуються в хмелевій дробині та осадах. Тому кращої якості вважається хміль, в якому вміст  $\beta$ -фракції в півтора рази більше  $\alpha$ -кислот. Це ще раз підтверджує, що різні представники гірких речовин хмелю мають різну гіркоту як за загальною інтенсивністю, так і за індивідуальними відтінками смаку.

Всі хмельові гіркі речовини в охмеленому суслі та пиві умовно об'єднуються аналітичним визначенням показника "спектрофотометрична величина гіркоти", що традиційно вимірюється в одиницях гіркоти європейської пивоварної конвенції ЄВС або Міжнародних одиницях гіркоти IBU (International Bitterness Units). Дуже суттєвим є те, що за цим показником можна прогнозувати якість готового пива вже на стадії одержання сусла. Можна оперативно коригувати норму хмелю та оптимізувати режим кип'ятіння сусла з хмелем.

Таким чином, у наданні гіркоти та інших необхідних для виготовлення пива властивостей мають найбільше значення  $\alpha$ -кислоти, але не лише вони, а й ряд інших гірких речовин, особливо  $\beta$ -фракція. Причому, у якій мірі це відбувається, залежить від стану цих речовин, хімічних їх перетворень у хмелі та в процесі охмеління сусла і пива, від співвідношення цих речовин у різних сортах хмелю та продуктах його переробки.

Необхідно відмітити, що  $\alpha$ -кислоти і, особливо,  $\beta$ -кислоти мають антибіотичні властивості і пригнічують розвиток грамположитивних та грамнегативних бактерій, але сприяють життєдіяльності дріжджів. Це дуже цінна їх властивість, яка має велике значення для технології пива, тому що при оптимальному вмісті в ньому гірких речовин підвищується мікробіологічна стійкість пива, і між тим, у процесі бродіння не пригнічується життєдіяльність дріжджів. Тобто, однією з основних їх властивостей є висока антисептична дія, що важливо для підвищення біологічної стійкості пива при зберіганні [13, 19].

Як уже було відмічено,  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислоти токсичні для кислотоутворюючих мікроорганізмів, інших грамположитивних бактерій та грибків, а при підвищеній концентрації пригнічують грамнегативні бактерії [19-21]. Ще в 1949 році було досліджено, що  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислоти досить ефективно призупиняли ріст туберкульозних бактерій [21].

Прокопчук А. Ф. та ін. (1979 р.) дослідили, що для пригнічення розвитку *Bacterium bulgaricus* необхідно майже в 2300 раз менше гумулону, ніж фенолу (карболової кислоти) – сильного антисептика, який використовують для дезінфекції.

Однаковий вплив здійснює така кількість фенолу та гірких речовин, мг: фенолу – 360; гумулону - 0,155 мг та  $\beta$ -кислот - 0,0435 мг. Досліджуючи властивості вуглекислотного екстракту хмелю, вони встановили, що його компоненти мають виражені бактерицидні та фунгицидні властивості. Вони діють, в основному, на грампозитивну та грибкову мікрофлору: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus haemolyticus*, *Streptobacillus* sp., *Bacillus mesentericus*, *Bac. anthracis*, *Bac. subtilis*, *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., які пригнічувалися при концентрації екстракту хмелю 0,5 % [1, 22].

Японськими вченими доведено, що  $\beta$ -кислоти хмелю затримують ріст бактерії *Helicobacter pylori*, якою інфікована майже половина населення планети, і яка спричиняє виникнення гастриту, виразки шлунку та дванадцятипалої кишки. Доведено взаємозв'язок між присутністю цієї бактерії та виникненням раку шлунку.

Відомо, що один із лупулонів  $\beta$ -кислот – колупулон, перешкоджає розвитку багатьох мікроорганізмів, в тому числі таких патогенів, як *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium tuberculosis* та *Mycobacterium phlei*. Мамчур Ф.І. (1984р.) також відзначив, що близько 40 видів патогенної мікрофлори чутливі до дії смол хмелю, що за антисептичністю хміль перевершує саліцилову кислоту.

М'які смоли також проявляють антимікробні властивості, але менш виражені у порівнянні з  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислотами. Деякі фракції твердих смол – дельта-смола проявляє антисептичну дію.

Відомо, що гіркі речовини хмелю посилюють секрецію шлункового соку і поліпшують апетит. Вони заспокійливо діють на центральну нервову систему, а також мають антисептичні властивості.

Чим нижче рН, тим сильніше антисептична дія гірких речовин хмелю в суслі і пиві [1, 18]. Молочнокислі бактерії також чутливі до них. Що стосується окремих компонентів гірких речовин, то встановлено, що колупулон перешкоджає розвитку таких патогенних мікроорганізмів, як *Staphylococcus aureus*, *M. tuberculosis*, а гумулон пригнічує розвиток деяких грибків. Науковці припускають, що антибіотичний ефект гірких речовин хмелю, обумовлений пошкодженням, якимось чином, клітинної мембрани мікроорганізмів [19, 20]. Що стосується токсичної дії, то про безпечність гірких речовин можна говорити лише при невисоких їх концентраціях в розчині.

Таким чином, хміль є одним з найбільш багатих джерел біологічно активних речовин. Отримані результати досліджень вчених минулого та сьогодення свідчать про високий спектр активності гірких речовин хмелю щодо грампозитивних мікроорганізмів, стрептококів, стафілококів, дифтероїдів, актиноміцетів та ін.) і грибків роду *Candida* та обґрунтовують перспективність розробки нових лікарських засобів з бактерицидними властивостями.

Спільно з науковцями ДУ «Інститут мікробіології та імунології ім. І.І. Мечникова НАМН України» із продуктів хмелю виділено біологічно ак-

тивні субстанції, які виявляють високий ступінь протимікробної дії [23- 24]. Розроблено протимікробний засіб для профілактики і лікування захворювань ротової порожнини. Це дало змогу отримати препарат (гельова композиція), що володіє високою антибактеріальною та протигрибковою активністю відносно анаеробних та аеробних бактерій та грибків роду *Candida*, які спричиняють захворювання пародонта, в тому числі двадцяти одного клінічного штаму домінуючих різновидів збудників запальних захворювань ротової порожнини.

Таким чином, гіркі речовини хмелю представлені великою кількістю сполук, які обумовлюють різні властивості хмелю та продуктів його переробки, де вони застосовуються і по різному на них впливають. Деякі з них знаходяться в шишках хмелю в дуже мізерних кількостях і не мають великого значення для пивоваріння, хлібопечення, але є важливими компонентами для фармації. Але основними найважливішими компонентами, що характеризують товарну якість хмелю, є гіркі речовини,  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислоти, яким приділено значну увагу в розробках об'єктивних методів їх аналізу, гармонізованих до вимог Європейської Пивоварної Конвенції.

## 2.2. Поліфенольні сполуки хмелю

Поряд з найбільш цінними гіркими речовинами велике значення мають поліфенольні сполуки хмелю. Фенолами називаються ароматичні сполуки, що мають функціональну гідроксильну групу (фенольну оксигрупу), безпосередньо зв'язану з бензольним кільцем. Основним структурним елементом фенольних сполук є саме ароматичне (бензольне) кільце, в якому шість атомів вуглецю, завдяки чередуванню одинарних та подвійних зв'язків, утворюють плоску, досить стабільну конфігурацію. Водні розчини фенольних сполук мають кисле середовище та легко окислюються. Сполуки, що мають одну або декілька оксигруп називають поліфенолами [1]. До них відносяться речовини, в молекулах яких є бензольне кільце, що вміщує одну, дві та більше гідроксильних груп, а також їх функціональні похідні. До складу молекул поліфенолів входить декілька ароматичних кілець.

Встановлено та ідентифіковано понад 5000 природних фенольних сполук. більшість із них є активними метаболітами клітинного обміну і відіграють значну роль в різних фізіологічних процесах рослини. Фенольні сполуки частіше називають одним словом – поліфеноли через їхню складність і різноманітність.

Поліфеноли хмелю є однією із основних груп біологічно активних сполук, які визначають його надзвичайно різноманітні, в тому числі і лікувальні властивості. Вміст загальних поліфенолів у шишках хмелю залежить від сорту, метеорологічних умов року, живлення, строків збирання, якості обробки зібраного врожаю, а також від умов та терміну його зберігання [1].

Встановлено, що поліфеноли зосереджені, в основному, в пелюстках шишок хмелю. За даними М.Ляшенка 74% їх знаходиться в пелюстках хмельової шишки, 22% – в лупулінових залозках і близько 4% їх міститься у веретенці [1, 25].

За хімічною будовою фенольні сполуки дуже різноманітні, тому їх важко достатньо повно класифікувати. Суміш поліфенолів – це аморфна речовина сірого кольору, досить легкорозчинна у воді, особливо гарячій і має гіркий в'язучий смак. Водний розчин характеризується як колоїд, що має слабо кислу реакцію.

Поліфенольні речовини хмелю в основному є флавоноїдами (рис. 2.10) і представлені лейкоціанами, катехінами, глікозидами флавонів, а також фенолкарбоновими кислотами.

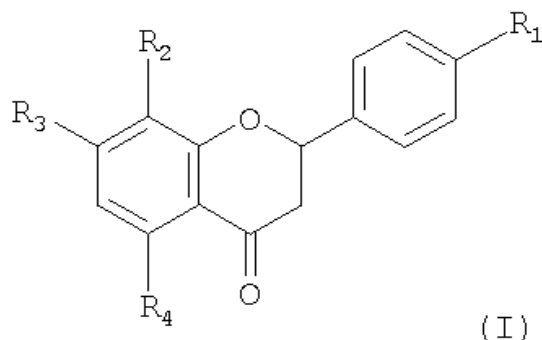


Рис. 2.10 Загальна формула флавоноїдних сполук

Лейкоціани та катехіни є найбільш лабільними, найменш окисленими сполуками, а тому вони легко окислюються при нагріванні, освітленні сонячними променями та під дією окислювальних ферментів. Так, незабарвлені лейкоціани при нагріванні в кислому середовищі перетворюються в забарвлені у пурпурний колір антоціани, що необхідно враховувати в пивоварінні. Флавоїди є більш окисленою формою поліфенолів і тому мають меншу реакційну здатність. З фенолкарбонових кислот у хмелі знайдені галлова, протокатехова, кофейна та хлорогенові кислоти.

Димери лейкоантоціанідинів з катехінами називаються проантоціанідинами та відносяться до конденсованих поліфенольних сполук. Ці сполуки взаємодіють з білками суслу, утворюючи нерозчинні поліфенольно-білкові комплекси, які випадають в осад.

Поліфенольні сполуки, які переходять у пиво з хмелю й солоду є дуже різноманітними за своєю масою та будовою, а отже і властивостями. Всього в складі поліфенолів хмелю ідентифіковано 90 компонентів, в тому числі й ті, що за старою класифікацією, називають дубильними речовинами.

Хмельові поліфеноли відіграють надзвичайно важливу роль у пивоварінні. Вони є антиоксидантами, підвищують відновлювальну здатність пива та впливають на стабільність смаку. Під час кип'ятіння суслу з хмелем поліфеноли хмелю у вигляді негативно заряджених колоїдних речовин активно реагують з азотистими речовинами солоду, що мають позитивний заряд. В результаті утворюються білково-поліфенольні нерозчинні комплекси, які виводяться з осадом. Таким чином, вони не тільки освітлюють сусло перед бродінням, тим самим змен-

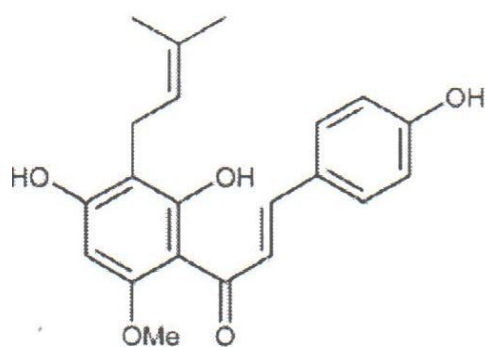
шуючи присутність високомолекулярних білкових сполук – попередників помутніння пива, а також приймають незамінну та безпосередню участь разом з гіркими речовинами в утворенні смаку напою, сприяють пінистості. Але надлишок, особливо високомолекулярних фенольних сполук солоду, може спричинити небажане передчасне помутніння пива. Також високомолекулярні поліфеноли при тривалому кип'ятінні створюють неприємний терпкий присмак в пиві. Отже поліфенольні речовини хмелю впливають на смак і якість пива не самотійно, а в комплексі з гіркими речовинами хмелю, білками і амінокислотами сусла.

Безумовно, на смак та аромат пива, виготовленого з різних сортів хмелю, впливає також неоднаковий вміст у них поліфенольних сполук.

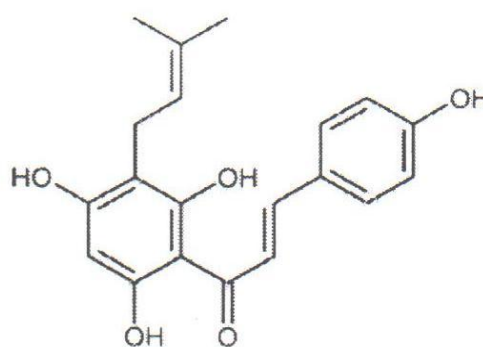
Ще Салач та інші дослідники, аналізуючи якість хмелю залежно від вмісту в ньому поліфенолів, відмітили, що в чеських сортах їх значно більше порівняно з сортами хмелю інших країн. Так, вміст поліфенолів в хмелі чеського сорту Жатецький (Saaz), що відрізняється найвищою якістю, становить 5,2-5,9%, тоді як в американських сортах цієї сполуки не більше 2,6%. Вони вбачали високий вміст поліфенолів у Жатецькому хмелю як його перевагу над іншими сортами. Вчені сьогодні теж стверджують, що найкращою якістю відзначається пиво, виготовлене з хмелю, що містить близько 5% поліфенолів [26, 27].

Дослідження останніх років свідчать, що поліфеноли справляють на організм людини фізіологічно корисну дію: зміцнюють імунну систему, захищають від інфекцій і запалення, є профілактикою щодо серцево-судинних захворювань і діабету та знижують ймовірність захворювання на рак.

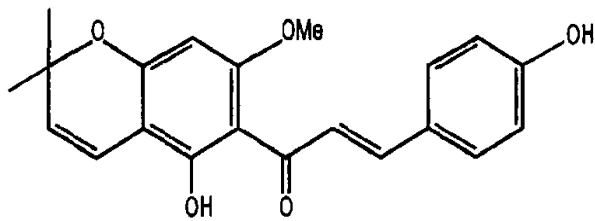
Центральне місце серед хмельових поліфенолів займає група унікальних сполук, що відноситься до пренільованих флавоноїдів халконового і флаванонового типів. В даний час [28, 29] в хмелі виявлено більше двох десятків сполук, що відносяться до групи пренільованих флавоноїдів. За даними Стевенса (1998 р.) найбільшого значення має ксантогумол, вміст якого становить від 80 до 90% загальної кількості пренілфлаваноїдів (рис. 2.11). Значно менше, від 2 до 3%, міститься десметілксантогумолу, дегідроциклоксантогумолу – 2-4% і дегідроциклоксантогумолу-гідрату – від 3 до 6%. Решта пренілфлаваноїдів, в тому числі 6-пренілнарінгенін, 6-геранілнарінгенін і гормонально-активний компонент 8-пренілнарінгенін зустрічаються в шишках хмелю в незначних кількостях.



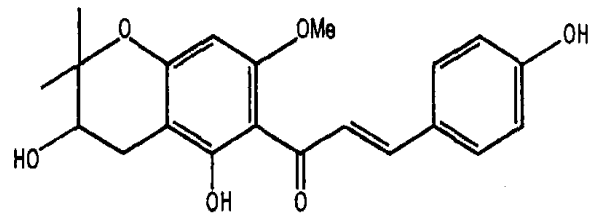
Ксантогумол



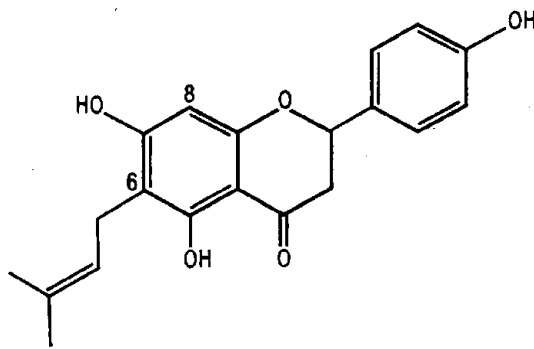
Десметілксантогумол



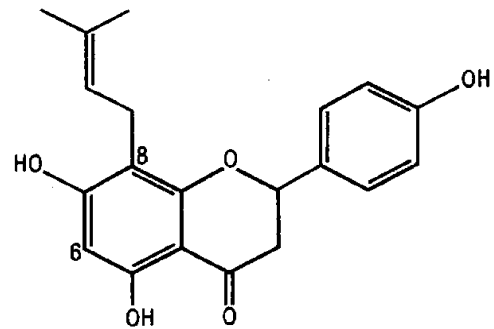
Дегідроциклоксантогумол



Дегідроциклоксантогумол-гідрат



6 - пренілнарінгенін



8 - пренілнарінгенін

Рис. 2.11. Структурні формули пренільованих флавоноїдів хмелю.

При біосинтезі ксантогумол локалізується разом з хмельовими смолами та ефірною олією в лупулінових залозках. З хмельовими смолами у цієї речовини є й інші загальні властивості, наприклад, ізомеризація в процесі кип'ятіння суслу з хмелем або екстрагування органічними розчинниками.

Дослідженнями Стевенса та іншими вченими Орегонського державного університету встановлені характеристики пренільованих флавоноїдів хмелю (табл. 2.).

Таблиця 2. Молекулярна маса пренільованих флавоноїдів хмелю та їх максимуми поглинання в УФ-області спектру (в метанолі)

№	Пренільований флавоноїд	Молекулярна маса	Максимум поглинання, нм
1	Ксантогумол	354	368
2	Ізоксантогумол	354	287, 325
3	8-пренілнарінгенін	340	291, 334
4	6-пренілнарінгенін	340	291, 334
5	Дегідроциклоксантогумол гідрат	370	372
6	десметілксантогумол	340	366
7	6-геранілнарінгенін	408	293



Наявність ксантогумолу в хмелі було встановлено ще в 1967 році. Однак через те, що ця сполука знаходилася у фракції твердих смол, яка вважалася небажаною серед гірких речовин при виготовленні пива, їй не приділялося належної уваги і вона практично не досліджувалася. І лише в кінці минулого століття [30-31], в зв'язку з виявленням їх високої біологічної активності, вчені почали активне вивчення даних речовин.

Пренілфлавоноїди хмелю сьогодні є центром уваги медичних досліджень вчених Японії, США, Німеччини, Чехії та інших країн Західної Європи. Пренільовані флавоноїди хмелю володіють надзвичайно широким спектром біологічної активності. Зокрема, ксантогумол в даний час вивчається як потенційний протираковий засіб. Про антиканцерогенну дію ксантогумолу вперше було повідомлено в березні 1998 року на конференції Американського товариства токсикології в Сієтлі дослідниками Орегонського університету. Було досліджено, що ксантогумол може знешкоджувати канцерогенні сполуки шляхом блокування окремих негативних ферментних систем, зокрема Цитохром Р450, сприяє пошкодження ДНК, в результаті чого змінюється генетична інформація клітини. Ксантогумол повністю зупиняє дію таких ферментів.

Пренільовані флавоноїди хмелю виявляють антиканцерогенні, фітоестрогенні, антиоксидантні та противірусні властивості. Ксантогумол у біологічних тестах виявився найактивнішою сполукою серед пренілфлавоноїдів. Його активність в 100 разів вища, ніж відомого поліфенолу червоного вина ресвератролу. Науковцями представлено досить широкий спектр противірусної дії пренілфлавоноїдів хмелю [32-40]. У культурі клітин, збагачені ксантогумолом екстракти хмелю, помірно пригнічують репродукцію вірусу діареї великої рогатої худоби, який служить сурогатною моделлю вірусу гепатиту С людини HCV, вірусу простого герпесу типу 2 HSV-2 і риновірусу [41]. Встановлена також антиоксидантна активність пренілфлавоноїдів, їх дія проявляється в нейтралізації активних радикалів кисню і гальмуванні процесів вільнорадикального окиснення, що лежать в основі розвитку серцево-судинних захворювань [33, 42, 43]. Також вченими встановлено, що кісткова ресорбція в значній мірі пригнічується деякими речовинами хмелю, перш за все, ксантогумолом і гумулоном. Дані сполуки одночасно вважаються перспективними терапевтичними засобами при остеопорозі. Антиоксидантні властивості пренілфлавоноїдов запобігають окисненню ліпопротеїдів «low density», в результаті чого знижується ризик виникнення серцево-судинних захворювань [33]. Цитотоксичну дію ксантогумолу, дегідроксантогумолу та ізо-ксантогумолу на ракові клітини різних органів людини була відзначена при концентраціях від 0,1 до 100 мкм [44].

Слід зазначити, що за даними експериментального вивчення ксантогумол виявив суттєву хіміопротекторну активність по відношенню до процесів онкогенезу, включаючи окремі стадії механізмів інгибування проліферації та метастазування [45]. Встановлено, що він є активним модулятором активності ферментів, зокрема хінонредуктази та ферменту СYP450, а також тих, що приймають пряму чи опосередковану участь в метаболізмі та детоксикації канцерогенів (пригнічення утворення та поглинання активних форм кисню, включаючи утворення супероксид-аніону та оксиду азоту) [46].

Нині все частіше появляються наукові роботи, присвячені значенню фітоестрогенів в харчуванні людства [47]. Дослідження з пошуку в хмелі гормональних сполук були започатковані ще в середині ХХ століття. В 1953 році німецькі вчені вперше виділили із шишок хмелю гормонально активний компонент, а в 1999 році англійським і бельгійським вченим вдалося встановити його хімічну природу [42]. Гормональна (естрогенна) дія 8-пренілнарінгеніну висвітлена і доведена в багаточисельних дослідженнях. Він відноситься до найбільш ефективних фітоестрогенів. На противагу 8-пренілнарінгеніну у ксантогумолу не виявлено естрогенної активності. Фітоестрогенам сьогодні надають позитивну фізіологічну роль в попередженні хронічних захворювань. Вважається, що в харчуванні жителів Західної і Центральної Європи спостерігається дефіцит фітоестрогенів, що може негативно позначатися на стані здоров'я [33, 47]. Наприклад, в порівнянні з азіатськими країнами концентрація фітоестрогенів в раціоні європейців приблизно в сто разів менше. Багаточисельні дослідження про взаємозв'язок між харчуванням і здоров'ям людини показали, що в Японії та інших країнах Азії порівняно з країнами західної Європи спостерігається значно нижчий рівень серцево-судинних та онкологічних захворювань. Якщо в Японії внаслідок вживання блюд із сої денний раціон містить майже 100 мг фітоестрогенів, то в країнах Європи лише декілька міліграм. У сої відносно висока концентрація відомого фітоестрогену – геністеїну. Тому актуальним питанням сьогодення є дослідження джерел та можливостей збільшення їх щоденного споживання. Одним із таких джерел можуть бути пренілнарінгеніни хмелю, які виявляють фітоестрогенну активність. Фітоестрогени проявляють антиканцерогенну дію і значно знижують ризик виникнення гормональнозалежних утворень, наприклад, раку молочної залози, матки і простати [33].

Дослідження останніх десяти років, проведені в США, Японії і Європі засвідчили, що 8-пренілнарінгенін хмелю досить активний, як і відомі фітоестрогени – геністеїн і куместрол. Проте за ефективністю дії 8-пренілнарінгенін поступається активності жіночому статевому гормону естрогену [42]. 8-пренілнарінгенін

є перспективним в лікуванні та профілактиці кліматичних розладів у жінок, який виникає внаслідок зменшення вироблення естрогенів яєчниками, що веде до безсоння, приливів жару та психічних розладів. В разі хронічної нестачі в організмі жінок естрогену виникає тяжке захворювання остеопороз. В Центрі Медичних Досліджень в Лейдені (Нідерланди) проведені перші дослідження гормональної дії 8-пренілнарінгеніну на жіночий організм, при цьому одноразова доза становила 750 мг, яка добре переносилась. Результати досліджень підтверджують, що ця сполука може стати ефективним засобом при лікуванні та профілактиці даних захворювань [42].

В Інституті молекулярної біології Чехії проводяться ґрунтовні дослідження біосинтезу пренілфлавоноїдів методами молекулярної генетики. Завдяки цим дослідженням встановлені гени, що відповідають за синтез пренілфлавоноїдів в чеських сортах хмелю. За допомогою геномного аналізу у клонів хмелю Освальда було виявлено шість генів, які близькі до халконсинтетази. Проте до цього часу не ідентифіковані регулярні гени, що визначають кількість пренілфлавоноїдів хмелю.

В шишках хмелю вміст 8-пренілнарінгеніну дуже низький і становить 0,003 - 0,006%. З огляду на це, хміль не можна вважати сировиною з високою естрогенною дією. Для більш ефективного використання естрогенного потенціалу 8-пренілнарінгеніну хмелю, слід вести селекцію даної культури з одержанням генотипів з підвищеним умістом цього компоненту, розробити технологію його виділення в чистому вигляді та концентрування.

В результаті сумісних досліджень з Публічним акціонерним товариством «Науково-виробничий центр «Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод» на основі біологічно активних речовин шишок сорту Ксанта розроблено спосіб отримання екстракту хмелю, збагаченого пренільованими флавоноїдами з естрогенною дією, з можливостями використання їх як засобів для регулювання вікових гормональних клімактеричних порушень [46].

Виходячи із обґрунтованої практичної зацікавленості в пренільованих флавоноїдах хмелю, слід звернути увагу на основне харчове джерело даних компонентів – пиво та продукти харчування, в яких застосовується хміль. Залежно від технологічного процесу пивоваріння та сорту хмелю, що при цьому використовується, концентрація даних сполук в продукті може досягати більше 4 мг/дм<sup>3</sup>. Відомо, що домінуючим пренільованим флавоноїдом в сировині є халкон ксантогумол. Під час кип'ятіння пивного суслу з хмелем приблизно 70% ксантогумолу трансформується в ізоксантогумол (4',7-дигідрокси-5-метокси-8-пренілфлаванон), який також має високий антиканцерогенний потенціал (рис. 2.12).

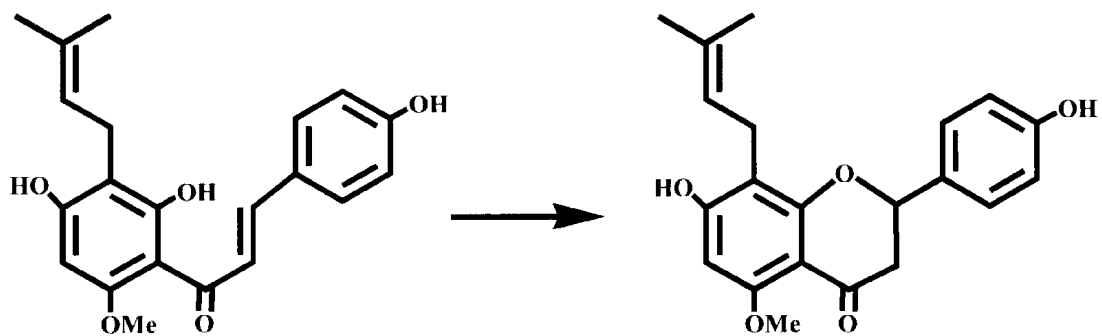


Рис. 2. 12. Схема ізомеризації ксантогумолу в ізоксантогумол.

В процесі охмеління сусла на білково-поліфенольних комплексах адсорбується до 26% ксантогумолу, а в процесі бродіння пивні дріжджі поглинають його до 32%. В пиво з цієї кількості потрапляє близько 30%. За даними Стевенса уміст пренілфлавоноїдів у пиві становить (мг/дм<sup>3</sup>): ксантогумолу – 0,09-0,34; ізоксантогумолу – 1,1-3,4; 8-пренілнарінгеніну – 0,013-0,017; 6-пренілнарінгенін – 0,031-0,038 і геранілнарінгеніну – 0,005-0,011 [42, 48].

Таким чином основним пренілфлавоноїдом пива є ізоксантогумол, концентрації якого коливаються від 500 мкг/ дм<sup>3</sup> (лагер/пілснер) до 4 мг/дм<sup>3</sup> (міцний ель). Щодо іншого халкону, десметилксантогумолу, то внаслідок термічної ізомеризації він трансформується до 8-пренілнарінгеніну та 6-пренілнарінгеніну в варіабельних співвідношеннях між собою. Хоча максимальна концентрація 8-пренілнарінгеніну в пиві може досягати 100 мкг/дм<sup>3</sup>, загальна естрогенна активність напою є в 500-1000 разів нижча в порівнянні з небезпечною концентрацією, визначеною на щурах *in vivo* ( $\approx 100$  мг/дм<sup>3</sup>) [46]. Крім того, сучасне масове виробництво пива застосовує екстракти хмелю, а не цільну його сировину, що суттєво знижує або виключає вміст 8-пренілнарінгеніну в кінцевому продукті [46].

Ксантогумол та ізоксантогумол є, як передбачається, основними сполуками, що визначають позитивний вплив пива на здоров'я людини при помірному його споживанні [33, 35, 49, 50]. У зв'язку з цим, в даний час в світовій практиці хмелярства, актуальним завданням є створення сортів хмелю з підвищеним умістом ксантогумолу, а в практиці пивоваріння актуальним питанням є підвищення вмісту пренільованих халконів у пиві, розробка технологій виробництва пива, безалкогольних напоїв і хмельових екстрактів, збагачених ксантогумолом, призначених для пивоваріння, харчової, фармацевтичної та інших галузей людської діяльності.

Тестування позитивних властивостей ксантогумолу та інших споріднених йому речовин постійно триває в умовах *in vitro* і в природних умовах. Враховуючи це, можна очікувати, що хміль, як природне джерело біологічно активних

сполук, знайде широке застосування в інших галузях людської діяльності, і його виробництво в майбутньому буде зростати.

Одним із авторів даної монографії М. Ляшенком вперше на початку 80 років ХХ століття досліджено кількість ксантогумолу в українських та закордонних сортах хмелю, а також його накопичення в процесі формування і дозрівання шишок хмелю [1]. Варто зазначити, що кількість ксантогумолу в шишках хмелю є сортовою ознакою, генетично закріпленою для кожного сорту і коливається від 0,2 до 2,1% [38, 43, 51]. Кількісний уміст ксантогумолу може бути одним з біохімічних критеріїв ідентифікації сорту.

Згідно багаторічних досліджень серед українських сортів хмелю максимальна кількість ксантогумолу міститься в шишках сортів Руслан і Ксанта – 1,16 і 1,06 % відповідно, а мінімальна його кількість визначена в шишках гіркого сорту Альта. Серед європейських сортів найбільше ксантогумолу міститься в німецькому сорті Халертау Таурус (Hallertauer Taurus) 0,9-1,0%, до 1% в чеському сорті Агнус (Agnus) та англійському сорті Адмірал (Admiral), що містить 0,95-1,09% даної сполуки. Максимальна кількість ксантогумолу формується в шишках хмелю у фазі повної технічної стиглості. Між накопиченням ксантогумолу та  $\alpha$ -кислот в процесі формування і дозрівання шишок окремо взятого сорту існує тісна кореляційна залежність [43, 51].

Кількісне та якісне визначення поліфенольних сполук становить невід'ємну частину комплексу умов подальшого оптимального управління технологією пива, особливо із врахуванням перспективи виробництва і використання нових продуктів переробки хмелю для пивоваріння та фармацевтичних препаратів, рецептурним компонентом в яких є сполуки хмелю. Найбільш часто використовують три методи визначення суми поліфенольних сполук в шишках хмелю та продуктах його переробки: метод фотометричного титрування за Левенталем, колориметричний метод Де Клерка та колориметричний метод Фоліна. Останній включено в чинний державний стандарт, що регламентує методи визначення показників якості хмелю [52]. Слід відмітити також достатньо апробований метод Єруманіса, суттєвою перевагою якого є практична можливість ідентичного виміру поліфенолів як у хмелі, так і в суслі й пиві [53]. Враховувати широке розмаїття поліфенольних сполук хмелю необхідно прискорювати розробки й застосування надійних об'єктивних методів їх аналізу.

### **2.3. Ефірна олія хмелю.**

Ефірна олія хмелю, поряд з гіркими речовинами, є одним з основних показників пивоварної якості хмелю. Хміль надає пиву не лише пікантну гіркоту і

особливі смакові нотки, а й неповторну пряність. Відбувається це завдяки різноманіттю складових ефірної олії та ароматичних речовин, що містяться в шишках хмелю і надають пиву своєрідного хмельового аромату. Хоча частка цих речовин в складі шишок, залежно від селекційного сорту, коливається від 0,05 до 4,2 мл на 100 г сухої речовини [1, 54-56], вони є вирішальними в ароматиці хмелю та пива. За даними досліджень, проведеними в Науково-дослідному інституті пивоваріння в Берліні Ілоною Шнайдер, в готовому пиві чітко відчуваються хмельова олія за концентрації  $10 \text{ ppm} = 0,001\%$  [55]. Крім того ефірна олія хмелю використовується при виробництві лікарських препаратів і в парфумерії.

Ефірна олія накопичується в шишках поступово, впродовж усього періоду їх формування, досягаючи максимуму в період технічної стиглості хмелю. Різні сорти хмелю відрізняються кількістю та якісним складом ефірної олії. Кількість ефірної олії залежить від безлічі факторів: регіону й умов вирощування, строків збирання врожаю, режимів сушки і терміну зберігання шишок хмелю. Слід зазначити, що у сортах хмелю з роками змінюється загальна кількість ефірної олії, проте співвідношення її компонентів зберігається, тобто її хімічний склад є сортовою ознакою та контролюється на рівні геному. Агротехніка вирощування, внесення добрив, погодні умови впливають лише на кількість ефірної олії в шишках хмелю, тоді як її якісний склад для певного сорту залишається незмінним [1,4]. Отже, склад ефірної олії є одним із надійних біохімічних критеріїв ідентифікації селекційних сортів хмелю та встановлення сортової приналежності хмелепродукції.

Характеристики компонентів хмелю постійно змінюються на всьому проміжку їх життя – від дозрівання шишок на плантації до часу перебування пива на полиці супермаркетів.

До сьогоднішнього дня ще не вивчені і не проаналізовані всі речовини хмелю, в тому числі і ефірна олія. Ефірна олія хмелю, яка в значній мірі визначає смак та аромат пива, являє собою суміш з більш 300 компонентів, що мають різну температуру кипіння. Склад ефірної олії дуже складний і представлений різними класами органічних сполук. Вчені вперше виділили деякі з цих компонентів майже 200 років тому, а імена їм були дані Альфредом Чепменом в кінці XIX століття. Але в 1950-х роках була винайдена газова хроматографія, яка допомогла дослідникам ідентифікувати компоненти ефірної олії. Склад олії змінюється, залежно, насамперед, від сорту хмелю і від безлічі інших чинників, але більшість їх компонентів (50-80%) – це вуглеводні: моно- і сесквітерпени, 20-50% з яких – окислені. Інші компоненти складають фракцію, що містять кисень: спирти, кислоти, альдегіди, ефіри, кетони тощо. Вони є найбільш представницькою групою

в складі ефірної олії, хоча на їх частку припадає лише 20% загальної її кількості. І менше 1% – це сірчисті речовини [1, 4, 55, 57-61].

Більшу частину вуглеводневої фракції складають монотерпеноїди та сесквітерпеноїди, основними з яких є чотири сполуки: монотерпен – мірцен і сесквітерпени: каріофіллен, гумулен, а також в деяких сортах додатково фарнезен або  $\alpha$ - і  $\beta$ -селініни. Монотерпеноїди і сесквітерпеноїди ефірної олії хмелю мають високу бактерицидну властивість, яка в 6-8 разів вища порівняно фенолом [1, 55, 56]. Компоненти ефірної олії хмелю представлено на рис. 2.13.

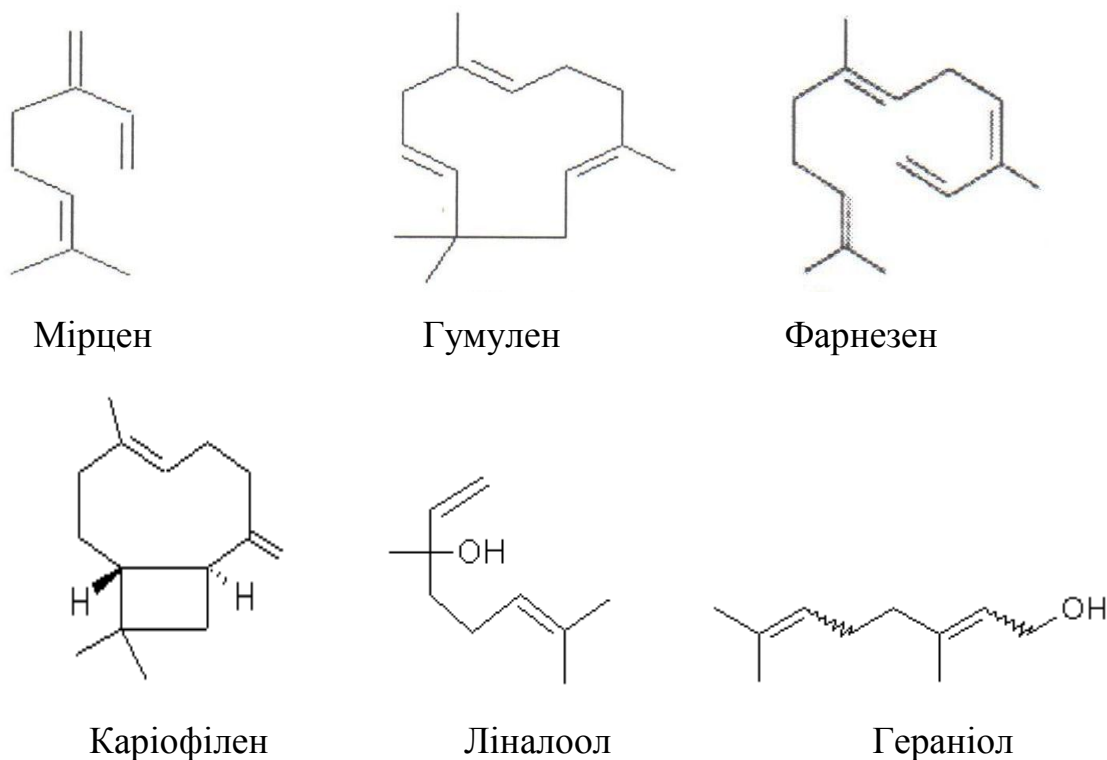


Рис. 2. 13. Компоненти ефірної олії хмелю

Основним компонентом серед монотерпенів ( $C_{10}H_{15}$ ) є мірцен. Це – рідина жовтого кольору з приємним запахом, з температурою дистиляції  $63,9^{\circ}C$ , що нижче температури кипіння води та густиною 0,8013. Частина мірцену вже втрачається на стадії переробки хмелю в гранули. Кількісно найважливіший компонент олії хмелю, який присутній практично у всіх сортах. Уміст коливається від 28 до 72% [1,4,55] від загального вмісту олії. Через низьку температуру кипіння мірцен досить летючий і при кип'ятінні суслу з хмелем мало ефективний, так як випаровується в дуже короткі терміни. Через високу летючість і низьку розчинність в звичайному пиві з невисоким вмістом гірких речовин його залишається кілька мкг/л [55]. За даними Ілони Шнайдер, в дуже охмеленого пиві його вміст становить від 20 до 200 мкг/л. Поріг смакового сприйняття для мірцену становить 30-100 мкг/л. Опис аромату надзвичайно великий: від смолянистого, хвойного, трав'яного, зеленого і пряного до цитрусового і квіткового тонів. Він «стираєть-

ся» під час кипіння. Збільшити присутність даного компонента в пиві, з огляду на його низьку температуру кипіння, можна при пізньому охмелінні або при використанні технології «сухого охмеління». При цьому, зазвичай, утворюється аромат «зеленого» або свіжого хмелю, з цитрусовими тонами, але може надавати пиву виражений хвойний відтінок. Мірцен легко піддається окисленню, полімеризації і перетворюється в смолисту речовину, яка має різкий і неприємний запах старого хмелю, тому раніше при класичній технології пивоваріння присутність даного компонента вважалась небажаним, оскільки вважалися ароматами, що погіршують букет пива. Нині при застосуванні сучасних методів охмеління та ароматизації пива, цей компонент є одним із основних при створенні ароматичних профілей сортів пива.

Групу сесквітерпеноїдів представляють гумулен, каріофілен, фарнезен,  $\alpha$ - і  $\beta$ -селініни тощо.

Гумулен ( $C_{15}H_{24}$ ) – безбарвна рідина зі слабким запахом. Температура кипіння  $106-107^{\circ}C$  при 5 мм. рт. ст., густина  $0,886\text{ г/см}^3$ . Наділяє ефірну олію хмелю солодкуватою ноткою. Це традиційна олія благородних сортів хмелю, має пряний, трав'янистий аромат, який асоціюється з європейськими благородними хмелями, надає смак в'єтнамському коріандру. Гумулен широко використовується в парфумерній промисловості завдяки його трав'яному смаку і запаху. При нетривалому кип'ятінні він утворює легкий пряний присмак – такий, який утворюється з хмелю Жатецький (Saaz) або Клон 18 в легких лагерах. Оскільки точка кипіння гумулену лише трохи вище точки кипіння води, він зазвичай проявляє свої кращі характеристики як при додаванні в кінці кип'ятіння, так і після нього. Гумулен не витримує довгого кип'ятіння, і також схильний до окислення.

Протилежність гумулену – каріофілен. Температура його кипіння  $129^{\circ}C$ . Каріофілен надає пряні, землісті ноти та тони деревини, які властиві чорному перцю і гвоздиці. Ця олія в значних кількостях міститься в конюшині і перці. Хоча ця олія не є істотним компонентом благородного хмелю, каріофілен є основним ароматичним компонентом багатьох традиційних англійських сортів хмелю, таких, як Голдінг (Golding) і Нортдаун (Northdown), а також багатьох американських сортів хмелю, таких, як Маунт Худ (Mount Hood). Надає пиву міцний аромат сухої деревини, перцю і землістий пряний присмак. Навіть може створювати цитрусовий присмак. Сорти хмелю оцінюються за співвідношенням кількості гумулену і каріофілену, яке для благородних сортів хмелю має бути 3:1 і більше. Каріофілен швидко окислюється, тому для збереження його смаку необхідно застосовувати свіжий хміль, часто при цьому застосовується пізнє охмеління.



Фарнезен ( $C_{15}H_{24}$ ) – це візитівка для благородних сортів хмелю. Міститься в шкірці яблука, особливо зеленого яблука та інших фруктах, а також міститься в ряді ефірних олій – апельсиновому, рожевому, іланг-іланговому. Надає смак зеленого яблука, а також квітково-фруктовий, цитрусовий. Олія сама по собі має нотки магнолії і лаванди. При окисленні проявляється деревний, і навіть, в крайньому прояві, пліснявий запах. За кількістю фарнезен в складі ефірної олії займає останнє місце – зазвичай його менш 1%, але в благородних сортах хмелю, таких як : Жатецький (Saaz), Тетнангер (Tettnanger) та в усіх українських ароматичних сортах його уміст є значно більшим. Фарнезен також швидко окислюється при кип'ятінні, найкраще зберігається при пізньому внесенні, або при додаванні після кип'ятіння.

Тепер також все частіше при наданні характеристики сорту хмелю вказується уміст селіненів, гераніолу і ліналоолу. Селінені ( $\alpha$ - і  $\beta$ -селінені) широко представлені в світі ефірних олій і в багатьох випадках визначають їх характерні якості. Численні ізомери  $\alpha$ -,  $\beta$ -селіненів та їх похідні знайдені в ефірній олії аміріса та складають основу ефірної олії мірри і куркуми.

Ліналоол ( $C_{10}H_{18}O$ ) – безбарвна рідина приємного запаху (запах конвалії), з густиною  $0,872 \text{ г/см}^3$ , температура кипіння  $192 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ліналоол розчинюється як ключовий компонент та індикаторна речовина для ароматів хмелю. Незважаючи на те, що ліналоол входить до складу ефірної олії в невеликих кількостях, він безпосередньо впливає на аромат пива. Якщо порогова величина смакового сприйняття перевищує показники від 8 до 80 мкг/л, то з'являється цитрусово-апельсинові і фруктові-квіткові аромати.

Гераніол ( $C_{10}H_{18}O$ ) – зустрічається в природі, як у вільному стані, так і у вигляді його ефірів. В ефірній олії хмелю його міститься від 0,3 до 1,5%. Це безбарвна рідина з запахом троянди. Оптично активний, з густиною  $0,881 \text{ г/см}^3$  та температурою спалаху  $76 \text{ }^\circ\text{C}$

Сірчисті компоненти тіоли складають малу частку олії, у них дуже низькі пороги відчуття (значить, їх потрібно зовсім небагато, щоб вплинути на смак), і вони можуть значно впливати на аромат, позитивно або негативно.

Вимірювання вмісту тіолів складніше, ніж вуглеводнів, тому що вони містяться в зовсім невеликих кількостях, і для їх виявлення необхідно складне і дороге устаткування. Лише недавно вчені зв'язали ті чи інші тіоли з запахами маракуйї, тропічних фруктів, винограду совіньон блан і інших екзотичних ароматів, які характеризують такі хмелі, як Цитра (Citra) і Мозаїк (Mosaic). Тіоли викликають розбіжності, хтось відчуває смородину або агрус, а хтось – котятину.

Продукти перетворення відомих в даний час олій утворюють суміш релевантних для аромату субстанцій, які самостійно виявити надзвичайно важко, але в поєднанні значно впливають на аромат пива. Особливо це добре простежується за сучасних способів охмеління та ароматизації пива [62-69]. Але жоден конкретний компонент самостійно не відповідає за специфічний хмельовий аромат. Концентрація або кількість того чи іншого компонента самі по собі не є його показником впливу на аромат. Потрібно враховувати і поріг його виявлення. Залежно від концентрації компонентів, сенсорне сприйняття цього компонента може змінюватися. «Менше» може означати «більше»: ось чому тіоли в невисокій концентрації дають приємний фруктовий аромат, а в великій кількості пахнуть кошатиною, тобто, ключ до розкриття секрету аромату – саме взаємодія компонентів.

Ефірна олія накопичується в шишках поступово, протягом усього періоду формування шишок, досягаючи максимуму в період їх технічної стиглості. Основна кількість ефірної олії накопичується в кінці біосинтезу гірких речовин і локалізується в лупулінові зерна шишок. На початку формування шишок хмелю ефірна олія представлена сесквітерпенами, а мірцен інтенсивно накопичується після синтезу гірких речовин [1, 4].

Аромат кожного сорту хмелю визначається кількістю і певним складом ефірної олії і специфічні для окремих сортів. Гіркі сорти з високим вмістом альфа-кислот містять 40% і вище мірцену, для них також характерний ефір метилбутил-ізобутірат, рівень якого становить 1,5-3,5% [55] і ефіри ізовалеріанової кислоти [4]. Наявність у великих кількостях в ефірній олії 2-метилпропіл-ізобутірата і 2-метилбутилізобутірата призводить до погіршення аромату хмелю [4]. У багатьох американських різновидах хмелю, включаючи Кескейд (Cascade), Амаріло (Amarillo) і Сімсоє (Simcoe) міститься 50-70% мірцену, а в благородних сортах хмелю його вміст значно нижче. В ефірній олії американських сортів хмелю міститься більше мірцену (35-70%) порівняно з європейськими сортами (16-30%). А вміст гумулену, навпаки, вище в європейських сортах хмелю (22-33%) порівняно американськими (14-25%). Багато зарубіжних ароматичних сортів, зокрема Жатецький (Saaz), Тетнангер (Tettnanger) тощо і всі українські ароматичні сорти: Клон 18, Слов'янка, Національний, Заграва, Гайдамацький та ін., а також гіркий сорт Промінь містять в ефірній олії значну кількість фарнезену, який, як ми бачимо, має велике значення у формуванні аромату [3]. Такі постгумулені, як селінен і ін., присутні в хмелі Херсбрукер (Hersbrucker) і його похідних (в межах 0,6%) [55, 61]. В українському сорті Руслан в складі ефірної олії цього компоненту міститься в межах 6,2-9,9% [4, 70].

Для створення якісного хмелевого аромату в пиві має бути відповідний склад та достатня кількість ефірної олії хмелю з розрахунку на 1 г  $\alpha$ -кислот, що складає 100-200 мкл на 1 г  $\alpha$ -кислот [1, 42]. Важливим фактором в хмелевому ароматі пива є якісний склад ефірної олії, оскільки її компоненти по-різному впливають на якість бурштинового напою. В основному, у готовому пиві містяться продукти окислених компонентів ефірної олії, а не самі компоненти, що містяться в хмелі. Вони важколеткі й водорозчинні, тому залишаються в суслі. До таких речовин відносять продукти окислення сесквітерпенів – це епоксиди каріофілену та гумулену. Продукти окислення мірцену надають пиву більш різкий запах, між тим фарнезен, гумулен і каріофілен – благородний аромат. Пиво з тонким, ніжним ароматом можна отримати лише з хмелю з високою часткою сесквітерпенів – гумулену, каріофілену і фарнезену. Цій вимозі найбільше відповідають ароматичні сорти хмелю.

Ефірна олія хмелю легко окислюється. Запах окислених речовин різко відрізняється від вихідних, частково набуває запаху часнику, що значно погіршує органолептичні властивості пива. Насиченість запаху і смаку, розчинених у воді компонентів ефірної олії, вивчав ще G.A. Howard [71]. Старий окислений хміль може мати запах сиру, що обумовлений наявністю ізовалеріанової та жирних кислот [1, 72]. У технології хмелярства й виробництва пива починають враховувати встановлені кореляційні залежності між умістом в  $\alpha$ -кислотах гумулону та когулулону та умістом в ефірній олії, відповідно, гумулену і мірцену.

Нещодавно в ході наукових досліджень були виділені компоненти із смакових речовин, що містяться в хмелі [55, 61, 73-75]. Це ароматичні і смакові компоненти ефірної олії хмелю, які відіграють значну роль у формуванні смаку багатьох стилів пива. В закордонних літературних джерелах досить інформації про смако-ароматичні властивості американських, німецьких та чеських сортів хмелю, які широко використовуються для створення оригінальних сортів та стилів пива в крафтовому пивоварінні [73, 75].

Незважаючи на те, що основні компоненти ефірної олії хмелю мають точку кипіння вище 100 °С, згідно з законами фазової рівноваги вони відганяються водяним паром під час кип'ятіння сусла з хмелем. За 90 хв кип'ятіння видаляється до 90% загальної кількості ефірної олії. Це покладено в основу методу визначення кількості ефірної олії в шишках хмелю та продуктах його переробки.

## РОЗДІЛ 3

### ПРОДУКТИ ПЕРЕРОБКИ ХМЕЛЮ

В технології пивоваріння і в Україні і в більшості країн світу значного поширення набули натуральні продукти переробки хмелю. Застосування їх у виробництві пива має суттєві переваги перед шишковим хмелем не тільки при транспортуванні та зберіганні, але і, завдяки більшій гомогенності, підвищується ефективність його використання, що сприяє оптимізації нормування і стабільній якості охмеління пивного сусла.

За використання спресованого хмелю в процесі виготовлення пива, залежно від особливостей технології охмеління, рецептури, мінерального складу води, ефективність використання гірких та інших цінних речовин складає лише 25-35%. До того ж, при зберіганні найбільш цінні для пивоваріння, лабільні  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислоти, під впливом зовнішніх факторів піддаються небажаним перетворенням, легко окислюються і втрачають пивоварну цінність. Упродовж одного року зберігання, навіть за температури 0-2 °С, хміль втрачає 30-50% гірких речовин і близько 90% ефірної олії. Тому доводиться зберігати хміль в спеціальних умовах. Також у процесі кип'ятіння сусла з хмелем втрачається переважна кількість ефірної олії. Для надання пиву відчутного хмельового аромату додають хміль на останній стадії приготування сусла, а це веде до недостатнього використання гірких речовин хмелю, що йде на ароматизацію.

З метою ефективнішого використання хмелю, збільшення тривалості зберігання його цінних речовин, для створення перехідних запасів, можливості гнучкої реалізації залежно від попиту і кон'юнктури ринку, у найбільш розвинутих хмелярських країнах більше 90% шишок хмелю переробляють у хмелепродукти.

Перехід пивоварної промисловості України на більш сучасні технології пивоваріння ставлять підвищені вимоги до асортименту і якості хмелепродукції. Пивзаводи України використовують в своїх технологіях різні продукти переробки хмелю, частіше іноземного виробництва, причому це зумовлено недостатнім обсягом та асортиментом хмелепродукції вітчизняного виробництва.

Основними продуктами переробки хмелю, які використовують вітчизняні виробники пива є: гранули тип 90, збагачені лупуліном гранули тип 45, ізомеризовані гранули, екстракти: етанольні, вуглекислотні, ізомеризовані, хмельову олію та емульсії ефірних олій. Всі хмелепродукти можна поділити на класичні (неізомеризовані) та ізомеризовані. В даний час найбільшого застосування в пивоварінні набули натуральні хмелепродукти – гранули, етанольні і вуглекислотні екстракти хмелю. При їх застосуванні значно знижуються втрати гірких речовин, поліфенолів та ефірної олії в процесі зберігання, підвищується ефективність використання хмелю при виготовленні пива.

В нинішніх умовах в Україні хміль, в основному, переробляють у гранули тип 90.

Основними світовими виробниками продуктів переробки хмелю є фірми “Hopsteiner”, Joh. Barth & Sohn”, “Morris Hanbury”, “Top Hop”, “Симон Х. Штейнер” [77]. Лідируючі позиції з розробки хмелепродукції займає Компанія Barth Innovations Ltd, яка є інноваційним центром в проведенні науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт та наданні послуг європейським компаніям, що входять в Barth-Haas Gruppe. Об'єднання Barth-Haas Gruppe складається з сімейних компаній, в числі яких Joh. Barth & Sohn GmbH, що мають штаб-квартиру в Нюрнберге та Botanix Ltd в Паддок Вуд, Великобританія. Barth-Haas Group є найбільшим в світі постачальником хмелепродуктів і послуг. Відділення та виробничі підприємства об'єднання знаходяться в Німеччині, Сполучених Штатах Америки, Великобританії, Австралії та Китаї.

Найголовнішою метою Barth Innovations Ltd є розробка нових інноваційних продуктів на базі хмелю, поліпшення ефективності виробничих процесів і зниження виробничих витрат, а також позиціонування на ринку нових високоякісних продуктів. Основні напрямки роботи Компанія Barth Innovations Ltd - це розробка нових продуктів для надання аромату, дослідження взаємодії ароматичних і смакових компонентів в пиві, розробка антипінних продуктів на базі хмелю, а також удосконалення продуктів і технологій.

### **3.1 Гранули хмелю**

#### **3.1.1 Гранули хмелю тип 90**

Найбільш раціональним способом переробки шишок хмелю є їх гранулювання. Саме така технологія забезпечує більш повне зберігання всього комплексу цінних речовин хмелю впродовж тривалого часу до застосування у виробництві пива, більш стабільне охмеління, високу якість цільового продукту. Найпоширенішими й перспективними є гранули тип 90, які за хімічним складом практично не відрізняються від нативного шишкового хмелю. Економія хмелю за їх використання складає близько 10%. Гранульований хміль також зручніше дозувати при пакуванні та охмелінні сула. До того ж, об'ємна маса гранульованого хмелю значно менша, ніж спресованого, тож зменшуються транспортні й складські витрати. В теперішній час лінії виробництва гранульованого хмелю повністю механізовані й автоматизовані.

Отримання гранул тип 90 складається з ряду етапів:

- Відділення хмельових і не хмельових домішок (листя, стебел, мінеральних і механічних домішок);
- Досушування в разі необхідності до вологості 8-10%;
- Подріднення в молотковому млині;
- Гомогенізація хмельового порошку;
- Гранулювання хмельового порошку;
- Охолодження теплих гранул.

➤ Упаковка охолоджених гранул у вакуумі або в атмосфері інертного газу в пакети із плівки з алюмінієвою фольгою.

При досушуванні шишок хмелю, і особливо в процесі гранулювання, слід контролювати температуру, яка не повинна перевищувати на матриці 50°C.

Перевагою використання хмельових гранул перед шишковим хмелем є те, що при охмелінні суслу поліпшується дисперсія, екстракція і ізомеризація  $\alpha$ -кислот, які знаходяться в гранулах.

Однак, слід відмітити, що в подрібненому хмелі при зберіганні його на повітрі підвищується інтенсивність окислення гірких речовин і ефірної олії. Внаслідок гранулювання лупулінові зерна травмуються, в результаті чого збільшується площа їх взаємодії з киснем повітря. При цьому інтенсивність окислення в подрібненому хмелі відбувається в чотири рази швидше, ніж в шишках. Тому однією з важливих проблем при отриманні гранульованого хмелю є якісна упаковка та герметичне пакування у вакуумі або в середовищі інертного газу. Кількість кисню повітря у газовому середовищі пакетів має бути не більше 0,1%.

Проведені технологічні випробування гранул хмелю українського виробництва на пивоварних заводах України дали можливість встановити, що кількісний уміст та якісний склад гірких речовин, ефірної олії, поліфенольних сполук та ксантогумолу в гранулах хмелю українського виробництва стабільний та відповідає паспортним даним сорту хмелю, з якого були виготовлені гранули.

За своїми характеристиками українські хмелепродукти відповідають світовим аналогам, а саме: гранули хмелю сортів Клон 18 та Злато Полісся за біохімічними та технологічними показниками відповідають характеристиці гранул чеського сорту Жатецький (Saaz), гранули, виготовлені, з гіркового сорту Альта за біохімічними показниками відповідають гранулам німецького сорту Магнум (Magnum), а гранули таких сортів, як Слов'янка та Заграва за складом та якістю гірких речовин та ефірної олії значно перевищують світові аналоги та є унікальними.

Оптимальне поєднання ароматичних і гірких речовин в шишках хмелю української селекції та висока технологічність обладнання для грануляції забезпечує гранулам відмінні пивоварні якості. На основі порівняльної біохімічної характеристики гранул хмелю тип 90, вироблених в Україні та країнах Європи, встановлено відповідність якості українських хмелепродуктів світовому рівню.

### **3.1.2 Гранули хмелю тип 45**

Гранули хмелю тип 45 відносяться до збагачених хмелепродуктів. Враховуючи те, що в світі вирощується ще багато сортів хмелю з низьким вмістом  $\alpha$ -кислот, виникла необхідність в розробці методів підвищення вмісту даної сполуки в гранулах фізичними способами.

Гіркі речовини і ефірна олія в шишках хмелю зосереджені в лупулінових зернах, а тому попереднім виділенням лупуліну з частини шишок хмелю та додаванням його до іншої частини можна отримати гранули з підвищеним умістом цих сполук.

Виробництво гранул хмелю тип 45 складається із таких етапів:

➤ Хмельові шишки після виділення домішок і досушування охолоджуються холодним повітрям до температури  $-35^{\circ}\text{C}$ , за якої лупулінові зерна стають твердими;

➤ Заморожений лупулін видаляється з порошку шляхом просіювання;

➤ Всі наступні операції – гомогенізація порошку з лупуліном, грануляція, охолодження і пакування такі, як і при виробництві гранул тип 90.

Залежно від складу лупуліну і подрібненого хмелю, а також від потреби отримання гранул з певним умістом  $\alpha$ -кислот, змішування хмельового порошку із лупуліном проводять в певному співвідношенні. Максимально можлива концентрація  $\alpha$ -кислот в гранулах тип 45 становить близько 18% .

Гранули тип 45 за біохімічним складом суттєво відрізняються від нативного хмелю, оскільки навантаження поліфенолів із розрахунку на одиницю  $\alpha$ -кислот зменшується вдвічі, а також їх виробництво пов'язане з додатковими втратами ефірної олії.

За пивоварними якостями це проміжний продукт переробки між шишками та  $\text{CO}_2$ -екстрактом.

### 3.2 Екстракти

Одним з найбільш перспективних напрямів, що дають можливість збереження в незмінному стані гірких та інших цінних речовин хмелю, є виробництво з шишкового хмелю екстрактів з використанням органічних і неорганічних розчинників. Доцільність виробництва екстрактів хмелю зумовлена можливістю отримання високоякісних і ефективних продуктів, здатних тривалий час зберігатися без змін їх біохімічного складу.

Для виробництва екстрактів хмелю використовують різноманітні органічні і неорганічні розчинники: етиловий спирт, зріджену вуглекислоту, хлористий метилен, гексан тощо. В останні роки широкого застосування набули етиловий спирт і вуглекислота, які є природними сполуками процесів бродіння і здатні майже повністю екстрагувати гіркі речовини та ефірну олію з шишок хмелю.

Всі екстракти діляться на дві основні групи: неізомеризовані, які містять лише гіркі та ароматичні сполуки або весь комплекс сполук, включаючи і водорозчинні, та ізомеризовані екстракти, що являють собою як неочищені продукти, так і очищені, які містять лише ізо- $\alpha$ -кислоти або їх солі.

### 3.2.1 Етанольні екстракти

Етиловий спирт екстрагує всі гіркі речовини, ефірну олію та частково поліфенольні сполуки. Етанольні екстракти мають концентрацію  $\alpha$ -кислот, залежно від способу їх виготовлення, від 10 до 50%. В етанолі добре зберігаються  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислоти та компоненти ефірної олії. Етиловий спирт, на відміну від вуглекислоти, екстрагує з хмелю більш широкий спектр хмельових смол, включаючи тверді.

При виготовленні етанольних екстрактів екстрагується до 30% поліфенольних сполук, але це недостатньо для оптимального співвідношення з  $\alpha$ -кислотами. Тому при охмелінні суслу цими екстрактами рекомендовано додавати хміль. Необхідно відмітити, що в етанольних екстрактах міститься близько 3% ксантогумолу. Наявність лише слідів концентрації ксантогумолу у відходах після спиртової екстракції підтверджують, що весь ксантогумол перейшов в продукт. Його кількість обумовлена, в основному, селекційними сортами хмелю, які використовують для виготовлення екстракту. З огляду на позитивну дію на здоров'я людини ксантогумолу і інших речовин з групи пренілфлавоноїдів, присутність цих речовин в спиртових екстрактах хмелю є позитивним аспектом. При виробництві пива вони переходять, хоча і в малій кількості, в пиво і таким чином підвищують поживну цінність напою.

Слід зазначити, що даний екстракт добре розчиняється в пивному суслі при кип'ятінні. Але, як було уже відмічено, він вміщує тверді смоли – продукти окислення  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот та м'яких смол, які, при підвищеній їх концентрації, забруднюють обладнання пивзаводу. Кількість цих сполук залежить, як від якості хмелю, так і від технології отримання екстракту.

Необхідний об'єм приміщень для зберігання етанольного екстракту приблизно в 25 разів менший порівняно із об'ємом для зберігання шишкового хмелю.

Спиртові розчини мають антисептичні властивості, інактивують дію окислювальних ферментів.

### 3.2.2 Вуглекислотні екстракти

Для отримання  $\text{CO}_2$ -екстрактів хмелю використовують зріджену вуглекислоту, яка має для цього всі необхідні якості:

- це нешкідливий побічний продукт бродіння;
- ефективний розчинник м'яких смол і особливо  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот, а також ефірної олії хмелю;
- ефективний розчинник за температур, що є значно нижчими навколишнього середовища;



- розчинник хімічно інертний відносно екстрагованих речовин;
- екстрагент, який утворює власне інертне середовище;
- вуглекислота також не шкодить здоров'ю людини і не шкідлива в екологічному аспекті.

Уміст гірких речовин та їх трансформаційних продуктів в CO<sub>2</sub>-екстракті може бути на 15-17% вище порівняно з етанольним екстрактом, що обумовлено більш високою селективністю процесу екстракції вуглекислою. Залежно від способу виготовлення мають концентрацію  $\alpha$ -кислот до 50% і більше, а також вміщують незначну кількість твердих смол.

Вуглекислотні екстракти можуть зберігати цінні речовини хмелю майже без втрат до 10 і більше років, що є перевагою при використанні цього екстракту.

На відміну від етанольних, вуглекислотні екстракти не мають в своєму складі поліфенольних сполук хмелю, які необхідні для освітлення пивного суслу внаслідок взаємодії їх з протеїнами солоду та одержання високоякісного пива. Тому при виготовленні пива бажано вносити в сусло, крім екстракту, певну кількість хмелю у вигляді шишок або гранул.

Якщо етанольний екстракт хмелю містить всю частину ксантогумолу, CO<sub>2</sub>-екстракт містить тільки залишкову кількість цієї речовини. За екстрагування хмелю вуглекислою ксантогумол та інші поліфеноли хмелю, що містяться в сировині, практично без змін залишаються у відходах. Ця обставина робить дані відходи потенційно цінною вторинною сировиною.

Технологія виробництва вуглекислотних екстрактів потребує використання апаратів надвисокого тиску. Об'єм приміщень для зберігання вуглекислотного екстракту приблизно в 25 разів менший, ніж для шишкового хмелю. Також їх зберігання не потребує складів-холодильників.

Для виготовлення етанольних та вуглекислотних екстрактів використовуються сорти хмелю з високим умістом  $\alpha$ -кислот, принаймні не менш 10-15%. Інакше їх виготовлення буде економічно не вигідним.

### **3.2.3 Ізомеризовані хмелепродукти**

Переробка шишок хмелю в гранули та екстракти хоч і сприяє збереженню  $\alpha$ -кислот, проте ефективність використання їх у пивоварінні залишається ще низькою. Одним із шляхів підвищення ефективності використання гірких речовин хмелю є одержання ізомеризованих хмелепродуктів із нього.

Всі вище зазначені продукти переробки хмелю можна ізомеризувати і одержати ізомеризовані гранули та екстракти, більш ефективні у виробництві пива, ніж початкові. При застосуванні неізомеризованих хмелепродуктів процес ізомеризації  $\alpha$ -кислот здійснюється при охмелінні сусла з певними втратами цих речо-

вин на різних етапах виробництва пива. За час кип'ятіння сусла з хмелем тільки 30-50%  $\alpha$ -кислот перетворюється в ізо- $\alpha$ -кислоти, а ефективність використання їх в готовому пиві не перевищує 25-30%.

Перевага ізомеризованих продуктів в тому, що вони вміщують вже в готовому вигляді легкорозчинні ізомеризовані  $\alpha$ -кислоти, саме якими пиву надається необхідна гіркота та інші властивості. У зв'язку з цим, застосування ізомеризованих хмелепродуктів дозволяє найефективніше використовувати гіркі речовини хмелю, зменшуючи загальні потреби в ньому.

Одним із недоліків виробництва і використання ізомеризованих хмелепродуктів є труднощі, пов'язані з аналітичним визначенням кількості ізо- $\alpha$ -кислот в них.

Крім звичайних ізомеризованих екстрактів, в яких  $\alpha$ -кислоти повністю або частково перебувають у формі водорозчинних ізо- $\alpha$ -кислот, в останні роки знаходять застосування редуковані екстракти хмелю, тобто екстракти, в яких ізо- $\alpha$ -кислоти перебувають у формі ди-гідро-ізо- $\alpha$ -кислот, тетра-гідро-ізо- $\alpha$ -кислот та гекса-гідро-ізо- $\alpha$ -кислот, структурні формули яких наведено на рис. 3.1. та 3.2.

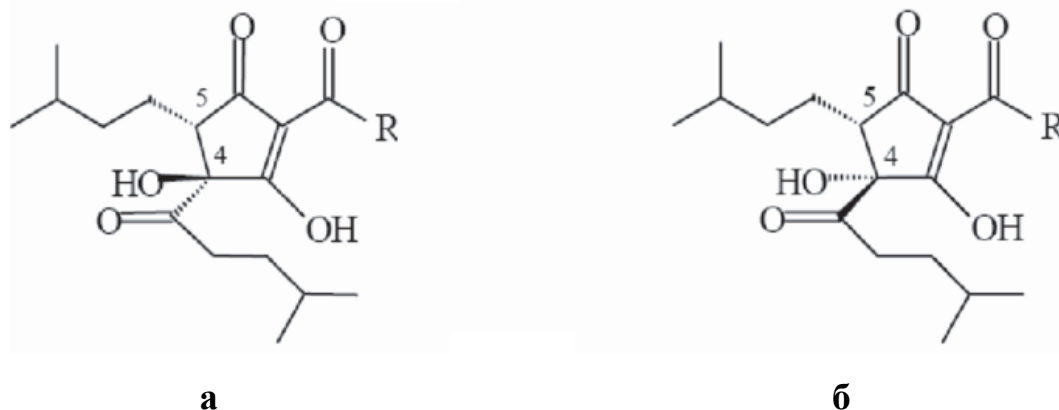
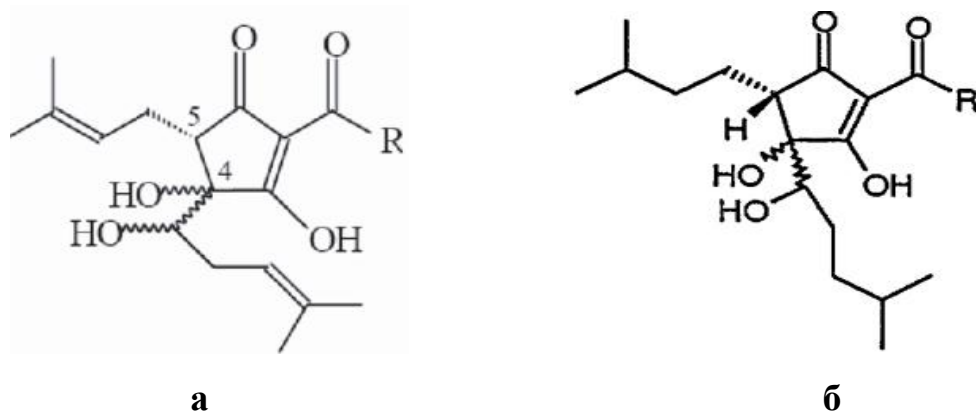


Рис. 3.1 Структурні формули транс-тетра-гідро-ізо- $\alpha$ -кислот (а) та цис-тетра-гідро-ізо- $\alpha$ -кислот (б)



3.2 Структурні формули дигідро-ізо- $\alpha$ -кислот (а) та гекса-гідро-ізо- $\alpha$ -кислот (б).

Відносна гіркота окремих ізо- $\alpha$ -кислот наступна, у %:

- |                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| 1. Ізо- $\alpha$ -кислоти             | -100.  |
| 2. Ди-гідро-ізо- $\alpha$ -кислоти    | - 68.  |
| 3. Тетра-гідро-ізо- $\alpha$ -кислоти | - 200. |
| 4. Гекса-гідро-ізо- $\alpha$ -кислоти | - 90.  |

Серед ізомеризованих хмелепродуктів широкого застосування набули Isohop, Redihop®, Tetrahop Gold® та Hexahop Gold® та Hexahop Gold 95®.

### **Isohop**

Хмелепродукт Isohop є 30% стандартизованим розчином ізо- $\alpha$ -кислот, отриманим із хмельового CO<sub>2</sub>-екстракту. Ізо- $\alpha$ -кислоти є вихідними гіркими кислотами хмелю, які присутні в пиві при традиційному охмелінні. Розчин Isohop застосовується із ціллю заміни частини хмелю або хмельового екстракту, що вноситься до суслотварильного агрегату для охмеління сусла, або для стабілізації гіркоти в пиві, для збільшення виходу, економії та для стабілізації гіркоти в готовому пиві. Активним компонентом в розчині Isohop є та ж речовина, що утворюється при варці сусла з використанням гранульованого хмелю або хмельового екстракту.

Додавання розчину Isohop після бродіння проводиться для встановлення бажаної гіркоти пива. При певних умовах застосування розчину Isohop в пиві являє собою економічну альтернативу звичайному охмелінню. У відношенні пінистості і густини піни розчин Isohop діє як гранульований хміль або хмельовий екстракт. Розчин Isohop має антибактеріальну дію.

### **Redihop®**

Продукт Redihop® є стандартизованим 30%-ним водним лужним розчином калієвих солей дигідро-ізо- $\alpha$ -кислот і виготовляється з хмельового CO<sub>2</sub>-екстракту. Продукт Redihop® класифікується за FDA США (Food and Drug Administration – Управління із санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів) як модифікований хмельовий екстракт і допущений до застосування в пивоварінні згідно постанови 21CFR 172.560 (b) (78). Redihop® володіє захисною функцією проти утворення засвіченого смаку за умови, що не проводиться додавання  $\alpha$ -кислот або ізо- $\alpha$ -кислот. Крім цього він має антибактеріальні властивості і захищає цим пиво від можливих контамінацій. Гіркота продукту Redihop® часто описується як дуже м'яка, гармонійна і приємна.

### **Tetrahop Gold®**

Продукт Tetrahop Gold® є 9%-ним стандартизованим розчином тетрагідро-

ізо- $\alpha$ -кислот, який виготовляється з хмелевого CO<sub>2</sub>-екстракту патентованим водним процесом. Tetrahop Gold® класифікований FDA США як модифікований хмельовий екстракт та допущений до застосування в пивоварному виробництві згідно постанови 21CFR 172.560 (b) (78). Tetrahop Gold® покращує піностійкість, якщо застосовується після бродіння для стабілізації гіркоти. Tetrahop Gold є захистом проти утворення засвіченого смаку лише за умови, що не проводиться додавання  $\alpha$ -кислот або ізо- $\alpha$ -кислот.

### **Hexahop Gold®**

Hexahop Gold® є 10%-ним стандартизованим водним розчином гексагідро-ізо- $\alpha$ -кислот і тетрагідро-ізо- $\alpha$ -кислот, який виготовляється із хмелевого CO<sub>2</sub>-екстракту. Hexahop Gold® класифікований FDA США як модифікований хмельовий екстракт і дозволений до застосування в пивоварінні (78). Hexahop Gold® надає пиву дуже чистої гіркоти, покращує піностійкість і може застосовуватись для виготовлення світлостійкого пива. Особливо Hexahop Gold® придатний для пива з низькими одиницями гіркоти. Також даний хмелепродукт володіє антибактеріальними властивостями та захищає пиво від контамінацій.

### **Hexahop Gold 95**

Hexahop Gold 95 є 20%-ним стандартизованим розчином калієвих солей гексагідро-ізо- $\alpha$ -кислот янтарного кольору, який виготовляється із хмелевого CO<sub>2</sub>-екстракту запатентованим водним процесом. Hexahop Gold 95 класифікований FDA США як модифікований хмельовий екстракт і дозволений до застосування в пивоварінні (78). Hexahop Gold 95 надає пиву чистої гіркоти, покращує піностійкість і компактність піни та може застосовуватись для виготовлення світлостійкого пива.

## **3.3 Продукти ефірної олії хмелю**

В останні роки для покращення хмелевого аромату пива почали застосовувати ароматичні хмелепродукти, а саме: AromaHop®OE, олію хмелю HAL і №1, PHA® хмелеві продукти та емульсії хмелевої олії.

AromaHop®OE виготовляється шляхом видалення  $\alpha$ -кислот і, здебільшого,  $\beta$ -кислот із CO<sub>2</sub>-екстракту хмелю. Таким чином, виготовляється екстракт, який, в першу чергу, надає пиву аромат і простий в застосуванні. AromaHop®OE стандартизований на певний уміст олії хмелю і є дуже економічним ароматним хмелепродуктом для застосування, наприклад, в світлостійкому пиві [78].

Можливе застосування AromaHop®OE для різних цілей. Міститься в одному кілограмі AromaHop®OE хмелевої олії, еквівалентно, приблизно, 15 кг

гранульованого хмелю. При пізньому дозуванні під час кип'ятіння проявляється приємний хмельовий аромат як у світлостійкому, так і в класично охмеленому пиві. У пивовара є можливість впливу на кінцевий ароматний профіль пива шляхом зміни часу дозування або його кількості. Охмеління пива, що розливається в світлі або зелені пляшки, проводиться світлостійкими хмелепродуктами. Недоліком цих світлостійких хмелепродуктів (Tetrahop Gold, Redihop, Hexahop Gold) є відсутність аромату, що можна компенсувати за допомогою AromaHop®OE. Крім цього, раннє дозування AromaHop®OE під час кип'ятіння супроводжується надмірним піноутворенням, що веде до можливості збільшення потужності і продуктивності в варильному відділенні.

Застосовують для ароматизації натуральні ефірні олії хмелю. Ефірну олію перш ніж додавати у пиво, розчиняють в етиловому спирті або емульгують у порції пива. Цим самим можна суттєво покращити ароматичні та смакові властивості пива.

Хмельова ефірна олія вилучається із CO<sub>2</sub>-екстракту хмелю специфічним дистиляційним процесом. Вона містить лише хмельову ефірну олію. Існують наступні стандартизовані хмельові ефірні олії:

Хмельова ефірна олія HAL: суміш із певних компонентів хмельових ефірних олій для отримання насиченого хмельового аромату.

Хмельова ефірна олія №1: особливо високоякісна суміш із хмельових ефірних олій.

Хмельова ефірна олія має специфічний склад, який залежить від сорту хмелю та є висококонцентрованою. HAL та хмельова ефірна олія №1 є типовими хмельовими ефірними оліями з стабільно незмінним складом. Основними компонентами хмельової ефірної олії є, в основному, терпенові вуглеводи, важко розчинні в водних розчинах. Вони особливо придатні для "dry hopping" (пізнє дозування), наприклад в лагерний танк [78].

РНА® хмельові продукти головної ноти виготовляються з шишкового хмелю спеціальними методами екстракції та дистиляції та складаються із сполук природної хмельової олії в розчині пропіленгліколю (PG). Пропіленгліколь дозволений до застосування в якості харчової добавки згідно директиви 2006/52/ЕС. РНА® продукти постачаються по всьому світу виключно фірмою Varth-Xaas Group [78]. РНА розчини є цікавою альтернативою для отримання ароматів різних сортів хмелю.

Всі РНА® не містять  $\alpha$ -кислот та можуть використовуватись для пива в будь-якій упаковці. Ступінь ефективності використання їх складає 100%, оскільки вони повністю розчинні в пиві та безалкогольних напоях. Дані продукти

містять фракції хмельових олій, отриманих за допомогою фізичних методів.

На відміну від чистої олії хмелю, РНА® продукти головної ноти повністю розчиняються в пиві (або інших напоях). Вони надають пиву дуже інтенсивний хмельовий аромат «сухого охмеління», характерний для сорту хмелю, з якого виготовлений продукт. Також посилюють приємні смакові відчуття від пива або безалкогольних напоїв, та можуть маскувати небажані присмаки. Придатні для додавання в нефільтроване або фільтроване пиво. Можна вносити в готове пиво, не викликаючи помутніння і не впливаючи на піностійкість.

Емульсія хмельової олії виготовляється із хмельової олії та хмельового екстракту з високим умістом олії і містить емульгатори, які придатні для використання в харчовій промисловості. Розрізняють наступні емульсії:

1. Емульсія із дистильованої хмельової олії містить ефірну олію хмелю та емульгатор. Уміст олії стандартизований та складає 2500 мг/л (0,25%). Ці емульсії також придатні для світлостійкого пива.

2. Емульсія, виготовлена із екстракту насиченої хмельової олії, містить також ефірну олію хмелю, небагато хмельових смол та емульгатор. Уміст олії встановлюється 1000 мг/л (0,1%) або ж 10 000 мг/л (1,0%).

Емульсія надає пиву характерного аромату та типовий смак відповідного сорту хмелю. Емульсія хмельової олії у вигляді водної дисперсії має всі властивості хмельової олії, але більш прості у використанні. Значну частину компонентів хмельової олії складають терпенові вуглеводи.

Емульсія хмельової олії характеризується практичністю та економічністю для користувача. Для типового “dry hop” – характеру, можливе проведення дозування до чи після бродіння. Емульсію з дистильованої хмельової олії можна використовувати для отримання “late hop” – аромату в світлостійкому пиві, тобто у пиві із зниженим використанням хмельових екстрактів [78].

В Україні ефірну олію отримують дистиляційним способом з шишок хмелю. Оскільки при отриманні ефірної олії майже повністю окислюються гіркі речовини, які є найбільш цінними компонентами шишок хмелю та мають основне значення при виробництві пива – такий спосіб є малоефективним.

Враховуючи переваги і недоліки вищезазначених продуктів переробки хмелю, для раціонального їх використання в пивоварінні, необхідно виготовляти різні види хмелепродуктів, реалізувати та споживати той чи інший або їх комбінації, залежно від ситуації на ринку і вимог споживачів.

## РОЗДІЛ 4

### МЕТОДОЛОГІЯ КОМПЛЕКСНОЇ БІОХІМІЧНОЇ ТА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ОЦІНКИ ЯКОСТІ СЕЛЕКЦІЙНИХ СОРТІВ ХМЕЛЮ ТА ПРОДУКТІВ ЙОГО ПЕРЕРОБКИ ДЛЯ ПИВОВАРІННЯ ТА ІНШИХ ГАЛУЗЕЙ ЛЮДСЬКОЇ ДІЯЛЬНОСТІ

Сучасні економічні та ринкові умови та нові наукові дані про функціональні фізіологічні властивості певних компонентів хмелю обумовлюють пошук шляхів його використання не лише як сировини для пивоваріння, а й в інших галузях, зокрема у фармакології, медицині, харчовій, парфумерній промисловостях тощо. В Україні хміль та продукти його переробки для пивоварної галузі характеризуються показниками якості, рівень яких встановлюється чинними нормативними документами – стандартами. Для використання хмелю в інших галузях – повністю відсутні нормативні документи, в яких регламентувались би показники та критерії, необхідні саме для створення того чи іншого цільового продукту. Тому для розширення сфери застосування хмелю та продуктів його переробки, що сприятиме розвитку галузі хмелярства в цілому, сформовано науково-методичні засади оцінювання селекційних сортів хмелю щодо їхньої придатності до використання в пивоварінні, хлібопеченні, фармакології тощо, що представлено на рисунку 4.1.

Методичні засади оцінювання хмелю ароматичних та гірких сортів та хмелепродукції включають органолептичну оцінку згідно нормативно-технічної документації, біохімічну та господарсько-технологічну оцінку, а також оцінювання за вмістом біологічно активних речовин та аналіз лікувально-профілактичних підстав застосування даних сортів у фармацевтичному полі та медицині. Органолептична оцінка шишок селекційних сортів хмелю (рис. 4.2) згідно нормативно-технічної документації включає встановлення аромату, визначення кольору, стану лупулінових зерен, масової частки насінні, хмельових домішок, ушкодження його шкідниками та пліснявою. Органолептична оцінка гранул хмелю тип 90 ароматичного та гіркого типу включає, згідно нормативно-технічної документації, встановлення аромату та визначення кольору.



Рис.4.1 Науково-методичні підходи оцінювання селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки

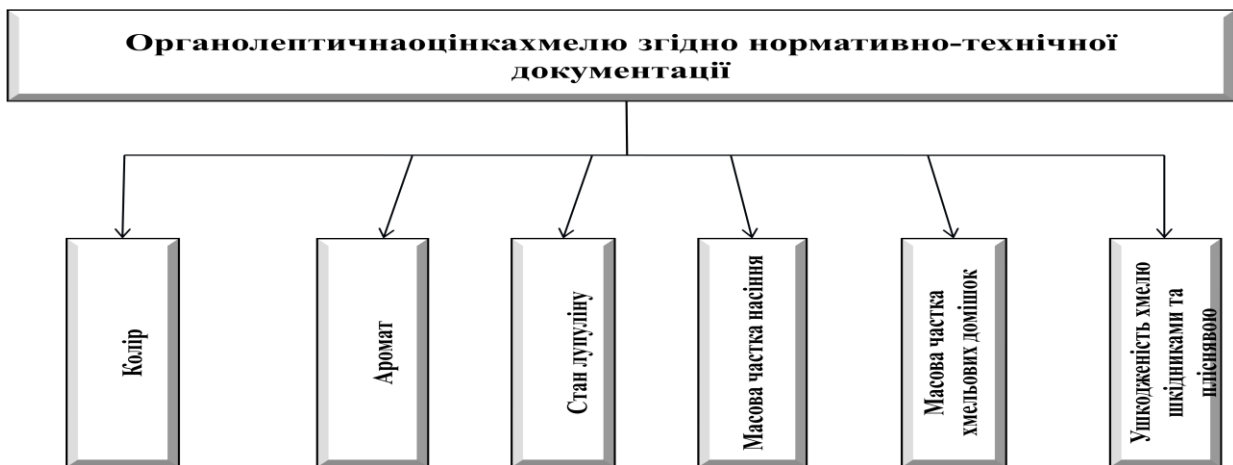


Рис. 4.2 Оцінювання хмелю за органолептичними показниками

Біохімічна оцінка шишкового та гранульованого хмелю досліджуваних сортів (рис. 4.3) включає визначення його біохімічних показників якості.

Технологічна оцінка (рис. 4.4) включає дослідження та наукове обґрунтування впливу біохімічних сортових особливостей хмелю та продуктів його переробки на якість виробничого процесу їх переробляння та готової продукції, включаючи фізико-хімічні та органолептичні її показники.





Рис. 4.3 Біохімічна оцінка селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки

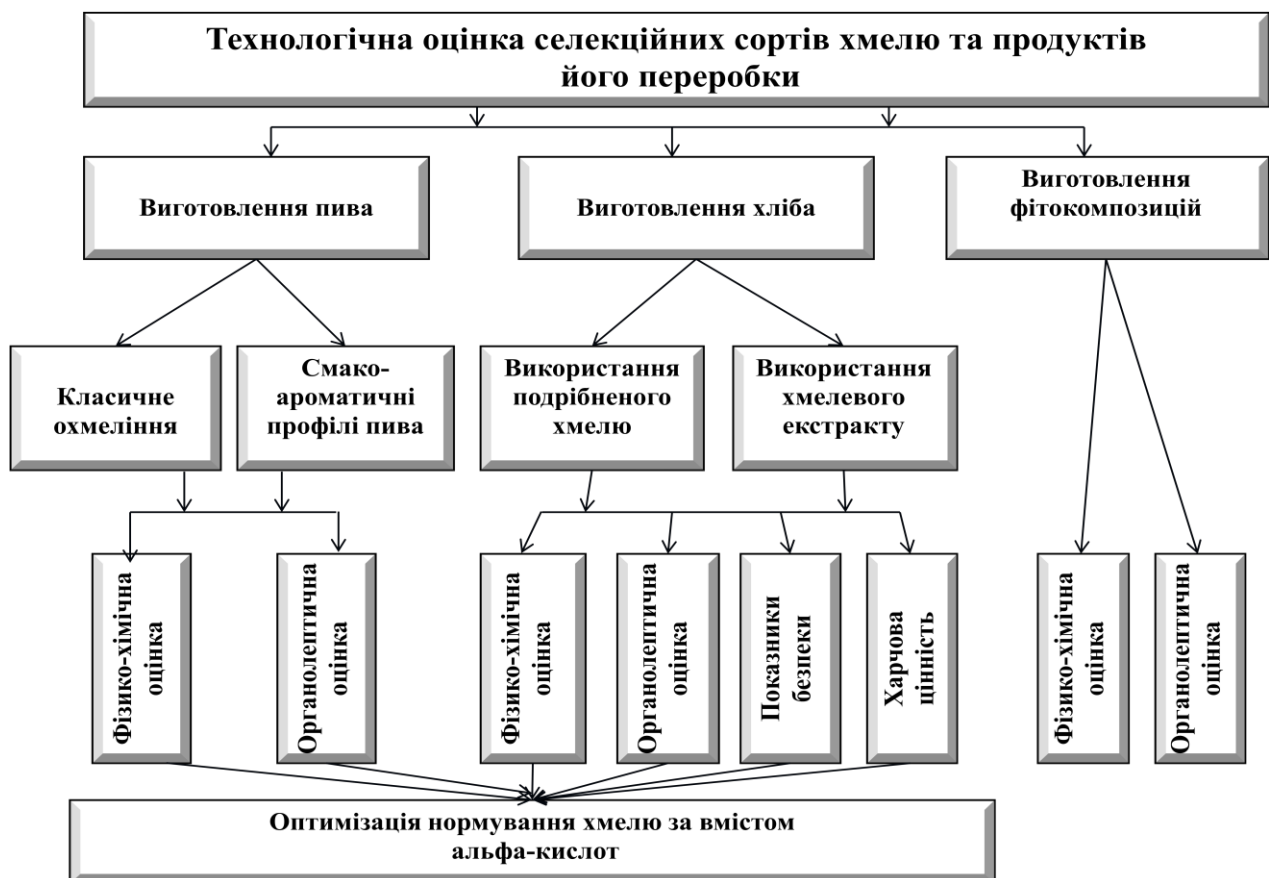


Рис. 4.4 Технологічна оцінка селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки

Оцінювання селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки за вмістом біологічно активних речовин (рис. 4. 5) включає аналіз лікувально-профілактичних підстав застосування їх у галузі охорони здоров'я та фармакології, розробку фармакотехнологічних методів вилучення фармакологічно активних речовин в екстрактах різних сортів хмелю, збагачених біологічно активними сполуками хмелю та субстанцій, які виявляють високий ступінь протимікробної дії.

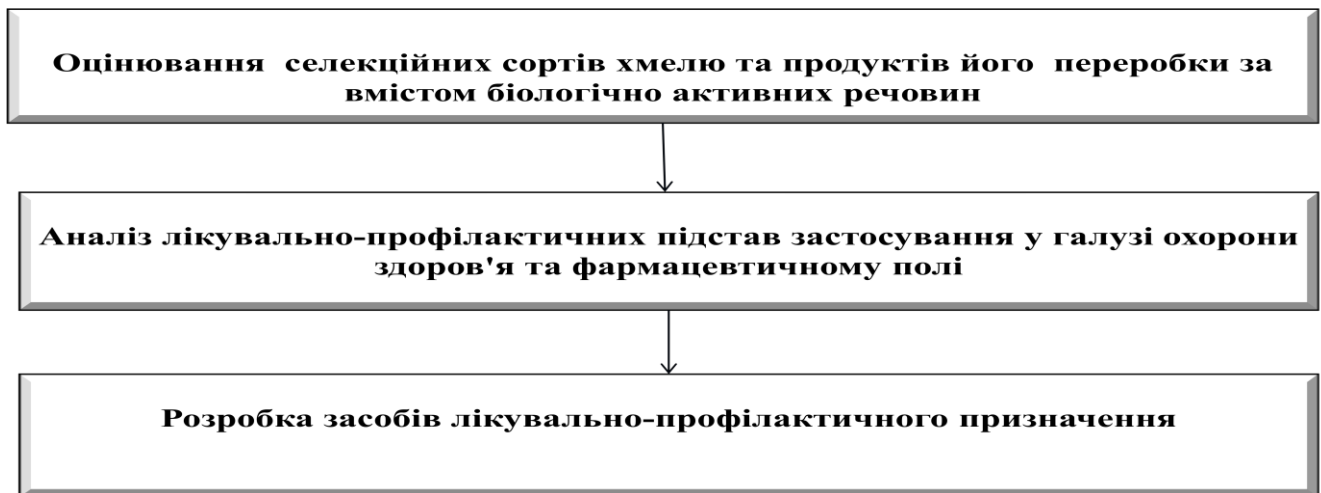


Рис. 4.5 Оцінювання селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки за вмістом біологічно активних речовин.

Науково-методичні підходи оцінювання селекційних сортів хмелю щодо їхньої придатності до використання в пивоварінні, хлібопеченні, фармакології та інших галузях народного господарства дали можливість науково обґрунтувати придатність сортів хмелю до використання відповідно призначення цільового продукту, застосування типу та сорту хмелю для певної галузі, розробити біохімічні та технологічні критерії оцінки вітчизняних сортів відповідно до призначення хмелепродукції.

На основі результатів досліджень біохімічної оцінки та технологічних випробувань найбільш поширених вітчизняних сортів обґрунтовано вибір сорту хмелю для пивоваріння, хлібопечення та фармакології з наданням смакоароматичних властивостей та характеристик, сформованих на основі хіміко-технологічних критеріїв даних сортів.

#### **4.1 Придатність вітчизняних сортів хмелю до використання їх у пивоварінні, хлібопеченні та фармакології**

Унікальні властивості та чудовий аромат українського хмелю, очевидно, залежить від сприятливих кліматичних умов України, які доповнюються, крім того, й багаторічними традиціями його вирощування. Далеко не всюди, навіть у країнах, що є лідерами із вирощування хмелю: Німеччині, Чехії, Китаї та США

є оптимальні ґрунтово-кліматичні умови для його зростання. Українські сорти хмелю ароматичної та гіркої груп, завдяки надзвичайно сприятливим місцевим природнокліматичним умовам, здавна славилися своїми високими пивоварними якостями.

Унікальні гіркі речовини, ефірна олія та поліфенольні сполуки створюють неповторний букет ароматичних і смакових якостей бурштинового напою. Високоякісне пиво із відповідними смаковими та ароматичними характеристиками можна одержати лише за умови використання хмелю і хмелепродуктів певних селекційних сортів. Це пов'язано з особливостями біохімічного складу гірких речовин, поліфенолів та ефірної олії, адже характерне для даного сорту хмелю співвідношення компонентів цих сполук по різному впливає на смакові і ароматичні властивості пива.

Незважаючи на невисоку питому частку хмелю при виготовленні пива, саме ця сировина найбільшою мірою зумовлює характерні специфічні властивості бурштинового напою. Тому роль хмелю у формуванні якості пива, добре відображена в галузевій Інструкції, згідно якої із 25 балів інтегрованої оцінки безпосередньо на хмельову гіркоту відведено 5 балів – (20%). Унікальні, притаманні лише хмелю гіркі речовини та його ефірна олія обумовлюють також особливості аромату пива – 4 бали. Разом з поліфенолами хмелю вони відіграють особливу роль у формуванні повноти і чистоти смаку напою – 5 балів, а також суттєво впливають на піностійкість, колір та стійкість при зберіганні. Тому можна вважати, що хмелеві речовини обумовлюють більшу частину органолептичної оцінки пива.

Біологічні властивості хмелю зумовлені генетичними ознаками, сформованими і закріпленими в процесі розвитку хмелярства. Високі якості українського хмелю залежать від його хімічного складу, який різниться залежно від сортів, умов вирощування, року збирання врожаю та технології післязбиральної обробки і його переробки.

В ринковій економіці перевагу віддають сортам хмелю, які повинні відповідати певним критеріям, основними з яких є: висока та стабільна врожайність, стійкість до різного роду патогенів і несприятливих факторів довкілля, придатність до інтенсивних ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій вирощування, збирання, зберігання та переробки у ефективні хмелепродукти. Основними вимогами до хмелесировини є відповідність даних сортів високим пивоварним критеріям – це наявність в них необхідних для пивоваріння гірких речовин, зокрема,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот, біологічно-

активних сполук – поліфенолів та ксантогумолу, та певного співвідношення компонентів у складі цих груп речовин.

Селекціонерами України виведено більше 30 сортів хмелю, особливістю яких є дуже значиме різноманіття за вмістом гірких речовин, поліфенолів, ефірної олії.

В результаті багаторічних досліджень визначено комплексну біохімічну оцінку хмелю українських сортів, характеристика яких наведена в табл. 4.1.

Дослідження біохімічного складу шишок хмелю кращих в світі ароматичних сортів: Клон 18 (Україна), Жатецький (Saaz, Чехія), Люблінський (Lublin, Польща), Тетнангер (Tettnanger, Німеччина) та хмелю інших сортів, продукти переробки яких користуються значним попитом у пивоварів України [76-77], показали, що характерною особливістю тонкоароматичних та ароматичних сортів є значна перевага в смолах частки  $\beta$ -кислот над часткою  $\alpha$ -кислот. Тобто, у них зберігається позитивний коефіцієнт ароматичності між вмістом  $\beta$ - та  $\alpha$ -кислот, що складає більше 1. Це одна з вирішальних ознак при оцінці пивоварної якості хмелю.

Також основними критеріями для віднесення сорту до певного типу є кількість та якісний склад гірких речовин, ефірної олії та ксантогумолу, тобто класифікація здійснюється за сортовими ознаками.

Масова частка когумолону в складі  $\alpha$ -кислот на думку вчених та пивоварів-спеціалістів Німеччини, Чехії, Сполучених Штатів Америки, Словенії для тонкоароматичних сортів не повинна перевищувати 30. Найнижчий уміст даного гомологу  $\alpha$ -кислот серед європейських та американських сортів містить німецький сорт Сапфір (Saphir) від 11 до 17%. Серед українських сортів найменше даної сполуки визначено в хмелі сорту Національний – 19,8-24,3%.

В ароматичних сортах хмелю української селекції Клон-18, Злато Полісся, Слов'янка, Національний високоякісний склад гірких речовин поєднується з тонким ароматом фарнезенового типу, характерним для кращих європейських сортів, таких як Жатецький, Люблінський, Тетнангер.

Склад олії змінюється залежно, насамперед, від сорту хмелю і від безлічі інших чинників, але, як свідчать дані табл. 1, більшість її компонентів – це терпени, а саме: моно- і сесквітерпени, що становлять 50-80% від загальної кількості ефірної олії.

Сучасні сорти хмелю здатні збагатити пиво всім спектром смаків і ароматів від свіжо викошеного різнотрав'я до тропічних фруктів.

Таблиця 4.1 – Біохімічна характеристика хмелю сортів української селекції (середнє за 2011-2019 роки)

№ з/п	Сорт хмелю	$\alpha$ -кислоти, % (ДСТУ) EBC 7.5	$\alpha$ -кислоти, % (метод EBC 7.7)	$\beta$ -кислоти, % (метод EBC 7.7)	$\beta/\alpha$ (метод EBC 7.7)	Когумулон в складі $\alpha$ -кислот, %	Колупулон в складі $\beta$ -кислот, %	Ефірна олія, мл на 100 г сухої речовини	Вміст фарнезену в складі ефірної олії, %	Масова частка ксантогумолу, %
Тонкоароматичний та ароматичний тип хмелю										
1	Клон 18	2,5-4,3	2,2-3,8	3,2-6,5	0,91-1,3	22,7-29,1	43,3-46,2	0,4-0,7	16,7	0,26-0,37
2	Слов'янка	4,1-6,0	3,7-5,5	4,4-7,2	1,08-1,20	22,5-26,1	41,2-46,1	1,1-1,9	15,3	0,30-0,42
3	Національний	4,4-5,6	4,1-5,2	3,9-4,7	0,98-1,21	19,8-24,2	41,6-46,9	0,8-1,0	20,3	0,35-0,54
4	Злато Полісся	4,0-5,0	3,3-3,9	3,5-4,2	1,00-1,12	23,6-26,2	43,8-46,3	0,5-0,8	14,2	0,28-0,43
5	Заграва	5,2-6,2	4,8-5,8	5,0-6,4	0,86-1,1	22,6-26,8	41,1-46,3	1,1-2,8	14,8	0,35-0,46
Гіркий тип хмелю										
6	Альта	8,3-9,1	8,0-8,8	4,2-4,6	0,51-0,53	22,6-27,8	41,0-46,5	1,0-1,8	<1	0,17-0,22
7	Промінь	7,1-8,8	7,0-8,5	4,1-4,6	0,55-0,58	26,3-28,7	45,8-51,2	1,2-1,4	12,2-15,4	0,31-0,38
8	Ксанта	9,4-11,1	9,1-10,8	6,4-7,7	0,65-0,81	28,8-33,2	52,3-54,5	1,1-1,4	<1	0,82-0,98
9	Руслан	8,8-9,8	8,6-9,2	6,0-7,8	0,74-0,88	30,8-34,8	53,8-57,9	1,8-3,2	<1	0,88-1,06

Українські сорти хмелю в складі ефірної олії містять мірцену від 22,8% в шишках сорту Злато Полісся до 54,3% в хмелі сорту Руслан. Каріофілен в ароматичних сортах знаходиться в межах 7,2-10,3%, що характерно для європейських сортів. Всі тонкоароматичні та ароматичні сорти мають в складі ефірної олії досить високий уміст від 14,2 до 20,3% фарнезену. Також дана сполука в значній кількості 15,4% міститься в ефірній олії шишок сорту Промінь, який є серед гірких сортів єдиним представником, що має фарнезеновий тип ефірного олії. Однак, найбільшу кількість фарнезену в складі ефірної олії має сорт Національний, уміст якого становить до 20,3%.

Проведеними дослідженнями підтверджено, що у вітчизняних сортах хмелю уміст та склад ефірної олії відповідає паспортним даним досліджуваних сортів. Доведено, що хімічний склад ефірної олії хмелю як гірких так і ароматичних сортів є сортовою особливістю.

Одним із представників пренільованих флавоноїдів хмелю є ксантогумол. Варто зазначити, що за останні роки науковий інтерес до біологічно-активних речовин, зокрема ксантогумолу, зріс і в Україні. З даних табл. 1 видно, що уміст ксантогумолу в шишках хмелю залежить від селекційного сорту і коливається від 0,17 до 1,06%. Найменше цієї сполуки визначено в шишках гіркого сорту Альта. Найбільше ксантогумолу було визначено в сортах хмелю Ксанта та Руслан. Ці сорти мали, впродовж десяти років досліджень, високий і стабільний уміст даної сполуки, кількість якої коливалася в межах від 0,82 до 1,06%. У цьому відношенні дані сорти можна порівняти з кращими світовими сортами, що мають високий уміст пренілфлавоноїдів, наприклад, з німецьким сортом Халертауер Таурус (Hallertauer Taurus), в шишках якого уміст ксантогумолу становить 0,9-1,0%, чеським сортом Агнус (Agnus), що містить до 1% ксантогумолу або англійським сортом Адмірал (Admiral) з умістом даної сполуки 0,95-1,09% [60,61].

Слід відмітити, що сорти хмелю Ксанта та Руслан впроваджуються у виробництво. Вихідним садивним матеріалом даних сортів, вирощених через культуру *in vitro*, закладено маточні та виробничі насадження в хмелярських господарствах ФГ «Еліта хміль» Бердичівського та ТОВ «Карпівці хміль 2» Чуднівського районів.

Завдячуючи умісту в шишках хмелю біологічно активних сполук, хміль у складі з іншими ароматичними рослинами, використовують при виготовленні пікантних безалкогольних, багатьох слабоалкогольних та алкогольних напоїв. Саме використання комплексу специфічних сполук хмелю дозволяє збагатити їх енергостимулюючими та імуннопідтримуючими компонентами.

У зв'язку з такою різноманітністю сортів хмелю за складом гірких речовин, поліфенолів та ефірної олії, безумовно, необхідні індивідуальні підходи до їх використання у пивоварінні для одержання пива певного стилю з характерною стабільною гіркотою і смаковими якостями. На основі результатів експериментальних досліджень смакових та ароматичних властивостей хмелю українських сортів та пива, виготовленого з нього, наводимо хіміко-технологічні критерії досліджуваних сортів та їх смакоароматичні характеристики.

### Сорт хмелю Клон 18

Клон 18 несе в собі історичну традицію українського хмелярства та пивоваріння. У минулому столітті це був один з кращих в світі тонкоароматичних сортів, який є частиною величезної родини Жатецького хмелю. Сорт не є високоврожайним, уміст  $\alpha$ -кислот на низькому рівні, але завдяки ароматичним властивостям – це один із затребуваних у пивоварів сортів хмелю. Клон 18 має дуже тонкий аромат з трав'янистими, фруктовими і квітковими нотками. Маючи невисокий уміст гірких речовин, перевага цього хмелю знаходиться на стороні аромату, хоча Клон 18 використовується також для надання гіркоти. Застосовується в «лагерах» в українському стилі. Найчастіше використовується в світлих сортах пива для надання приємного благородного аромату з трав'яними і квітковими відтінками.

**Аналоги:** Жатецький, Тетнангер, Люблінський, Слов'янка

Таблиця 4.2 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Клон 18

Тип хмелю	тонкоароматичний	
Гіркі речовини:		
	Загальна кількість гірких речовин, %	12,0–16,0
	Уміст $\alpha$ -кислот, %	2,5–4,5
	Уміст $\beta$ -кислот, %	3,0–5,0
	Уміст когумулону в складі $\alpha$ -кислот, %	22–28
	Уміст колулулону в складі $\beta$ -кислот, %	42–46
	Коефіцієнт $\beta/\alpha$	1,0–1,3

Таблиця 4.3 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Клон 18

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю		0,4–0,8
	Мірцен, %	20–35
	Каріофілен, %	8–12
	Гумулен, %	25–35
	Фарнезен, %	15–20
Поліфеноли:		
	Загальні поліфеноли, %	4,0–6,0
	Ксантогумол, %	0,3–0,5
Пивоварна оцінка (бал)		25,0

## Сорт хмелю Злато Полісся

Створений методом клонового відбору з сорту Клон 18. Злато Полісся гармонійно поєднує помірну гіркоту з ніжним і приємним ароматом. Має оптимальне співвідношення (близько 1) між кількістю  $\beta$ -кислот та  $\alpha$ -кислот, яке спостерігається у кращих сортах світової колекції. Цей хміль і за гіркотою, і за ароматом дуже м'який і запашний, нагадує Клон 18 з невеликою специфікою солодкого букету різнотрав'я і фруктів, що приписується впливу клімату Полісся України. Аромат Злато Полісся витікає із збалансованого складу його ефірної олії фарнезенового типу, в якому співвідношення гумулену і каріофілену більше 3, що характерно для благородного хмелю та сприяє трав'яному аромату. За складом гірких речовин, ксантогумолу і ефірної олії ідентичний кращим світовим сортам тонкоароматичного типу. Його також можна порівняти із Жатецьким хмелем. Злато Полісся можна використовувати як у пивоварінні, так і в хлібопеченні. Існує багато традиційних сортів пива, в яких цей хміль використовується для надання і гіркоти, і аромату.

**Аналоги:** Жатецький, Тетнангер, Люблінський, Клон 18, Слов'янка

Таблиця 4.4 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Злато Полісся

Тип хмелю	тонкоароматичний
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	16,0–20,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	3,5–6,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	4,0–7,0
Уміст когумулоу в складі $\alpha$ -кислот, %	22–25
Уміст колупулоу в складі $\beta$ -кислот, %	42–44
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,9–1,1

Таблиця 4.5 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Злато Полісся

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	0,4–0,9
Мірцен, %	20–40
Каріофілен, %	6–10
Гумулен, %	25–35
Фарнезен, %	14–20
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	4,0–6,0
Ксантогумол, %	0,2–0,5
Пивоварна оцінка (бал)	24,5–25,0



## Сорт хмелю Слов'янка

Особливо високі пивоварні якості має тонкоароматичний високосмольний сорт хмелю Слов'янка. Представляє елітну групу тонкоароматичних і ароматичних сортів хмелю, які за якістю сировини не поступаються, а за окремими показниками значно перевищують найкращі світові аналоги відповідного типу: Жатецький, Червеньяк, Тетнангер, Люблінський і український Клон 18. Цінується завдяки унікальному складу гірких речовин і ефірної олії фарнезенового типу. Характеризується найбільш високим в тонкоароматичній групі вмістом  $\alpha$ -кислот і загальних гірких речовин. Слов'янка має в півтора рази більше  $\beta$ -кислот по відношенню до  $\alpha$ -кислот, що надає пиву більш тонку гіркоту. Найтонший хмельовий аромат і ніжна гіркота цього хмелю надають різним сортам пива неповторний вишуканий букет смаку та аромату. Придатний для всіх типів пива, але найбільш проявив себе при використанні в світлих сортах і пшеничних стилях для надання благородного аромату з трав'янистим і квітковим-фруктовим відтінком з нотками нектару.

**Аналоги:** Жатецький, Тетнангер, Клон 18, Злато Полісся.

Таблиця 4.6 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Слов'янка

Тип хмелю	тонкоароматичний
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	22,0–28,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	4,0–7,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	6,0–9,0
Уміст когумулону в складі $\alpha$ -кислот, %	21–26
Уміст колупулону в складі $\beta$ -кислот, %	40–46
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	1,2–1,8

Таблиця 4.7 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Слов'янка

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	1,3–2,0
Мірцен, %	30–50
Каріофілен, %	4–8
Гумулен, %	9–15
Фарнезен, %	13–18
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	4,0–6,0
Ксантогумол, %	0,3–0,4
Пивоварна оцінка (бал)	24,5–25,0

## Сорт хмелю Національний.

Шишки хмелю сорту Національний серед українських сортів мають в складі  $\alpha$ -кислот найнижчий вміст когумулону, співвідношенням  $\beta/\alpha$  становить 1:1. Високо цінується його благородний дивовижний характер гіркоти. Ефірна олія представлена значною кількістю фарнезену. Таке поєднання ароматичних і гірких речовин в шишках хмелю визначає відмінні пивоварні якості даного сорту. Може використовуватися впродовж усього процесу пивоваріння: і для гіркоти, і для аромату. Шишки забезпечують пряно-трав'яний аромат з легким відтінком лаванди та лісових тонів. Кращі ароматичні характеристики простежуються при додаванні хмелю в кінці кип'ятіння сусла або після нього, забезпечуючи пряний аромат пікантних спецій з відтінком імбиру. Використання сорту характерно, в основному, в «лагерах», в тому числі в міцних «лагерах», але може бути застосовний і в різних «елях».

**Аналоги:** Слов'янка, Заграва

Таблиця 4. 8 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Національний

Тип хмелю	ароматичний
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	23,0–28,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	6,0–9,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	6,0–10,0
Уміст когумулону в складі $\alpha$ -кислот, %	20–24
Уміст колупулону в складі $\beta$ -кислот, %	40–44
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,9–1,2

Таблиця 4.9 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Національний

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	0,8–1,2
Мірцен, %	30–40
Каріофілен, %	8–10
Гумулен, %	10–20
Фарнезен, %	14–18
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	4,0–5,0
Ксантогумол, %	0,5–0,6
Пивоварна оцінка (бал)	23,5–24,5

## Сорт хмелю Заграва

Заграва – високосмольний високопродуктивний ароматичний сорт. У шишках цього сорту велика питома вага  $\beta$ -кислот в загальному показнику гіркоти. При вмісті  $\alpha$ -кислот 5,0-9,0%, співвідношення  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот близько 1. Унікальний характер гіркоти і смаку зобов'язаний низькому вмісту когумулону в складі  $\alpha$ -кислот, що відносить його до благородного хмелю. Це один з ароматичних сортів, який має найбільшу кількість ефірної олії – до 2,5 мл на 100 г сухого хмелю. Збалансований склад ароматичної олії з достатньою кількістю фарнезену сприяє утворенню пряно-квіткового аромату з яскраво вираженим трав'янистим характером і фруктовими нотками. Заграва – універсальний сорт у пивоварінні, який широко застосовується при виготовленні пива всіх традиційних типів і підійде для застосування в низовому і верховому бродінні пива. Вважається хмелем подвійного призначення – можна використовувати як для гіркоти, так і для аромату.

**Аналоги:** Жатецький, Тетнангер, Люблінський, Шпальт Селект, Клон 18, Слов'янка

Таблиця 4.10 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Заграва

Тип хмелю	ароматичний
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	22,0–28,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	5,0–9,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	4,5–8,5
Уміст когумулону в складі $\alpha$ -кислот, %	21–26
Уміст колупулону в складі $\beta$ -кислот, %	42–50
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,9–1,3

Таблиця 4.11 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Заграва

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	1,4–2,5
Мірцен, %	30–45
Каріофілен, %	5–8
Гумулен, %	15–20
Фарнезен, %	10–15
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	4,0–5,0
Ксантогумол, %	0,4–0,5
Пивоварна оцінка (бал)	23,5–24,5

## Сорт хмелю Гайдамацький

Гайдамацький – пізньостиглий ароматичний сорт. У загальному показнику гірких речовин переважають  $\beta$ -кислоти, що забезпечує пиву більш ніжню помірну гіркоту. Може використовуватися впродовж усього процесу пивоваріння, як для гіркоти так і для аромату. Придатний для комбінування з іншими сортами. Збалансований склад ефірної олії фарнезенового типу забезпечує класичний аромат хмелю з трав'яними та квітковими тонами. Завдяки високому вмісту мірцену в ефірній олії, при використанні «холодного охмеління», зазвичай, пиво має аромат «зеленого» або свіжого хмелю. Хміль сорту Гайдамацький також містить багато поліфенолів, які знижують окислення та процеси старіння в пиві, надаючи йому більш тривалого терміну зберігання.

Таблиця 4.12 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Гайдамацький

Тип хмелю	ароматичний
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	16,0–20,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	3,0–5,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	4,0–7,0
Уміст когумулону в складі $\alpha$ -кислот, %	26–32
Уміст колупулону в складі $\beta$ -кислот, %	48–52
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	1,0–1,3

Таблиця 4.13 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Гайдамацький

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю:	0,5–1,0
Мірцен, %	50–65
Каріофілен, %	5–6
Гумулен, %	10–15
Фарнезен, %	5–8
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	4,0–7,0
Ксантогумол, %	0,3–0,4
Пивоварна оцінка (бал)	22,0–22,5

Хміль гірких сортів характеризується різким хмельовим ароматом та високим вмістом альфа-кислот. Кількість бета-кислот значно нижча, ніж в ароматичному хмелі.

### Сорт хмелю Поліський

Універсальний сорт хмелю приємного аромату і помірної гіркоти. Може використовуватися на всіх стадіях приготування пива як для гіркоти, так і для аромату. Достатня кількість гумулену і мірцену забезпечують пиву трав'янистий характер аромату.

**Аналоги:** Нортерн Бревер

Таблиця 4.14 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Поліський

Тип хмелю	гіркий
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	17,0–24,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	8,0–10,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	4,0–5,5
Уміст когумулоу в складі $\alpha$ -кислот, %	24–28
Уміст колупулоу в складі $\beta$ -кислот, %	45–52
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,4–0,5

Таблиця 4.15 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Поліський

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	1,0–1,5
Мірцен, %	35–50
Каріофілен, %	8–12
Гумулен, %	25–30
Фарнезен, %	<1,0
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	3,0–4,5
Ксантогумол, %	0,4–0,5
Пивоварна оцінка (бал)	21,0–22,0

## Сорт хмелю Альта

Альта – ранньостиглий високосмольний сорт. За складом гірких речовин і ефірної олії подібний до відомого німецького сорту Магнум, продукти якого користуються широким попитом у пивоварів.

Завдяки високому вмісту  $\alpha$ -кислот, хміль сорту Альта надзвичайно підходить для раннього внесення при варінні сусла, тому використовується при виробництві пива в якості базової гіркоти. Альта має пряний характер і гіркоти, і аромату, аромат в пиві – помірний, пряно-фруктовий, в якому домінує тон смо-родини.

**Аналог** – Магнум

Таблиця 4.16 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Альта

Тип хмелю	гіркий
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	22,0–26,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	9,0–13,5
Уміст $\beta$ -кислот, %	4,0–5,5
Уміст когумулому в складі $\alpha$ -кислот, %	20–27
Уміст колулулому в складі $\beta$ -кислот, %	44–50
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,45–0,55

Таблиця 4.17 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Альта

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	1,0–2,0
Мірцен, %	35–50
Каріофілен, %	8–12
Гумулен, %	28–30
Фарнезен, %	<1,0
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	3,0–4,5
Ксантогумол, %	0,2–0,3
Пивоварна оцінка (бал)	21,0–21,5

## Сорт хмелю Промінь

За інтегрованою оцінкою сорт Промінь можна віднести до гірко ароматичного високосмольного типу хмелю, в якому відношення  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот дорівнює 0,5-0,6, що характеризує його як сорт гіркокого типу. Однак невисокий вміст когумулоу в складі  $\alpha$ -кислот в поєднанні з іншими типовими характеристиками сприяє утворенню в пиві приємної благородно-пікантної гіркоти. Хміль сорту Промінь – подвійного призначення і використовується як для гіркоти, так і для аромату. Має відмінно збалансований склад ефірної олії, в якому достатня кількість фарнезену і співвідношення гумулену до каріофілену більше 3, що характерно для ароматичних сортів. Це сприяє благородному характеру аромату, який можна охарактеризувати як пряно-квітковий з солодкими фруктовими тонами.

**Аналоги:** Зміна, Аврора.

Таблиця 6.17 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Промінь

Тип хмелю	гіркий
Гіркі речовини:	
Загальна кількість гірких речовин, %	22,0–28,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %	7,0–11,0
Уміст $\beta$ -кислот, %	5,0–6,0
Уміст когумулоу в складі $\alpha$ -кислот, %	26–30
Уміст колупулоу в складі $\beta$ -кислот, %	50–55
Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,5–0,6

Таблиця 6.18 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Промінь

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю	1,2–2,5
Мірцен, %	45–60
Каріофілен, %	5–7
Гумулен, %	15–20
Фарнезен, %	15–20
Поліфеноли:	
Загальні поліфеноли, %	3,0–4,5
Ксантогумол, %	0,3–0,5
Пивоварна оцінка (бал)	22,0–23,0

## Сорт хмелю Ксанта

Ксанта – універсальний гіркоароматичний хміль з унікальним складом гірких речовин, ефірної олії та поліфенолів, який підійде для застосування в верховому і низовому бродінні пива (ель і лагер) як для надання гіркоти, так і аромату. Утворює в пиві дивовижний букет благородної пікантної гіркоти. Має насичений пряно-квітковий і цитрусовий аромат, який домінує з солодкими тонами тропіків. Смакові характеристики найкраще відчуваються при використанні в кінці кип'ятіння або при технології «холодному» охмелінні, тому може використовуватися для зміни ароматичного профілю в пиві.

Хміль має високий вміст пренільованого флавоноїду – ксантогумолу, який є біологічно активною сполукою і має значні антиоксидантні, протизапальні, антивірусні і антиканцерогенні властивості. Використовується в фармакології. Може використовуватися також при виробництві безалкогольних напоїв та інших харчових продуктів для збагачення їх енергостимулюючими і імунно-підтримуючими компонентами хмелю.

Таблиця 4.20 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Ксанта

Тип хмелю		гіркоароматичний
Гіркі речовини:		
	Загальна кількість гірких речовин, %	24,0–28,5
	Уміст $\alpha$ -кислот, %	9,0–11,0
	Уміст $\beta$ -кислот, %	7,3–8,8
	Уміст когумолону в складі $\alpha$ -кислот, %	30–34
	Уміст колуполону в складі $\beta$ -кислот, %	50–60
	Коефіцієнт $\beta/\alpha$	0,7–0,9

Таблиця 4.21 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Ксанта

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю		1,0–1,5
	Мірцен, %	30–40
	Каріофілен, %	8–12
	Гумулен, %	25–35
	Фарнезен, %	<1,0
Поліфеноли:		
	Загальні поліфеноли, %	4,5–7,0
	Ксантогумол, %	0,9–1,06
Пивоварна оцінка (бал)		22,0–23,0



## Сорт хмелю Руслан

Сорт Руслан – високосмольний гіркоароматичний тип хмелю. Кількість і якісний склад гірких речовин, ефірної олії та поліфенолів характеризують сорт як особливо цінну форму хмелю для пивоваріння. Співвідношення  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот дорівнює 0,7-0,9, що сприяє утворенню в пиві приємної благородно-пікантної гіркоти. Збалансований склад ефірної олії з достатнім умістом мірцену та великою кількістю  $\alpha$ - і  $\beta$ -селіненів привнесуть в пиво поєднання квіткового аромату з цитрусовими нотками. Кращі ароматичні характеристики з нотками м'яти, цитрусів і пряних спецій простежуються, коли використовується хміль в кінці кип'ятіння сусла або коли застосовується технологія «холодного охмеління».

Шишки хмелю мають високий уміст ксантогумолу, який є біологічно активною сполукою і має значні антиоксидантні, протизапальні, антивірусні і антиканцерогенні властивості, що робить даний сорт перспективним у використанні його для отримання екстракту ксантогумолу.

**Аналоги:** Таурус.

Таблиця 4.22 – Уміст гірких речовин у шишках хмелю сорту Руслан

Тип хмелю	гіркоароматичний	
Гіркі речовини:		
Загальна кількість гірких речовин, %		26,0–30,0
Уміст $\alpha$ -кислот, %		9,0–11,0
Уміст $\beta$ -кислот, %		8,0–9,0
Уміст когумулону в складі $\alpha$ -кислот, %		30–35
Уміст колупулону в складі $\beta$ -кислот, %		50–60
Коефіцієнт $\beta/\alpha$		0,7–0,9

Таблиця 6.22 – Показники якості ефірної олії та поліфенолів хмелю сорту Руслан

Загальна кількість ефірної олії, мл на 100 г сухого хмелю		2,0–3,0
Мірцен, %		40–60
Каріофілен, %		5–8
Гумулен, %		15–20
Фарнезен, %		<1,0
Поліфеноли:		
Загальні поліфеноли, %		3,5–7,0
Ксантогумол, %		0,9–1,16
Пивоварна оцінка (бал)		22,0–23,0

Таким чином високоякісне пиво з характерним гірким смаком і ароматом можна одержати за умови використання хмелю та продуктів його переробки окремих селекційних сортів, що пов'язано з особливостями їх біохімічного складу. А створити хмельову гіркоту та аромат у пиві з визначеними смакоароматичними характеристиками можна лише шляхом підбору сортів хмелю з оптимальним складом гірких речовин, ефірної олії, поліфенолів та ксантогумолу. На основі результатів багаторічних досліджень біохімічної оцінки та технологічних випробувань хмелю найбільш поширених вітчизняних сортів обґрунтовано вибір сорту хмелю для створення певних стилів і сортів пива:

➤ для створення тонкого хмельового аромату в пиві та легкої м'якої гіркоти з трав'янистими та квітково-фруктовими відтінками з нотками нектару рекомендовано використовувати хміль сортів: Слов'янка, Клон 18, Злато Полісся;

➤ для виготовлення пшеничних сортів та стилів пива придатний хміль сорту Слов'янка;

➤ для утворення пряно-квітового аромату з фруктовими тонами та благородної пікантної гіркоти в пиві рекомендовано до використання хміль сортів Заграва, Національний, Промінь;

➤ для забезпечення базової гіркоти в українських «лагерах» – хміль сорту Альта;

➤ для зміни ароматичного профілю в пиві, надання йому пряно-квітового аромату та цитрусових тонів при застосуванні в технологічному процесі техніки «холодного охмеління» рекомендовано хміль перспективних сортів Ксанта та Руслан.

Вимоги сьогодення, новітні методи досліджень, широкий спектр умісту та якісного складу гірких, поліфенольних сполук, ефірної олії, а також інших біологічно активних та господарсько-цінних речовин вітчизняних сортів хмелю, дають можливість розширити сферу застосування хмелю та продуктів його переробляння в медицині, фармакології, хлібопеченні, парфумерії тощо що сприятиме розвитку галузі хмелярства в цілому.

Для хлібопечення придатні сорти: Клон 18, Злато Полісся, Слов'янка, Гайдамацький, хмелесировина яких має біохімічні показники, що відповідають визначеним критеріям, а саме: аромат ніжно-хмельовий, колір від світло-жовто-зеленого до золотисто-зеленого, уміст  $\alpha$ -кислот 0,5–3,5 %, коефіцієнт аромати-

чності  $\beta/\alpha$  – 1,2-3,0, уміст поліфенольних сполук 5–8 % і навантаження їх на 1 г  $\alpha$ -кислот більше 2,0 та фарнезеновий тип ефірної олії.

Для фармакології придатні сорти з високим умістом біологічно активних сполук хмелю, зокрема:

- сорт Слов'янка, хмелесировина якого має 6-9%  $\beta$ -кислот;
- сорти Ксанта та Руслан з умістом ксантогумолу 1% та вище;
- сорти Заграва та Промінь, шишки яких містять ефірної олії фарнезенового типу від 2 до 2,5 мл/100 г сухого хмелю
- сорт Руслан, шишки якого мають ефірної олії безфарнезенового типу до 3,5 мл/100 г сухого хмелю

Обґрунтування вибору сорту хмелю для створення саме того чи іншого цільового продукту дасть змогу позиціонувати на внутрішньому та зовнішньому ринках українські сорти та розширити сферу їх використання завдяки міні-пивзаводам, крафтовим пивоварням, які нині орієнтуються на смако-ароматику закордонних сортів, хлібопекарням, які спрямовані на виробництво бездріжджових хлібобулочних виробів та фармацевтичним компаніям, у виробництві яких рецептурним компонентом є сполуки хмелю.

Отримана база знань слугуватиме для подальшої розробки інноваційних технологій ефективного використання комплексу господарсько-цінних сполук хмелю в пивоварній промисловості та хлібопеченні, що дозволить збагатити продукти споживання енергостимулюючими та імуннопідтримуючими компонентами, покращити якість і безпечність продукції.

Галузь охорони здоров'я та фармакологія отримає інноваційні технологічні рішення і способи отримання протимікробних, протизапальних засобів, тощо на основі компонентів хмелю.

## РОЗДІЛ 5

### МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ШИШОК ХМЕЛЮ

#### 5.1 Метод відбирання проб хмелю

Для визначення показників якості партії хмелю відбирають контрольні проби, які називають точковими пробами.

Відбирання проб і складання середньої проби для випробування проводять особливо ретельно з метою забезпечення повної відповідності якості усієї партії. Партією вважають будь-яку кількість хмелю одного сорту однакової якості, одного району вирощування, оформлену одним документом якості.

Відбирання точкових проб і складання середньої проби для проведення випробування проводять наступним способом.

Для прогнозованого визначення накопичення корисних для пивоваріння речовин у шишках хмелю селекційних сортів на плантації за 1,5-2 тижні до початку збирання через кожні 3-5 днів відбирають проби шишок. Для цього по діагоналі плантації з 10-15 куців хмелю на висоті 3-4 м відбирають по одному боковому пагону із шишками. Маса об'єднаної проби має становити не менш 1 кг.

З об'єднаної проби виділяють середню пробу методом квартування. Для цього шишки хмелю розкладають на рівній поверхні у вигляді квадрату товщиною не більшою ніж 1 см. За допомогою лінійки квадрат ділять на чотири трикутники. З двох протилежних трикутників хміль збирають разом і знову складають квадрат для подальшого ділення. Процедуру відбирання повторюють до тих пір, коли в двох протилежних трикутниках не залишиться близько 400-500 г свіжозібраних шишок хмелю (рис.5. 1), які і будуть середньою пробой даного сорту на плантації.

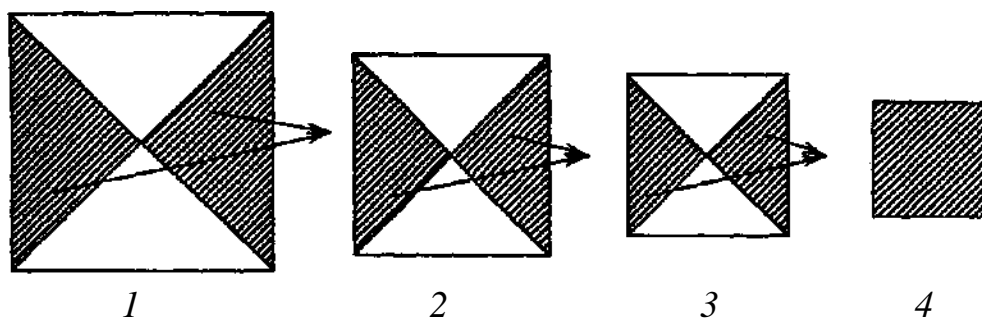


Рис. 5.1 Схема формування середньої проби методом квартування  
1 — шишки об'єднаної проби, розстелені у вигляді квадрату і поділені на трикутники;  
2 - 3 і т. д. — відбір шишок з протилежних трикутників, їх змішування і ділення в напрямку стрілок; 4 — середня проба шишок хмелю вагою приблизно 500 г.

Середню пробу висушують у затіненому місці на повітрі або в сушильній шафі з вентиляцією за температури не вище 60 °С, складають у поліетиленовий пакет, зав'язують шнуром і додають етикетку, на якій вказують: номер плантації

хмелю, селекційний сорт, дати відбору проби. Пробу передають у лабораторію для проведення випробування.

Для визначення якості хмелю легкого пресування кожен мішок партії розпорюють по шву у трьох місцях і беруть рукою або пробовідбірником з поверхні та внутрішньої частини точкові проби приблизно рівними порціями масою не менш ніж 50 г (рис. 5. 2, а).

Для визначення якості хмелю спресованого з партії відбирають упаковки – вибірку. Обсяг вибірки залежить від величини партії згідно табл. 5.1.

Таблиця 5.1 Обсяг вибірки для визначення якості хмелю спресованого

Кількість упаковок у партії	Обсяг вибірки
від 1 до 5 включно	з усіх упаковок
від 6 до 10 включно	з 5 ”
від 11 до 20 включно	з 6 ”

На кожний новий десяток упаковок у партії обсяг вибірки збільшують на одну упаковку (будь-яка з десяти).

Точкові проби відбирають з усіх упаковок вибірки таким чином.

Кожен балот або тюк вибірки зі щільно спресованим хмелем розпорюють зверху і знизу, знімаючи поверхневий шар хмелю товщиною приблизно 5 см. Точкові проби вирізають ножом та виймають (рис. 5.2, б).

Розміри у сантиметрах

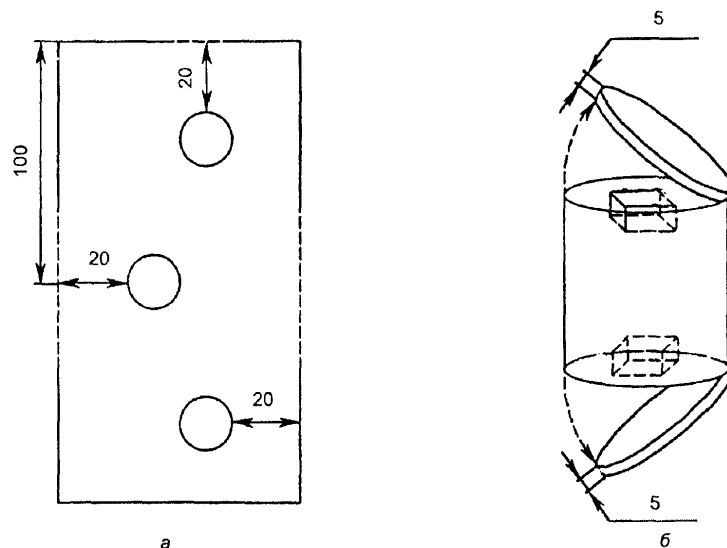


Рис. 5. 2 Схема відбирання точкових проб

а) хміль легкого пресування; б) хміль щільного пресування

Точкові проби обережно перемішують і складають об’єднану пробу. Маса об’єднаної проби має бути не менше 1 кг.

З об'єднаної проби методом квартування виділяють середню пробу масою близько 300 г (рис. 5.1). Залишки об'єднаної проби повертають виробникові або споживачеві хмелю за місцем її відбору.

Середню пробу разом з етикеткою якнайшвидше вкладають у чистий, цілий поліетиленовий пакет. Другу етикетку прикріплюють зовні пакету. На обох етикетках вказують:

- назву та адресу постачальника;
- назву та адресу споживача;
- назву продукції;
- селекційний сорт;
- номер та масу партії, кількість і тип упаковок;
- місце та дату відбирання проби;
- прізвище та посаду особи, відповідальної за відбирання проби.

Пакет герметизують та зав'язують шнуром.

Етикетку слід вкладати в поліетиленовий пакет так, щоб було видно написи. Пакет загортають у цупкий папір, або вкладають у металевий контейнер з накривкою.

Пробу разом з актом відбирання проб передають у лабораторію на аналіз не пізніше ніж через одну добу.

Відібрані середні проби хмелю до передачі в лабораторію зберігають на виробництві в холодильнику за температури не вище +2 °С.

Випробування зразка хмелю у випробувальній лабораторії здійснюється впродовж десяти діб від дня його отримання. До випробування отриманий зразок хмелю зберігають в холодильнику за температури не вище +2 °С.

Якщо оцінка якості хмелю суперечлива, відбирання проб проводять за наведеною вище методикою, але маса об'єднаної проби становить не менше 3 кг. Методом квартування з об'єднаної проби виділяють 900 г хмелю, який пакують у три поліетиленові пакети масою по 300 г.

Середні проби пломбують та забезпечують однаковими етикетками.

Одну пробу разом з актом відбирання впродовж доби відправляють на аналіз у акредитовану лабораторію, другу залишають у представника постачальника, третю передають представникові споживача.

Сторонні (нехмельові) домішки визначають візуально під час відбирання проб у місцях приймання хмелю, оглядаючи відібрані на аналіз шишки.

Хміль випробовують за схемою, поданою на рис. 5.3.

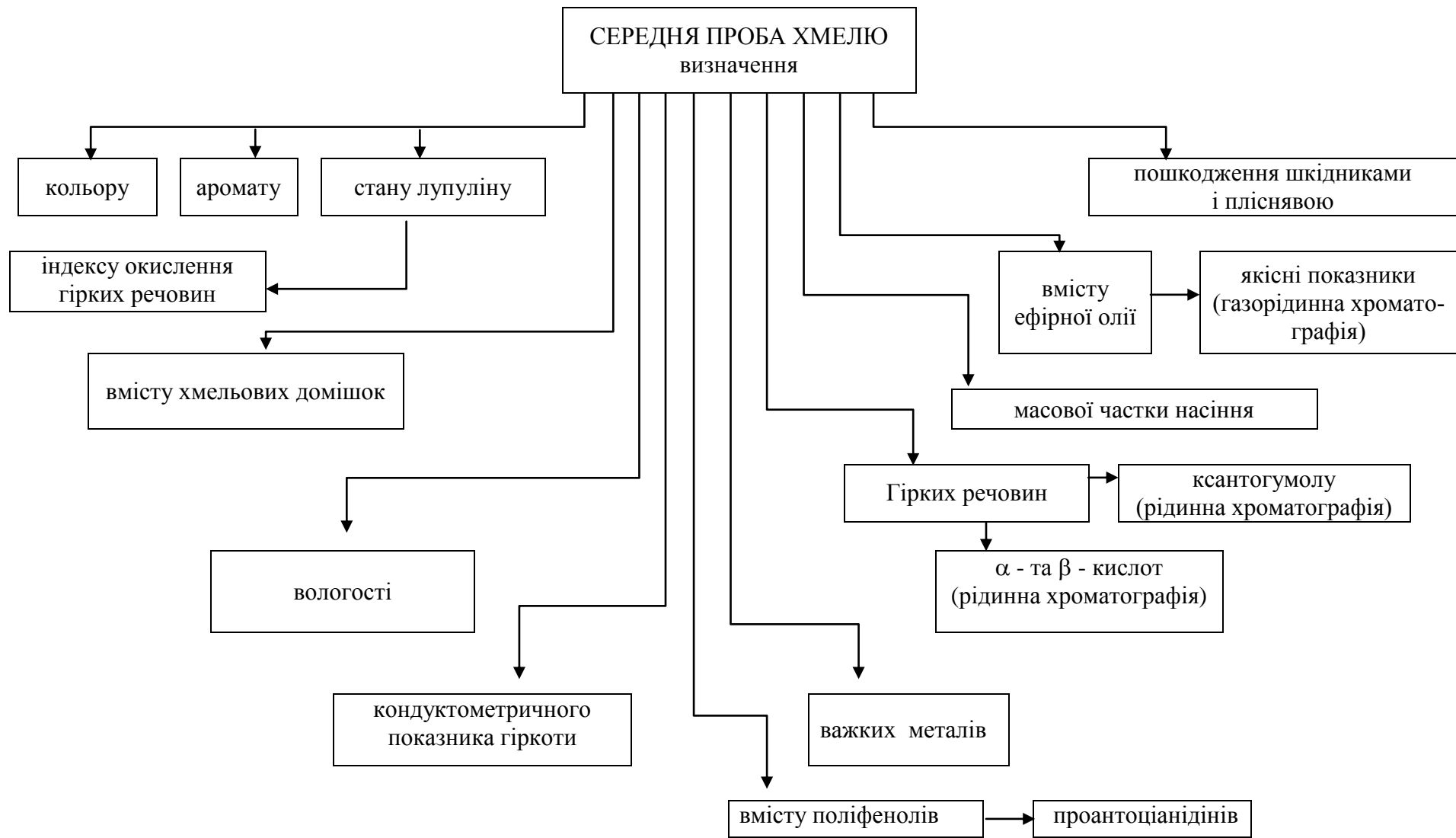


Рис. 5.3 Схема визначення якості хмелю

## 5.2. Умови випробування

Температура навколишнього середовища має бути  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

Освітленість від денного світла – не менше 300 лк.

Відносна вологість повітря від 40 % до 60 %, <sup>+15</sup>

Напруга в електромережі – 220 <sub>-10</sub> В

## 5.3 Вимоги до точності визначення

Для кожного методу встановлено допустиму розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, яка позначається як «*Збіжність результатів*» та між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях – як «*Відтворюваність результатів*» (таблиця 5. 2).

Таблиця 5. 2 Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень

Показники, що визначаються	Збіжність	Відтворюваність
	%,	не більше
Вологість шишок	0,3	0,5
Масова частка насіння	0,1	0,25
Вміст хмельових домішок	0,3	0,5
Основні компоненти ефірної олії	1,0	2,5
Вміст твердих смол	0,2	0,5
Вміст м'яких смол	0,5	1,5
Вміст $\alpha$ - і $\beta$ -кислот	0,2	0,4
Вміст ксантогумолу	0,1	0,3
Індекс окислення	0,03	0,05
Кондуктометричний показник гіркоти для сортів: ароматичних гірких	0,1 0,3	0,3 0,5
Вміст поліфенолів	0,3	0,5
Вміст проантоціанідинів	0,3	0,5
Вміст ефірної олії	0,2 см <sup>3</sup> /100 г п.с.р.	0,3 см <sup>3</sup> /100 г п.с.р.

## 5.4 Метод визначення кольору

### Суть методу

Колір шишок визначають візуально за денного освітлення на тлі синього паперу.

### Засоби визначення та допоміжні пристрої

– Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбі-



льшою масою зважування 500 г згідно з чинними нормативними документами;  
– Аркуш синього паперу 250 x 250 мм.

### ***Випробування***

Зважують 10-15 г шишок хмелю та розподіляють їх на аркуші синього паперу горизонтально на столі за денного освітлювання шаром в одну шишку. Оцінюють візуально колір шишок.

## **5.5 Метод визначення аромату**

### ***Суть методу***

Аромат хмелю визначають органолептично в добре провітреному приміщенні, без сторонніх запахів.

### ***Випробування***

Із середньої проби беруть пригоршню шишок хмелю та визначають специфічний хмельовий аромат. При цьому перш за все визначають сторонні запахи – димний, пліснявий, часниковий, валеріановий тощо, не властиві хмелю. У разі відсутності сторонніх запахів, натирають шишкою тильну сторону долоні. Для підсилення аромату шишку розривають на дві половини, тнуть їх одна об одну і органолептично визначають аромат та його інтенсивність.

## **5.6 Метод визначання стану лупуліну**

### ***Суть методу***

Стан лупуліну визначають візуально: колір та блиск лупулінових зерен – розгляданням за допомогою лупи зі збільшенням 7х, а їх липкість – розтиранням пальцями.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Лупа зі збільшенням 7х – згідно з чинним нормативним документом;
- Сито з діаметром вічок 1мм – згідно з чинним нормативним документом.

### ***Випробування***

З середньої проби беруть 2-3 пригоршні шишок та подрібнюють їх руками. Подрібнену масу шишок просівають крізь сито з діаметром вічок 1мм. Збирають фракцію, що просіялася крізь сито.

Фракцію, що просіялася крізь сито, розглядають під лупою на білому тлі. Цю саму фракцію розтирають пальцями і оцінюють липкість шару, що залишився на пальцях (липкий, слаболипкий, не липкий).

## **5.7 Метод визначання пошкодженості шишок шкідниками та пліснявою**

### ***Суть методу***

Суть методу полягає у візуальному та з допомогою лупи виявленні шишок, пошкоджених шкідниками та пліснявою.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Лупа зі збільшенням 7х – згідно з чинним нормативним документом.
- Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 500 г – згідно з чинним нормативним документом.

### ***Готування до випробування***

З середньої проби відбирають 50 цілих шишок хмелю, зважують з точністю до першого десяткового знака та розривають їх на дві половини вздовж веретенця з конусної частини.

#### **5.7.1 Виявлення шишок, пошкоджених шкідниками**

Розірвані шишки розглядають з допомогою лупи та відокремлюють ті з них, на яких виявлено залишки шкідників (трупика) та чорний наліт. Відокремлені шишки зважують з точністю до першого десяткового знака.

#### ***Опрацювання результатів***

Уміст шишок хмелю, пошкоджених шкідниками (X) у відсотках до маси 50 шишок, розраховують за формулою:

$$X = \frac{m_2 \cdot 100}{m_1}, \% \quad (5.1)$$

де  $x$  – уміст шишок хмелю, пошкоджених шкідниками, % до маси 50 шишок

$m_1$  – маса 50 шишок хмелю, що взята для контролювання, г;

$m_2$  – маса шишок, пошкоджених шкідниками, г;

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

#### **5.7.2 Виявлення шишок, пошкоджених пліснявою**

Другі половинки розірваних 50 шишок теж розглядають під лупою і визначають наявність або відсутність плісняви у вигляді сірого нальоту на веретенці та нижній частині пелюсток.

### **5.8. Методи визначення масової частки вологи в шишках хмелю**

***Вологість шишок хмелю*** – це масова частка води, що випаровується під час сушіння наважки шишок хмелю, виражена у відсотках до маси проби.

**5.8.1 Визначення масової частки вологи в шишках хмелю стандартним методом (модифікація методу ЕВС 7.2)**

#### ***Суть методу***

Метод базується на зважуванні наважки шишок хмелю до та після її висушування нагрітим повітрям у сушильній шафі впродовж встановленого часу до постійної маси наважки і розрахунку масової частки води у відсотках до маси проби.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Ваги аналітичні 2 класу точності з похибкою зважування 0,0002 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Шафа сушильна з можливістю установки температури 50 – 300°C з точністю  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Електромлин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Секундомір або годинник з секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Ексикатор – згідно з чинним нормативним документом;
- Вазелін технічний – згідно з чинним нормативним документом;
- Кальцію хлорид зневоджений – згідно з чинним нормативним документом;
- Бюкси металеві діаметром від 70 мм до 100 мм з накривками – згідно з чинним нормативним документом;
- Ємність для розмеленого зразка.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Готування до випробування***

#### ***Приготування кальцію хлориду***

Кальцію хлорид перетоплюють на металевій сковороді під час нагрівання на потужній електроплитці або у муфельній печі за температури 800 °С. Розтоплений кальцію хлорид охолоджують приблизно до 100 °С, розбивають на шматки розміром від 5 мм до 10 мм, засипають у сухий посуд та герметично закривають.

#### ***Готування ексикатора до визначання вологості***

На дно ретельно вимитого і просушеного ексикатора кладуть вологопоглинач шаром від 2 см до 3 см (хлорид кальцію, сілікагель індикаторний або сірчану кислоту). Ставлять в ексикатор решітку та закривають накривкою. Пришліфовані краї ексикатора та накривки змащують технічним вазеліном або іншим мастилом та притирають до корпусу. Не рідше одного разу на місяць поглиначі перевіряють. Якщо хлорид кальцію ”оплавлений”, його пропікають у муфельній печі до перетворення в аморфну масу (у вигляді невеличких шматочків, але не дрібно-роздроблених); у випадку потемніння сірчаної кислоти або зміни її густини (менше 1,84 г/см<sup>3</sup>) кислоту замінюють, якщо сілікагель знебарвлений, його пропікають до синьо-фіолетового кольору.

Сушильну шафу готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

#### *Готування бюксів до визначання вологості*

Металеві бюкси разом з накривками зважують з точністю до четвертого десяткового знака, висушують у сушильній шафі за  $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$  впродовж 30 хв, охолоджують в ексикаторі до кімнатної температури і ще раз зважують.

Маса бюксів до і після висушування не повинна змінюватись. У іншому разі висушування продовжують до постійної маси бюксів.

#### *Випробування*

Бюкси зважують з точністю до четвертого десяткового знака. З середньої проби відбирають від 5 г до 6 г шишок разом з пелюстками та відокремленою від шишок фракцією, вміщують у бюкс та закривають накривкою. Зважують бюкси разом із хмелем з точністю до четвертого десяткового знака і, знявши з них накривки, вміщують на середню полицю сушильної шафи, розігрітої до температури  $(103 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Зачиняють дверцята шафи і сушать хмінь протягом однієї години, починаючи відлік часу з тієї миті, коли температура в шафі досягне  $(103 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Після сушіння бюкси з хмелем виймають з шафи, закривають накривками і переносять у ексикатор, де їх охолоджують протягом 30 хв до кімнатної температури. Охолоджені бюкси зважують з точністю до четвертого десяткового знака.

#### *Опрацювання результатів*

Вологість хмелю  $W$  у відсотках обчислюють за формулою:

$$W = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad \% \quad (5.2)$$

де  $m_1$  – маса порожнього бюкса, г;

$m_2$  – маса бюкса з наважкою хмелю до сушіння, г;

$m_3$  – маса бюкса з наважкою хмелю після сушіння, г.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

#### *Збіжність результатів*

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,3 %.

#### *Відтворюваність результатів*

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## **5.8.2 Метод визначення масової частки вологи в шишках хмелю за допомогою аналізатора вологи (модифікація методу ЕВС 7.2)**

### ***Суть методу***

Метод базується на визначенні вологи шляхом виміру втрати маси зразка, що висушується при нагріванні за допомогою аналізатора вологи. Нагрівання наважки інфрачервоною лампою та її безперервне зважування провадиться аналізатором вологи за встановленою програмою.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Аналізатор вологи Sartorius MA 30 або інший аналізатор вологи, метрологічні характеристики якого дозволяють виконувати дане випробування відповідно до вимог Настанови з експлуатації;
- Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Електромлин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Пінцет – згідно з чинним нормативним документом;
- Капсулатка – згідно з чинним нормативним документом;
- Ємність для розмеленого зразка.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Відбирання проб***

Пробу, не менше як 20 г шишок, відібрану на аналіз із середньої проби, подрібнюють на електромлині. Наважку масою 3 г відбирають з п'яти точок.

### ***Готування до випробування***

Готують аналізатор вологи до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

Вмикають аналізатор вологи під'єднанням блока живлення до мережі змінного струму. Натискають кнопку (I). Після проходження внутрішніх тестів та автоматичного внутрішнього калібрування на цифровому індикаторі висвічується нульове значення, що є ознакою готовності вологоміра до роботи.

Відповідність вологоміра нормативним метрологічним характеристикам забезпечується після 15 хвилин від моменту ввімкнення ваг. До того визначення є можливі, але похибка зважування може бути вища від нормованої. При нетривалих перервах в роботі можна перевести прилад в режим очікування утриманням кнопки (I), при цьому відключається індикатор, але напруга на елементи схеми подається. Після виведення приладу з режиму очікування натисканням кнопки (I) необхідності в періоді «прогрівання» немає.

### ***Випробування***

Відкривають кришку нагрівальної камери вологоміра, встановлюють алюмінієву пусту чашу на опору для чашки за допомогою пінцету. Відбувається зважування чаші в грамах. Натискають кнопку «Enter» (вхід) для проведення тарування, щоб врахувати масу пустої чаші.

Дістають пінцетом чашу з аналізатора. Відбирають з середньої проби подрібнених шишок хмелю наважку 3,0 г, розподіляють її рівномірно по денцю чаші, встановлюють чашу з зразком на опору для чашки. На дисплеї з'явиться вимірне значення маси зразка.

Закривають кришку нагрівальної камери, після чого прилад подає звуковий сигнал про початок вимірювання. Під час роботи аналізатора вологи на екрані постійно висвічується час та показник масової частки вологи у %.

Після закінчення висушування зразка до постійної маси, (про що прилад подає звуковий сигнал тричі та з'являється вказівка «END» (кінець), кінцевий результат визначення вологи висвічується на дисплеї, який залишається на дисплеї до натискання клавіші «CF».

Для повернення приладу в режим зважування необхідно натиснути клавішу «CF»

Відкривають кришку нагрівальної камери. Виймають за допомогою пінцету чашу із визначеним зразком, очищають її від зразка за допомогою щітки.

Закривають кришку нагрівальної камери .

Для вимкнення приладу натискають, утримуючи кнопку «Пуск» (I) та відключають блок живлення від мережі змінного струму.

### ***Опрацювання результатів***

За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,3%.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях, за різних умов, одним методом, не повинна перевищувати 0,5%.

## **5.9 Метод визначання масової частки насіння**

***Масова частка насіння*** – це вміст насіння в шишках хмелю у відсотках до їх маси.

***Суть методу*** Метод полягає у відокремлюванні насіння з подрібненої висушеної наважки хмелю та визначанні масової частки насіння у відсотках.

### **Засоби визначення та допоміжні пристрої**

- Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 500 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Шафа сушильна – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Годинник будь-якого типу з секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Бюкс металевий з накривкою діаметром 40-50 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Мішок бавовняний розміром 150 x 200 мм;
- Сита ґрунтови – згідно з чинним нормативним документом;
- Пристрій для відокремлювання насіння від хмелю;
- Папір наждачний № 3 – згідно з чинним нормативним документом.

### **Випробування**

З середньої проби відбирають наважку хмелю масою  $(25 \pm 0,05)$  г., зважену з точністю до другого десяткового знака. Хміль вміщують на полицю сушильної шафи, розстеляючи його шаром в один-два сантиметра та сушать за температури  $(115 \pm 2)$  °С упродовж двох годин.

Висушений хміль насипають у бавовняний мішок та ретельно перетирають руками. Перетертий хміль просівають крізь сито з діаметром вічок 1 мм. З маси, що залишилась на ситі, пінцетом відбирають великі за розміром домішки у вигляді черешків, гілочок та ін. Залишки хмелю з насінням поступово насипають на верхню частину пристрою для відокремлювання насіння (рис. 5.4), рівномірно розподіляючи його по ширині поверхні пристрою.

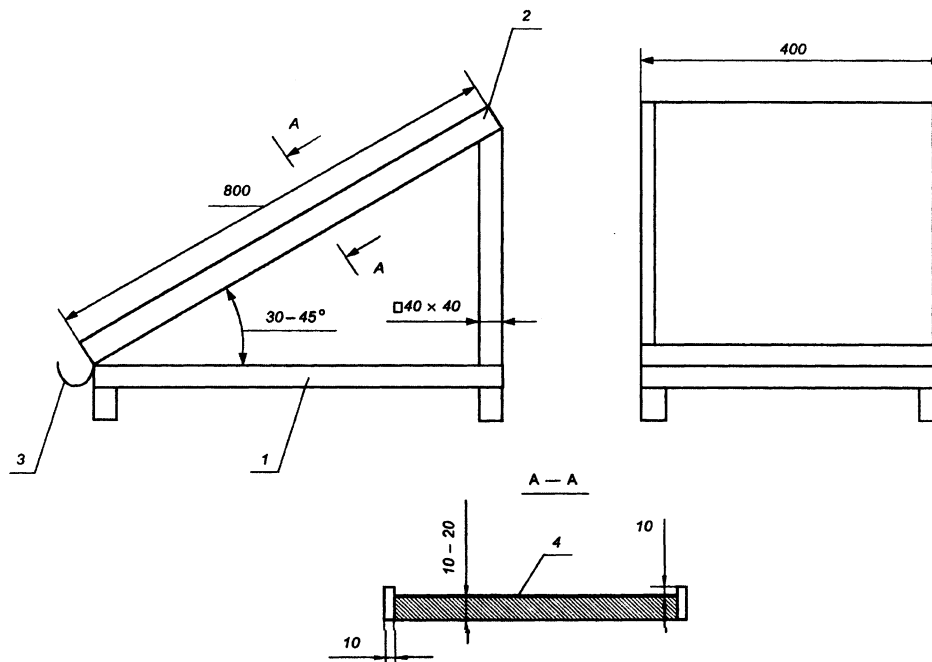


Рис. 5. 4 Пристрій для відокремлювання насіння

1 — рама, 2 — похила площина, 3 — приймальний жолоб, 4 — наждачний папір № 3

Насіння скочується вниз і збирається в приймальному жолобі, а залишки хмелю затримуються на поверхні наждачного паперу. Якщо процес очищення йде погано, можна постукувати пальцями або дерев'яною паличкою по похилій поверхні пристрою, покритій наждачним папером. Насіння з приймального жолобу зсипають у попередньо зважений бюкс та зважують з точністю до другого десяткового знака. Залишки хмелю з поверхні пристрою видаляють струшуванням або щіткою.

#### **Опрацювання результатів**

Масову частку насіння в шишках ( $N_x$  %) обчислюють за формулою:

$$N_x = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100, \% \quad (5.3.)$$

де  $m_1$  – маса наважки хмелю, г;  
 $m_2$  – маса порожнього бюксу, г;  
 $m_3$  – маса бюксу з насінням, г.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

#### **Збіжність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,1 %.

#### **Відтворюваність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,25%.

### **5.10 Метод визначання вмісту хмельових домішок**

**Вміст хмельових домішок** – це масова частка у відсотках у пробі хмелю відокремлених залишків гілок, листя та стебел хмелю.

#### **Суть методу**

Метод полягає у відокремлюванні з проби шишок залишків гілок, листя та стебел хмелю, їх зважуванні та визначенні масової частки у пробі хмелю залишків гілок, листя та стебел хмелю.

#### **Засоби визначення та допоміжні пристрої**

– Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 500 г – згідно з чинним нормативним документом;

Пінцет № 2 – згідно з чинним нормативним документом.

#### **Випробування**

Зважують на вагах з середньої проби 50 г хмелю з точністю до другого де-



сяткового знака. Пробу рівномірно розподіляють на твердій горизонтальній поверхні шаром 1-2 см. Пінцетом відділяють гілочки, залишки стебел та листя. Хмельові домішки зважують з точністю до другого десяткового знака.

### ***Опрацювання результатів***

Вміст хмельових домішок ( $D_x\%$ ) обчислюють за формулою:

$$D_x = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100, \% \quad (5.4)$$

де  $m_1$  – маса наважки хмелю, г;

$m_2$  – маса хмельових домішок, г.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,3 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## **5.11 Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1 (модифікація методу ЕВС 7.4)**

### ***Суть методу***

Метод базується на кондуктометричному титруванні гексанового екстракту гірких речовин хмелю розчином оцтовокислого свинцю та розрахунком масової частки  $\alpha$ -кислот.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;

– Ваги лабораторні 4 класу точності з найбільшою межею зважування 500 г – згідно з чинним нормативним документом;

– Прилад для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометр ПАК-1 – відповідно до вимог Настанови з експлуатації, або інший з аналогічними, або вищими технічними характеристиками;

– Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;

- Мішалка магнітна – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Шафа лабораторна сушильна – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Електролин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Мікроподрібнювач тканин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Піпетки – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Мікробюретка з ціною поділок  $0,01 \text{ см}^3$  – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю  $100 \text{ см}^3$ ;  $1,0 \text{ дм}^3$  – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Титрувальний стаканчик місткістю  $100 \text{ см}^3$  – згідно з чинним нормативним документом ;
- Циліндр місткістю 50 та  $100 \text{ см}^3$  – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронки скляні діаметром 75 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Ексикатор – згідно з чинним нормативним документом;
- Корок притертий скляний ПС 29-32 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Товкачик фарфоровий – згідно з чинним нормативним документом;
- Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – згідно з чинним нормативним документом;
- Гліцерин кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- n-гексан, кваліфікації ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота оцтова кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Сvineць оцтовокислий кристалічний  $\text{Pb}(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1n розчину сірчаної кислоти – згідно з чинним нормативним документом;
- Вазелін – згідно з чинним нормативним документом;

- Кальцію хлорид зневоднений – згідно з чинним нормативним документом;
- Толуол кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;
- Етилендіамінтетраоцтової кислоти дивонатрієва сіль  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$  зі вмістом основної речовини > 99% (ЕДТА-  $Na_2$ ), або Трилон Б – згідно з чинним нормативним документом;

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

#### **Готування реактивів:**

– **Спиртовий розчин гліцерину концентрацією  $c(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  25% (об'ємних).**

Готують з гліцерину та спирту етилового. Для цього відміряють циліндром  $250\text{ см}^3$  гліцерину та переливають у мірну колбу місткістю  $1000\text{ см}^3$ . Гліцерин з циліндра змивають декілька разів етиловим спиртом, який теж зливають у колбу. Колбу закривають корком, ретельно перемішують та доводять до мітки етиловим спиртом, після чого знову ретельно перемішують. Розчин зберігають у щільно закритій склянці виключаючи потрапляння сонячного проміння.

– **Спиртовий розчин гліцерину концентрацією  $c(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  5% (об'ємних)**

Готують з гліцерину та спирту етилового. Для цього відміряють циліндром  $50\text{ см}^3$  гліцерину та переливають у мірну колбу місткістю  $1000\text{ см}^3$ . Гліцерин з циліндра змивають декілька разів етиловим спиртом, який теж зливають у колбу. Колбу закривають корком, ретельно перемішують та доводять до мітки етиловим спиртом, після чого знову ретельно перемішують. Розчин зберігають у щільно закритій склянці виключаючи потрапляння сонячного проміння.

– **Розчин оцтовокислого свинцю концентрацією  $c(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 40\text{ г/дм}^3$**

Готують з оцтовокислого свинцю та розчину 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті. Для цього зважують на вагах 4,0 г оцтовокислого свинцю з точністю до 0,01 г та вміщують його в мірну колбу місткістю  $100\text{ см}^3$ , додають у колбу від 50 до  $75\text{ см}^3$  розчину 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті, додають 1-2 краплі концентрованої оцтової кислоти та ретельно перемішують. Щоб прискорити розчинення оцтовокислого свинцю, можна підігрівати розчин

на водяній бані до температури не вище 50°C. Після повного розчинення оцтовокислого свинцю колбу охолоджують до температури 20°C та доводять розчином 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті до мітки, після чого знову ретельно перемішують. Якщо розчин каламутний, або помітна опалесценція, його фільтрують крізь паперовий фільтр. Зберігають у щільно закритій темній склянці, виключаючи потрапляння на нього сонячного проміння. Титр перевіряють кожні десять діб.

– **Розчин натрію гідроксиду, 0,2 моль/дм<sup>3</sup>**

Розчин натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> готують з натрію гідроксиду згранульованого та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 8,0 г натрію гідроксиду, кількісно переносять у мірну колбу на 1000 см<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Зберігають у щільно закритій поліетиленовій тарі.

– **Розчин сірчаної кислоти, 0,1 н**

0,1 н розчин сірчаної кислоти, що відповідає концентрації  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, готують з відповідного фіксаналу.

– **Розчин етилового спирту в гексані (1 : 9)** готують з гексану та етилового спирту.

Для цього відміряють циліндром 45 см<sup>3</sup> гексану та додають до нього, відібраного піпеткою 5 см<sup>3</sup> етилового спирту. Закривають склянку притертим або поліетиленовим корком і ретельно перемішують. Готують у витяжній шафі безпосередньо перед випробовуванням кожного зразка.

– **Суміш для очищення електродів** готують таким чином: 2 г двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти або трилона Б розчиняють в 100 см<sup>3</sup> розчину натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>.

– **Кондуктометр ПАК-1** готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

– **Мікроподрібнювач тканин** готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

### **5.11.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> за допомогою кондуктометра ПАК-1**

**Титр оцтовокислого свинцю** концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> визначають за розчином 0,1 н сірчаної кислоти. Піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> відбирають 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 н сірчаної кислоти і переносять у склянку для титрування, куди додають відміряного циліндром 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Склянку встановлюють на магнітну мішалку, на якій на штативі закріпле- на мікробюретка з розчином оцтовокислого свинцю та датчик приладу для ви- значення  $\alpha$ -кислот кондуктометра ПАК-1. В склянку з розчином для титрування уміщують якір магнітної мішалки та занурюють датчик приладу ПАК-1 до та- кого рівня, щоб рідина покрила електроди. Вмикають магнітну мішалку та регу- люють оберти так, щоб на електродах не було повітряних бульбашок.

Мікробюреткою з ціною поділки  $0,01 \text{ см}^3$  вносять в склянку  $2,0 \text{ см}^3$  розчину ацетату свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$ , встановлюють на приладі ПАК-1 почат- кову точку титрування на відмітці  $60 \text{ }\mu\text{A}$  -  $90 \text{ }\mu\text{A}$  та починають процес титрування.

Титрують розчин додаванням з мікробюретки оцтовокислого свинцю пор- ціями по  $0,05 \text{ см}^3$  з постійним перемішуванням. Після кожної порції записують значення сили струму, що проходить крізь розчин. Спочатку значення сили стру- му швидко зменшується, а потім починає повільно збільшуватися. Після цього до- дають ще від 4 до 5 порцій розчину оцтовокислого свинцю та закінчують процес титрування.

За отриманими даними будують графік титрування (рис.1). На осі абсцис від- кладують величину об'єму розчину оцтовокислого свинцю,  $v \text{ см}^3$ , витраченого на титрування, на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$ . Точки поєднують прямими лініями, з перетину яких на вісь абсцис опускають перпендикуляр та знаходять точ- ку еквівалентності, яка відповідає об'єму ацетату свинцю, витраченого на титру- вання. Прямі проводять через 4-5 точок, що прилягають до точки еквівалентності.

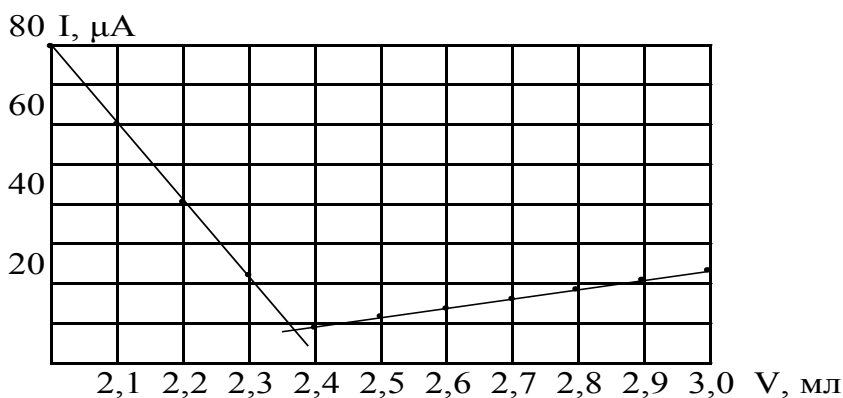


Рис. 5.5 – Графік кондуктометричного титрування для визначення титру розчину оцтовокисло- го свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$

**Примітка.** При побудові графіку, прямі проводять через 4-5 точок, що прилягають до точки еквівалентності.

**Титр оцтовокислого свинцю (т)** обчислюють за формулою:

$$T = \frac{2,37}{v}, \quad 5.5$$

де 2,37 – коефіцієнт перерахунку вмісту оцтовокислого свинцю в розчині концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$  на  $\alpha$ -кислоти  $[(5 \cdot 0,1 \cdot 189,7) : 40]$ ;

$v$  – об'єм розчину оцтовокислого свинцю, витрачений на титрування,  $\text{см}^3$

Титр обчислюють з точністю до четвертого десяткового знака для трьох паралельних визначень. З обчислених значень знаходять середнє арифметичне. Титр має бути в межах  $1 \pm 0,10$ . Якщо значення титру виходить із зазначених меж, то розчин ацетату свинцю відповідно зміцнюють чи розводять. Титр встановлюють у день використання розчину ацетату свинцю.

### **5.11.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1**

#### ***Готування до випробування***

Наважку хмелю масою до 30 г, відібрану на аналіз із середньої проби, подрібнюють на електромлині до розмірів часток не більших ніж 0,5 мм та ретельно перемішують. Для випробування зважують на вагах з точністю до 0,01 г наважку хмелю масою 7,5 г, яку відбирають не менше ніж з п'яти точок. Паралельно визначають вологість шишок хмелю.

#### ***Випробування***

Наважку хмелю масою 7,5 г кількісно переносять у стаканчик для екстрагування мікроподрібнювача тканин, додають відміряного циліндром  $50 \text{ см}^3$  розчину етилового спирту в гексані концентрацією 10% (об'ємних) або  $50 \text{ см}^3$  толуолу. Установлюють стаканчик в захисний кожух та закріплюють на штативі мікроподрібнювача тканин. Вмикають прилад та екстрагують упродовж 5 хвилин за швидкості обертання 3000 об/хв. Подрібнений хміль разом з екстрактом переносять у скляну воронку, вміщену в пробірку, на яку покладено паперовий складчастий фільтр з позначкою «червона стрічка». Фільтрують екстракт у пробірку, притискаючи подрібнений хміль фарфоровим товкачиком для видалення залишків екстракту.

Відбирають піпеткою  $10 \text{ см}^3$  екстракту гірких речовин, переносять у титрувальний стаканчик місткістю  $100 \text{ см}^3$  та додають  $40 \text{ см}^3$  розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Для визначення кондуктометричного показника гіркоти низькосмольних сортів хмелю (від 2 до 10% вмісту  $\alpha$ -кислот) відбирають для титрування  $10 \text{ см}^3$  екстракту гірких речовин, а для визначення кондуктометричного показника гіркоти високосмольних сортів хмелю (більше 10%  $\alpha$ -кислот), доцільно відбирати для титрування  $5 \text{ см}^3$  екстракту гірких речовин,  $45 \text{ см}^3$  розчину гліцерину у етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних) та враховувати це при розрахунках.

Склянку встановлюють на магнітну мішалку, на якій на штативі закріплена мікробюретка з розчином оцтовокислого свинцю та датчик приладу для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометра ПАК-1. В склянку з розчином для титрування вміщують якір магнітної мішалки та занурюють датчик приладу ПАК-1 до такого рівня, щоб рідина покрила електроди. Вмикають магнітну мішалку та регулюють оберти так, щоб на електродах не було повітряних бульбашок.

Встановлюють на приладі ПАК-1 початкову точку титрування на відмітці 20, 30 або 40 мкА. Титрують розчин додаванням з мікробюретки оцтовокислого свинцю порціями по 0,1 см<sup>3</sup> з постійним перемішуванням. Після кожної порції записують значення сили струму, що проходить крізь розчин. Спочатку сила струму зростає в незначній мірі. З того моменту, як сила струму почне збільшуватися у більш значній мірі, додають ще 5-6 порцій та завершують титрування.

За отриманими даними будують графік (рис.5.6). На осі абсцис відкладають величину об'єму розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування, у см<sup>3</sup>, на осі ординат – значення сили електроструму, мкА. Пряму до точки еквівалентності проводять через більшість значень сили струму, які знаходяться на прямій.

Точки поєднують прямими лініями, з перетину яких опускають перпендикуляр на вісь абсцис та знаходять точку еквівалентності, яка відповідає об'єму розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування α-кислот та продуктів їх перетворення, у см<sup>3</sup>.

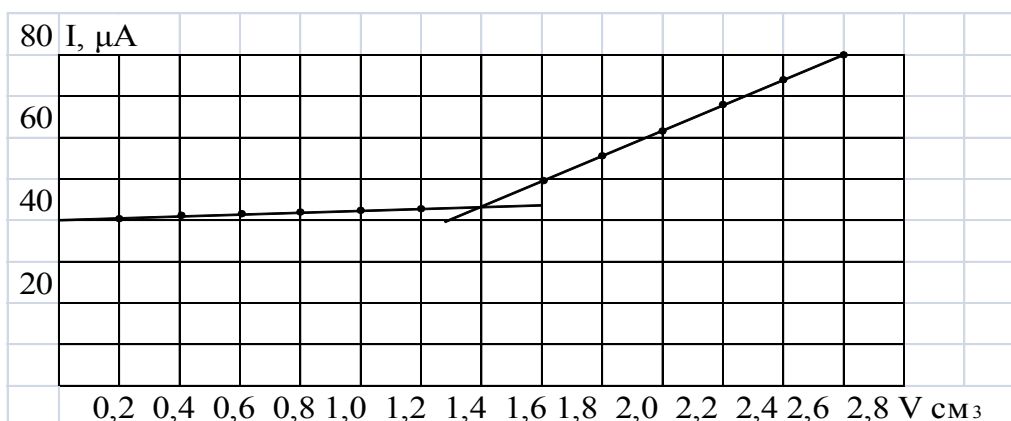


Рис. 5.6 – Графік кондуктометричного титрування екстракту α-кислот розчином оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>

Для кожної партії хмелю проводять по два паралельних визначення, отриманих з двох окремих наважок. Після кожного титрування промивають електроди в розчині для їх очищення.

### **Опрацювання результатів.**

**Кондуктометричний показник гіркоти** (масову частку α-кислот у відсотках) до маси проби в перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$\text{КПГ} = \frac{2,52 \cdot v \cdot T \cdot 100}{100 - w}, \% \quad (5.6.)$$

де 2,52 – коефіцієнт перерахунку вмісту оцтовокислого свинцю в розчині концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> на α-кислоти;

v – об'єм розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

t – титр розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>;

w – вологість хмелю, %

Розрахунки роблять до другого десяткового знаку, округлюючи до першого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,3 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

**Примітка:** Слід зазначити, що при визначенні кондуктометричного показника гіркоти (КПГ), крім  $\alpha$ -кислот визначаються і деякі інші компоненти м'яких та твердих смол. Тому значення показника КПГ завжди є вищим за вміст  $\alpha$ -кислот, визначених хроматографічним методом.

## **5.12 Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою автоматичного титратора (*Модифікація методу ЕВС 7.4*)**

### **Суть методу**

Метод базується на кондуктометричному титруванні гексанового екстракту гірких речовин хмелю розчином оцтовокислого свинцю за допомогою автоматичного титратора, в результаті чого мікропроцесор титратора автоматично розраховує і виводить на дисплей та запам'ятовує титр та має програми вимірювання кондуктометричного показника гіркоти, що відповідає масовій частці  $\alpha$ -кислот в шишках хмелю (шишки, хміль спресований легкого або щільного пресування).

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

Для проведення випробовування застосовують засоби та допоміжні пристрої відповідно до 5. 12. та додатково:

– Титратор METTLER TOLEDO модель T50 або інший автоматичний титратор, метрологічні характеристики якого дозволяють виконувати вимірювання питомої електропровідності та кондуктометричне титрування відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

– Титрувальний стаканчик місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;



### **Готування до випробування**

Автоматичний Титратор METTLER TOLEDO T50 готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

Підключають автоматичний титратор до мережі змінного струму 220 В та вмикають кнопку «увік./вимк.» з контрольною лампою на приладі, яка при цьому засвітиться. Керування титратором виконують винятково через сенсорний екран, який автоматично вмикається одночасно з титратором.

Перед виконанням випробовування потрібно видалити повітря з розподільної трубки системи автоматичного титратора.

Для цього на дисплеї терміналу вибирають поетапно клавіші: «вручну», «бюретка», «промити декілька бюреток», вибирають «цикл промивання» за кількістю від 1 та більше (до повного видалення повітря) та натискають функціональну клавішу «Старт». Після завершення циклу промивання бюретки, натисканням функціональної клавіші «домашня кнопка», повертаються до головного меню.

#### **5.12.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> за допомогою автоматичного титратора**

Титр оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> визначають за розчином 0,1 н сірчаної кислоти. Піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> відбирають 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 н сірчаної кислоти і переносять у стаканчик для титрування. Додають відміряного циліндром 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Титрувальний стаканчик з розчином встановлюють на стійку для титрування. Для того, щоб встановити та закріпити стаканчик у титрувальний стенд, спочатку потрібно переконатися, що різьбове кільце ослаблене (достатньо відчверті до половини повороту). Потім обережно спрямовують стаканчик для титрування вгору в титрувальний стенд і затягують різьбове кільце.

На екрані терміналу вибирають ярлик «титр» для переходу до стартового екрану проведення аналізу. Натисканням клавіші «Старт» з вихідного вікна, виконують процес титрування. Для підтвердження виконання випробування натискають клавішу «ОК».

Якщо програма титрування виявляє на початку, що один з ресурсів, необхідних для визначення (титрувальний стенд, титрант, датчик тощо) відсутній, вікно повідомлення інформуватиме про це.

Титрування розпочинається після додавання 2 см<sup>3</sup> розчину оцтовокислого свинцю та 10-ти секундного перемішування.

Під час титрування онлайн-екран відобразатиме на осі абсцис вимірне значення величини об'єму розчину оцтовокислого свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування, та на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$  у вигляді кривої.

Точка перетину прямих визначається на графіку автоматично, вона є точкою еквівалентності (а), що відповідає об'єму ацетату свинцю у  $\text{см}^3$ , витраченого на титрування.

Графік кондуктометричного титрування на автоматичному титраторі для визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$  відповідає рисунку 5.7.

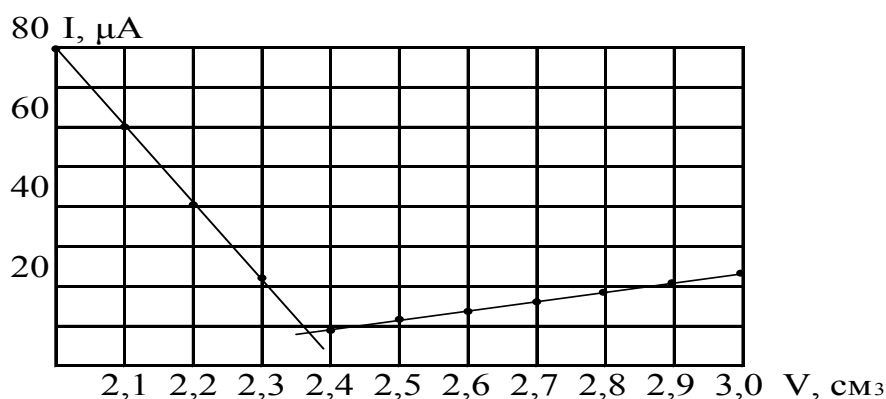


Рис. 5.7 Графік кондуктометричного титрування на титраторі METTLER TOLEDO модель T50 для визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$ .

Після титрування, система виводить результат визначення точки еквівалентності ( $R_1$ ), та показника титру ( $R_2$ ) на екран дисплея. Результати визначень автоматично зберігаються та можуть бути переглянуті на головному екрані в розділі «Результати».

Для достовірності визначення показника титру цю операцію проводять тричі, запрограмувавши в «метод» кількість зразків. Після цього система титратора автоматично визначає середнє значення еквівалентності ( $R_1$ ) і виводить показник титру ( $R_2$ ) на екран дисплея та приймає його за достовірне.

Для видалення титрувального посуду з підставки, послаблюють різьбове кільце приблизно від чверті до половини повороту й обережно знімають стаканчик із титрувального стенду.

Після титрування промивають датчик в розчині для його очищення.

Формулу для визначення титру оцтовокислого свинцю ( $\tau$ ) закладено в програму приладу. Титр оцтовокислого свинцю обчислюється автоматично та зберігається в пам'яті автоматичного титратора до наступної перевірки, яку повторюють через кожні 10 днів.

### **5.12.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою автоматичного титратора**

#### ***Випробовування***

Наважку хмелю масою  $7,5 \text{ г}$  кількісно переносять у стаканчик для екстрагування мікроподрібнювача тканин, додають відміряного циліндром  $50 \text{ см}^3$

розчину етилового спирту в гексані концентрацією 10% (об'ємних) або 50 см<sup>3</sup> толуолу. Установлюють стаканчик в захисний кожух та закріплюють на штативі мікроподрібнювача тканин. Умикають прилад та екстрагують упродовж 5 хвилин за швидкості обертання 3000 об/хв. Подрібнений хміль разом з екстрактом переносять у скляну воронку, вміщену в пробірку, на яку покладено складчастий фільтр з позначкою «червона стрічка». Фільтрують екстракт у пробірку, притискаючи подрібнений хміль фарфоровим товкачиком для видалення залишків екстракту.

Відбирають піпеткою 10 см<sup>3</sup> екстракту гірких речовин, переносять у титрувальний стаканчик місткістю 100 см<sup>3</sup> та додають 40 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Для визначення КППГ низькосмольних сортів хмелю (від 2% до 10% вмісту  $\alpha$ -кислот), слід відбирати для титрування 10 см<sup>3</sup> розчину гірких речовин, а для високосмольних (більше 10%) доцільно відбирати 5 см<sup>3</sup> екстракту і 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину у етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних) та враховувати це при розрахунках. Титрувальний стаканчик з розчином встановлюють на стійку для титрування. Для того, щоб закріпити стаканчик в титрувальний стенд, необхідно переконатися, що різьбове кільце ослаблене (достатньо від чверті до половини повороту). Потім обережно направляють стаканчик для титрування вгору в титрувальний стенд і затягують різьбове кільце.

На екрані терміналу вибирають ярлик – «хміль», щоб перейти до стартового екрану аналізу. Натисканням клавіші «Старт», розпочинають титрування. Виконання методу підтверджують натисканням клавіші «ОК».

Якщо програма титрування виявляє на початку, що один з ресурсів, необхідних для визначення (титрувальний стенд, титрант, датчик тощо) відсутній, вікно повідомлення інформуватиме про це. Титрування розпочинається після 10-ти секундного перемішування.

Під час титрування, онлайн-екран відобразить на осі абсцис виміряне значення величини об'єму розчину оцтовокислого свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування та на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$  у вигляді кривої.

Точка перетину прямих визначається на графіку автоматично, вона є точкою еквівалентності (а), що відповідає об'єму ацетату свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування.

Для достовірності визначення показника вмісту  $\alpha$ -кислот цю операцію проводять тричі, запрограмувавши в «метод» кількість зразків. Після чого система титратора автоматично визначає середнє значення еквівалентності ( $R_1$ ).

Графік титрування екстракту  $\alpha$ -кислот розчином оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$ , відображеного на екрані дисплея, відповідає рис. 5.8.

Під час титрування, після визначення точки еквівалентності (а), на екрані дисплея з'являється вікно із запитом вологи шишок хмелю з перерахунку на суху речовину, що обчислюється за формулою:  $100 - w, \%$ .

Після титрування, система титратора виводить результати точки еквівалентності (а), що відповідає об'єму витраченого розчину оцтовокислого свинцю у мл ( $R_1$ ) та показник масової частки  $\alpha$ -кислот ( $R_2$ ) на екран дисплея. Результати визначень автоматично зберігаються і можуть бути переглянуті на головному екрані в розділі «Результати».

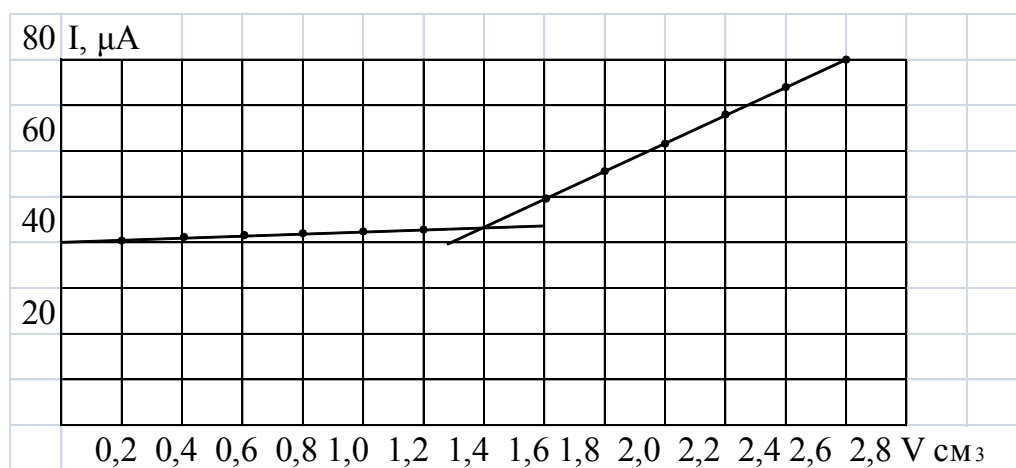


Рис. 5.8 – Графік титрування екстракту  $\alpha$ -кислот хмелю розчином оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$  на титраторі METTLER TOLEDO модель T50.

Для вилучення титрувального посуду з підставки послаблюють різьбове кільце приблизно від чверті до половини повороту й обережно знімають стаканчик із титрувального стенду.

Після кожного титрування, необхідно промити датчик в розчині для його очищення. Після закінчення роботи датчик занурюють в розчин деіонізованої води.

#### **Опрацювання результатів.**

Алгоритм розрахунку кондуктометричного показника гіркоти (КПГ) (масової частки  $\alpha$ -кислот) до маси проби в перерахунку на суху речовину закладено в програму приладу.

Формула для обчислення кондуктометричного показника гіркоти:

$$\text{КПГ} = \frac{2,52 \cdot v \cdot T \cdot 100}{100 - w}, \% \quad (5.7.)$$

де  $2,52$  – коефіцієнт перерахунку вмісту оцтовокислого свинцю в розчині концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$  на  $\alpha$ -кислоти;

$v$  – об'єм розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$t$  – титр розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>;

$w$  – вологість хмелю, %

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,3 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## **5.13 Метод визначення індексу окислення гірких речовин**

***Індекс окислення*** – це величина, що вказує на зміни комплексу гірких речовин (в основному  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот) під час післязбиральної обробки, переробки та зберігання хмелю.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Спектрофотометр з ультрафіолетовим детектором з можливістю установки довжини хвилі 275 нм та 325 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;

– Ваги лабораторні 4 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;

– Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Аспіратор (гумова груша) – згідно з чинним нормативним документом;

– Сито з діаметром отворів 0,25 мм – згідно з чинним нормативним документом;

– Пробірки з притертим корком місткістю 25 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

– Колби мірні місткістю 25 см<sup>3</sup> з накривками для герметичного закривання – згідно з чинним нормативним документом;

– Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;

– Папір фільтрувальний з позначкою «червона стрічка» – згідно з чинним нормативним документом;

– Метанол – згідно з чинним нормативним документом ;

### ***Приготування реактивів***

– *Лужний метанол*: В мірну колбу місткістю 25 см<sup>3</sup> вміщують 24 см<sup>3</sup> метанолу, додають 1 см<sup>3</sup> 1н NaOH, ретельно перемішують.

### ***Випробування***

Пелюстки з 20 шишок хмелю переносять на сито і просіюють лупулін. Наважку лупуліну від 1 мг до 3 мг вміщують у пробірку, додають відміряного піпеткою 20 см<sup>3</sup> лужного метанолу і впродовж 3 хвилин інтенсивно струшують. Екстракт фільтрують і відразу визначають на спектрофотометрі оптичну густину за довжини хвилі 275 нм та 325 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм. За контроль приймають чистий лужний метанол.

### ***Опрацювання результатів***

Індекс окислення ( $I_o$ ) гірких речовин обчислюють за формулою:

$$I_o = \frac{E_{275}}{E_{325}}, \quad (5.8)$$

де  $E_{275}$  та  $E_{325}$  – величини оптичної густини розчину гірких речовин за даних довжин хвиль.

Розрахунки роблять до третього десяткового знаку, округлюючи до другого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,03 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,05%.

### ***Примітка***

У свіжозібраному хмелі індекс окислення гірких речовин ( $I_o$ ) становить від 0,2 до 0,3, у хмелі після року зберігання – від 0,6 до 0,8, у хмелі, що зберігався 2 роки – від 1,2 до 1,5.

## РОЗДІЛ 6

### МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ГРАНУЛ ХМЕЛЮ

#### 6.1 Характеристика та основні показники гранул хмелю

Гранули хмелю являють собою дрібні, щільні грудочки, кулястої, циліндричної, або прямокутної форми, виготовлені з подрібнених шишок хмелю і призначені для виробництва пива та використання у інших галузях людської діяльності.

Гранули хмелю виготовляються згідно з технологічною інструкцією, затвердженою в установленому порядку.

Для виробництва гранул хмелю використовують шишки хмелю.

Для виготовлення партії гранул хмелю дозволяється використовувати хміль лише одного селекційного сорту, змішування сортів не дозволяється.

За органолептичними та фізико-хімічними показниками гранули хмелю мають відповідати вимогам, зазначеним у табл. 1.

Таблиця 1 Органолептичні та фізико-хімічні показники гранул хмелю

Назва показника	Значення для гранул хмелю:		Метод випробування
	тонкоароматичного та ароматичного типу	гіркого типу	
Колір	Від світло-зеленого до зеленого на поверхні гранул і на їхньому зламі		п. 6.6
Аромат	Чисто хмельовий		п. 6.7
Масова частка вологи,%	7,0 – 10,0		п. 6.8
Кондуктометричний показник гіркоти (масова частка $\alpha$ -кислот, % у повітряно сухій речовині), не менше	2,5	4,0	п. 6.9-6.10
Індекс окислення гірких речовин ( $I_o$ ) для свіжовиготовлених гранул хмелю, не більше	0,55	0,45	п. 6.11

#### 6.2 Правила приймання

Гранули хмелю приймають партіями. Партією вважають будь-яку кількість гранул хмелю одного селекційного сорту, з одного регіону і одного року вирощування, однакової якості, яка належить одному виробнику цієї продукції і оформлена документом про її якість та безпеку.

Для визначення якості гранул хмелю від кожної партії відбирають проби (пакети). Об'єм вибірки залежить від величини партії згідно табл. 2.

Таблиця 2 Об'єм вибірки для визначення якості і безпеки гранул хмелю

Кількість пакетів у партії	Об'єм вибірки (пакетів)
До 100	2
Від 100 до 200	3
Від 200 до 500	4
500 і більше	5

За узгодженням сторін кількість контрольних одиниць (пакетів) може бути збільшена.

Оцінку показників якості проводять на основі лабораторного випробування середньої проби кожної однорідної партії.

У разі незгоди між постачальником і споживачем продукції щодо оцінки якості гранул, випробування проводять повторно у знову відібраній пробі. Результати повторного випробування поширюються на всю партію.

У разі подальшої розбіжності оцінок якості хмелю між постачальником і споживачем продукції відбір проб проводять у присутності виробника, одержувача продукції та незалежної лабораторії. Випробування зразка повторного відбирання виконує акредитована лабораторія, висновки якої є остаточними та обов'язковими для обох сторін.

### **6.3 Методи відбирання проб**

**6.3.1 Відбирання точкових проб** проводять з кожного пакета з гранулами хмелю, що потрапив у вибірку для контролювання, для цього на різній глибині відбирають не менше 200 г гранул.

**6.3.2 Формування об'єднаної проби** Об'єднану пробу складають з точкових проб ретельним перемішуванням масою не менше, ніж 1 кг.

**6.3.3 Формування середньої проби** Середню пробу виділяють з об'єднаної методом квартування. Для цього гранули розкладають на рівній поверхні у вигляді квадрату товщиною не більшою ніж 1 см. За допомогою лінійки квадрат ділять на чотири трикутники. З двох протилежних трикутників гранули хмелю збирають разом і знову складають квадрат для подальшого ділення. Процедуру відбирання повторюють до тих пір, коли в двох протилежних трикутниках не залишиться близько 300 г гранул. Залишки об'єднаної проби повертають виробникові або споживачеві за місцем її відбирання.

Середню пробу разом з етикеткою відразу вкладають у чистий, цілий, цупкий поліетиленовий пакет. Пакет негайно герметизують: за допомогою вакуумнасоса видаляють повітря та герметично запаковують або зав'язують шнуром, загортають у цупкий папір, або вкладають у металевий контейнер з накривкою.



Другу етикетку прикріплюють зовні пакету. На обох етикетках вказують:

- назву та адресу постачальника;
- назву та адресу споживача;
- назву продукції;
- селекційний сорт;
- номер та масу партії, кількість і тип упаковок;
- місце та дату відбирання проби;
- прізвище та посаду особи, відповідальної за відбирання проби.

Пробу разом з актом відбирання проб передають у лабораторію на випробування не пізніше ніж через три доби.

Відібрані середні проби гранул хмелю до передачі в лабораторію зберігають на виробництві в холодильнику за температури не вище +2 °С.

Випробування зразка хмелю у випробувальній лабораторії здійснюється упродовж десяти діб від дня його отримання. До випробування отриманий зразок хмелю зберігають в холодильнику за температури не вище +2 °С.

Якщо оцінка якості гранул хмелю суперечлива, відбирання проб проводять повторно, але маса об'єднаної проби має бути не меншою ніж 3 кг. Методом квартування з об'єднаної проби виділяють 900 г гранул хмелю, які пакують у три поліетиленові пакети масою по 300 г.

Середні проби пломбують та забезпечують етикетками.

Одну пробу разом з актом відбирання впродовж доби відправляють на випробування у незалежну лабораторію, яку вибирають за погодженням виробника (постачальника) та споживача, другу залишають у представника постачальника, третю передають представникові споживача.

#### **6.4. Умови випробування**

Температура навколишнього середовища має бути  $(20 \pm 5)$  °С.

Освітленість від денного світла – не менше 300 лк.

Відносна вологість повітря від 40 % до 60 %,

Напруга в електромережі –  $220 \pm 15$  В.

#### **6.5 Позначення точності визначання**

Для кожного методу визначення показників якості гранул хмелю встановлено допустиму розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, яка позначається як «*Збіжність результатів*» та між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях – як «*Відтворюваність результатів*»

## **6.6 Метод визначання кольору**

### ***Суть методу***

Колір гранул хмелю визначають візуально за денного освітлення на тлі синього паперу.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою масою зважування 500 г згідно з чинними нормативними документами.
- Аркуш синього паперу 250 x 250 мм.

### ***Випробування***

Зважують на вагах 10-15 г гранул хмелю та розподіляють їх на аркуші синього паперу горизонтально на столі за денного освітлювання шаром в одну гранулу. Колір оцінюють візуально на поверхні та на зламі гранул.

## **6.7 Метод визначання аромату**

### ***Суть методу***

Аромат гранул хмелю визначають органолептично в добре провітреному, без сторонніх запахів приміщенні.

### ***Випробування***

З середньої проби відбирають гранули хмелю, подрібнюють їх. Перш за все визначають сторонні запахи, не властиві хмелю. Якщо їх немає, подрібнені гранули додатково розтирають на долоні і органолептично визначають чистоту аромату та його інтенсивність.

## **6.8. Методи визначення масової частки вологи в гранулах хмелю**

### ***Вологість гранул***

Масова частка води, що випаровується під час сушіння наважки гранул хмелю, виражена у відсотках до маси проби.

### **6.8.1 Визначення масової частки вологи в гранулах хмелю стандартним методом**

***Суть методу*** Метод базується на визначенні масової частки вологи у наважці гранул хмелю шляхом зважування проби гранул до та після її висушування нагрітим повітрям у сушильній шафі впродовж встановленого часу або до постійної маси наважки.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Ваги лабораторні 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Ваги аналітичні 2 класу точності з похибкою зважування 0,0002 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Шафа сушильна з можливістю установки температури 50 – 300°C з точ-

ністю  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Електрометр – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Секундомір або годинник з секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;

– Ексикатор – згідно з чинним нормативним документом;

– Бюкси металеві діаметром від 70 мм до 100 мм з накривками – згідно з чинним нормативним документом;

– Вазелін технічний – згідно з чинним нормативним документом;

– Кальцію хлорид зневоднений – згідно з чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Готування до випробування***

#### ***Приготування кальцію хлориду***

Кальцію хлорид перетоплюють на металевій сковороді під час нагрівання на потужній електроплитці або у муфельній печі за температури  $800^{\circ}\text{C}$ . Розтоплений кальцію хлорид охолоджують приблизно до  $100^{\circ}\text{C}$ , розбивають на шматки розміром від 5 мм до 10 мм, засипають у сухий посуд та герметично закривають.

#### ***Готування ексикатора до визначання вологості***

На дно ретельно вимитого і просушеного ексикатора кладуть вологопоглинач шаром від 2 см до 3 см, (хлорид кальцію, сілікагель індикаторний або сірчану кислоту). Ставлять в ексикатор решітку та закривають накривкою. Пришліфовані краї ексикатора та накривки змащують технічним вазеліном або іншим мастилом та притирають до корпусу. Не рідше одного разу на місяць поглиначі перевіряють. Якщо хлорид кальцію ”оплавлений”, його пропікають у муфельній печі до перетворення в аморфну масу (у вигляді невеличких шматочків, але не дрібнодрібнених); у випадку потемніння сірчаної кислоти або зміни її густини (менше  $1,84\text{ г/см}^3$ ) кислоту замінюють, якщо сілікагель знебарвлений, його пропікають до синьо-фіолетового кольору.

Сушильну шафу готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

#### ***Готування бюксів до визначання вологості***

Металеві бюкси разом з накривками зважують на вагах з точністю до четвертого десяткового знака, висушують у сушильній шафі за  $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}$  впродовж 30 хв, охолоджують в ексикаторі до кімнатної температури і ще раз зважують.

Маса бюксів до і після висушування не повинна змінюватись. У іншому разі висушування продовжують до постійної маси бюксів.

### ***Випробування***

З середньої проби відбирають та подрібнюють 20 г гранул хмелю. Дві наважки по 3-5 г вміщують у бюкси та закривають накривками. Зважують бюкси разом з хмелем на вагах з точністю до четвертого десяткового знака і, знявши з них накривки, вміщують на середню полицю сушильної шафи, розігрітої до температури від 103 °С до 104 °С. Зачиняють дверцята шафи і сушать хміль впродовж однієї години, починаючи відлік часу з тієї миті, коли температура в шафі досягне від 103 °С до 104 °С. Після сушіння бюкси з хмелем виймають з шафи, закривають накривками і переносять у ексікатор, де їх охолоджують впродовж 30 хв до кімнатної температури. Охолоджені бюкси зважують з точністю до четвертого десяткового знака.

### ***Опрацювання результатів***

Масову частку вологи гранул хмелю (W), у відсотках обчислюють за формулою:

$$W = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

де  $m_1$  – маса порожнього бюкса, г;

$m_2$  – маса бюкса з наважкою хмелю до сушіння, г;

$m_3$  – маса бюкса з наважкою хмелю після сушіння, г.

Розраховують з точністю до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень. Результати записують у лабораторний журнал.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати 0,3 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## **6.8.2 Метод визначення масової частки вологи в гранулах хмелю за допомогою аналізатора вологи (модифікація методу ЕВС 7.2)**

### ***Суть методу***

Метод базується на зважуванні наважки гранул хмелю до та після нагрівання за певної температури впродовж встановленого часу або до постійної маси наважки за допомогою аналізатора вологи. Нагрівання наважки інфрачервоною лампою та її безперервне зважування провадиться аналізатором вологи за встановленою програмою.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Аналізатор вологи Sartorius MA 30 або інший аналізатор вологи, метрологічні характеристики якого дозволяють виконувати дане випробування – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200г – згідно з чинним нормативним документом;

– Електромлин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Пінцет – згідно з чинним нормативним документом;

– Капсулатка – згідно з чинним нормативним документом;

– Ємність для розмеленого зразка.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Відбирання проб***

Пробу, не менше як 20 г гранул хмелю, відібрану на аналіз із середньої проби, подрібнюють на електромлині. Наважку масою 5,0 г відбирають з п'яти точок.

### ***Готування до випробування***

Готують аналізатор вологи до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

Вмикають аналізатор вологи під'єднанням блока живлення до мережі змінного струму. Натискають кнопку (I). Після проходження внутрішніх тестів та автоматичного внутрішнього калібрування на цифровому індикаторі висвічується нульове значення, що є ознакою готовності вологоміра до роботи.

Відповідність вологоміра нормативним метрологічним характеристикам забезпечується після 15 хвилин від моменту ввімкнення ваг. До того визначення є можливі, але похибка зважування може бути вища від нормованої. При нетривалих перервах в роботі можна перевести прилад в режим очікування утриманням кнопки (I), при цьому відключається індикатор, але напруга на елементи схеми подається. Після виведення приладу з режиму очікування натисканням кнопки (I) необхідності в періоді «прогрівання» немає.

### ***Випробування***

Відкривають кришку нагрівальної камери вологоміра, встановлюють алюмінієву пусту чашу на опору для чашки за допомогою пінцету. Відбувається зважування чаші в грамах. Натискають кнопку «Enter» (вхід) для проведення тарування, щоб врахувати масу пустої чаші.

Дістають пінцетом чашу з аналізатора. Відбирають з середньої проби подрібнених гранул хмелю наважку 5,0 г, розподіляють її рівномірно по дещу ча-

ші, встановлюють чашу з зразком на опорі для чашки. На дисплеї з'явиться вимірне значення маси зразка.

Закривають кришку нагрівальної камери, після чого прилад подає звуковий сигнал про початок вимірювання. Під час роботи аналізатора вологи на екрані постійно висвічується час та показник масової частки вологи у %.

Після закінчення висушування зразка до постійної маси, (про що прилад подає звуковий сигнал тричі та з'являється вказівка «END» (кінець), кінцевий результат визначення вологи висвічується на дисплеї, який залишається на дисплеї до натискання клавіші «CF».

Для повернення приладу в режим зважування необхідно натиснути клавішу «CF»

Відкривають кришку нагрівальної камери. Виймають за допомогою пінцету чашу із визначеним зразком, очищають її від зразка за допомогою щітки.

Закривають кришку нагрівальної камери .

Для вимкнення приладу натискають, утримуючи кнопку «Пуск» (I) та відключають блок живлення від мережі змінного струму.

#### ***Опрацювання результатів***

За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати 0,3 %.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях не повинна перевищувати 0,5%.

### **6.9 Метод визначання кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1 (Модифікація методу ЕВС 7.5)**

#### ***Суть методу***

Метод базується на кондуктометричному титруванню діетилово-ефірного екстракту гірких речовин розчином оцтовокислого свинцю та розрахунком масової частки  $\alpha$ -кислот.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої:***

- Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Ваги лабораторні 4 класу точності з найбільшою межею зважування 500 г – згідно з чинним нормативним документом;

- Прилад для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометр ПАК-1 – згідно з вимогами Настанови з експлуатації, або інший з аналогічними, або вищими технічними характеристиками;
- Мішалка магнітна – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Шафа лабораторна сушильна – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Електромлин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Мікроподрібнювач тканин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Лабораторна пляшка місткістю 250 см<sup>3</sup> з накривкою для герметичного закривання – згідно з чинним нормативним документом;
- Піпетки – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Мікробюретка з ціною поділок 0,01 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100 см<sup>3</sup>; 1,0 дм<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Титрувальний стаканчик місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр місткістю 50 та 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронки скляні діаметром 75 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Ексикатор – згідно з чинним нормативним документом;
- Корок притертий скляний ПС 29-32 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Товкачик фарфоровий – згідно з чинним нормативним документом;
- Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – згідно з чинним нормативним документом;
- Гліцерин кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Метанол – згідно з чинним нормативним документом;
- Ефір діетиловий, вільний від перекисних сполук, з вмістом води не більше 2% – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;

- Кислота оцтова кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Сvineць оцтовокислий кристалічний  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1н розчину сірчаної кислоти – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1н розчину соляної кислоти – згідно з чинним нормативним документом;
- Вазелін – згідно з чинним нормативним документом;
- Кальцію хлорид зневоднений – згідно з чинним нормативним документом;
- Толуол кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;
- Етилендіамінтетраоцтової кислоти дивонатрієва сіль  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зі вмістом основної речовини > 99% (ЕДТА-  $\text{Na}_2$ ), або Трилон Б – згідно з чинним нормативним документом;

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

#### **Готування реактивів**

– **Спиртовий розчин гліцерину концентрацією  $c(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  25% (об'ємних).**

Готують з гліцерину та спирту етилового. Для цього відміряють циліндром  $250\text{ см}^3$  гліцерину та переливають у мірну колбу місткістю  $1000\text{ см}^3$ . Гліцерин з циліндра змивають декілька разів етиловим спиртом, який теж зливають у колбу. Колбу закривають корком, ретельно перемішують та доводять до мітки етиловим спиртом, після чого знову ретельно перемішують. Розчин зберігають у щільно закритій склянці виключаючи потрапляння сонячного проміння.

– **Спиртовий розчин гліцерину концентрацією  $c(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  5% (об'ємних)**

Готують з гліцерину та спирту етилового. Для цього відміряють циліндром  $50\text{ см}^3$  гліцерину та переливають у мірну колбу місткістю  $1000\text{ см}^3$ . Гліцерин з циліндра змивають декілька разів етиловим спиртом, який теж зливають у колбу.



Колбу закривають корком, ретельно перемішують та доводять до мітки етиловим спиртом, після чого знову ретельно перемішують. Розчин зберігають у щільно закритій склянці виключаючи потрапляння сонячного проміння.

– **Розчин оцтовокислого свинцю концентрацією  $c(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ г/дм}^3$**

Готують з оцтовокислого свинцю та розчину 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті. Для цього зважують на вагах 4,0 г оцтовокислого свинцю з точністю до 0,01 г та вміщують його в мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають у колбу від 50 до 75 см<sup>3</sup> розчину 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті, додають 1-2 краплі концентрованої оцтової кислоти та ретельно перемішують. Щоб прискорити розчинення оцтовокислого свинцю, можна підігрівати розчин на водяній бані до температури не вище 50°C. Після повного розчинення оцтовокислого свинцю колбу охолоджують до температури 20°C та доводять розчином 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті до мітки, після чого знову ретельно перемішують. Якщо розчин каламутний, або помітна опалесценція, його фільтрують крізь паперовий фільтр. Зберігають у щільно закритій темній склянці, виключаючи потрапляння на нього сонячного проміння. Титр перевіряють кожні десять днів.

– **Розчин натрію гідроксиду, 0,2 моль/дм<sup>3</sup>**

Розчин натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$  готують з натрію гідроксиду згранульованого та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 8,0 г натрію гідроксиду, кількісно переносять у мірну колбу на 1000 см<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Зберігають у щільно закритій поліетиленовій тарі.

– **Розчин сірчаної кислоти, 0,1 н**

0,1 н розчин сірчаної кислоти, що відповідає концентрації  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ , готують з відповідного фіксаналу.

– **Розчин соляної кислоти, 0,1 н**

0,1 н розчин соляної кислоти, що відповідає концентрації  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$  готують з відповідного фіксаналу

– **Суміш для очищення електродів готують так:** 2 г двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти або трилона Б розчиняють в 100 см<sup>3</sup> розчину натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$ .

– **Кондуктометр ПАК-1** готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

– **Мікроподрібнювач тканин** готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### 6.9.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> за допомогою кондуктометра ПАК-1

*Титр оцтовокислого свинцю* концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> визначають за розчином 0,1 н сірчаної кислоти. Піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> відбирають 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 н сірчаної кислоти і переносять у склянку для титрування, куди додають відмірного циліндром 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Склянку встановлюють на магнітну мішалку, на якій на штативі закріплена мікробюретка з розчином оцтовокислого свинцю та датчик приладу для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометра ПАК-1. В склянку з розчином для титрування уміщують якір магнітної мішалки та занурюють датчик приладу ПАК-1 до такого рівня, щоб рідина покрила електроди. Вмикають магнітну мішалку та регулюють оберти так, щоб на електродах не було повітряних бульбашок.

Мікробюреткою з ціною поділки 0,01 см<sup>3</sup> вносять в склянку 2,0 см<sup>3</sup> розчину ацетату свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>, встановлюють на приладі ПАК-1 початкову точку титрування на відмітці 60  $\mu$ А - 90  $\mu$ А та починають процес титрування.

Титрують розчин додаванням з мікробюретки оцтовокислого свинцю порціями по 0,05 см<sup>3</sup> з постійним перемішуванням. Після кожної порції записують значення сили струму, що проходить крізь розчин. Спочатку значення сили струму швидко зменшується, а потім починає повільно збільшуватися. Після цього додають ще від 4 до 5 порцій розчину оцтовокислого свинцю та закінчують процес титрування.

За отриманими даними будують графік титрування (рис.1). На осі абсцис відкладають величину об'єму розчину оцтовокислого свинцю, у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування, на осі ординат – значення сили струму,  $\mu$ А. Точки поєднують прямими лініями, з перетину яких на вісь абсцис опускають перпендикуляр та знаходять точку еквівалентності, яка відповідає об'єму ацетату свинцю, витраченого на титрування. Прямі проводять через 4-5 точок, що прилягають до точки еквівалентності.

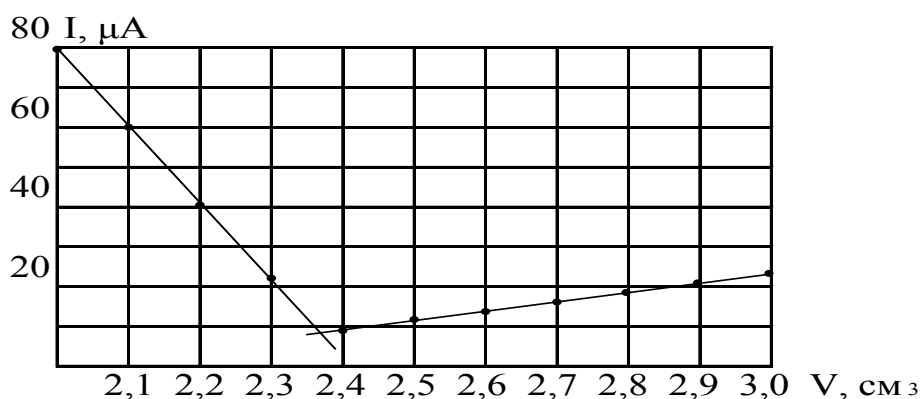


Рис. 6.1 Графік кондуктометричного титрування для визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>

**Титр оцтовокислого свинцю (  $\tau$  )** обчислюють за формулою:

$$\tau = \frac{2,37}{v}, \quad (6.2)$$

де 2,37 – коефіцієнт перерахунку вмісту оцтовокислого свинцю в розчині концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> на  $\alpha$ -кислоти [(5 • 0,1 • 189,7) : 40];

$v$  – об'єм розчину оцтовокислого свинцю, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>

### **6.9.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1**

#### ***Випробування***

Наважку гранул хмелю масою до 50 г, відібрану на аналіз із середньої проби, подрібнюють на електромлині та ретельно перемішують. Для випробування зважують на вагах з точністю до 0,01 г наважку гранул хмелю масою 10,0 г, яку відбирають не менше ніж з п'яти точок.

Наважку гранул масою 10,0 г кількісно переносять у лабораторну пляшку місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 20 см<sup>3</sup> метанолу, 100 см<sup>3</sup> діетилового ефіру та ретельно перемішують. Затим додають 40 см<sup>3</sup> 0,1 н соляної кислоти. Пляшку герметично закривають накривкою і добре перемішують. Необхідно чітко дотримуватися послідовності додавання вказаних реактивів і після внесення кожного з них вміст пляшки ретельно перемішувати. Після цього пляшку закріплюють в горизонтальному положенні в апараті для струшування та інтенсивно струшують упродовж 20 хв. з амплітудою коливань 180-210 кол./хв. Далі пляшку у вертикальному положенні залишають на 10 хвилин для розшарування фаз, попередньо послабивши для розгерметизації гвинт накривки.

Верхній розшарований шар є екстрактом гірких речовин у діетиловому ефірі та використовується в якості вихідного розчину для визначення кондуктометричного показника гіркоти ( $\alpha$ -кислот).

З верхнього діетилово-ефірного шару піпеткою відбирають 10 см<sup>3</sup> екстракту гірких речовин, переносять у титрувальний стаканчик місткістю 100 см<sup>3</sup> та додають 40 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Для визначення кондуктометричного показника гіркоти гранул низькосмольних сортів хмелю (від 2 до 10% вмісту  $\alpha$ -кислот) відбирають для титрування 10 см<sup>3</sup> екстракту гірких речовин, а для визначення кондуктометричного показника гіркоти гранул високосмольних сортів хмелю (більше 10%  $\alpha$ -кислот), доцільно відбирати для титрування 5 см<sup>3</sup> екстракту гірких речовин та 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину у етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних) та враховувати це при розрахунках.

Склянку встановлюють на магнітну мішалку, на якій на штативі закріплена мікробюретка з розчином оцтовокислого свинцю та датчик приладу для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометра ПАК-1. В склянку з розчином для титрування

вміщують якір магнітної мішалки та занурюють датчик приладу ПАК-1 до такого рівня, щоб рідина покрила електроди. Вмикають магнітну мішалку та регулюють оберти так, щоб на електродах не було повітряних бульбашок. Встановлюють на приладі ПАК-1 початкову точку титрування на відмітці 20, 30 або 40 мкА. Титрують розчин додаванням з мікробюретки оцтовокислого свинцю порціями по 0,1 см<sup>3</sup> з постійним перемішуванням. Після кожної порції записують значення сили струму, що проходить крізь розчин. Спочатку сила струму зростає в незначній мірі. З того моменту, як сила струму почне збільшуватися у більш значній мірі, додають ще 5-6 порцій.

За отриманими даними будують графік (рис. 6.2). На осі абсцис відкладають величину об'єму розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування, у см<sup>3</sup>, на осі ординат – значення сили електроструму, мкА. Пряму до точки еквівалентності проводять через більшість значень сили струму, які знаходяться на прямій.

Точки поєднують прямими лініями, з перетину яких опускають перпендикуляр на вісь абсцис та знаходять точку еквівалентності, яка відповідає об'єму розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування α-кислот та продуктів їх перетворення, у см<sup>3</sup>.



Рис. 6.2 – Графік кондуктометричного титрування екстракту α-кислот розчином оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>

Для кожної партії гранул хмелю проводять по два паралельних визначення, отриманих з двох окремих наважок. Після кожного титрування промивають електроди в розчині для їх очищення.

#### **Опрацювання результатів.**

**Кондуктометричний показник гіркоти (масову частку альфа-кислот) у відсотках до повітряно сухої речовини гранульованого хмелю обчислюють за формулою:**

$$\text{КПГ} = \frac{9,44 \cdot v \cdot c \cdot T}{n}, \quad (6.3)$$

де  $v$  – об'єм розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування, см<sup>3</sup> ;

$c$  – концентрація оцтовокислого свинцю, використаного для титрування, % ( г/100 см<sup>3</sup> ) ;

$t$  – титр оцтовокислого свинцю;

$n$  – наважка гранул хмелю, г;

9,44 – коефіцієнт перерахунку розчину оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> на  $\alpha$ -кислоти (358 x 100):(379 x 10) = 9,44

358 – молекулярна вага  $\alpha$ -кислот ;

379 – молекулярна вага оцтовокислого свинцю.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов – не повинна перевищувати 0,3 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## **6.10 Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою автоматичного титратора (Модифікація методу ЕВС 7.5)**

### **Суть методу**

Метод базований на кондуктометричному титруванню діетилово-ефірного екстракту гірких речовин гранул хмелю розчином оцтовокислого свинцю за допомогою автоматичного титратора, в результаті чого мікропроцесор титратора автоматично розраховує і виводить на дисплей та запам'ятовує титр та має програми вимірювання кондуктометричного показника гіркоти, що відповідає масовій частці  $\alpha$ -кислот в гранулах хмелю.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

Для проведення випробовування застосовують засоби та допоміжні пристрої відповідно до 6.9. та додатково:

– Титратор METTLER TOLEDO модель T50 або інший автоматичний титратор, метрологічні характеристики якого дозволяють виконувати вимірювання питомої електропровідності та кондуктометричне титрування, згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

– Титрувальний стаканчик місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;

### ***Готування до випробування***

Титратор METTLER TOLEDO T50 готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

Підключають автоматичний титратор до мережі змінного струму 220 В та вмикають кнопку «увік./вимк.» з контрольною лампою на приладі, яка при цьому засвітиться. Керування титратором виконують винятково через сенсорний екран, який автоматично вмикається одночасно з титратором.

Перед виконанням випробовування потрібно видалити повітря з розподільної трубки системи автоматичного титратора.

Для цього на дисплеї терміналу вибирають поетапно клавіші: «вручну», «бюретка», «промити декілька бюреток», вибирають «цикл промивання» за кількістю від 1 та більше (до повного видалення повітря) та натискають функціональну клавішу «Старт». Після завершення циклу промивання бюретки, натисканням функціональної клавіші «домашня кнопка», повертаються до головного меню.

#### **6.10.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> за допомогою автоматичного титратора**

Титр оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> визначають за розчином 0,1 н сірчаної кислоти. Піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> відбирають 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 н сірчаної кислоти і переносять у стаканчик для титрування. Додають відміряного циліндром 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Титрувальний стаканчик з розчином встановлюють на стійку для титрування. Для того, щоб встановити та закріпити стаканчик у титрувальний стенд, спочатку потрібно переконатися, що різьбове кільце ослаблене (достатньо від чверті до половини повороту). Потім обережно спрямовують стаканчик для титрування вгору в титрувальний стенд і затягують різьбове кільце.

На екрані терміналу вибирають ярлик «титр» для переходу до стартового екрану проведення аналізу. Натисканням клавіші «Старт» з вихідного вікна, виконують процес титрування. Для підтвердження виконання випробування натискають клавішу «ОК».

Якщо програма титрування виявляє на початку, що один з ресурсів, необхідних для визначення (титрувальний стенд, титрант, датчик тощо) відсутній, вікно повідомлення інформуватиме про це.

Титрування розпочинається після додавання 2 см<sup>3</sup> розчину оцтовокислого свинцю та 10-ти секундного перемішування.

Під час титрування онлайн-екран відображатиме на осі абсцис виміряне значення величини об'єму розчину оцтовокислого свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування, та на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$  у вигляді кривої.

Точка перетину прямих визначається на графіку автоматично, вона є точкою еквівалентності ( $a$ ), що відповідає об'єму ацетату свинцю у  $\text{см}^3$ , витраченого на титрування.

Після титрування, система виводить результат визначення точки еквівалентності ( $R_1$ ), та показника титру ( $R_2$ ) на екран дисплея. Результати визначень автоматично зберігаються і можуть бути переглянуті на головному екрані в розділі «Результати». Для достовірності визначень показника титру цю операцію виконують тричі, запрограмувавши в «метод» кількість зразків. Після чого система титратора автоматично визначає середнє значення еквівалентності ( $R_1$ ) і виводить показник титру ( $R_2$ ) на екран дисплея та приймає його за достовірне.

Для вилучення титрувального посуду з підставки послаблюють різьбове кільце приблизно від чверті до половини повороту, і обережно знімають стаканчик із титрувального стенду.

Після титрування промивають датчик в розчині для його очищення.

Формулу для визначення Титру оцтовокислого свинцю (Т) закладено в програму приладу. Титр оцтовокислого свинцю обчислюється автоматично та зберігається в пам'яті автоматичного титратора до наступної перевірки, яку повторюють через кожні 10 днів.

### **6.10.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою автоматичного титратора**

#### ***Випробування***

Наважку гранул хмелю масою до 50 г, відібрану на аналіз із середньої проби, подрібнюють на електромлині та ретельно перемішують. Для випробування зважують на вагах з точністю до 0,01 г наважку гранул хмелю масою 10,0 г, яку відбирають не менше ніж з п'яти точок.

Наважку гранул масою 10,0 г кількісно переносять у лабораторну пляшку місткістю  $250 \text{ см}^3$ , додають відміряного піпеткою  $20 \text{ см}^3$  метанолу, відміряного циліндром  $100 \text{ см}^3$  діетилового ефіру та ретельно перемішують. Затим додають  $40 \text{ см}^3$  0,1 н соляної кислоти. Пляшку герметично закривають накривкою і добре перемішують. Необхідно чітко дотримуватися послідовності додавання вказаних реактивів і після внесення кожного з них вміст пляшки ретельно перемішувати. Після цього пляшку закріплюють в горизонтальному положенні в апараті для струшування та інтенсивно струшують упродовж 20 хв. з амплітудою коливань 180-210 кол./хв. Далі пляшку у вертикальному положенні залишають на 10 хвилин для розшарування фаз, попередньо послабивши для розгерметизації гвинт накривки.

Верхній розшарований шар є екстрактом гірких речовин у діетиловому ефірі та використовується в якості вихідного розчину для визначення кондуктометричного показнику гіркоти ( $\alpha$ -кислот).

З верхнього діетилово-ефірного шару піпеткою відбирають  $10 \text{ см}^3$  екстракту гірких речовин, переносять у титрувальний стаканчик місткістю  $100 \text{ см}^3$  та додають  $40 \text{ см}^3$  розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Титрувальний стаканчик з розчином установлюють на стійку для титрування. Для того, щоб закріпити стаканчик в титрувальний стенд, необхідно переконатися, що різьбове кільце ослаблене (достатньо від чверті до половини повороту). Потім обережно спрямовують стаканчик для титрування вгору в титрувальний стенд і затягують різьбове кільце.

На екрані терміналу вибирають ярлик – «гранули», щоб перейти до стартового екрану аналізу. Натисканням клавіші «Старт», розпочинають титрування. Виконання методу підтверджують натисканням клавіші «ОК».

Якщо програма титрування виявляє на початку, що один з ресурсів, необхідних для визначення (титрувальний стенд, титрант, датчик тощо) відсутній, вікно повідомлення інформуватиме про це. Титрування розпочинається після 10-ти секундного перемішування.

Під час титрування онлайн екран відображає на осі абсцис виміряне значення об'єму розчину оцтовокислого свинцю у  $\text{см}^3$ , витраченого на титрування і на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$  у вигляді кривої.

Точка перетину прямих визначається на графіку автоматично, і вона є точкою еквівалентності (а), що відповідає об'єму розчину оцтовокислого свинцю у  $\text{см}^3$ , витраченого на титрування  $\alpha$ -кислот та продуктів їх перетворення.

Для достовірності визначення показника вмісту  $\alpha$ -кислот цю операцію проводять тричі, запрограмувавши в «метод» кількість зразків. Після чого система титратора автоматично визначає середнє значення еквівалентності ( $R_1$ ) та виводить показник вмісту  $\alpha$ -кислот ( $R_2$ ) на екран дисплея.

Графік титрування екстракту  $\alpha$ -кислот розчином оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$ , відображається на екрані дисплея.

Після титрування, система титратора виводить результати точки еквівалентності (а), що відповідає об'єму витраченого розчину оцтовокислого свинцю у мл ( $R_1$ ) та показник масової частки  $\alpha$ -кислот ( $R_2$ ) на екран дисплея. Результати визначень автоматично зберігаються, і їх можна переглянути на головному екрані в розділі «Результати».

Для вилучення титрувального посуду з підставки послаблюють різьбове кільце приблизно від чверті до половини повороту й обережно знімають стаканчик із титрувального стенду. Після кожного титрування, необхідно промити датчик в розчині для його очищення. Після закінчення роботи датчик занурюють в розчин деіонізованої води.



### ***Опрацювання результатів.***

Алгоритм розрахунку кондуктометричного показника гіркоти (КПГ) (масової частки  $\alpha$ -кислот) у відсотках до повітряно сухої речовини гранульованого хмелю закладено в програму приладу.

Формула для обчислення кондуктометричного показника гіркоти:

$$\text{КПГ} = \frac{9,44 \cdot v \cdot c \cdot t}{n} ,\% \quad (6.4)$$

де  $v$  – об'єм розчину оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$ , витраченого на титрування,  $\text{см}^3$  ;

$c$  – концентрація оцтовокислого свинцю, використаного для титрування,  $\%$  ( $\text{г/100 см}^3$ );

$t$  – титр оцтовокислого свинцю концентрації  $40 \text{ г/дм}^3$ ;

$n$  – наважка гранул хмелю, г.

9,44 – коефіцієнт перерахунку розчину оцтовокислого свинцю концентрації  $40 \text{ г/дм}^3$  на  $\alpha$ -кислоти  $(358 \times 100):(379 \times 10) = 9,44$

358 – молекулярна вага  $\alpha$ -кислот ;

379 – молекулярна вага оцтовокислого свинцю.

Розрахунки роблять до другого десяткового знаку, округлюючи до першого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов – не повинна перевищувати  $0,3 \%$ .

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати  $0,5\%$ .

## **6.11 Метод визначання індексу окислення гірких речовин**

### ***Суть методу***

Метод базується на вимірюванні оптичної густини окислених компонентів та неокислених  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот толуолового екстракту, отриманого при екстрагуванні толуолом гірких речовин із гранул хмелю, на спектрофотометрі: окислених компонентів за довжини хвилі  $275 \text{ нм}$ , а неокислених  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот – за довжини хвилі  $325 \text{ нм}$ .

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Спектрофотометр з ультрафіолетовим детектором з можливістю установки довжини хвилі  $275 \text{ нм}$  та  $325 \text{ нм}$  – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

- Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Ваги лабораторні 4 класу точності з найбільшою межею зважування 500 г – згідно з ГОСТ 24104;
- Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Електролин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Аспіратор (гумова груша) – згідно з чинним нормативним документом;
- Пробірки мірні з притертим корком місткістю 10 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 1,0 дм<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Колби конічні місткістю 100, 250 см<sup>3</sup> з накривками для герметичного закривання – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Циліндр місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Папір фільтрувальний (червона стрічка) – згідно з чинним нормативним документом;
- Метанол – згідно з чинним нормативним документом;
- Толуол – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрій гідроксид – згідно з чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Підготовка до визначення***

#### ***Приготування реактивів***

***Розчин натрію гідроксиду*** концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$  готують із натрію гідроксиду гранульованого та здистильованої води. Для цього зважують на терезах 40 г натрію гідроксиду, переносять у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Зберігають у щільно закритій скляній тарі.

#### ***Випробування***

Наважку гранул хмелю масою до 50 г, відібрану на аналіз із середньої проби, подрібнюють на електролині та ретельно перемішують. Для випробування

зважують на вагах з точністю до 0,01 г наважку гранул хмелю масою 2,0 г, яку відбирають не менше ніж з п'яти точок.

Наважку гранул масою 2 г, зважену з точністю до 0,01 г, кількісно переносять у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають відміряного циліндром 50 см<sup>3</sup> толуолу, герметично закривають корком, добре перемішують та інтенсивно струшують впродовж 30 хвилин з амплітудою коливань 180-210 кол./хв. Після закінчення екстракції гірких речовин екстракт фільтрують крізь паперовий фільтр. Піпеткою відбирають 0,1 см<sup>3</sup> отриманого екстракту та переносять у мірну пробірку місткістю 10 см<sup>3</sup>, додають 0,1 см<sup>3</sup> 1н гідроксиду натрію, доводять до мітки 10 см<sup>3</sup> чистим метанолом, закривають притертим корком, ретельно перемішують і відразу визначають оптичну густину за довжини хвилі 275 нм та 325 нм на спектрофотометрі в кюветах з товщиною шару 10 мм.

Контролем є розчин, приготовлений таким чином: у мірну пробірку місткістю 10 см<sup>3</sup> вносять 0,1 см<sup>3</sup> толуолу та 0,1 см<sup>3</sup> 1н натрію гідроксиду, доводять до мітки 10 см<sup>3</sup> метанолом та перемішують.

Якщо під час вимірювання оптична густина на одній з довжин хвиль перевищує показник 1,0, слід провести розведення досліджуваного екстракту контрольним розчином.

#### ***Опрацювання результатів***

Індекс окислення гірких речовин ( $I_0$ ) обчислюють за формулою:

$$I_0 = \frac{E_{275}}{E_{325}}, \quad (6.5)$$

де  $E_{275}$  та  $E_{325}$  — оптична густина екстракту гірких речовин за довжини хвиль 275 нм та 325 нм.

Розрахунки роблять до третього десяткового знаку, округлюючи до другого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов – не повинна перевищувати 0,03 %.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,05%.

#### ***Примітка***

Індекс окислення гірких речовин ( $I_0$ ) для свіжовиготовлених гранул хмелю гірких сортів не повинен перевищувати 0,45; ароматичних – 0,55.

## **6.12 Пакування гранул хмелю**

Гранули хмелю пакують у багатошарову плівку на основі алюмінієвої фольги. Плівка має забезпечувати дифузію кисню не більше ніж  $0,5 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ м}^2$  впродовж 24 год за умов нормального тиску. Дозволено використовувати іншу пакувальну плівку з аналогічними характеристиками, дозволену для застосування у виробництві гранул хмелю центральним органом виконавчої влади, що забезпечує формування державної політики у сфері охорони здоров'я.

Для пакування використовують також інертні гази: азот – згідно з чинним нормативним документом, та діоксид вуглецю – згідно з чинним нормативним документом.

Гранули хмелю розфасовують під вакуумом або з заповненням тари діоксидом вуглецю, азотом, сумішшю діоксиду вуглецю з азотом, або іншим інертним газом.

Кількість кисню в газовому середовищі пакетів з гранулами не повинна перевищувати 0,1%.

Герметичність пакетів забезпечується технічними характеристиками пакувальної машини.

Тара для пакування гранул хмелю повинна бути дозволена до використання центральним органом виконавчої влади України, що забезпечує формування державної політики у сфері охорони здоров'я.

Маса пакетів з гранулами хмелю може бути від 1 до 20 кг залежно від вимог споживача з допуском відхилу у масі кожного пакета відповідно не більше  $\pm 0,4\%$ .

Пакети з гранулами хмелю вкладають у ящики з гофрованого картону.

## **6.13 Зберігання гранул хмелю**

Гранули хмелю зберігають у сухих, холодних, чистих, затемнених, продензифікованих від шкідників складських приміщеннях, у яких немає сторонніх запахів та джерела вологи.

Розміщують ящики з гранулами хмелю на чистій дерев'яній підлозі або на дерев'яному настилі з щілинами для циркуляції повітря під настилом.

Температура навколишнього середовища, де зберігають гранули хмелю, має становити не вище  $+ 10^\circ \text{C}$ , а відносна вологість повітря в складських приміщеннях не повинна перевищувати 75%.

## **6.14 Транспортування гранул хмелю**

Транспортують гранули хмелю усіма видами транспорту відповідно до правил перевезення харчових продуктів, визначених для відповідних видів транспорту.

Заборонено транспортувати гранули хмелю у брудних засобах транспортування, із залишками вантажів, що їх забруднюють, а також зі сторонніми запахами.

## РОЗДІЛ 7

### МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ГІРКИХ РЕЧОВИН В ШИШКАХ ТА/АБО ГРАНУЛАХ ХМЕЛЮ

#### 7.1 Метод визначання типу хмелю

Належність хмелю до певного типу (тонкоароматичний, ароматичний, гіркий) встановлює установа, лабораторія якої акредитована на даний вид випробувань, а саме проведення ідентифікації сортів хмелю, про що зазначають в документах, передаючи сорт на державне сортовипробовування, далі – відповідно в документах виробника хмелю, постачальника, в акті відбирання проби, відібраної спеціалістами лабораторії, тощо.

Якщо виникають суперечності щодо належності хмелю до певного типу, його визначають в акредитованій лабораторії науково-дослідного інституту.

#### *Суть методу*

Належність хмелю до певного типу в шишках та/або гранулах відібраної проби встановлюють за визначеними показниками: кількістю загальних смол, складом  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот, величиною відношення кількості  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот, а також за кількісним та якісним складом ефірної олії хмелю згідно табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Критерії визначення типу хмелю.

Показники	Тип хмелю	
	ароматичний	гіркий
Загальні смоли, %	понад 10	понад 18
Когумулон у складі $\alpha$ -кислот, %	до 30	не регламентовано
Колупулон у складі $\beta$ -кислот, %	до 50	не регламентовано
Відношення $\beta$ -кислот до $\alpha$ -кислот	понад 0,9	до 0,7
Аромат	хмельовий, ніжний	хмельовий, різкий
Компоненти ефірної олії:		
2-метилбутилізобутират, %	до 0,2	не регламентовано
селіненени, %	до 3,0	не регламентовано
кадіненени, %	до 3,0	не регламентовано
селінендієни, %	до 3,0	не регламентовано

Показники якості хмелю визначають методами вискоефективної рідинної і газорідинної хроматографії.

**Примітка.** Якщо показники хмелю не відповідають показникам даної таблиці, то хміль вважають сумішню гірких і ароматичних сортів, або відносять до гіркого типу.

У сумнівних випадках перевагу надають співвідношенню  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот та вмісту когумулону у складі  $\alpha$ -кислот.

#### 7.2. Методи кількісного визначення компонентів гірких речовин

#### *Суть методу*

Метод полягає у застосуванні гравіметрії – для визначення вмісту гірких речовин (загальних смол), м'яких і твердих смол, тонкошарової хроматографії та

спектрофотометрії – для визначення вмісту ксантогумолу,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот з однієї наважки шишок та/або гранул хмелю.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;

– Електролін – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Аспіратор (гумова груша) – згідно з чинним нормативним документом;

– Термометр – згідно з чинним нормативним документом;

– Холодильник кульковий ХШКШ-1/3/300-29/32 ХС – згідно з чинним нормативним документом;

– Папір фільтрувальний – згідно з чинним нормативним документом;

– Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 190 -1100 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Воронка розділювальна циліндрична місткістю 200 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;

– Колби конічні з притертими корками місткістю 250 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

– Воронки скляні діаметром 70-80 мм – згідно з чинним нормативним документом;

– Колби круглодонні місткістю 100 см<sup>3</sup> та 250 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

– Колби мірні місткістю 50 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

– Піпетки – згідно з ДСТУ ISO 648 або іншим чинним нормативним документом;

– Мікропіпетки для хроматографії – згідно з чинним нормативним документом;

– Ексикатор – згідно з чинним нормативним документом;

– Метанол – згідно з чинним нормативним документом ;

– Ефір діетиловий (вільний від перекису) – згідно з чинним нормативним документом;

– Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – згідно з чинним нормативним документом;

– Гліцерин кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;

– н-гексан (фракція 68,8-69°C), кваліфікації ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;

– Фіксанал 0,1н розчину сірчаної кислоти – згідно з чинним нормативним документом;

- Метилен хлористий – згідно з чинним нормативним документом;
- Пентан кваліфікації “ч” – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр ідкий) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Пластинки “Силуфол” UV 254

## **7.2.1 Методи визначання вмісту смол**

### **Готування до випробування**

#### ***Готування реактивів***

##### *– Готування метанольного екстракту*

Для одержання метанольного екстракту гірких речовин наважку подрібнених шишок та/або гранул хмелю масою 10 г переносять у конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>. Додають 100 см<sup>3</sup> метанолу, закривають колбу корком, струшують упродовж 15 хвилин в апараті для струшування з амплітудою коливань 180-210 кол./хв. і відфільтровують крізь складчастий фільтр. Останні порції фільтрату одержують, притискаючи подрібнений хміль фарфоровим товкачиком для видалення залишків екстракту

##### *– Готування гексанового екстракту*

Відбирають піпеткою 15 см<sup>3</sup> метанольного екстракту гірких речовин і переносять у ділильну циліндричну воронку місткістю 200-250 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> н-гексану, струшують, а затим додають 15 см<sup>3</sup> розчину сірчаної кислоти концентрацією 2% (об’ємних) і знову струшують 5 хвилин. Після відшарування гексану (верхній шар) його зливають у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>. Гексановий екстракт використовують для визначення вмісту загальних м’яких смол.

##### *– Готування ефірного екстракту*

Залишок метанольно-сірчаноокислого розчину гірких речовин теж переносять у ділильну циліндричну воронку місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають до нього 50 см<sup>3</sup> діетилового ефіру і струшують впродовж 5 хвилин. Після відшарування ефіру його зливають у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>.

### **7.2.1.1 Метод визначення вмісту твердих смол**

Діетілово-ефірний екстракт переносять у попередньо висушену та зважену круглдонну колбу, яку поміщають у водяну баню, нагріту до температури 40 °С, з’єднують з водяним холодильником і відганяють ефір. Залишок води з колби видаляють на киплячій водяній бані. Потім колбу з твердими смолами сушать в сушильній шафі впродовж 30 хвилин за температури 105 °С. Для рівномірного розміщення шару твердих смол на стінці колби додають 2-3 см<sup>3</sup> метанолу. Після цього колбу поміщають у водяну баню на кілька хвилин, а затим, в процесі вдювання в неї повітря за допомогою гумової груші, круговими рухами розподіляють смоли у вигляді тонкої плівки по внутрішній поверхні колби. Після цього колбу охолоджують в ексикаторі впродовж 30 хвилин і зважують на аналітичних вагах.

### ***Опрацювання результатів***

Масову частку твердих смол (Тс) у відсотках до маси проби з перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$T_c = \frac{a \cdot 66,67 \cdot 100}{100 - W}, \% \quad (7.1.)$$

де а – маса смол у колбі, г ;

W – вологість шишок та/або гранул хмелю, %.

66,67 – розрахунковий коефіцієнт для врахування величини наважки та розведення

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,2 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

### **7.2.1.2 Метод визначення вмісту м'яких смол**

Відбирають 40 см<sup>3</sup> гексанового екстракту, переносять у попередньо висушену і зважену круглодонну колбу, яку поміщають у водяну баню, нагріту до 80° С, і відганяють гексан. Відгонку продовжують до тих пір, доки в колбі не залишиться 3 см<sup>3</sup>- 4 см<sup>3</sup> екстракту, далі колбу від'єднують від холодильника і, вдуваючи струмені повітря, круговими рухами розподіляють смоли на внутрішній поверхні колби у вигляді тонкої плівки. Після цього колбу охолоджують в ексикаторі 30 хвилин і зважують на аналітичних вагах.

### ***Опрацювання результатів***

Масову частку м'яких смол (Мс) у відсотках до маси проби в перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$M_c = \frac{a \cdot 88,33 \cdot 100}{100 - W}, \% \quad (7.2.)$$

де а – маса м'яких смол, г;

W вологість шишок та/або гранул хмелю, %.

83,33 – розрахунковий коефіцієнт для врахування величини наважки та розведення

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих



одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,5 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 1,5%.

#### **7.2.1.3. Розрахунок вмісту гірких речовин (загальних смол)**

Масову частку гірких речовин (загальних смол) у відсотках до маси проби шишок та/або гранул хмелю в перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

ГР = масова частка загальних м'яких смол, % + масова частка твердих смол, %, метод визначення яких описано вище.

#### **7.2.2 Визначення вмісту $\alpha$ - і $\beta$ -кислот методом тонкошарової хроматографії.**

##### ***Суть методу***

Метод полягає у застосуванні тонкошарової хроматографії та спектрофотометрії для визначення вмісту  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот з однієї наважки шишок та/або гранул хмелю.

##### ***Готування до випробування***

*Попередня обробка пластинок для хроматографії.*

У кристалізатор наливають буферний розчин, що має рН 5,55 (беруть 11,5 частин розчину, що містить 33,6 м Na<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O в дм<sup>3</sup> та 8,5 частин розчину, що містить 21,008 г лимонної кислоти в дм<sup>3</sup>) шаром 3-4 мм і ставлять пластинки «Силуфол». Коли фронт буферного розчину досягне верхнього краю пластинок, їх виймають і ставлять на 15 хв для активації у нагріту до температури 105-110 °С сушильну шафу. Затим пластинки поміщають у ексікатор з концентрованою сірчаною кислотою, у якому вони зберігаються до застосування.

##### ***Випробування***

**Хроматографічний поділ  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот.** На відстані 15 мм від нижнього краю пластинок наносять у вигляді точки 0,05 см<sup>3</sup> гексанового екстракту, отриманого при визначенні загальних м'яких смол. Відстань між ними має бути 20-25 мм. Пластинки ставлять у хроматографічну камеру, в яку попередньо наливають систему розчинників (метилен хлорид – пентан – етанол (18:1:1) товщиною шару 4мм...5 мм. Хроматографічне дослідження екстракту проводять у трикратному повторенні. На дно камери ставлять циліндр із хроматографічного паперу для кращого насичення парами розчинника.

Для поділу  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот можна користатися системами розчинників, наведеними в табл. 4.2, однак найкращий ефект поділу одержано при використанні метилен хлористий : пентан : етанол у співвідношеннях (18:1:1).

Таблиця 7.2.Значення Rf  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот при використанні систем розчинників

Система розчинників	Rf	
	$\alpha$ -кислоти	$\beta$ -кислоти
Пентан-діізопропіловий ефір-етанол (7:2:1)	0,70-0,74	0,93-0,95
Метилен хлористий-пентан-етанол (18:1:1)	0,73-0,77	0,92-0,96
Метилен хлористий-гексан-етанол (18:1:1)	0,66-0,70	0,89-0,93
Гексан-етилацетат (7:3)	0,36-0,38	0,53-0,55
Метилен хлористий- ізопропіловий спирт-петролейний ефір (18:1:1)	0,60-0,62	0,81-0,87
Бензол-діетиловий ефір (16:1)	0,16-0,23	0,41-0,45
Петролейний ефір-етилацетат-діетиловий ефір (14:4:1)	0,69-0,71	0,80-0,86

Хроматографування завершують, коли фронт розчинників сягне верхнього краю пластинки. Пластинку виймають, висушують, продивляються в УФ-світлі за допомогою ультрафіолетової лампи, відмічають контури плям  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот скляною голкою та вирізають їх. У УФ-світлі пляма  $\alpha$ -кислот має жовтувато-темно-зелений колір, а  $\beta$ -кислот – яскраво-блакитний.

#### Спектрофотометричне визначення.

Вирізані плями  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот поміщають у пробірки і екстрагують 10 см<sup>3</sup> свіжоприготовленого лужного метанолу (1 см<sup>3</sup> 1н NaOH + 24 см<sup>3</sup> метанолу) та інтенсивно струшують впродовж 60 секунд. Освітлений екстракт відбирають піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> і переносять у кварцову або скляну кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм, не доливаючи її приблизно на 1 см до верхнього краю. і вимірюють оптичну густину за відповідних довжин хвиль. Максимум поглинання в лужному метанолі знаходиться для  $\alpha$ -кислот за довжини хвиль 324 нм, а для  $\beta$ -кислот – 355 нм. Контрольним розчином є екстракт лужного метанолу з ділянки пластинки, вільної від гірких речовин.

#### Опрацювання результатів

Уміст ідентифікованого компонента гірких речовин (%) у шишках та/або гранулах хмелю обчислюють за формулою:

$$\text{Компонент} = \frac{E \cdot 66667}{A \cdot n}, \% \quad (7.3.)$$

де E - величина оптичної густини розчину за відповідної довжини хвилі;

A - величина оптичної щільності при E<sup>1%</sup> у кюветі з товщиною поглинаючого шару 10 мм і відповідній довжині хвилі даного компонента;

n - наважка шишок та/або гранул хмелю, г;

66667 – коефіцієнт розведення (100 · 50 · 10) : (15 · 0,05)

Величина оптичної густини в лужному метанолі при  $E^{1\%}$  у кюветі 1 см дорівнює для  $\alpha$ -кислот 381 і  $\beta$ -кислот - 460. Отже, визначення  $\alpha$ -і  $\beta$ -кислот (%) на повітряно-суху речовину обчислюють за формулою:

$$\alpha\text{-кислоти, \%} = 17,498 \cdot E_{324} \quad (7.4.)$$

$$\beta\text{-кислоти, \%} = 14,49 \cdot E_{355} \quad (7.5.)$$

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,2 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,4%.

## **7.2.3 Визначання вмісту ксантогумолу методом тонкошарової хроматографії.**

### ***Суть методу***

Метод полягає в екстрагуванні ксантогумолу з наважки хмелю діетиловим ефіром з подальшим застосуванням тонкошарової хроматографії й спектрофотометрії та визначенням масової частки ксантогумолу.

### ***Готування до випробування***

– ***Систему розчинників*** готують у мірній колбі місткістю 100 см<sup>3</sup>, в яку вносять метиленхлорид, пентан та етанол у співвідношенні 18:1:1, закривають корком та ретельно перемішують.

У хроматографічну камеру вставляють “кільцем” хроматографічний папір, щоб він щільно прилягав до стінок камери. В середину наливають систему розчинників товщиною шару 4 мм-5 мм. Очікують до 15 хвилин, коли камера наповниться парами розчинників.

– ***Метанол лужний*** має бути свіжоприготовлений. В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 86 см<sup>3</sup> метанолу та 4 см<sup>3</sup> 1н NaOH, закривають корком, добре перемішують.

### ***Випробування***

На пластинку “Силуфол” без попереднього оброблення та активації наносять мікропіпеткою 0,2 см<sup>3</sup> ефірного екстракту, одержаного з метанольно-сірчаноокислого розчину, отриманого при визначенні твердих смол. Пластинки ставлять у хроматографічну камеру. Хроматографічне дослідження екстракту проводять у трикратному повторенні.

Хроматографування завершують, коли фронт розчинників не сягне 1 см верхнього краю пластинки. Пластинку виймають, висушують, продивляються в УФ-світлі за допомогою ультрафіолетової лампи, відмічають контури плями ксантогумолу скляною голкою та вирізають її. У видимому світлі пляма має жовтий колір (RF 0,33). Пляму екстрагують 10 см<sup>3</sup> лужного метанолу та визначають уміст ксантогумолу за допомогою спектрофотометра. Максимум поглинання ксантогумолу знаходиться за довжини хвилі 438 нм. 1 мг ксантогумолу, розчиненого в 25 см<sup>3</sup> лужного метанолу, за такої довжини хвилі має оптичну густину 4. За контроль приймають чистий лужний метанол.

#### ***Опрацювання результатів***

Масову частку ксантогумолу (Кс) у відсотках до маси проби в перерахунку на повітряно-суху речовину обчислюють за формулою:

$$Kc = 1,67 \cdot E_{438}, \% \quad (7.6)$$

де  $E_{438}$  — величина оптичної густини ксантогумолу в лужному метанолі;

1,67 — розрахунковий коефіцієнт для врахування величини наважки та розведення.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,1 %.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях — не повинна перевищувати 0,3%.

### **7.3 Визначення вмісту та складу $\alpha$ - і $\beta$ -кислот та ксантогумолу в шишках та/або гранулах хмелю методом високоефективної рідинної хроматографії (модифікація методу *ЕВС 7.7*)**

#### ***Суть методу***

Метод полягає у застосуванні високоефективної рідинної хроматографії для визначення кількісного умісту та складу  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот та ксантогумолу з однієї наважки шишок та/або гранул хмелю.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

— Рідинний хроматограф з ультрафіолетовим детектором «UltiMate 3000», або інший рідинний хроматограф з аналогічною або вищою характеристикою — згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Колби конічні з притертими корками місткістю 100 см<sup>3</sup> та 250 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Піпетки згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Пробірки з притертим корком місткістю 10 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр місткістю 50 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Ацетонітрил кваліфікації для HPLC;
- Спирт метиловий кваліфікації для HPLC;
- Спирт метиловий (метанол) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696.
- Кислота ортофосфорна 85 % кваліфікації «чда» – згідно з чинним нормативним документом;
- Колонки фірми «Rostek» Pinnacle DB C<sub>18</sub> 3 мк (2,1 x 100 мм) або Ultra 11<sup>™</sup> Aqueous C<sub>18</sub> 5 мк (2,1 x 150 мм);
- Еталон альфа- і бета-кислот (International Calibration Extract ICE-3, виробник — Versuchsstation Schweizerischen Brauereien) з вмістом компонентів: когумулону – 13,88%, гумулону + адгумулону – 30,76%, колупулону – 13,44% і лупулону + адлупулону 10,84%

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

#### **Приготування реактивів:**

- *Кислий метанол:* В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 99 см<sup>3</sup> метанолу, додають 1 см<sup>3</sup> концентрованої ортофосфорної кислоти, ретельно перемішують.
- *Елюент:* метанол, воду та ортофосфорну кислоту в об'ємах 85 :17 : 0,25 відповідно поміщають у колбу і добре перемішують.

## **Випробування**

Наважку 0,5 г еталону  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот зважують з точністю 0,001 г і переносять в колбу на 100 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> метанолу та перемішують до повного розчинення екстракту. Одержаний екстракт фільтрують. З нього відбирають пробу 1 см<sup>3</sup> та переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком, додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Даний розчин є стандартом для визначення компонентів гірких речовин на рідинному хроматографі.

Для одержання метанольного екстракту гірких речовин та ксантогумолу наважку подрібненого хмелю та/або гранул масою 5,0 г кількісно переносять у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>. Додають 50 см<sup>3</sup> метанолу, закривають корком і в апараті для струшування інтенсивно струшують упродовж 30 хв. з амплітудою коливань 180-210 кол./хв. Затим уміст колби фільтрують через паперовий складчастий фільтр, притискаючи подрібнений хміль фарфоровим товкачиком для видалення залишків екстракту.

З метанольного екстракту шишок та/або гранул хмелю відбирають пробу 1 см<sup>3</sup> і переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком. Додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Отримуємо однакове розведення еталонного і дослідного екстрактів. При цьому, концентрація  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот в еталонному екстракті буде в 10 разів меншою.

З даного екстракту гірких речовин відбирають (залежно від вмісту гірких речовин у сорті хмелю) від 6 мкл до 20 мкл проби для визначення кількості  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот.

Хроматограф готують до роботи згідно вимог Настанови з експлуатації. Рідинний хроматограф має відповідне комп'ютерне програмне забезпечення Chromeleon, яке дає можливість створювати програми хроматографічного аналізу (вибір детектора, довжину хвилі, склад елюента, швидкість потоку елюента, температуру термостата колонок, об'єм інжекції, порядок проведення аналізу досліджуваних зразків, автоматичний розрахунок проведеного аналізу за стандартом та друкування протоколу аналізу).

Даний хроматограф забезпечений насосом для створення тиску до 350 бар з метою подачі елюента через хроматографічну колонку.

Проведення аналізу на рідинному хроматографі розпочинають з включення комп'ютера та хроматографа. Відкривають програму Chromeleon, заходять в позицію «насос» і вказують склад елюента в об'ємних відсотках та кількість подачі елюента в мкл на хвилину, температуру термостата колонки та довжину хвилі. Через команду «старт» запускають хроматограф, який виходить на заданий режим через 20 хв.

## Умови проведення хроматографічного аналізу на колонці

### Pinnacle DB C<sub>18</sub> 3 мк (2,1 x 100 мм)

Програма проведення аналізу:

Довжина хвилі	-	314 нм
Температура термостата	-	35°C
Швидкість потоку елюента	-	200 мкл/хв.
Склад елюента (в об'ємних %)	-	метанол-вода-ацетонітрил (38:24:38)
Тривалість аналізу	-	35 хв
Об'єм інжекції	-	6 мкл

Всі ці операції хроматограф проводить в автоматичному режимі.

## Умови проведення хроматографічного аналізу на колонці

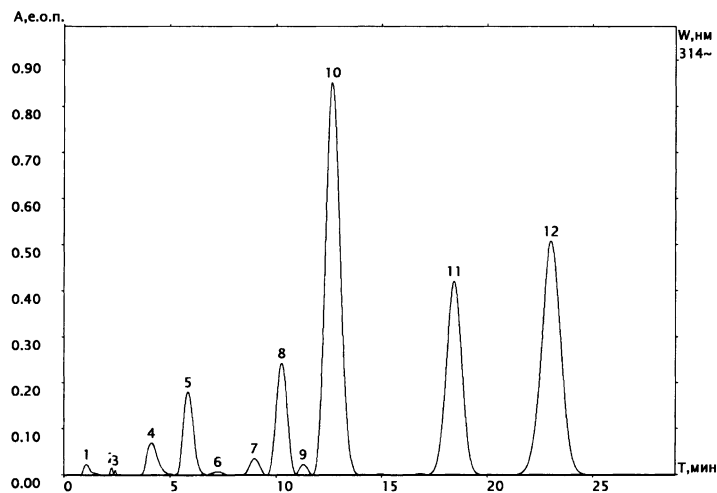
### Ultra 11<sup>rm</sup> Aqueous C<sub>18</sub> 5 мк (2,1 x 150 мм)

Довжина хвилі	-	314 нм
Температура термостата	-	35°C
Швидкість потоку елюента	-	250 мкл/хв.
Склад елюента (в об'ємних %)	-	метанол-вода (85:15)
Тривалість аналізу	-	25 хв
Об'єм інжекції	-	6 мкл

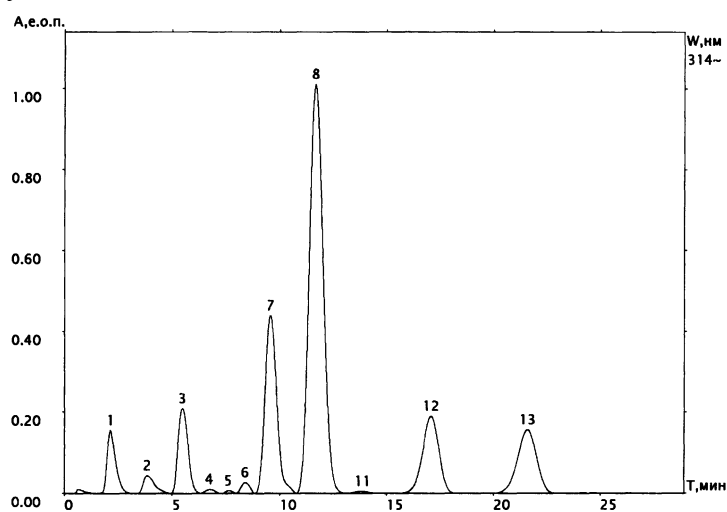
Перед кожним визначанням складу  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот в досліджуваних зразках хмелю пропускають стандартний еталонний розчин  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот. Для цього відбирають еталонний розчин і переносять у віалу, яку ставлять у певне гніздо автосамплера, вказуючи назву зразка, що аналізується і через команду «старт» запускають хроматографування. Після завершення аналізу еталону, створюється стандарт для кількісного визначення  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот, де вказується час виходу піка, його назву та кількість даного компонента. Згідно цього стандарту в автоматичному режимі розраховується кількісний вміст компонентів  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот в досліджуваних екстрактах хмелю, хроматографічний аналіз яких проводиться аналогічно еталонному розчину. В разі стабільної роботи автосамплера (об'єм проби інжекції) впродовж десяти днів роботи за однакових умов показник умісту ідентифікованих компонентів еталону не перевищує 0,05%, тоді введеним стандартом можна користуватися впродовж 10 днів.

Після закінчення хроматографування досліджуваного зразку екстракту автоматично ідентифікуються на хроматограмі піки та їх концентрація за введеним стандартом, обробляються одержані дані комп'ютерною програмою, доданою до хроматографа.

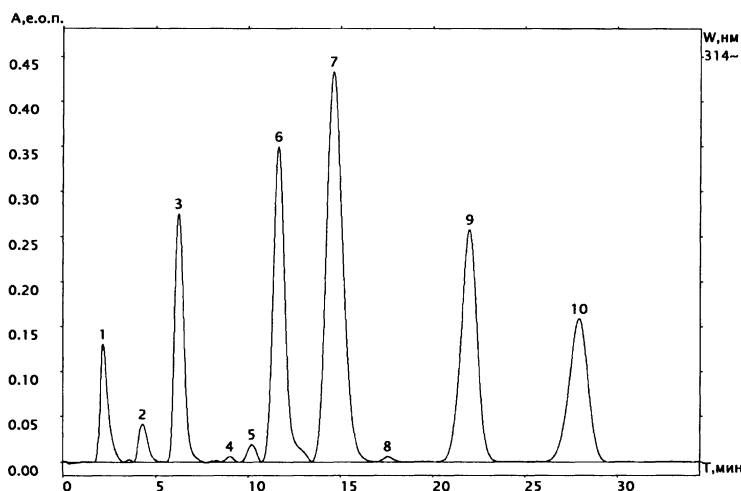
Час виходу піків компонентів гірких речовин хмелю наведено на хроматограмах (рис. 7.5 – 7.7.)



**Рис. 7.5** Хроматограма складу гірких речовин хмелю з високим умістом бета-кислот Піки: 5 – ксантогумол, 8 – когумулон, 10 – гумулон + адгумулон, 11 – колупулон, 12 – лупулон + адлупулон



**Рис. 7.6** Хроматограма складу гірких речовин хмелю з низьким умістом бета-кислот Піки: 3 – ксантогумол 7 – когумулон, 8 – гумулон + адгумулон, 12 – колупулон, 13 – лупулон + адлупулон



**Рис. 7.7** Хроматограма складу гірких речовин хмелю з високим умістом когумулону і колупулону Піки: 3 – ксантогумол , 6 – когумулон, 7 – гумулон + адгумулон, 9 – колупулон, 10 – лупулон + адлупулон



### **Опрацювання результатів**

З урахуванням розведення наважки і величини проби для аналізування визначають кількість когумулону і гумулону + адгумулону в складі альфа-кислот, а також колупулону і лупулону + адлупулону в складі бета-кислот за площею піків. Концентрацію складника ( $C_i$ ) у % до маси досліджуваного зразка вираховують за формулою:

$$C_i = \frac{m_{cs} \cdot C_{ic} \cdot A_i}{m_s \cdot A_{ic}}, \% \quad (7.7.)$$

де  $C_i$  – концентрація складника в досліджуваному зразку;

$m_{cs}$  – маса еталонного екстракту, г;

$C_{ic}$  – концентрація складника в еталонному екстракті, %;

$A_i$  – площа піку складника в досліджуваному зразку, мм<sup>2</sup>;

$m_s$  – вага досліджуваного зразка;

$A_{ic}$  – площа піку складника еталонного екстракту, мм<sup>2</sup>.

**Уміст  $\alpha$ -кислот** у досліджуваному зразку вираховують як суму когумулону і гумулону + адгумулону, %.

**Уміст  $\beta$ -кислот** в досліджуваному зразку вираховують як суму колупулону і лупулону + адлупулону, %.

### **Збіжність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,2 %.

### **Відтворюваність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,4%.

**Уміст когумулону ( $K_{\Gamma}$ )** у відсотках в складі  $\alpha$ -кислот обчислюють за формулою:

$$K_{\Gamma} = \frac{\text{когумулон, \%} \cdot 100}{\alpha\text{-кислоти, \%}}, \% \quad (7.8.)$$

**Уміст колупулону ( $K_{\text{Л}}$ )** у відсотках в складі  $\beta$ -кислот обчислюють за формулою:

$$K_{\text{Л}} = \frac{\text{колупулон, \%} \cdot 100}{\beta\text{-кислоти, \%}}, \% \quad (7.9.)$$

**Відношення  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот ( $\beta : \alpha$ )** одержують діленням величини вмісту  $\beta$ -кислот на величину вмісту  $\alpha$ -кислот.

**Розрахунок умісту  $\beta$ -фракції** виконують з урахуванням того, що  $\beta$ -фракції є масовою часткою загальних смол за мінусом частки  $\alpha$ -кислот, %.

Масову частку  $\beta$ -фракції у відсотках до маси проби шишок та/або гранул хмелю в перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$\beta$ -фракція = масова частка загальних м'яких смол, % - масова частка  $\alpha$ -кислот, %.

### **Визначення умісту ксантогумолу**

З еталону ксантогумолу готують метанольний розчин з концентрацією ксантогумолу 1 мг в 1 см<sup>3</sup> метанолу. З нього відбирають пробу 1 см<sup>3</sup> та переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком, додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Затим аналізують на рідинному хроматографі за довжини хвилі 314 нм. Цей розчин є стандартом для визначення ксантогумолу.

З метанольного екстракту шишок та/або гранул хмелю відбирають пробу 1 см<sup>3</sup> і переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком. Додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Затим аналізують на рідинному хроматографі за довжини хвилі 314 нм.

### **Опрацювання результатів**

Концентрацію ксантогумолу (К, %) в досліджуваному зразку обчислюють за формулою:

$$K = \frac{A_{зр}}{A_{ет}} , \%$$

де: К – уміст ксантогумолу, %;

$A_{ет}$  – площа піка еталону ксантогумолу;

$A_{зр}$  – площа піка ксантогумолу досліджуваного зразка.

### **Оформлення результатів**

В протоколі проведеного аналізу вказують назву лабораторії чи відділу установи, прізвище оператора, реєстраційний номер зразка, назву колонки, елюент, швидкість потоку елюента, об'єм інжекції, час та дату проведення аналізу, хроматограму з ідентифікованими компонентами і таблицю піків з концентрацією компонентів. Отриманий протокол виводиться на принтер.

## РОЗДІЛ 8

### МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ХМЕЛЮ

#### 8.1 Метод визначання вмісту ефірної олії

##### *Суть методу*

Метод базується на визначенні вмісту ефірної олії в см<sup>3</sup> на 100 г сухого хмелю та/або гранул шляхом одержання ефірної олії гідродистиляцією з наступною декантацією та збиранням її у спеціальному уловлювачі.

##### *Засоби визначення та допоміжні пристрої*

- Ваги лабораторні загального призначення другого класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Електроплитка або колбонагрівач 2000 m – згідно з чинним нормативним документом;
- Колба плоскодонна або круглodonна місткістю 2000 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр 1,0 дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Холодильник кульковий ХШКШ-1/3/-30-29/32 ХС – згідно з чинним нормативним документом;
- Уловлювач ефірної олії калібрований з ціною поділки об'ємом 0,05 см<sup>3</sup>;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

##### *Готування до випробування*

Для проведення аналізу монтують установку згідно рис.6.

##### *Випробування*

50 г подрібнених шишок та/або гранул хмелю кількісно переносять у колбу місткістю 2000 см<sup>3</sup> та додають циліндром 1дм<sup>3</sup> здистильованої води. Колбу (1) з'єднують із зворотнім кульковим холодильником (3) за допомогою гумового корка. Всередині колби підвішують до корка на тоненьких дротиках уловлювач ефірної олії (2) так, щоб він перебував під нижнім кінцем холодильника. Уловлювач ефірної олії являє собою проградуйовану на поділки в 0,05 см<sup>3</sup> скляну трубку діаметром від 5 мм до 7 мм та довжиною 80 мм з розширеним у вигляді лійки верхнім кінцем та зігнутих коліном меншого діаметру. Підвішувати уловлювач необхідно так, щоб кінець холодильника входив у лійку уловлювача та торкався її стінки. Колбу плоскодонну ставлять на електроплитку або круглodon-

ну в гніздо колбонагрівача. Гідродистилують ефірну олію в режимі помірною кип'ятіння впродовж 2 год. від моменту закипання.

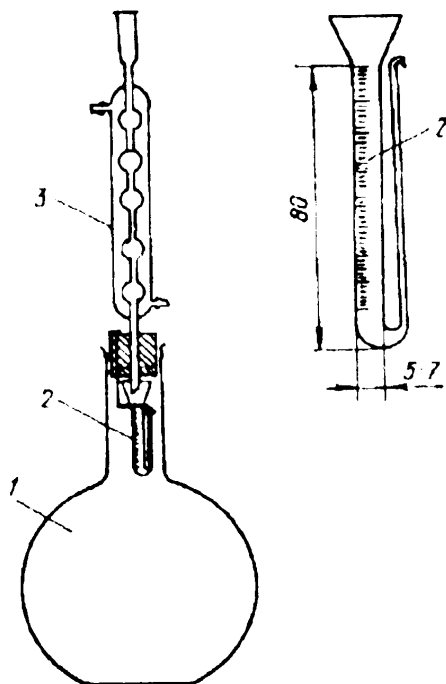


Рис. 8.1 Апарат для визначення кількості ефірної олії в шишках та/або гранулах хмелю.

#### **Опрацювання результатів**

Вміст ефірної олії (ЕО) в см<sup>3</sup> на 100 г повітряно-сухої речовини шишок та/або гранул хмелю обчислюють за формулою:

$$EO = \frac{v \cdot 100}{n} \quad (5.1)$$

де  $v$  — об'єм ефірної олії в уловлювачі, см<sup>3</sup>;  
 $n$  — наважка хмелю, г;

Розраховують до другого десяткового знака та округлюють до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### **Збіжність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 0,3 %.

#### **Відтворюваність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях — не повинна перевищувати 0,5%.

## 8.2 Метод визначання складу ефірної олії

### *Суть методу*

Метод полягає у фракціюванні ефірної олії методом газорідинної капілярної хроматографії.

### *Засоби визначення та допоміжні пристрої*

- Газовий хроматограф з ПД-детектором (полуменево-іонізаційний детектор) Кристал-2000, Кристал-2000М або іншої моделі з технічними характеристиками не нижчими, ніж зазначений – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Генератор водню – згідно з чинним нормативним документом;
- Хроматографічно- чистий інертний газ (один з трьох): гелій, азот або аргон – згідно з чинним нормативним документом;
- Мікрошприц місткістю  $1\text{ см}^{-3}$  і  $10\text{ см}^{-3}$  – згідно з чинним нормативним документом;
- Хроматографічні капілярні колонки (Stabilwax 60 m 0.32 mm) – згідно з чинним нормативним документом;
- Нерухома рідинна фаза – карбовакс 20 М згідно з чинним нормативним документом;
- Компресор стислого повітря – згідно з чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### *Випробування*

Температуру термостата програмують лінійно від  $60^{\circ}\text{C}$  до  $220^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю  $4^{\circ}\text{C}$  за хвилину з наступним витримуванням в ізотермічному режимі 40 хвилин. Після того, як хроматограф вийде на режим готовності (температура термостата, випарника і детектора залежить від використовуваних нерухомих рідинних фаз, а також витрат водню, інертного газу і повітря), вводять пробу ефірної олії хмелю в кількості 0,4-0,5 мкл. Витрата повітря становить  $200\text{ см}^3$ , водню –  $20\text{ см}^3$  за хвилину. Температуру вприскувальної камери встановлюють на  $220^{\circ}\text{C}$ , а детектора – на  $250^{\circ}\text{C}$ .

Умови хроматографування підбирають таким чином, щоб забезпечити чіткий розподіл сесквітерпенів (каріофілену, фарнезену і гумулену).

Час виходу піків компонентів ефірної олії хмелю подано на хроматограмах (рисунки 8.2 – 8.4.).

### ***Опрацювання результатів***

Вміст компонентів ефірної олії у відсотках визначають методом внутрішнього нормалізування за площами піків.

Сума площ усіх піків на хроматограмі приймається за 100%, а відповідного компонента –  $x\%$ .

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 2,0 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби шишок та/або гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 3,5%.

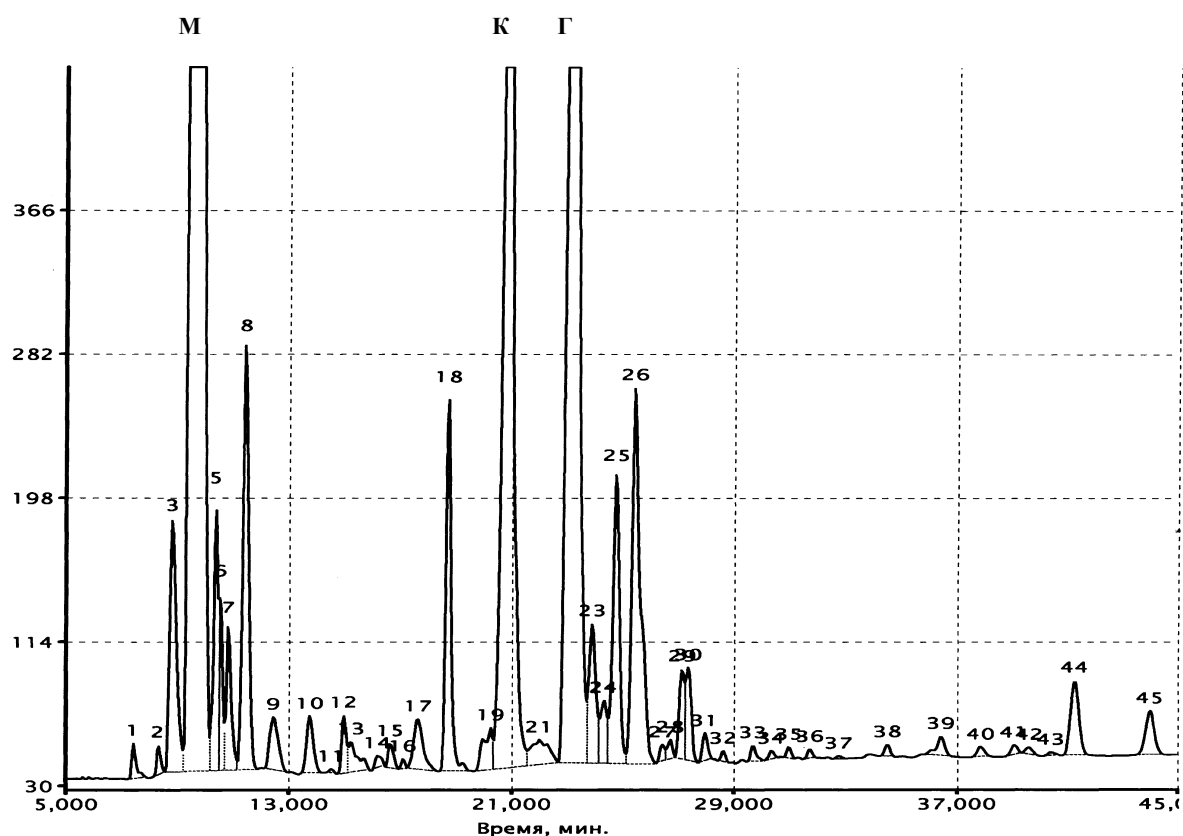


Рис. 8.2 Ефірна олія хмелю без фарнезену

Позначення піків на хроматограмах:

М – мірцен, К – каріфілен, Ф – фарнезен, Г – гумулен, С – селініни

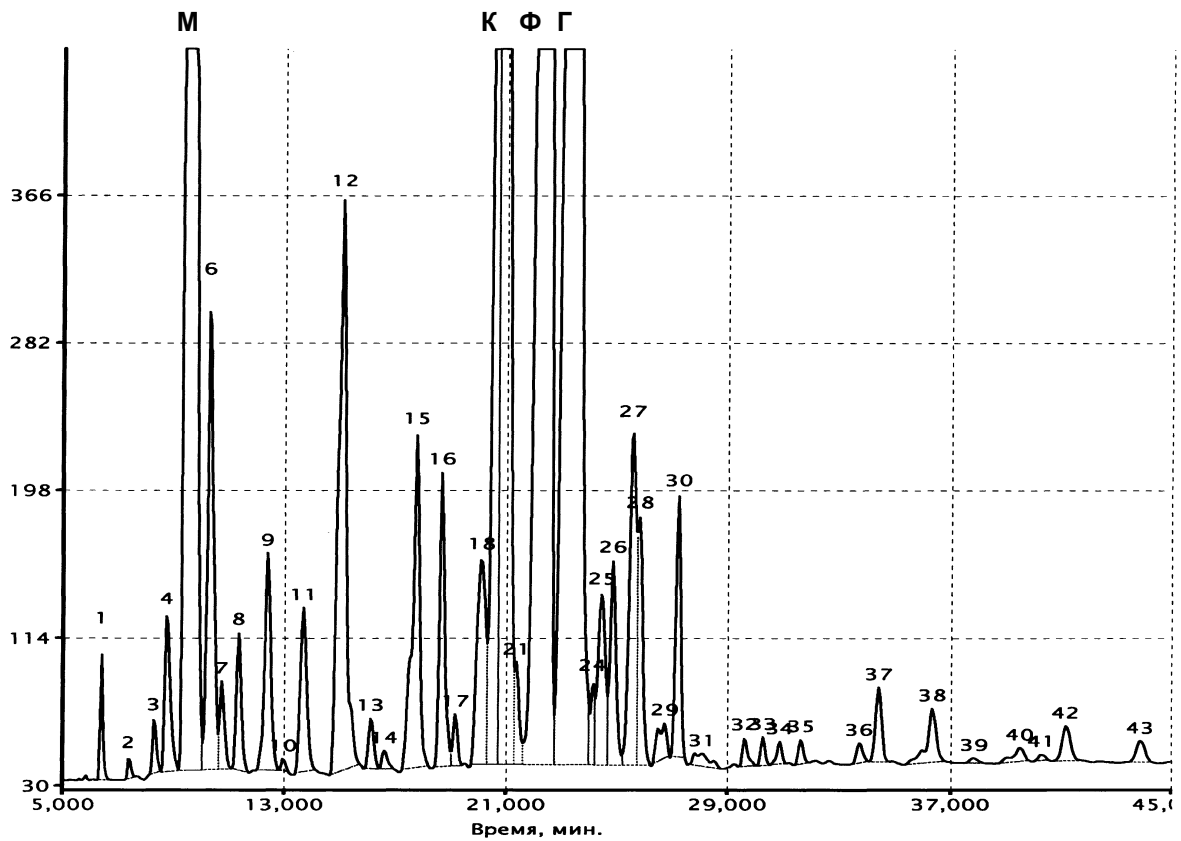


Рис. 8.3. Ефірна олія хмелю з високим умістом фарнезену

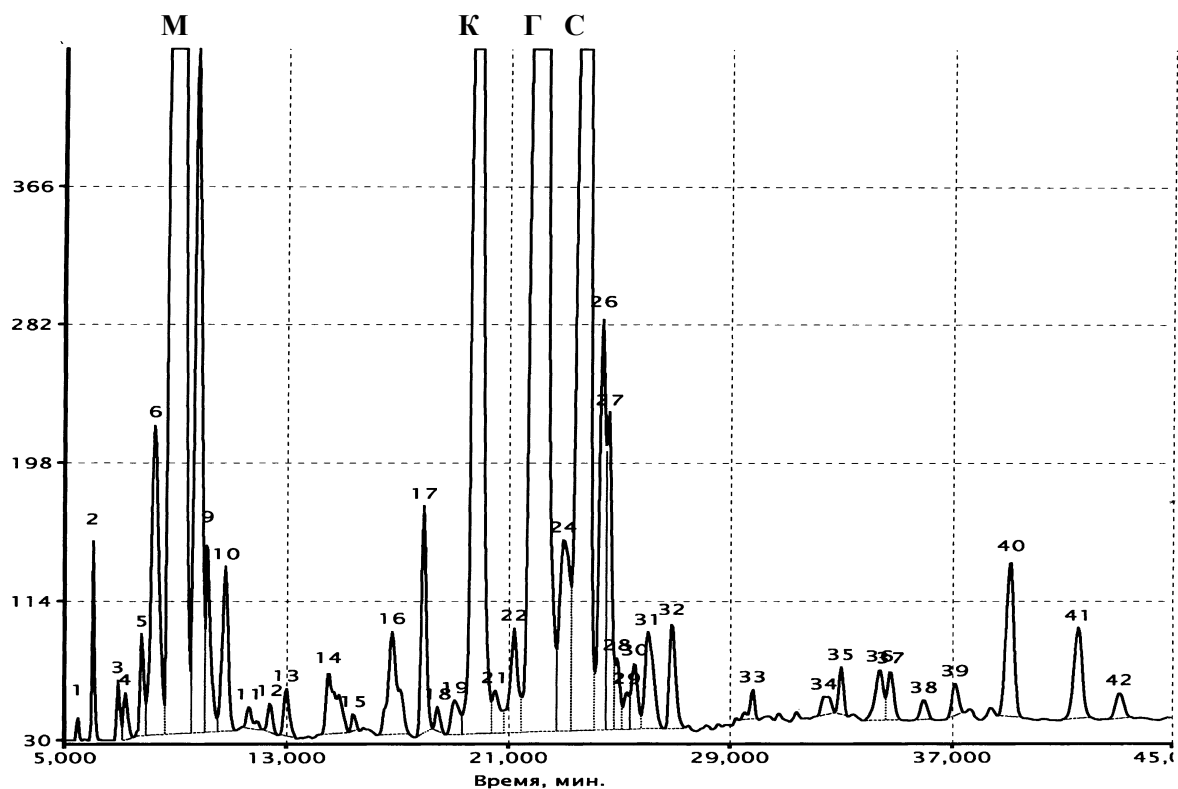


Рис.8.4. Ефірна олія хмелю з високим умістом селіненів

Позначення піків на хроматограмах:

М – мірцен, К – каріофілен, Ф – фарнезен, Г – гумулен, С – селінені

## РОЗДІЛ 9

### МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК ХМЕЛЮ

#### 9.1 Метод визначання вмісту поліфенольних сполук

**Вміст поліфенолів** – масова частка поліфенольних сполук у відсотках в перерахунку до сухої речовини хмелю.

##### **Суть методу**

Метод полягає у екстрагуванні поліфенолів киплячою водою, визначенні концентрації водного розчину забарвленого комплексу поліфенольних сполук хмелю з реактивом Фоліна за показником оптичної густини за допомогою фотоелектроколориметра за довжини хвилі 630 нм. та обчисленні масової частки поліфенолів у шишках та/або гранулах хмелю.

##### **Засоби визначення та допоміжні пристрої**

- Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Електромлин – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Фотоелектроколориметр ФЕК-56 М відповідно до вимог Настанови з експлуатації, або інший з аналогічними, або вищими технічними характеристиками;
- Баня водяна – згідно з чинним нормативним документом
- Електроплитка – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби конічні місткістю 500 см<sup>3</sup> та 1000 см<sup>3</sup> з діаметром горловини 29/32 ТХС – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби конічні місткістю 250, 500 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Холодильник кульковий ХШКШ-1/3/- 300-29/32 ХС – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 250 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний місткістю 1000 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронки скляні діаметром 100 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Папір фільтрувальний – згідно з чинним нормативним документом;
- Корки гумові № 29 – згідно з чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648)



або іншим чинним нормативним документом;

– Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;

– Склянка хімічна місткістю 1000 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;

– Пробірки, місткістю 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;

– Натрій вольфрамовоокислий, 2-водний, кваліфікацією «чда» – згідно з чинним нормативним документом;

– Натрій вуглекислий кваліфікації «чда» – згідно з чинним нормативним документом;

– Кислота ортофосфорна кваліфікації «чда» – згідно з чинним нормативним документом;

– Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Готування реактивів***

#### ***Реактив Фоліна***

Для його приготування 100,0 г натрію вольфрамовоокислого кількісно переносять в конічну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup>, додають відміряної циліндром 750 см<sup>3</sup> здистильованої води та 80 см<sup>3</sup> фосфорної кислоти. До колби приєднують зворотний холодильник та кип'ятять на електроплитці впродовж трьох годин. Суміш охолоджують, переносять в мірну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup>, об'єм доводять в мірній колбі здистильованою водою до 1000 см<sup>3</sup> та ретельно перемішують. Зберігають у склянці з притертим корком впродовж року.

#### ***Розчин натрію вуглекислого концентрацією $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 200\text{г/дм}^3$***

200,0 г натрію вуглекислого кількісно переносять в мірну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup>, розчиняють при повільному перемішуванні в 750 см<sup>3</sup> здистильованої води. Після розчинення суміші об'єм доводять в мірній колбі здистильованою водою до 1000 см<sup>3</sup> та ретельно перемішують. Зберігають у склянці з притертим корком впродовж року.

### ***Готування до випробування***

Фотоелектроколориметр ФЕК-56 М готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

Наважку хмелю масою до 30 г, відібрану на аналіз із середньої проби, под-

рібнюють на електромлині до розмірів часток не більших ніж 0,5 мм та ретельно перемішують. Для випробування зважують на вагах з точністю до 0,01 г наважку хмелю масою 5,0, яку відбирають не менше, ніж з п'яти точок. Паралельно визначають вологість шишок хмелю.

### ***Випробування***

Наважку хмелю масою 5,0 г кількісно переносять в мірну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають відміряної циліндром 200 см<sup>3</sup> киплячої води та нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 1,5 год, періодично струшуючи колбу. Колбу охолоджують, уміст її ретельно перемішують, об'єм доводять в мірній колбі здистильованою водою до 250 см<sup>3</sup> та знову перемішують. Уміст колби фільтрують через складчатий фільтр в чисту суху колбу.

Відбирають піпеткою 5,0 см<sup>3</sup> водного екстракту поліфенолів і переносять у пробірку, місткістю 25 см<sup>3</sup>. Додають відміряної піпеткою 10 см<sup>3</sup> здистильованої води. Розчин ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 1 см<sup>3</sup> цього розчину в суху пробірку, додають, відібраного піпеткою 0,3 см<sup>3</sup> реактиву Фоліна та 5,0 см<sup>3</sup> розчину вуглекислого натрію концентрації 200 г/дм<sup>3</sup>. Суміш ретельно перемішують. Забарвлений у синій колір розчин одразу колориметрують на фотоелектроколориметрі ФЕК-56 М при світлофільтрі № 9 у кюветі з товщиною поглинаючого шару 3 мм за довжини хвилі 630 нм. В другу кювету наливають «контрольний розчин», що складається з 1 см<sup>3</sup> здистильованої води, 0,3 см<sup>3</sup> реактиву Фоліна та 5,0 см<sup>3</sup> розчину вуглекислого натрію концентрацією  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 200 \text{ г/дм}^3$ . Кювети у кюветоутримувачі ставлять в камеру фотоелектроколориметра і вимірюють оптичну густину екстракту

### ***Опрацювання результатів***

Для визначення концентрації поліфенольних сполук у досліджуваному розчині користуються калібрувальним графіком, що побудований за нативним комплексом поліфенолів хмелю згідно з таблицею 1.

Масову частку поліфенолів (ПФ) у відсотках від маси проби у перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$\text{ПФ} = \frac{c \cdot n \cdot 2500}{m \cdot (100 - W)}, \%$$

де  $c$  — концентрація поліфенолів, знайдена за калібрувальним графіком, мг/см<sup>3</sup> (таблиця 1);

$n$  — розведеність вихідного екстракту водою ( $n = 3$ );

2500 — коефіцієнт перерахунку із врахуванням розведень;

$m$  — маса наважки, г;

$W$  — вологість хмелю, %.

Таблиця 1- Оптична густина та концентрація вольфраматних комплексів поліфенолів хмелю

Концентрація поліфенолів, мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина розчину	Концентрація поліфенолів, мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина розчину
0,10	0,135	0,30	0,340
0,12	0,155	0,32	0,350
0,14	0,175	0,34	0,375
0,16	0,195	0,36	0,400
0,18	0,224	0,38	0,424
0,20	0,240	0,40	0,440
0,22	0,254	0,42	0,454
0,24	0,275	0,44	0,470
0,26	0,300	0,46	0,510
0,28	0,324		

**Примітка.** Для досліджень зразків хмелю з низьким вмістом поліфенолів, не проводять розведення вихідного водного екстракту ( $n=1$ ).

Розраховують до другого десяткового знаку та округлюють до першого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов – не повинна перевищувати 0,3 %.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## **9. 2 Метод визначання вмісту проантоціанідинів**

***Уміст проантоціанідинів*** – масова частка проантоціанідинів у відсотках в перерахунку на суху речовину

#### ***Суть методу***

Метод ґрунтується на перетворенні антоціаногенів в проантоціанідини при нагріванні з соляною кислотою. Метод полягає у в екстрагуванні поліфенолів киплячою водою, визначенні концентрації водного розчину забарвленого комплексу проантоціанідинів у кислому середовищі за показником оптичної густини за допомогою фотоелектроколориметра за довжини хвилі 540 нм. та обчисленні масової частки проантоціанідинів у шишках та/або гранулах хмелю.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;

- Електролін – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Фотоелектроколориметр ФЕК-56 М відповідно до вимог Настанови з експлуатації, або інший з аналогічними, або вищими технічними характеристиками;
- Баня водяна – згідно з чинним нормативним документом
- Електроплитка – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби конічні місткістю 250, 500 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100, 250, 1000 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Склянка хімічна місткістю 500 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронки скляні діаметром 100 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Пробірки, місткістю 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Залізо сірчанокисле закисне Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (2+) кваліфікацією «чда» – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Бутанол кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Папір фільтрувальний – згідно з чинним нормативним документом;
- Корки гумові № 29 – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

Фотоелектроколориметр ФЕК-56 М готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### **Готування реактивів**

– *Кислий бутанол:* В мірну колбу на 100 см<sup>3</sup> вміщують 95 см<sup>3</sup> н-бутанолу, додають 5 см<sup>3</sup> концентрованої соляної кислоти, ретельно перемішують.

– Розчин заліза сірчаноокислого закисного  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  10% готують з заліза сірчаноокислого закисного  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 10 г заліза сірчаноокислого закисного  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , переносять у мірну колбу на  $100 \text{ см}^3$ , розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Використовують свіжеприготовлений розчин.

### **Випробування**

Наважку хмелю масою 5,0 г кількісно переносять в мірну колбу місткістю  $250 \text{ см}^3$ , додають відміряної циліндром  $200 \text{ см}^3$  киплячої води та нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 1,5 год, періодично струшуючи колбу. Колбу охолоджують, уміст її ретельно перемішують, об'єм доводять в мірній колбі здистильованою водою до  $250 \text{ см}^3$  та знову перемішують. Уміст колби фільтрують через складчастий фільтр в чисту суху колбу.

Відбирають піпеткою 1-2  $\text{см}^3$  водного екстракту поліфенолів і переносять у мірну пробірку місткістю  $25 \text{ см}^3$ . Доводять до об'єму  $25 \text{ см}^3$  розчином кислого бутанолу, додаючи краплю свіжеприготовленого 10% водного розчину заліза сірчаноокислого закисного. Суміш витримують у темному місці в киплячій водяній бані 30 хвилин. Після цього пробірки охолоджують, доводять до об'єму  $25 \text{ см}^3$  кислим бутанолом. Суміш ретельно перемішують. Забарвлений у рожевий колір розчин одразу колориметрують на фотоелектроколориметрі ФЕК-56 М при світлофільтрі № 6 у кюветі з товщиною поглинаючого шару 10 мм за довжини хвилі 540 нм. В другу кювету наливають «контрольний розчин», що складається з 1-2  $\text{см}^3$  досліджуваного розчину, (відповідно взятому об'єму для визначення) та 23-24  $\text{см}^3$  кислого бутанолу, витриманого в темноті без нагрівання 30 хвилин.

Кювети у кюветоутримувачі ставлять в камеру фотоелектроколориметра і вимірюють оптичну густину екстракту

У випадку отримання надзвичайно інтенсивного кольору досліджуваних розчинів (оптична густина  $E$  більша за 1), їх після кип'ятіння розводять у 2-3 рази кислим бутанолом, а затим фотоколориметрують, враховуючи розведення при обчисленні результатів.

### **Опрацювання результатів**

Для визначення концентрації проантоціанідинів у досліджуваному розчині користуються калібрувальним графіком, що побудований за проантоціанідинами у нативному комплексі поліфенолів хмелю згідно з табл. 2.

Масову частку проантоціанідинів (ПА) у відсотках до маси проби в перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$\text{ПА} = \frac{c \cdot v_1 \cdot v_3 \cdot 100 \cdot 100 \cdot n}{v_2 \cdot m \cdot 1000 \cdot (100 - W)}, \% \text{ або}$$

$$\text{ПА} = \frac{10 \cdot c \cdot v_1 \cdot v_3 \cdot n}{v_2 \cdot m \cdot (100 - W)}, \%$$

де  $c$  – концентрація проантоціанідинів за калібрувальним графіком, мг/см<sup>3</sup>;

$v_1$  – об'єм водного екстракту, см<sup>3</sup>;

$v_2$  – об'єм екстракту, відібраного в пробірку, см<sup>3</sup>;

$m$  – наважка, г;

$v_3$  – загальний об'єм екстракту з кислим бутанолом, см<sup>3</sup>;

$W$  – вологість, %;

$n$  – розведення інтенсивно забарвленого розчину кислим бутанолом (без розведення  $n = 1$ ).

Таблиця 2 - Оптична густина розчину та концентрація проантоціанідинів хмелю

Оптична густина досліджуваного розчину	Концентрація ПА, мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина досліджуваного розчину	Концентрація ПА, мг/см <sup>3</sup>
0,10	0,0045	0,46	0,0320
0,12	0,0051	0,48	0,0335
0,14	0,006	0,50	0,0350
0,16	0,008	0,55	0,039
0,18	0,0105	0,60	0,043
0,20	0,012	0,65	0,047
0,22	0,0145	0,70	0,0505
0,24	0,0150	0,75	0,0545
0,26	0,0165	0,80	0,059
0,28	0,0185	0,85	0,062
0,30	0,020	0,90	0,066
0,32	0,0215	0,95	0,070
0,34	0,023	1,00	0,0735
0,36	0,0245	1,05	0,0775
0,38	0,026	1,10	0,0815
0,40	0,0275		
0,42	0,029		
0,44	0,0305		

Розраховують до другого десяткового знаку та округлюють до першого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов – не повинна перевищувати 0,3 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби гранул хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 0,5%.

## РОЗДІЛ 10

### МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ В ЕТАНОЛЬНИХ І ВУГЛЕКИСЛОТНИХ ЕКСТРАКТАХ ХМЕЛЮ

#### 10.1. Характеристика етанольних та вуглекислотних екстрактів хмелю

Екстракти хмелю отримують методом екстрагування гірких речовин, ефірної олії та поліфенольних сполук з шишок або гранул етиловим спиртом (етанольні екстракти) та вуглекислотою (вуглекислотні екстракти). Екстракти використовуються в пиво-безалкогольній та інших галузях.

Для виготовлення партії екстрактів хмелю використовують хміль лише одного селекційного сорту. Екстракти хмелю виготовляють з гірких сортів хмелю з високим вмістом  $\alpha$ -кислот. В екстрактах хмелю гіркі та ароматичні сполуки зберігаються без втрат значно довше, ніж в шишках та гранулах, тому вони не потребують зберігання за температури 0-2°C.

Екстракти хмелю герметично розфасовують у металеві банки різної місткості від 1,0 дм<sup>3</sup> (л) до 3,0 дм<sup>3</sup> (л) та іншої місткості згідно з чинними нормативними документами або дозволені відповідним центральним органом виконавчої влади України.

Не дозволено використовувати екстракти хмелю з запахами, не властивими хмелю.

#### 10.2 Правила приймання

Екстракти хмелю приймають партіями. Партією вважають будь-яку кількість упаковок екстракту хмелю одного селекційного сорту, однакової якості, яка належить одному виробнику цієї продукції і оформлена документом про їх якість та безпеку.

Для визначення якості екстрактів хмелю від кожної партії роблять вибірку. Вибірку складають з упаковок (банок), відібраних випадковим невизначеним чином з різних місць партії. Об'єм вибірки залежить від величини партії і відповідає вимогам, наведеним у таблиці.

Таблиця. Об'єм вибірки для визначення якості і безпеки екстрактів хмелю

Кількість металевих банок у партії	Об'єм вибірки (банок)
До 10 включно	Не менше 3
Від 11 до 50	Не менше 5
Понад 50	10% від кількості упаковок

За узгодженням сторін кількість контрольних одиниць (банок) може бути збільшена.

Оцінку показників якості проводять на основі лабораторного випробування середньої проби кожної партії.

У разі незгоди між постачальником і одержувачем продукції щодо оцінки якості екстракту, перевіряють його якість повторно у знову відібраній пробі. Результати повторного випробування поширюються на всю партію.

У разі подальшої розбіжності оцінок якості екстракту між постачальником і одержувачем продукції відбір проб проводять у присутності виробника, одержувача продукції та нейтральної організації. Аналізування зразка повторного випробування виконує акредитована лабораторія, висновки якої є остаточні і обов'язкові для обох сторін.

### **10.3 Методи відбирання проб**

**10.3.1 Відбирання точкових проб** проводять з кожної упаковки екстракту хмелю, що потрапила у вибірку для контролювання. Перед відбором проби екстракт хмелю підігрівають на водяній бані до температури близько 45°C і ретельно перемішують шпателем з інертного матеріалу. Від кожної упаковки, що увійшла до вибірки, відбирають точкову пробу екстракту, маса якої має бути не менше 50 г.

**10.3.2 Формування об'єднаної проби:** об'єднану пробу складають з точкових проб масою не менше, ніж 500 г і ретельно перемішують.

**10.3.3 Формування середньої проби:** середню пробу масою не менше 100 г складають при інтенсивному перемішуванні з об'єднаної проби. Середню пробу вміщують в чисту скляну тару, герметично закривають та зберігають до випробування за температури не вище 20°C. Залишки об'єднаної проби повертають виробникові або споживачеві за місцем її відбирання. Кожну партію опломбовують і оформляють етикеткою, в якій зазначають:

- назву продукту;
- назву та адресу постачальника;
- назву та адресу одержувача;
- номер та масу партії,
- кількість упаковок;
- дату відбору проби;
- прізвище та посаду особи, відповідальної за відбирання проби.

Пробу разом з актом відбирання проб передають у лабораторію на аналіз впродовж п'яти діб від дня відбору проби.

Випробування екстрактів хмелю проводять не пізніше десяти діб із дня отримання проби.

Якщо оцінка якості екстракту хмелю суперечлива, відбирають три середні проби повторно.



Одну пробу разом з актом відбирання впродовж доби відправляють на аналіз до акредитованої (незалежної) лабораторії, яку вибирають за погодженням виробника (постачальника) та споживача, другу залишають у представника постачальника, третю передають представникові споживача.

#### **10.4 Умови випробовування**

Температура навколишнього середовища має бути  $(20 \pm 3)$  °С.

Освітленість від денного світла — не менше 300 лк.

Відносна вологість повітря від 40 % до 60 %,

Напруга в електромережі —  $220 \pm 15$  В.

#### **10.5 Позначення точності визначання**

Для методів визначення показників якості екстрактів хмелю встановлено допустиму розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії, за однакових умов, яка позначається як *«збіжність результатів»*, а між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях за різних умов — як *«відтворюваність результатів»*.

#### **10.6. Метод визначання кольору**

Колір екстрактів хмелю визначають візуально за денного освітлення. Колір вуглекислотних екстрактів може коливатись від жовтого до світло зеленого, колір етанольних екстрактів — темно-зелений. Різниця в кольорі екстрактів пов'язана з тим, що при екстрагуванні хмелю етиловим спиртом краще екстрагується хлорофіл, тому в етанольному екстракті міститься більше зелених пігментів, що забезпечує екстракту темно-зелений колір.

#### **10.7 Метод визначання аромату**

Аромат екстрактів хмелю визначають органолептично в добре провітреному, без сторонніх запахів приміщенні. Екстракти повинні мати чистий хмельовий аромат без сторонніх запахів.

#### **10.8 Метод визначання кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1**

*Суть методу* Метод базований на кондуктометричному титруванні гексанового екстракту гірких речовин етанольних та вуглекислотних екстрактів хмелю розчином оцтовокислого свинцю та розрахунком масової частки  $\alpha$ -кислот.

##### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Ваги лабораторні загального призначення 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г — згідно з чинним нормативним документом;

- Ваги аналітичні 2 класу точності з похибкою зважування 0,0002 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Мішалка магнітна – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Прилад для визначення альфа-кислот кондуктометр ПАК-1 – згідно з вимогами Настанови з експлуатації, або інший з аналогічними, або вищими технічними характеристиками;
- Піпетки – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Мікробюретка з ціною поділок 0,01 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронка розділювальна циліндрична місткістю 150 -200 см<sup>3</sup>– згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100 см<sup>3</sup> ; 1,0 дм<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Скляні пляшки місткістю 250 см<sup>3</sup> з кришками для герметичного закриття – згідно з чинним нормативним документом;
- Склянка місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр місткістю 50 та 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом ;
- Спирт метиловий (метанол), ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом ;
- Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – ДСТУ 4221;
- Гліцерин, х.ч. – згідно з чинним нормативним документом;
- n-гексан (фракція 68,8-69°C), х.ч. – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна, х.ч. – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота оцтова ч. – згідно з чинним нормативним документом;
- Сvineць оцтовокислий  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) х.ч. – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрій хлористий, ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1n розчину соляної кислоти – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1n розчину сірчаної кислоти – згідно з чинним нормативним документом;

– Етилендіамінтетраоцтової кислоти дивонатрієва сіль  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$  з умістом основної речовини  $> 99\%$  (ЕДТА-  $Na_2$ ), або Трилон Б – згідно з чинним нормативним документом;

– Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

#### **Готування реактивів**

– **Спиртовий розчин гліцерину концентрацією  $c(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  25% (об'ємних).**

Готують з гліцерину та спирту етилового. Для цього відміряють циліндром  $250\text{ см}^3$  гліцерину та переносять у мірну колбу місткістю  $1000\text{ см}^3$ . Гліцерин з циліндра змивають декілька разів етиловим спиртом, який теж переносять у колбу. Колбу закривають корком, ретельно перемішують та доводять до мітки етиловим спиртом, після чого знову ретельно перемішують. Розчин зберігають у щільно закритій склянці виключаючи потрапляння сонячного проміння.

– **Спиртовий розчин гліцерину концентрацією  $c(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  5% (об'ємних)**

Готують з гліцерину та спирту етилового. Для цього відміряють циліндром  $50\text{ см}^3$  гліцерину та переносять у мірну колбу місткістю  $1000\text{ см}^3$ . Гліцерин з циліндра змивають декілька разів етиловим спиртом, який теж переносять у колбу. Колбу закривають корком, ретельно перемішують та доводять до мітки етиловим спиртом, після чого знову ретельно перемішують. Розчин зберігають у щільно закритій склянці виключаючи потрапляння сонячного проміння.

– **Розчин оцтовокислого свинцю концентрацією  $c(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 40\text{ г/дм}^3$**

Готують з оцтовокислого свинцю та розчину 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті. Для цього зважують на вагах 4,0 г оцтовокислого свинцю з точністю до 0,01 г та кількісно переносять його в мірну колбу місткістю  $100\text{ см}^3$ , додають у колбу від  $50$  до  $75\text{ см}^3$  розчину 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті, додають 1-2 краплі концентрованої оцтової кислоти та ретельно перемішують. Щоб прискорити розчинення оцтовокислого свинцю, можна підігрівати розчин на водяній бані до температури не вище  $50^\circ\text{C}$ . Після повного розчинення оцтовокислого свинцю колбу охолоджують до температури  $20^\circ\text{C}$  та доводять розчином 25% (об'ємних) гліцерину в етиловому спирті до мітки, після чого зно-

ву ретельно перемішують. Якщо розчин каламутний, або помітна опалесценція, його фільтрують крізь паперовий фільтр. Зберігають у щільно закритій темній склянці, виключаючи потрапляння на нього сонячного проміння. Титр перевіряють кожні десять діб.

– **Розчин натрію гідроксиду, 0,2 моль/дм<sup>3</sup>**

Розчин натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> готують з натрію гідроксиду згранульованого та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 8,0 г натрію гідроксиду, переносять у мірну колбу на 1000 см<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Зберігають у щільно закритій поліетиленовій тарі.

– **Розчин натрію хлориду, 1%-ий**

Розчин 1%-ного натрію хлориду готують з натрію хлориду та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 10,0 г натрію хлориду, переносять у мірну колбу на 1000 см<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують.

– **Розчин соляної кислоти, 0,1н**

0,1 н розчин соляної кислоти, що відповідає концентрації  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, готують з відповідного фіксаналу.

– **Розчин сірчаної кислоти, 0,1 н**

0,1 н розчин сірчаної кислоти, що відповідає концентрації  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, готують з відповідного фіксаналу.

– **Суміш для очищення електродів готують таким чином:** 2 г двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти або трилона Б розчиняють в 100 см<sup>3</sup> розчину натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>.

– **Кондуктометр ПАК-1** готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### **10.8.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> за допомогою кондуктометра ПАК-1**

**Титр оцтовокислого свинцю** концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> визначають за розчином 0,1 н сірчаної кислоти. Піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> відбирають 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 н сірчаної кислоти і переносять у склянку для титрування, місткістю 100 см<sup>3</sup>, куди додають відміряного циліндром 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Склянку встановлюють на магнітну мішалку, на якій на штативі закріплена мікробюретка з розчином оцтовокислого свинцю та датчик приладу для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометра ПАК-1. В склянку з розчином для титрування

уміщують якір магнітної мішалки та занурюють датчик приладу ПАК-1 до такого рівня, щоб рідина покрила електроди. Вмикають магнітну мішалку та регулюють оберти так, щоб на електродах не було повітряних бульбашок.

Мікробюреткою з ціною поділки  $0,01 \text{ см}^3$  вносять в склянку  $2,0 \text{ см}^3$  розчину ацетату свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$ , встановлюють на приладі ПАК-1 початкову точку титрування на відмітці  $60 \text{ }\mu\text{A}$  -  $90 \text{ }\mu\text{A}$  та починають процес титрування.

Титрують розчин додаванням з мікробюретки оцтовокислого свинцю порціями по  $0,05 \text{ см}^3$  з постійним перемішуванням. Після кожної порції записують значення сили струму, що проходить крізь розчин. Спочатку значення сили струму швидко зменшується, а потім починає повільно збільшуватися. Після цього додають ще від 4 до 5 порцій розчину оцтовокислого свинцю та закінчують процес титрування.

За отриманими даними будують графік титрування (рис.10.1). На осі абсцис відкладають величину об'єму розчину оцтовокислого свинцю,  $v \text{ см}^3$ , витраченого на титрування, на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$ . Точки поєднують прямими лініями, з перетину яких на вісь абсцис опускають перпендикуляр та знаходять точку еквівалентності, яка відповідає об'єму ацетату свинцю, витраченого на титрування. Прямі проводять через 4-5 точок, що прилягають до точки еквівалентності.

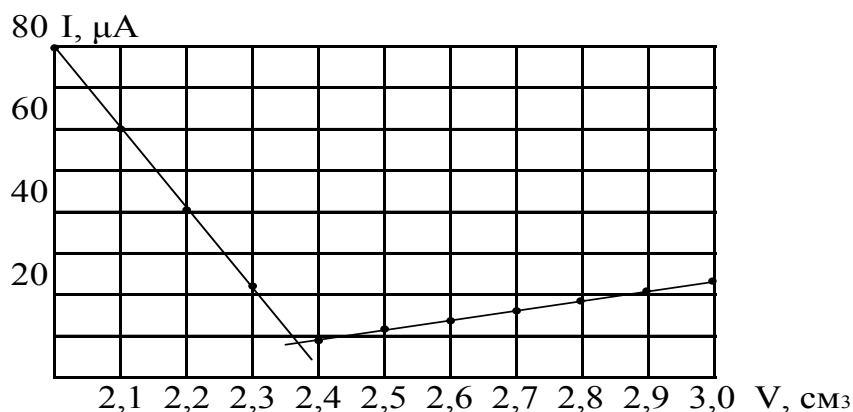


Рис. 10.1 Графік кондуктометричного титрування для визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$

**Титр оцтовокислого свинцю ( $\tau$ )** обчислюють за формулою:

$$\tau = \frac{2,37}{v} ,$$

де  $2,37$  – коефіцієнт перерахунку вмісту оцтовокислого свинцю в розчині концентрацією  $40 \text{ г/дм}^3$  на  $\alpha$ -кислоти  $[(5 \cdot 0,1 \cdot 189,7) : 40]$ ;

$v$  – об'єм розчину оцтовокислого свинцю, витрачений на титрування,  $\text{см}^3$

### 10.8.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1

**Випробування** Наважку екстракту масою 1,0 г, зважену на аналітичних вагах на кальці з точністю до 0,001 г, вміщують у розділювальну воронку місткістю 150-200 см<sup>3</sup>, додають 20 см<sup>3</sup> метанолу, 40 см<sup>3</sup> н-гексану та добре перемішують до повного розчинення екстракту. Додають 30 см<sup>3</sup> 1%-го розчину хлориду натрію та 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. розчину соляної кислоти. Доцільно чітко дотримуватися послідовності додавання вказаних реактивів і після внесення кожного з них уміст розділювальної воронки ретельно перемішують. Після внесення всіх розчинів воронку закривають корком та енергійно перемішують впродовж 5 хв. Тиск, який утворюється при цьому в розділювальній воронці, усувають шляхом повертання воронки корком до низу (при цьому корок притримують рукою) і повільно відкривають кран. Після інтенсивного перемішування розділювальну воронку залишають на 1 годину для розшарування фаз. Верхній шар є екстрактом гірких речовин у гексані та використовується в якості вихідного розчину для визначення кондуктометричного показника гіркоти ( $\alpha$ -кислот).

З верхнього гексанового шару відбирають піпеткою 10 см<sup>3</sup> екстракту гірких речовин, переносять у склянку для титрування місткістю 100 см<sup>3</sup> та додають 40 см<sup>3</sup> спиртового розчину гліцерину з об'ємною часткою 5%. Склянку встановлюють на магнітну мішалку, на якій на штативі закріплена мікробюретка з розчином оцтовокислого свинцю та датчик приладу для визначення  $\alpha$ -кислот кондуктометра ПАК-1. В склянку з розчином для титрування уміщують якір магнітної мішалки та занурюють датчик приладу ПАК-1 до такого рівня, щоб рідина покрила електроди. Вмикають магнітну мішалку та регулюють оберти так, щоб на електродах не було повітряних бульбашок. Встановлюють на приладі ПАК-1 початкову точку титрування на відмітці 20, 30 або 40 мкА та починають процес титрування. Титрують розчин додаванням з мікробюретки оцтовокислого свинцю порціями по 0,1 см<sup>3</sup> з постійним перемішуванням. Після кожної порції записують значення сили струму, що проходить крізь розчин. Спочатку сила струму зростає в незначній мірі. З того моменту, як сила струму почне збільшуватися у більш значній мірі, додають ще 5-6 порцій. За отриманими даними будують графік (рис. 10.2). На осі абсцис відкладають величину об'єму розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування, у см<sup>3</sup>, на осі ординат – значення сили електроструму,  $\mu$ А. Пряму до точки еквівалентності проводять через більшість значень сили струму, які знаходяться на прямій.

Точки поєднують прямими лініями, з перетину яких опускають перпендикуляр на вісь абсцис та знаходять точку еквівалентності, яка відповідає об'єму

розчину оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування альфа-кислот та продуктів їх перетворення, у см<sup>3</sup>.

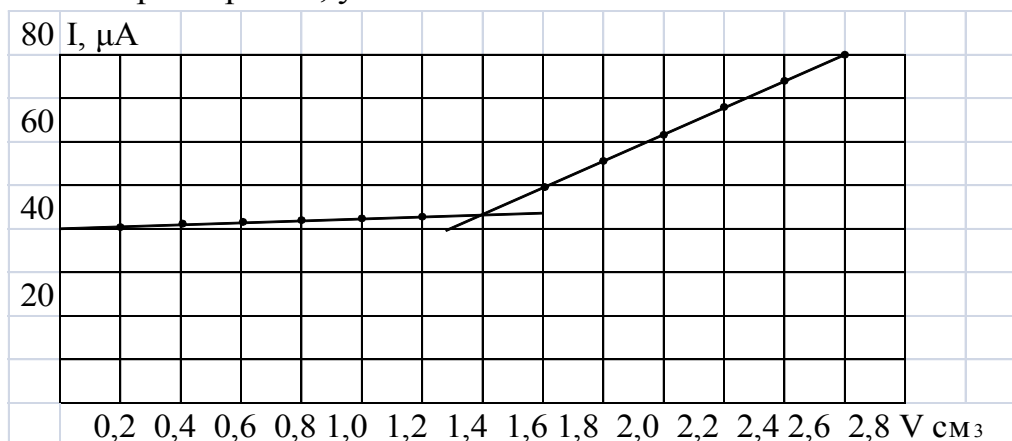


Рис. 10.2 – Графік кондуктометричного титрування екстракту α-кислот розчином оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>

Для кожної партії екстрактів хмелю проводять по два паралельних визначення, отриманих з двох окремих наважок. Після кожного титрування промивають електроди в розчині для їх очищення.

#### **Опрацювання результатів.**

**Кондуктометричний показник гіркоти (масову частку α-кислот у відсотках) в екстрактах хмелю обчислюють за формулою:**

$$\text{КПГ} = \frac{15,11 \cdot v \cdot T}{n}, \%$$

де  $v$  – об'єм оцтовокислого свинцю, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$T$  – титр оцтовокислого свинцю;

$n$  – наважка екстракту хмелю, г;

15,11 – коефіцієнт перерахунку розчину оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> на α-кислоти,  $(358 \times 40 \times 4) : (379 \times 10) = 15,11$

358 – молекулярна вага α-кислот ;

379 – молекулярна вага оцтовокислого свинцю.

Розраховують до другого десяткового знаку та округлюють до першого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### **Збіжність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 1,5 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю в різних лабораторіях не повинна перевищувати 3,0%.

### **10. 9 Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою автоматичного титратора**

#### **Суть методу**

Метод базується на кондуктометричному титруванні гексанового екстракту гірких речовин екстракту хмелю розчином оцтовокислого свинцю за допомогою автоматичного титратора, в результаті чого мікропроцесор титратора автоматично розраховує і виводить на дисплей та запам'ятовує титр та має програми вимірювання кондуктометричного показника гіркоти, що відповідає масовій частці альфа-кислот в екстрактах хмелю.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

Для проведення випробовування застосовують засоби та допоміжні пристрої відповідно до 10.8 та додатково:

– Титратор автоматичний METTLER TOLEDO модель T50 або інший автоматичний титратор, метрологічні характеристики якого дозволяють виконувати вимірювання питомої електропровідності та кондуктометричне титрування, згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

– Титрувальний посуд (пластиковий стаканчик -100 мл) – згідно з чинним нормативним документом;

#### ***Готування до випробування***

Титратор автоматичний METTLER TOLEDO T50 готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

Автоматичний Титратор METTLER TOLEDO T50 готують до роботи відповідно до вимог Настанови з експлуатації.

Підключають автоматичний титратор до мережі змінного струму 220 В та вмикають кнопку «увік./вимк.» з контрольною лампою на приладі, яка при цьому засвітиться. Керування титратором виконують винятково через сенсорний екран, який автоматично вмикається одночасно з титратором.

Перед виконанням випробовування потрібно видалити повітря з розподільної трубки системи автоматичного титратора.

Для цього на дисплеї терміналу вибирають поетапно клавіші: «вручну», «бюретка», «промити декілька бюреток», вибирають «цикл промивання» за кількістю від 1 та більше (до повного видалення повітря) та натискають функціональну клавішу «Старт». Після завершення циклу промивання бюретки, натисканням функціональної клавіші «домашня кнопка», повертаються до головного меню.



### 10.9.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> за допомогою автоматичного титратора

Титр оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> визначають за розчином 0,1 н сірчаної кислоти. Піпеткою місткістю 5 см<sup>3</sup> відбирають 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 н сірчаної кислоти і переносять у стаканчик для титрування. Додають відміряного циліндром 45 см<sup>3</sup> розчину гліцерину в етиловому спирті концентрацією 5% (об'ємних).

Титрувальний стаканчик з розчином встановлюють на стійку для титрування. Для того, щоб встановити та закріпити стаканчик у титрувальний стенд, спочатку потрібно переконатися, що різьбове кільце ослаблене (достатньо від чверті до половини повороту). Потім обережно спрямовують стаканчик для титрування вгору в титрувальний стенд і затягують різьбове кільце.

На екрані терміналу вибирають ярлик «титр» для переходу до стартового екрану проведення аналізу. Натисканням клавіші «Старт» з вихідного вікна, виконують процес титрування. Для підтвердження виконання випробування натискають клавішу «ОК».

Якщо програма титрування виявляє на початку, що один з ресурсів, необхідних для визначення (титрувальний стенд, титрант, датчик тощо) відсутній, вікно повідомлення інформуватиме про це.

Титрування розпочинається після додавання 2 см<sup>3</sup> розчину оцтовокислого свинцю та 10-ти секундного перемішування.

Під час титрування онлайн-екран відобразить на осі абсцис виміряне значення величини об'єму розчину оцтовокислого свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування, та на осі ординат – значення сили струму,  $\mu\text{A}$  у вигляді кривої.

Точка перетину прямих визначається на графіку автоматично, вона є точкою еквівалентності (а), що відповідає об'єму ацетату свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування.

Графік кондуктометричного титрування на автоматичному титраторі для визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup> відповідає рис. 10.2.

Після титрування, система виводить результат визначення точки еквівалентності ( $R_1$ ), та показника титру ( $R_2$ ) на екран дисплея. Результати визначень автоматично зберігаються та можуть бути переглянуті на головному екрані в розділі «Результати».

Для достовірності визначення показника титру цю операцію проводять тричі, запрограмувавши в «метод» кількість зразків. Після цього система титратора автоматично визначає середнє значення еквівалентності ( $R_1$ ) і виводить показник титру ( $R_2$ ) на екран дисплея та приймає його за достовірне.

Для видалення титрувального посуду з підставки, послаблюють різьбове кільце приблизно від чверті до половини повороту й обережно знімають стаканчик із титрувального стенду.

Після титрування промивають датчик в розчині для його очищення.

Формулу для визначення титру оцтовокислого свинцю (т) закладено в програму приладу. Титр оцтовокислого свинцю обчислюється автоматично та зберігається в пам'яті автоматичного титратора до наступної перевірки, яку повторюють через кожні 10 днів.

### **10.9.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою автоматичного титратора**

#### ***Випробування***

Наважку екстракту хмелю масою 1,0 г, зважену на аналітичних вагах на кальці з точністю до 0,001 г, вміщують у розділювальну воронку місткістю 150-200 см<sup>3</sup>, додають 20 см<sup>3</sup> метанолу, 40 см<sup>3</sup> н-гексану та добре перемішують до повного розчинення екстракту. Додають 30 см<sup>3</sup> 1%-го розчину хлориду натрію та 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. розчину соляної кислоти. Доцільно чітко дотримуватися послідовності додавання вказаних реактивів і після внесення кожного з них вміст розділювальної воронки ретельно перемішують. Після додавання всіх розчинів воронку закривають корком та енергійно перемішують впродовж 5 хв. Тиск, який утворюється при цьому в розділювальній воронці, усувають шляхом повертання воронки корком до низу (при цьому корок притримують рукою) і повільно відкривають кран. Після інтенсивного перемішування розділювальну воронку залишають на 1 годину для розшарування фаз. Верхній шар є екстрактом гірких речовин у гексані та використовується в якості вихідного розчину для визначення кондуктометричного показника гіркоти ( $\alpha$ -кислот).

З верхнього гексанового шару відбирають піпеткою 10 см<sup>3</sup> екстракту гірких речовин, переносять у титрувальний посуд та додають 40 см<sup>3</sup> спиртового розчину гліцерину з об'ємною часткою 5%.

Титрувальний стаканчик з розчином встановлюють на стійку для титрування. Для того, щоб закріпити стаканчик в титрувальний стенд, необхідно переконатися, що різьбове кільце ослаблене (достатньо від чверті до половини повороту). Потім обережно направляють стаканчик для титрування вгору в титрувальний стенд і затягують різьбове кільце.

На екрані терміналу вибирають ярлик – «екстракт», щоб перейти до стартового екрану аналізу. Натисканням клавіші «Старт», розпочинають титрування. Виконання методу підтверджують натисканням клавіші «ОК».

Якщо програма титрування виявляє на початку, що один з ресурсів, необхідних для визначення (титрувальний стенд, титрант, датчик і т.д.) відсутні, вік-

но повідомлення буде інформувати про це. Титрування розпочинається після 10-ти секундного перемішування.

При титруванні, онлайн екран відображає на осі абсцис вимірне значення об'єму розчину оцтовокислого свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування і на осі ординат – значення сили струму, μА у вигляді кривої.

Точка перетину прямих визначається на графіку і є точкою еквівалентності (а), яка відповідає об'єму розчину оцтовокислого свинцю у см<sup>3</sup>, витраченого на титрування α-кислот та продуктів їх перетворення.

Для достовірності визначення показника вмісту α-кислот дану операцію проводять в трьох повторностях, запрограмувавши в «метод» кількість зразків. Після чого система титратора автоматично визначає середнє значення еквівалентності (R<sub>1</sub>). Графік титрування екстракту α-кислот розчином оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм<sup>3</sup>, відображеного на екрані дисплея, відповідає рисунку 10.2.

Після титрування, система титратора виводить результати точки еквівалентності (а), яка відповідає об'єму витраченого розчину оцтовокислого свинцю у мл (R1) та показник масової частки альфа-кислот (R2) на екран дисплея. Результати визначень автоматично зберігаються і можуть бути переглянуті на головному екрані в розділі «Результати».

Щоб видалити титрувальний посуд з підставки, необхідно послабити різьбове кільце приблизно від чверті до половини повороту, і обережно витягнути стаканчик вниз від титрувальної підставки.

Після кожного титрування, необхідно промити датчик в розчині для його очищення. Після закінчення роботи датчик занурюють в розчин деіонізованої води.

### ***Опрацювання результатів***

Кондуктометричний показник гиркоти (КПГ) (масову частку α-кислот) у відсотках в екстракті хмелю закладено в програму приладу. Формула обчислення кондуктометричного показника гиркоти:

$$\text{КПГ} = \frac{15,11 \cdot v \cdot t}{n}, \%$$

де 15,11 – коефіцієнт перерахунку розчину оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup> на α-кислоти,  $(358 \times 40 \times 4) : (379 \times 10) = 15,11$ ;

v – об'єм оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup>, витраченого на титрування, см<sup>3</sup> ;

t – титр оцтовокислого свинцю концентрації 40 г/дм<sup>3</sup>;

n – наважка екстракту хмелю, %

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 1,5%.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстрактів хмелю в різних лабораторіях, за різних умов, одним методом, не повинна перевищувати 3,0%.

**Примітка:** Слід зазначити, що при визначенні кондуктометричного показника гіркоти, крім  $\alpha$ -кислот визначаються і деякі інші компоненти м'яких та твердих смол. Тому значення показника КППГ завжди є вищим за вміст  $\alpha$ -кислот, визначених хроматографічним методом.

## **10.10 Визначення вмісту та складу $\alpha$ - і $\beta$ -кислот і ксантогумолу в екстрактах хмелю методом високоефективної рідинної хроматографії (модифікація методу ЕВС 7.7)**

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Рідинний хроматограф з ультрафіолетовим детектором «UltiMate 3000», або інший рідинний хроматограф з аналогічною або вищою характеристикою – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Ваги аналітичні 2 класу точності з похибкою зважування 0,0002 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Колби конічні з притертими корками місткістю 100 см<sup>3</sup> та 250 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Піпетки згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Пробірки з притертим корком місткістю 10 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр місткістю 50 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Ацетонітрил для HPLC;
- Спирт метиловий для HPLC;
- Спирт метиловий (метанол) ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696.
- Кислота ортофосфорна 85 % ч.д.а – згідно з чинним нормативним документом;

– Колонки фірми «Rostek» Pinnacle DB C<sub>18</sub> 3 мк (2,1 x 100 мм) або Ultra 11<sup>™</sup> Aqueous C<sub>18</sub> 5 мк (2,1 x 150 мм);

– Еталон альфа- і бета-кислот (International Calibracion Extract ICE-3, виробник — Versuchsstation Schweizerischen Brauereien) з вмістом компонентів: когумулону – 13,88%, гумулону + адгумулону – 30,76%, колупулону – 13,44% і лупулону + адлупулону 10,84%

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

*Приготування реактивів:*

#### **Кислий метанол**

В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 99 см<sup>3</sup> метанолу, додають 1 см<sup>3</sup> концентрованої ортофосфорної кислоти та ретельно перемішують.

#### **Випробування**

Наважку 0,5 г еталону α- та β-кислот (ICE-3) зважують з точністю 0,001 г і переносять в колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> метанолу та перемішують до повного розчинення екстракту. Одержаний екстракт фільтрують. З нього відбирають пробу 1 см<sup>3</sup> та переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком, додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Цей розчин є стандартом для визначення компонентів гірких речовин на рідинному хроматографі.

Наважку екстракту масою 0,5 г, зважену на аналітичних вагах на кальці з точністю до 0,001 г переносять в колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> метанолу та перемішують до повного розчинення екстракту (етанольні та вуглекислотні екстракти добре розчиняються в метанолі). Одержаний екстракт фільтрують, з нього відбирають пробу 1 см<sup>3</sup> та переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком, додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Таким чином отримуємо однакове розведення еталонного і дослідного екстрактів. З даного екстракту гірких речовин відбирають проби для визначення кількості α- та β-кислот.

Хроматограф готують до роботи згідно вимог Настанови з експлуатації. Рідинний хроматограф має відповідне комп'ютерне програмне забезпечення Chromeleon, яке дає можливість створювати програми хроматографічного аналізу (вибір детектора, довжину хвилі, склад елюента, швидкість потоку елюента, температуру термостата колонок, об'єм інжекції, порядок проведення аналізу досліджуваних зразків, автоматичний розрахунок проведеного аналізу за стандартом та друкування протоколу аналізу). Даний хроматограф забезпечений насо-

сом для створення тиску до 350 бар з метою подачі елюента через хроматографічну колонку.

Проведення аналізу на рідинному хроматографі розпочинають з включення комп'ютера та хроматографа. Відкривають програму Chromeleon, заходять в позицію «насос» і вказують склад елюента в об'ємних відсотках та кількість подачі елюента в мкл на хвилину, температуру термостата колонки та довжину хвилі. Через команду «старт» запускають хроматограф, який виходить на заданий режим через 20 хв.

#### **Умови проведення хроматографічного аналізу на колонці**

##### **Pinnacle DB C<sub>18</sub> 3 мк (2,1 x 100 мм)**

Програма проведення аналізу:

Довжина хвилі	-	314 нм
Температура термостата	-	35°C
Швидкість потоку елюента	-	200 мкл/хв.
Склад елюента (в об'ємних %)	-	метанол-вода-ацетонітрил (38:24:38)
Тривалість аналізу	-	35 хв
Об'єм інжекції	-	6 мкл

Всі ці операції хроматограф проводить в автоматичному режимі.

#### **Умови проведення хроматографічного аналізу на колонці**

##### **Ultra 11<sup>rm</sup> Aqueous C<sub>18</sub> 5 мк (2,1 x 150 мм)**

Довжина хвилі	-	314 нм
Температура термостата	-	35°C
Швидкість потоку елюента	-	250 мкл/хв.
Склад елюента (в об'ємних %)	-	метанол-вода (85:15)
Тривалість аналізу	-	25 хв
Об'єм інжекції	-	6 мкл

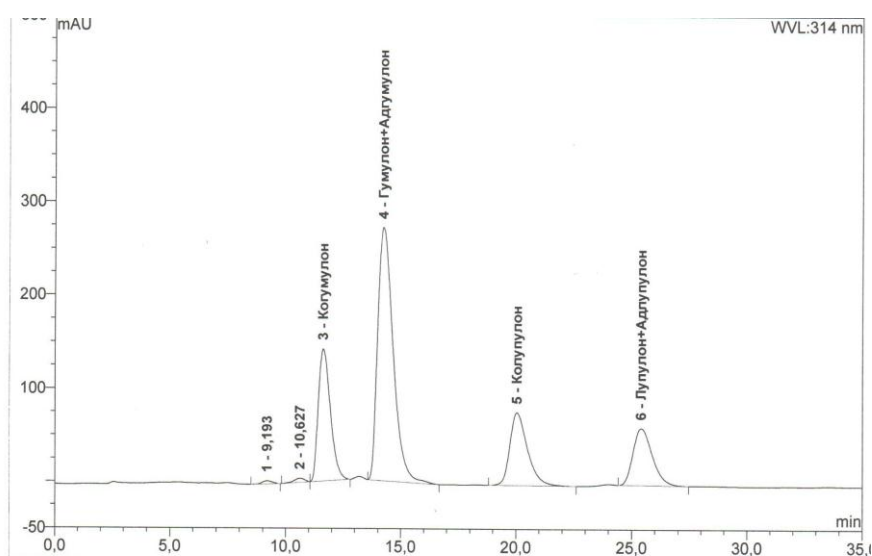
Перед кожним визначанням складу  $\alpha$ - і  $\beta$ - кислот в екстрактах хмелю пропускають стандартний еталонний розчин  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот. Для цього відбирають еталонний розчин і переносять у віалу, яку ставлять у певне гніздо автосамплера, вказуючи назву зразка, що аналізується і через команду «старт» запускають хроматографування. Після завершення аналізу еталону, створюється стандарт для кількісного визначення  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот, де вказується час виходу піка, його назву та кількість даного компонента. Згідно цього стандарту в автоматичному режимі розраховується кількісний вміст компонентів  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот в досліджуваних екстрактах хмелю, хроматографічний аналіз яких проводиться аналогічно еталонному розчину. В разі стабільної роботи автосамплера (об'єм проби інжекції) впродовж десяти днів роботи за однакових умов показник умісту ідентифікова-

них компонентів еталону не перевищує 0,05%, тоді введеним стандартом можна користуватися впродовж 10 днів.

Після закінчення хроматографування досліджуваного зразку екстракту автоматично ідентифікуються на хроматограмі піки та їх концентрація за введеним стандартом, обробляються одержані дані комп'ютерною програмою, доданою до хроматографа.

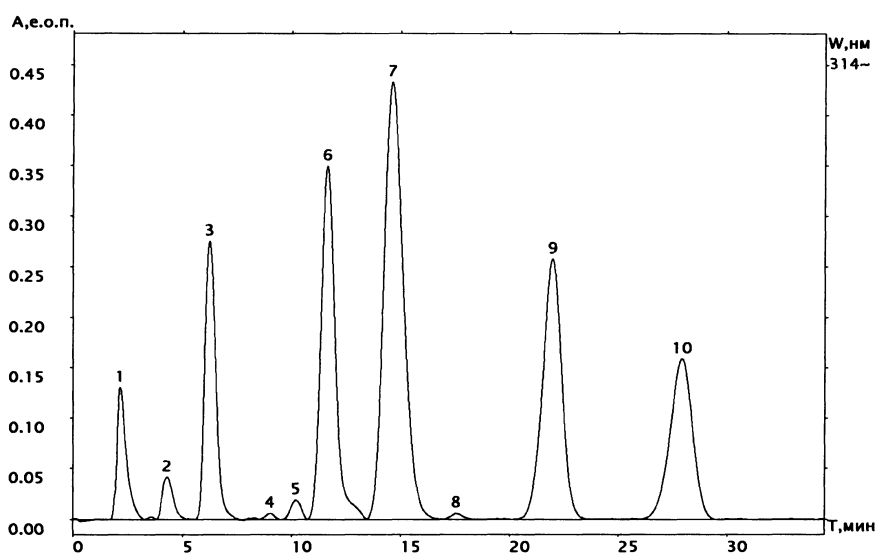
Хроматограми етанольних і вуглекислотних екстрактів суттєво різняться. Якщо в етанольних екстрактах, крім  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот, присутні компоненти твердих смол і ксантогумолу, то у вуглекислотних – лише  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислоти.

Час виходу піків компонентів гірких речовин хмелю в еталоні, етанольно-му і вуглекислотному екстрактах наведено на хроматограмах (рис. 10.3-10.5)



**Рис. 10. 3** Хроматограма складу еталону гірких речовин хмелю

Піки: 3 – когулулон, 4 – гумулон + адгумулон, 5 – колупулон, 6 – лупулон + адлупулон



**Рис. 10. 4.** Хроматограма складу гірких речовин етанольного екстракту хмелю

Піки: 3 – ксантогумол, 6 – когулулон, 7 – гумулон + адгумулон, 9 – колупулон, 10 – лупулон + адлупулон

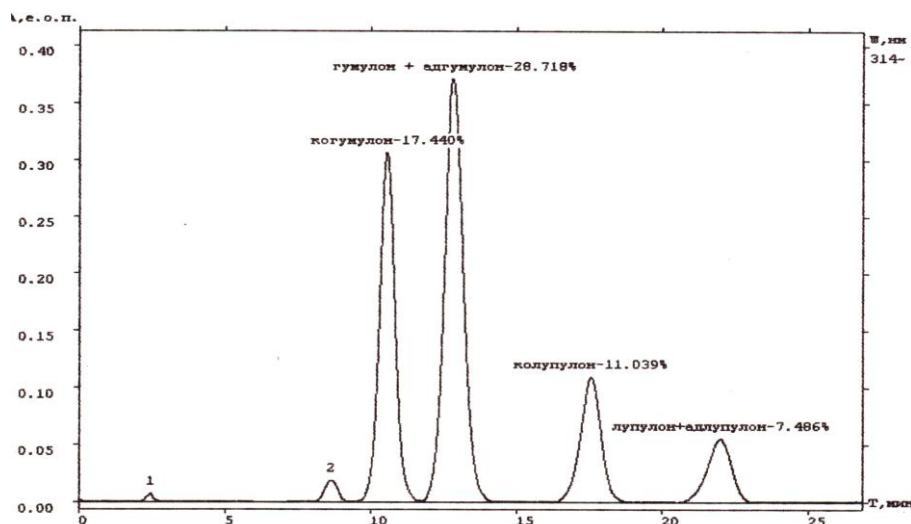


Рис. 10.5. Хроматограма складу гірких речовин вуглекислотного екстракту хмелю  
Піки: 3 – когумулон, 4 – гумулон + адгумулон, 5 – колупулон, 6 – лупулон + адлупулон

### Опрацювання результатів

З урахуванням розведення наважки і величини проби для аналізу визначають кількісний уміст когумулому, гумулому та адгумулому в складі  $\alpha$ -кислот, а також колупулому, лупулому та адлупулому в складі  $\beta$ -кислот за площею піків. Концентрацію складника ( $C_i$ ) у % до маси досліджуваного зразка, обчислюють за формулою:

$$C_i = \frac{m_{cs} \cdot C_{ic} \cdot A_i}{m_s \cdot A_{ic}}, \%$$

де:  $C_i$  – концентрація певного компонента в досліджуваному зразку;  
 $m_{cs}$  – маса еталонного екстракту, г;  
 $C_{ic}$  – концентрація компонента в еталонному екстракті, %;  
 $A_i$  – площа піку компонента в досліджуваному зразку, mAU\*min;  
 $m_s$  – маса досліджуваного зразка, г;  
 $A_{ic}$  – площа піка складника еталонного екстракту, mAU\*min.

**Уміст  $\alpha$ -кислот** у досліджуваному зразку вираховують як суму когумулому і гумулому + адгумулому, %.

**Уміст  $\beta$ -кислот** в досліджуваному зразку вираховують як суму колупулому, лупулому та адлупулому, %.

### Збіжність результатів

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 1,5 %.

**Відтворюваність результатів** Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 2,5%.



**Уміст когумулону (К<sub>г</sub>)** у відсотках в складі  $\alpha$ -кислот обчислюють за формулою:

$$K_{\text{г}} = \frac{\text{когумулон, \%} \cdot 100}{\alpha\text{-кислоти, \%}} , \%$$

**Уміст колупулону (К<sub>л</sub>)** у відсотках в складі  $\beta$ -кислот обчислюють за формулою:

$$K_{\text{л}} = \frac{\text{колупулон, \%} \cdot 100}{\beta\text{-кислоти, \%}} , \%$$

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 1,0 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 1,5%.

**Відношення  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот ( $\beta : \alpha$ )** одержують діленням величини вмісту  $\beta$ -кислот на величину вмісту  $\alpha$ -кислот.

### **Визначення ксантогумолу**

З еталону ксантогумолу готують метанольний розчин з концентрацією ксантогумолу 1 мг в 1 см<sup>3</sup> метанолу. З нього відбирають пробу 1см<sup>3</sup> та переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком, додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Затим аналізують на рідинному хроматографі за довжини хвилі 314 нм. Цей розчин є стандартом для визначення ксантогумолу.

З метанольного розчину досліджуваного екстракту відбирають пробу 1см<sup>3</sup> і переносять в 10 см<sup>3</sup> пробірку з притертим корком. Додають 9 см<sup>3</sup> кислого метанолу і ретельно перемішують. Затим аналізують на рідинному хроматографі за довжини хвилі 314 нм.

### ***Опрацювання результатів***

Концентрацію ксантогумолу (К, %) в досліджуваному зразку обчислюють за формулою:

$$K = \frac{A_{\text{зр}}}{A_{\text{ет}}} \cdot 10, \%$$

де: К – уміст ксантогумолу, %;

A<sub>ет</sub> – площа піка еталону ксантогумолу;

A<sub>зр</sub> – площа піка ксантогумолу досліджуваного зразка.

### ***Оформлення результатів***

В протоколі проведеного аналізу вказують назву лабораторії чи відділу установи, прізвище оператора, реєстраційний номер зразка, назву колонки, елюент, швидкість потоку елюента, об'єм інжекції, час та дату проведення аналізу,

хроматограму з ідентифікованими компонентами і таблицю піків з концентрацією компонентів. Отриманий протокол виводиться на принтер.

### 10.11 Метод визначання вмісту ефірної олії в екстрактах хмелю

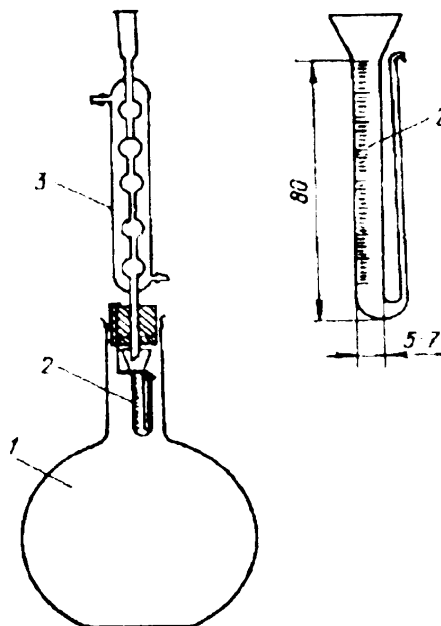
**Суть методу** Метод базується на визначенні вмісту ефірної олії в см<sup>3</sup> на 100 г екстракту шляхом одержання ефірної олії гідродистиляцією з наступною декантацією та збиранням її у спеціальному уловлювачі.

#### **Засоби визначення та допоміжні пристрої.**

- Ваги лабораторні загального призначення другого класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Електроплитка або колбонагрівач 2000 Вт – згідно з чинним нормативним документом;
- Колба плоскодонна або круглодонна місткістю 2000 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр 1,0 дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Холодильник кульковий скляний – згідно з чинним нормативним документом;
- Уловлювач ефірної олії – з ціною поділки об'ємом 0,05 см<sup>3</sup>;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

**Готування до випробування** Для проведення аналізу монтують установку згідно рис.6.



**Рис. 10. 6** Установа для визначення кількості ефірної олії в екстрактах хмелю.

### ***Випробування***

10 г екстракту хмелю переносять у колбу місткістю 2000 см<sup>3</sup> та додають циліндром 1дм<sup>3</sup> здистильованої води. Колбу (1) з'єднують із зворотнім кульковим холодильником (3) за допомогою гумового корка. Всередині колби підвішують до корка на тоненьких дротиках уловлювач ефірної олії (2) так, щоб він перебував під нижнім кінцем холодильника. Уловлювач ефірної олії являє собою проградуйовану на поділки в 0,05 см<sup>3</sup> скляну трубку діаметром від 5 мм до 7 мм та довжиною 80 мм з розширеним у вигляді лійки верхнім кінцем та зігнутих коліном меншого діаметру. Підвішувати уловлювач необхідно так, щоб кінець холодильника входив у лійку уловлювача та торкався її стінки. Колбу плоскодонну ставлять на електроплитку або круглодонну в гніздо колбонагрівача. Гідродистилують ефірну олію в режимі помірною кип'ятіння впродовж 2 год. від моменту закипання.

### ***Опрацювання результатів***

Уміст ефірної олії (ЕО) в см<sup>3</sup> на 100 г екстракту обчислюють за формулою:

$$E_o = \frac{v \cdot 100}{n}, \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$$

де  $v$  — об'єм ефірної олії в уловлювачі, см<sup>3</sup>;

$n$  — наважка екстракту хмелю, г;

Розраховують до другого десяткового знаку та округлюють до першого десяткового знаку. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 2,0 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю в різних лабораторіях — не повинна перевищувати 3,0%.

## **10.12 Метод визначання складу ефірної олії в екстрактах хмелю**

### ***Суть методу***

Метод полягає у фракціюванні ефірної олії методом газорідинної капілярної хроматографії.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

— Газовий хроматограф з ПІД-детектором (полуменево-іонізаційний детектор) Кристал-2000, Кристал-2000 М або іншої моделі, що мають аналогічні метрологічні характеристики — згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

- Генератор водню – згідно з чинним нормативним документом;
- Хроматографічно- чистий інертний газ (один з трьох): гелій, азот або аргон – згідно з чинним нормативним документом;
- Мікрошприц місткістю  $1\text{ см}^{-3}$  і  $10\text{ см}^{-3}$  – згідно з чинним нормативним документом;
- Хроматографічні капілярні колонки (Stabilwax 60 m 0.32 mm) – згідно з чинним нормативним документом;
- Нерухома рідинна фаза – карбовакс 20 М згідно з чинним нормативним документом;
- Компресор стислого повітря – згідно з чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Проведення випробування**

Температуру термостата програмують лінійно від  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  за хвилину з наступним витримуванням в ізотермічному режимі 40 хвилин.

Після того, як хроматограф вийде на режим готовності (температура термостата, випарника і детектора залежить від використовуваних нерухомих рідинних фаз, а також витрат водню, інертного газу і повітря), вводять пробу ефірної олії хмелю в кількості 0,4-0,5 мкл. Витрата повітря становить  $200\text{ см}^3$ , водню –  $20\text{ см}^3$  за хвилину. Температуру вприскувальної камери встановлюють на  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а детектора – на  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Умови хроматографування підбирають таким чином, щоб забезпечити чіткий розподіл сесквітерпенів (каріофілену, фарнезену і гумулену).

Час виходу піків компонентів ефірної олії екстрактів хмелю представлено на хроматограмах (рис. 10.7 та 10.8).

### **Опрацювання результатів**

Вміст компонентів ефірної олії у відсотках визначають методом внутрішнього нормалізування за площами піків.

Сума площ усіх піків на хроматограмі приймається за 100%, а відповідного компонента –  $x\%$ .

### **Збіжність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов, не повинна перевищувати 2,0 %.

## Відтворюваність результатів

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень виконаних для однієї і тієї самої проби екстракту хмелю в різних лабораторіях – не повинна перевищувати 3,5%.

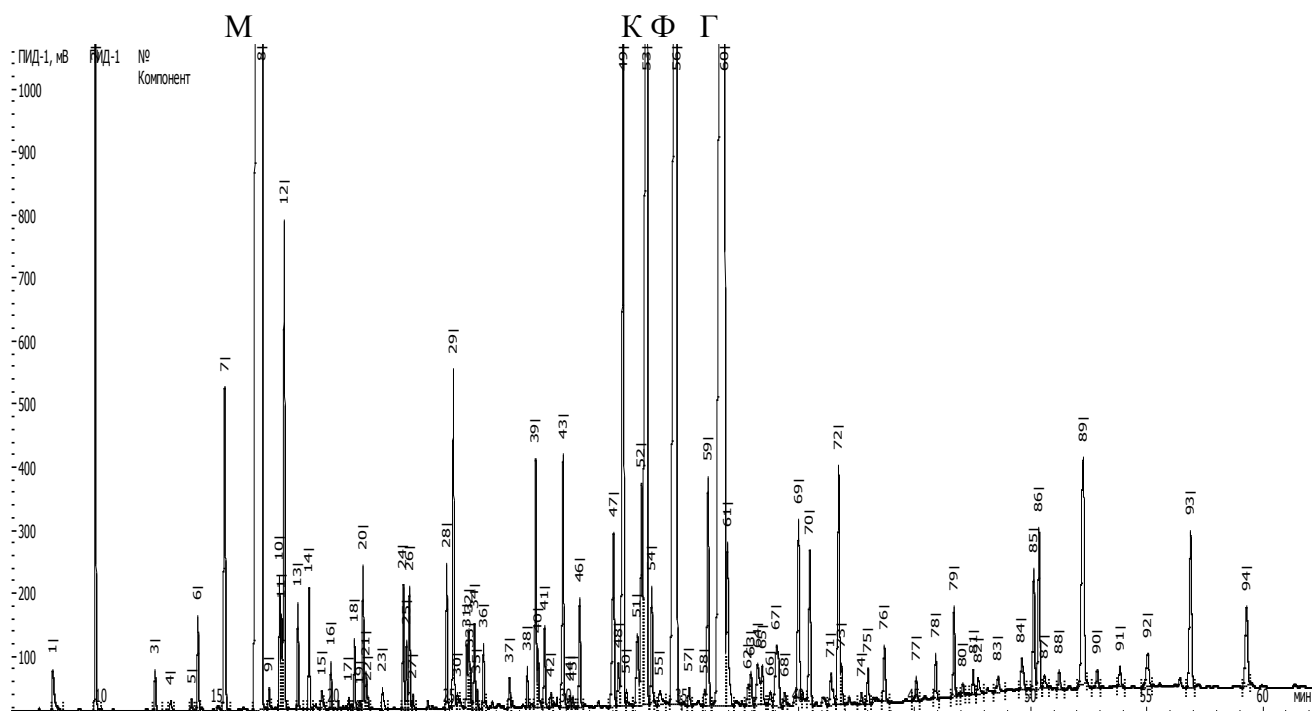


Рис. 10.7 Хроматограма складу ефірної олії екстракту хмелю з вмістом фарнезену  
Позначення піків на хроматограмі: М – мірцен, К – каріофілен, Ф – фарнезен, Г – гумулен,

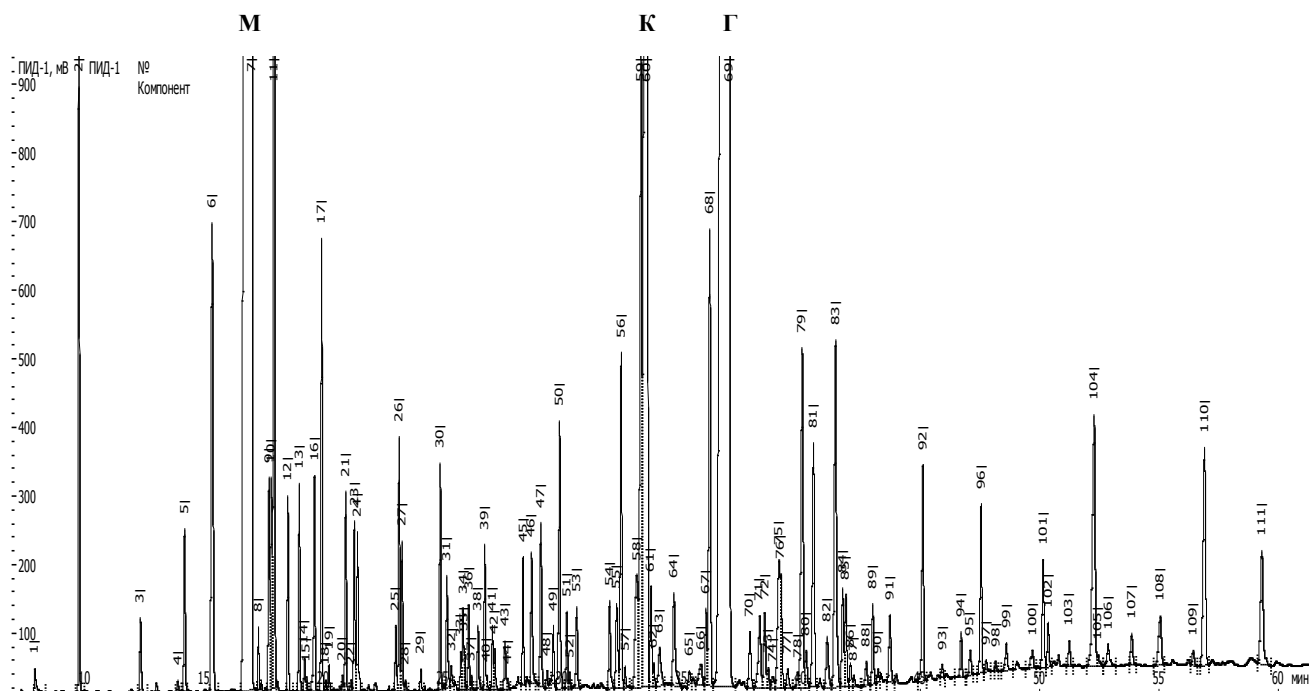


Рис.10.8 Хроматограма складу ефірної олії вуглекислотного екстракту безфарнезенового типу, одержаного з сорту хмелю Магнум  
Позначення піків на хроматограмі: М – мірцен, К – каріофілен, Г – гумулен,

## РОЗДІЛ 11

### МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ГІРКИХ РЕЧОВИН І ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК В ПИВНОМУ СУСЛІ ТА ПИВІ

#### 11.1 Метод визначення гіркоти пивного сусла на спектрофотометрі згідно з методом ЕВС 8.8. (міжнародний метод ІМ)

Гіркота сусла є основним показником вмісту гірких речовин хмелю в суслі. Гіркота сусла формується в процесі кип'ятіння сусла з хмелем або хмелепродуктом як результат екстрагування та ізомеризації гірких речовин хмелю, в основному  $\alpha$ -кислот. Крім того, до сусла переходять не тільки ізомеризовані  $\alpha$ -кислоти, але й інші гіркі речовини –  $\alpha$ - й  $\beta$ -кислоти і продукти їх перетворень. Всі ці сполуки зумовлюють як загальну величину гіркоти, так і її характеристичні особливості та смакові якості пива і це необхідно враховувати при нормуванні хмелю або хмелепродуктів в пивоварінні.

Значення гіркоти в суслі коливається в широких межах відповідно рецептурі і нормуванню хмелю для різних сортів пива і залежить від маси внесеного хмелю або хмелепродукта, від вмісту  $\alpha$ -кислот в ньому, від ступеню екстракції та ізомеризації його в процесі охмеління сусла.

Визначення даного показника в суслі є основою як для оптимального нормування хмелю або хмелепродуктів, так і для технології процесу охмеління.

#### **Область застосування**

Метод може бути застосований для всіх типів пивного сусла.

Діапазон вимірювання гірких речовин для пивного сусла становить від 11 до 36 од. гіркоти.

#### **Суть методу**

Метод базується на вимірюванні оптичної густини ізооктанового екстракту, отриманого при екстрагуванні гірких речовин підкисленого охмеленого пивного сусла ізооктаном (2,2,4-триметилпентаном), на спектрофотометрі за довжини хвилі 275 нм проти ізооктану. За показником оптичної густини розраховують величину гіркоти, яку виражають в міжнародних одиницях гіркоти – одиницях ЕВС<sup>1</sup>, які скорочено позначають BU<sup>2</sup>, або BE<sup>3</sup>, або од. ЕВС, або од. гіркоти.

*Примітка 1.* ЕВС – European Brewery Convention – Європейська пивоварна конвенція

*Примітка 2.* BU – beer unit – пивна одиниця

*Примітка 3.* BE – Biereinheit – пивна одиниця

#### **Засоби визначення та допоміжні пристрої**

– Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 275 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

- Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання – згідно з чинним нормативним документом;
- Апарат універсальний для струшування рідини: шейкер, турбула, обертальне вібросито, вібростіл, віброструшувач, віброплатшорма з амплітудою коливання 2-3 см, – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Колби конічні місткістю 250 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний, місткістю 50 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;
- Колба плоскодонна місткістю 50 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Термометр ртутний скляний з діапазоном вимірювання від 0 до 50°C, ціною поділки 0,1°C – згідно з чинним нормативним документом;
- Секундомір – згідно з чинним нормативним документом;
- Скляні кульки – згідно з чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Ізооктан (2,2,4-триметилпентан) еталонний для ультрафіолетової спектроскопії – згідно з чинним нормативним документом. Адсорбція світла ізооктаном не повинна перевищувати 0,010 при довжині хвилі 275 нм в 10 міліметровій кюветі проти здистильованої води;
- Кислота соляна кваліфікації «ч», розчин концентрацією 3 н, що відповідає концентрації 3 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

Мутні зразки пивного сусла центрифугують упродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення гіркоти.

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

Різниця між величинами оптичної густини двох кювет спектрофотометра, заповнених розчинником є поправкою, значення якої не повинно перевищувати 0,005. Для встановлення поправки на неідентичність кювет величину пропускання однієї з кювет приймають за 100% ( $D = 0$ ) і по відношенню до неї визначають величину пропускання іншої кювети.

Наприклад, оптична густина першої кювети  $D = 0$ , а іншої – по відношенню до першої  $D = 0,004$ . Для вимірів оптичної густини необхідно в першу кювету наливати розчинник, в іншу кювету – ізооктанову витяжку гірких речовин і від отриманої величини відняти поправку 0,004.

### **Випробування**

Відбирають піпеткою  $10 \text{ см}^3$  підготовленого пивного сусла (для сортів пива з високим показником гіркоти дозволяється відбирати піпеткою по  $5 \text{ см}^3$  підготовленого пивного сусла та води) і переносять в центрифужну пробірку місткістю  $35 \text{ см}^3$  або в циліндр місткістю  $50 \text{ см}^3$  зі шліфом, або плоскодонну колбу з притертим корком місткістю  $50 \text{ см}^3$ , куди додають  $0,5 \text{ см}^3$  розчину 3 н соляної кислоти і  $20 \text{ см}^3$  ізооктану.

Поміщають 2-3 скляні кульки в центрифужну пробірку. Закрити пробірку пластмасовою кришкою з пропіленою вставкою, або закрити циліндр, або плоскодонну колбу притертим корком із забезпеченням повної герметичності.

Перемішують, струшуючи, 15 хв. за температури  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , використовуючи апарат універсальний для струшування рідини типу шейкер або турбула із забезпеченням  $130 \pm 5$  коливань за хв. з діапазоном коливань 2...3 см, або віброструшувач зі швидкістю 750 об/хв.

Енергійність і час струшування повинна бути встановлена, спочатку, для кожного апарату, вимірюючи міру поглинання світла шаром ізооктану за довжини хвилі 275 нм з проміжками під час струшування, поки не буде спостерігатися подальше збільшення міри поглинання світла.

Дати емульсії відстоятися упродовж 60 хвилин. Прискорити відстоювання можна центрифугуванням вмісту пробірок впродовж 3 хв. при 3000 об/хв.

Після відстоювання піпеткою місткістю  $5 \text{ см}^3$  обережно відбирають частину ізооктанового екстракту таким чином, щоб не потрапила емульсія, і переносять у кварцову або скляну кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм, не доливаючи її приблизно на 1 см до верхнього краю. В другу кювету наливають чистий ізооктан. Кювети у кюветоутримувачі ставлять в камеру спектрофотометра і вимірюють оптичну густина екстракту ( $A_{275}$ ) за довжини хвилі 275 нм.

### **Опрацювання результатів.**

Гіркоту пивного сусла обчислюють за формулою:

$$ВГ = 50 \times A_{275}, \text{ (од. гіркоти),}$$

де  $A_{275}$  – оптична густина за довжини хвилі 275 нм.



При об'ємі пивного сусла з додаванням води гіркоту пивного сусла обчислюють за формулою:

$$ВГ = 100 \times A_{275}, \text{ (од. гіркоти),}$$

де  $A_{275}$  – оптична густина при довжині хвилі 275 нм.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати  $\pm 1,0$  од. гіркоти.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати  $\pm 1,5$  од. гіркоти.

### **11.2. Метод визначення гіркоти пива на спектрофотометрі згідно з методом ЕВС 9.8. (міжнародний метод ІМ)**

Значення гіркоти в пиві коливаються в широких межах відповідно рецептурі і нормуванню хмелю для різних сортів пива.

#### ***Область застосування***

Метод може бути застосований для всіх типів фільтрованого пива.

Діапазон вимірювання гірких речовин для пива становить від 11 до 36 од. гіркоти.

#### ***Суть методу***

Метод базується на вимірюванні оптичної густини ізооктанового екстракту, отриманого при екстрагуванні гірких речовин із підкисленого ізооктаном (2,2,4-триметилпентаном) пива, на спектрофотометрі за довжини хвилі 275 нм проти ізооктану. За показником оптичної густини розраховують величину гіркоти, яку виражають в міжнародних одиницях гіркоти – одиницях ЕВС, які скорочено позначають ВU або ВЕ, або од. ЕВС, або од.гіркоти.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 275 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;

– Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання – згідно з чинним нормативним документом;

– Апарат універсальний для струшування рідини: шейкер, турбула, обертальне вібросито, вібростіл, віброструшувач, віброплатшорма з амплітудою коливання 2-3 см, – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Колби конічні з широкою горловиною місткістю 250 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

– Циліндр скляний, місткістю 50 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;

– Циліндр скляний, місткістю 250 см<sup>3</sup>, 500 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;

– Колба плоскодонна місткістю 50 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

– Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;

– Термометр ртутний скляний з діапазоном вимірювання від 0 до 50°C, ціною поділки 0,1°C – згідно з чинним нормативним документом;

– Секундомір – згідно з чинним нормативним документом;

– Скляні кульки – згідно з чинним нормативним документом;

– Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;

– Ізооктан (2,2,4-триметилпентан) еталонний для ультрафіолетової спектроскопії – згідно з чинним нормативним документом. Адсорбція світла ізооктаном не повинна перевищувати 0,010 при довжині хвилі 275 нм в 10 міліметровій кюветі проти здистильованої води;

– Кислота соляна кваліфікації «ч», розчин концентрацією 3 н, що відповідає концентрації 3 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;

– Октанол – згідно з чинним нормативним документом;

– Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

Гіркоту пива визначають після звільнення його від діоксиду вуглецю.

Циліндром відмірюють від 150 см<sup>3</sup> до 200 см<sup>3</sup> пива, наливають у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять до температури 20±1°C, закривають пробкою з одним отвором, через який пропущено тонку трубку для виходу діоксиду вуг-

лецю, закріплюють в апараті для струшування і за допомогою повільного перемішування, струшують упродовж 10-15 хв.

Дозволено струшувати колбу вручну. При цьому колбу з пивом струшують, закривши долонею, періодично відкриваючи її, доки не припиниться відчуття тиску зсередини, або шляхом переливання з однієї колби в іншу від 15 до 20 раз в присутності октанолу.

Нефільтровані та мутні зразки пива центрифугують упродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення гіркоти.

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### ***Випробування***

Відбирають піпеткою  $10\text{ см}^3$  підготовленого пива і переносять в центрифужну пробірку місткістю  $35\text{ см}^3$  або в циліндр місткістю  $50\text{ см}^3$  зі шліфом, або плоскодонну колбу з притертим корком місткістю  $50\text{ см}^3$ , куди додають  $0,5\text{ см}^3$  розчину 3 н соляної кислоти і  $20\text{ см}^3$  ізооктану.

Поміщають 2-3 скляні кульки в центрифужну пробірку. Закривають пробірку пластмасовою кришкою з пропіленою вставкою або закривають циліндр, або плоскодонну колбу з притертим корком із забезпеченням повної герметичності.

Перемішують, струшуючи, 15 хв. за температури  $20\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ , використовуючи апарат універсальний для струшування рідини типу шейкер або турбула із забезпеченням  $130\pm 5$  коливань за хв. з діапазоном коливань 2...3 см, або віброструшувач зі швидкістю 750 об/хв.

Енергійність і час струшування повинна бути встановлена, спочатку, для кожного апарату, вимірюючи міру поглинання світла шаром ізооктану при 275 нм з проміжками під час струшування, поки не буде спостерігатися подальше збільшення міри поглинання світла.

Дати емульсії відстоятися упродовж 60 хвилин.. Прискорити відстоювання можна центрифугуванням вмісту пробірок впродовж 3 хв. при 3000 об/хв.

Після відстоювання піпеткою місткістю  $5\text{ см}^3$  обережно відбирають частину ізооктанового екстракту таким чином, щоб не потрапила емульсія, і переносять у кварцову або скляну кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм, не доливаючи її приблизно на 1 см до верхнього краю. В другу кювету наливають чистий ізооктан. Кювети у кюветоутримувачі ставлять в камеру спектрофотометра і вимірюють оптичну густину екстракту ( $A_{275}$ ) за довжини хвилі 275 нм.

### ***Опрацювання результатів.***

Гіркоту пива обчислюють за формулою

$$\text{ВГ} = 50 \times A_{275} \text{ (од. гіркоти)}$$

де  $A_{275}$  – оптична густина за довжини хвилі 275 нм.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати  $\pm 1,0$  од. гіркоти.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати  $\pm 1,5$  од. гіркоти.

### **11.3 Визначення ефективності використання гірких речовин у пивоварінні**

Для одержання нормованої гіркоти в пиві при використанні різних хмелепродуктів (шишок, гранул та екстрактів) необхідно знати ефективність (Е) використання гірких речовин на стадії охмеління сусла й у готовому пиві. На цей показник впливає рН сусла, тип хмелепродуктів, що застосовується на даному підприємстві, кількість та склад в них гірких речовин, показник співвідношення вмісту  $\beta$ - і  $\alpha$ -кислот, масова частка когумулоу в складі  $\alpha$ -кислот та ступінь екстракції і ізомеризації їх в процесі охмеління сусла.

Ефективність використання гірких речовин розраховують за формулою:

$$E, \% = \frac{\text{Гіркота пива (сусла), од. ЕВС} \times 100}{\text{Кількість внесених із хмелепродуктами } \alpha\text{-кислот, мг/ дм}^3}$$

### **11.4 Спектрофотометричний метод визначення вмісту ізо- $\alpha$ -кислот і $\alpha$ -кислот у суслі і пиві**

#### ***Суть методу***

Метод базується на вимірюванні оптичної густини ізооктанового екстракту, отриманого при екстрагуванні гірких речовин із підкисленого ізооктаном (2,2,4-триметилпентаном) пива або сусла, на спектрофотометрі за довжини хвилі 255 нм і 360 нм проти контролю. За показником оптичної густини розраховують концентрацію ізо- $\alpha$ -кислот і  $\alpha$ -кислот.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 255 нм і 360 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;

- Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання місткістю 100-110 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Апарат універсальний для струшування рідини: шейкер, турбула, обертальне вібросито, вібростіл, віброструшувач, віброплатшорма з амплітудою коливання 2-3 см, – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Колби конічні місткістю 250 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний, місткістю 25 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний, місткістю 250 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Колба плоскодонна місткістю 50 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 25 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Термометр ртутний скляний з діапазоном вимірювання від 0 до 50°C, ціною поділки 0,1°C – згідно з чинним нормативним документом;
- Секундомір – згідно з чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Ізооктан (2,2,4-триметилпентан) еталонний для ультрафіолетової спектроскопії – згідно з чинним нормативним документом. Адсорбція світла ізооктаном не повинна перевищувати 0,010 при довжині хвилі 275 нм в 10 міліметровій кюветі проти здистильованої води;
- Кислота соляна кваліфікації «ч», розчин концентрацією 4 н, що відповідає концентрації 4 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч», розчин концентрацією 6 н, що відповідає концентрації 6 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Метанол – згідно з чинним нормативним документом ;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) кваліфікації «ч», розчин концентрацією 6 н, що відповідає концентрації 6 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію сульфат безводний – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом.

Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.

### **Готування до випробування**

#### **Приготування реактивів**

#### **– Розчин натрію гідроксиду, 6 моль/дм<sup>3</sup>**

Розчин натрію гідроксиду концентрацією  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/дм<sup>3</sup> готують з натрію гідроксиду згранульованого та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 240 г натрію гідроксиду, кількісно переносять у мірну колбу на 1000 см<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Зберігають у щільно закритій поліетиленовій тарі.

– **Метанол кислий** має бути свіжоприготовленим. В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> поміщають 64 см<sup>3</sup> метанолу і 36 см<sup>3</sup> розчину 4 н соляної кислоти.

– **Метанол лужний** має бути свіжоприготовленим. В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> поміщають 0,2 см<sup>3</sup> гідроксиду натрію концентрацією 6 моль/дм<sup>3</sup>, додають метанол до 100 см<sup>3</sup> розчину, закривають корком, добре перемішують.

#### **Підготовка проби пива.**

Гіркоту пива визначають після звільнення його від діоксиду вуглецю.

Циліндром відмірюють від 150 см<sup>3</sup> до 200 см<sup>3</sup> пива, наливають у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять до температури  $20 \pm 1$  °С, закривають пробкою з одним отвором, через який пропущено тонку трубку для виходу діоксиду вуглецю, закріплюють в апараті для струшування і за допомогою повільного перемішування, струшують упродовж 10-15 хв.

Дозволено струшувати колбу вручну. При цьому колбу з пивом струшують, закривши долонею, періодично відкриваючи її, доки не припиниться відчуття тиску зсередини, або шляхом переливання з однієї колби в іншу від 15 до 20 раз в присутності октанолу.

Нефільтровані та мутні зразки пива центрифугують упродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення гіркоти.

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

#### **Випробування**

Відбирають піпеткою 50 см<sup>3</sup> підготовленого пива (сусла) і переносять в центрифужну пробірку місткістю 100-110 см<sup>3</sup>, куди додають піпеткою 3,0 см<sup>3</sup> розчину 6 н соляної кислоти і 25 см<sup>3</sup> ізооктану. Закривають пробірку пластмасовою кришкою з пропіленовою вставкою із забезпеченням повної герметичності.

Перемішують, струшуючи, 30 хв. за температури  $20 \pm 1$  °С, використовуючи апарат універсальний для струшування рідини типу шейкер або турбула із забез-

печенням  $130 \pm 5$  коливань за хв. з діапазоном коливань 2...3 см, або віброструшувач зі швидкістю 750 об/хв.

Енергійність і час струшування повинна бути встановлена, спочатку, для кожного апарату, вимірюючи міру поглинання світла шаром ізооктану за довжин хвиль 255 нм та 360 нм з проміжками під час струшування, поки не буде спостерегатися подальше збільшення міри поглинання світла.

Центрифугують уміст пробірок упродовж 5 хв. при 3000 об/хв. для поділу фаз і розбивання емульсії.

Видаляють нижню водну фазу шляхом відсмоктування піпеткою.

Додають до отриманої, як правило, трохи емульсованої фази ізооктану стільки безводного сульфату натрію, щоб остання (фаза) після ручного інтенсивного короткочасного струшування стала прозорою.

Відбирають піпеткою  $10,0 \text{ см}^3$  ізооктанового екстракту і переносять в циліндр з притертим корком місткістю  $25 \text{ см}^3$ . Додають  $10,0 \text{ см}^3$  розчину кислого метанолу, закривають циліндр корком і вміст перемішують шляхом 100 кратного перекидання циліндра.

Відбирають піпеткою  $5,0 \text{ см}^3$  ізооктанового екстракту, що знаходиться у верхній фазі і переносять у мірну колбу місткістю  $25 \text{ см}^3$ . Додають розчину лужного метанолу до мітки колби і перемішують її вміст.

Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину ізооктанового екстракту. Для цього піпеткою відбирають розчин ізооктанового екстракту і переносять у кварцову або скляну кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм, не доливаючи її приблизно на 1 см до верхнього краю. В другу кювету наливають «контрольний розчин», що складається з  $5,0 \text{ см}^3$  ізооктану і  $20,0 \text{ см}^3$  розчину лужного метанолу. Кювети у кюветоутримувачі ставлять в камеру спектрофотометра і вимірюють оптичну густину екстракту ( $E_{255}$ ) за довжини хвилі 255 нм. оптичну густину екстракту ( $E_{360}$ ) за довжини хвилі 360 нм.

### ***Опрацювання результатів***

Масову концентрацію ізо- $\alpha$ -кислот в мг/дм<sup>3</sup> обчислюють за формулою:

$$\text{Ізо-}\alpha\text{-кислоти} = (E_{255} \cdot 48,5) - (E_{360} \cdot 26,5) \text{ (мг/ дм}^3\text{)}$$

Масову концентрацію  $\alpha$ -кислот в мг/ дм<sup>3</sup> обчислюють за формулою:

$$\alpha\text{-кислоти} = E_{360} \cdot 80 \text{ (мг/ дм}^3\text{)}$$

Якщо значення оптичної густини будуть занадто високими, котрі неможливо визначити на шкалі спектрофотометру, що може мати місце при дослідженні сусла, варто повторити описану процедуру, узявши пробу сусла в два рази меншою, а отриманий результат помножити на два.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати 1,5 мг/ дм<sup>3</sup>.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати 3 мг/ дм<sup>3</sup>.

**Примітка:** залежно від типу, сорту пива та використаних хмелепродуктів у пиві міститься 15-40 мг/дм<sup>3</sup> ізо- $\alpha$ -кислот та менше 2 мг/дм<sup>3</sup>  $\alpha$ -кислот. В охмеленому суслі міститься 20-60 мг/дм<sup>3</sup> ізо- $\alpha$ -кислот і 2-15 мг/дм<sup>3</sup>  $\alpha$ -кислот.

## **11. 5 Метод визначення загальної кількості поліфенолів у пивному суслі та пиві на спектрофотометрі згідно з методом ЕВС 9.11.**

Поліфеноли хмелю відіграють важливу роль у процесі пивоваріння. Ці сполуки захищають гіркі речовини, в основному, ізо- $\alpha$ -кислоти від окислення і утворення комплексів з протеїнами сусла. У порівнянні з поліфенольними речовинами солоду вони менш стабільні, легше окислюються і мають більшу відновлювальну здатність. Поліфеноли хмелю більш полімеризовані, ніж феноли солоду, інтенсивно взаємодіють з протеїнами сусла з утворенням нерозчинних комплексів, що позитивно впливає на колоїдну стійкість пива. Вони приймають незамінну та безпосередню участь у формуванні характерного смаку пива, проявляючи свою дію у комплексі з гіркими речовинами, білками та іншими сполуками, а також сприяють пінистості.

Кількість поліфенолів у пиві залежить від якості солоду і вмісту в ньому фенольних сполук, від типу і асортименту хмелепродуктів, що використовуються для виготовлення пива і коливається від 100 до 350 мг/дм<sup>3</sup>. Із загальної кількості поліфенолів пива на частку фенолів хмелю приходиться 20–30%, а решта надходить з солоду.

Поліфенольні речовини хмелю, в основному, є флавоноїдами і представлені лейкоціанами, катехінами, глікозидами флавонів, а також фенолкарбоновими кислотами. Лейкоціани є найбільш лабільними, найменш окисленими сполуками, а тому вони легко окислюються при нагріванні, освітлені сонячними променями та під дією окислювальних ферментів. Так, незабарвлені лейкоціани при нагріванні в кислому середовищі перетворюються в забарвлені в пурпурний колір антоціаногени.



### **Область застосування**

Метод може бути застосований для пивного сусла та пива.

Діапазон вимірювання загальної кількості поліфенолів для пивного сусла та пива становить від 50 до 300 мг/дм<sup>3</sup>.

### **Суть методу**

Метод базується на вимірюванні оптичної густини розчину поліфенольних сполук пива (пивного сусла) на спектрофотометрі за довжини хвилі 600 нм., які в лужному середовищі в присутності заліза лимонно-аміачного зеленого змінюють інтенсивність забарвлення та обчисленні масової частки поліфенольних сполук пива (пивного сусла).

### **Засоби визначення та допоміжні пристрої**

- Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;
- Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 600 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання – згідно з чинним нормативним документом;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Циліндр скляний місткістю 250 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби конічні місткістю 250 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Секундомір – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Карбоксиметилцелюлози натрієва сіль (КМЦ) – згідно з чинним нормативним документом;

– Етилендіамінтетраоцтової кислоти дивонатрієва сіль  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$  зі вмістом основної речовини > 99% (ЕДТА-  $Na_2$ ), або Трилон Б, – згідно з чинним нормативним документом;

– Залізо лимонноаміачне зелене водне (16% Fe)  $2 C_6H_5O_7 Fe \cdot C_6H_5O_7N_4 \cdot nH_2O$  кваліфікації ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;

– Аміак ( $d = 0,92$ ) кваліфікації ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;

– Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### **Готування до випробування**

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### **Готування реактивів**

**Розчин карбоксиметилцеллюлози-дивонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (КМЦ-ЕДТА- $Na_2$ )**, який вміщує 10 г/дм<sup>3</sup> натрієвої солі карбоксиметилцеллюлози (КМЦ) та 2 г/дм<sup>3</sup> дивонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Даний реактив готують щомісячно.

Для його приготування 10 г натрієвої солі КМЦ та 2 г дивонатрієвої солі ЕДТА (трилону Б) розчиняють при повільному перемішуванні в 800 см<sup>3</sup> здистильованої води і залишають до повного розчинення. Після розчинення суміші об'єм доводять в мірній колбі до 1 дм<sup>3</sup>. Вміст колби ретельно перемішують. При необхідності розчин центрифугують.

**Розчин заліза лимонноаміачного зеленого водного**, що містить 5,6 г/дм<sup>3</sup>  $Fe^{3+}$  готують з заліза лимонноаміачного зеленого та здистильованої води. Для цього зважують на вагах 3,5 г заліза лимонноаміачного зеленого (цитрат містить 16% заліза), переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, розчиняють у здистильованій воді, доводять до мітки та ретельно перемішують. Розчин має бути повністю прозорим. Придатний до використання упродовж 1 тижня.

**Розчин аміаку** готують з аміаку та здистильованої води. Для цього 100 см<sup>3</sup> концентрованого аміаку густиною 0,92 г/см<sup>3</sup> доводять здистильованою водою до об'єму 300 см<sup>3</sup>. Ретельно перемішують.

### **Підготовка проби пивного суслу.**

Мутні зразки пивного суслу центрифугують упродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення кількості поліфенолів.

### *Підготовка проби пива.*

З проби пива видаляють діоксид вуглецю. Для цього циліндром відмірюють від 150 см<sup>3</sup> до 200 см<sup>3</sup> пива, наливають у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять до температури 20±1°C, закривають пробкою з одним отвором, через який пропущено тонку трубку для виходу діоксиду вуглецю, закріплюють в апараті для струшування і струшують від 20 хв до 30 хв.

Дозволено струшувати колбу вручну. При цьому колбу з пивом струшують, закривши долонею, періодично відкриваючи її, доки не припиниться відчуття тиску зсередини.

Освітлюють мутне пиво шляхом центрифугування при 3000 оборотах за хвилину впродовж 15 хвилин. Фільтрування не допускається.

### **Випробування**

Із зразка пива (пивного сусла), звільненого від діоксиду вуглецю, відбирають піпеткою 10 см<sup>3</sup> пива (пивного сусла) і переносять в мірну колбу місткістю 25 см<sup>3</sup>. Додають відміряного піпеткою 8 см<sup>3</sup> розчину КМЦ/ЕДТА. Закривають колбу корком і суміш ретельно перемішують.

Якщо концентрація поліфенолів більше 400 мг/дм<sup>3</sup>, розводять пробу в мірній колбі місткістю 50 см<sup>3</sup> (і для досліду і для контролю), куди вносять пиво (пивне сусло) і КМЦ/ЕДТК (як описано вище), 25 см<sup>3</sup> води, ретельно перемішують, після чого додають реактиви за схемою, прописаною нижче.

До дослідного зразка додають, відміряного піпеткою, 0,5 см<sup>3</sup> розчину заліза лимонноаміачного зеленого і ретельно перемішують, не струшуючи. Після того додають, відміряного піпеткою, 0,5 см<sup>3</sup> розведеного розчину аміаку, і знову перемішують. Об'єм доводять здистильованою водою до мітки 25 см<sup>3</sup>. Зразок акуратно перемішують, перевертаючи пробірку вниз-вгору, не струшуючи. Ставлять в темне місце на 10 хвилин.

Контроль (холостий дослід) готують паралельно з дослідним зразком таким чином: змішують 10 см<sup>3</sup> досліджуваного пива (пивного сусла) і 8 см<sup>3</sup> розчину КМЦ/ЕДТА в мірній колбі на 25 см<sup>3</sup>, додають 0,5 см<sup>3</sup> розчину аміаку і ретельно перемішують. Об'єм доводять здистильованою водою до 25 см<sup>3</sup>. Вміст колби ретельно перемішують та залишають у спокої на 10 хвилин у темному місці.

Через 10 хвилин вимірюють оптичну густину дослідного розчину за довжини хвилі 600 нм. відносно контролю, впевнившись в прозорості дослідного розчину та контролю в кюветі.

### **Опрацювання результатів**

Загальну кількість поліфенолів (Р) обчислюють за формулою:

$$P = A \cdot 820 \cdot F, \text{ (мг/дм}^3\text{)},$$

де Р – вміст поліфенолів, мг/дм<sup>3</sup>;

A – оптична густина досліджуваного розчину за 600 нм проти контролю;

F – коефіцієнт розведення (2 при колбі 50 см<sup>3</sup>)

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

Загальну кількість поліфенолів перераховують на 12% пиво.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати 5,0 % відносних.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати 8,0 % відносних.

### **11.6 Метод визначення вмісту антоціаногенів у пивному суслі і пиві (метод Харріса і Рікетса)**

Антоціаногени (проантоціанідіни) – це одна із основних груп фенольних сполук, які в присутності соляної кислоти перетворюються в забарвлені в червоний колір антоціанідіни. Кількість і ступінь конденсації та полімеризації цих сполук впливає на утворення колоїдного помутніння в пиві.

#### ***Область застосування***

Метод може бути застосований для всіх типів пивного сусла та пива.

Діапазон вимірювання масової концентрації антоціаногенів для пивного сусла та пива становить від 10 до 130 мг/дм<sup>3</sup>. Найменша концентрація, що визначається, складає 10 мг/дм<sup>3</sup>.

#### ***Суть методу***

Метод полягає у визначенні концентрації розчину антоціанідинів за показником оптичної густини, що утворюються при адсорбції антоціаногенів поліамідним сорбентом за довжини хвилі 550 нм.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Ваги лабораторні 2 класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинним нормативним документом;

– Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 550 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;

– Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

- Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання – згідно з чинним нормативним документом;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Вакуумний насос – згідно з чинним нормативним документом;
- Колба Бунзена – згідно з чинним нормативним документом;
- Фільтр Шотта С 4 з пластинкою пористого скла менше 4 мікрони – згідно з чинним нормативним документом;
- Колби конічні місткістю 1000 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 25 см<sup>3</sup>; 1000 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Пробірки градуйовані місткістю 25 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний місткістю 1000 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Секундомір – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Лійка Бюхнера – згідно з чинним нормативним документом;
- Н-бутанол кваліфікації ч.д.а – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрій бікарбонат – згідно з чинним нормативним документом;
- Залізо двухвалентне сірчаноокисле 7-ми водне FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – згідно з чинним нормативним документом;
- Поліамідний сорбент, фракція менше 0,07 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – згідно з ДСТУ 4221;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;
- Хлороформ – згідно з чинним нормативним документом;
- Фільтрувальний папір – згідно з чинним нормативним документом;

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

### ***Готування до випробування***

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### ***Готування реактивів***

***Розчин н-бутанолу і соляної кислоти*** готують таким чином: до 500 см<sup>3</sup> н-бутанолу додають 100 см<sup>3</sup> соляної кислоти та 0,077 г двухвалентного сірчанокислового 7-ми водного заліза .

### ***Поліамідний сорбент***

Сировиною для приготування поліамідного сорбенту можуть служити відходи безбарвного капронового волокна та капронова крихта.

100 г капронової крихти промивають тричі гарячим розчином води з пральним порошком, потім – здистильованою водою до нейтральної реакції і висушують за температури 60-70°C.

Для повного знежирення матеріал двічі промивають хлороформом і висушують на повітрі. Після цього капронову крихту заливають 280 см<sup>3</sup> концентрованої соляної кислоти і періодично перемішуючи, витримують за кімнатної температури 20 годин. Прозорий густий розчин зливають і додають при перемішуванні 3,5 дм<sup>3</sup> 50%-ного етилового спирту. Осаджується дрібний білий осад. В отриману суміш додають 400 см<sup>3</sup> здистильованої води, перемішують і фільтрують через лійку Бюхнера, помістивши в неї паперовий фільтр. Осад на фільтрі промивають послідовно 3 дм<sup>3</sup> води, 1 дм<sup>3</sup> 0,3%-ного водного розчину натрію гідроксиду, 2 дм<sup>3</sup> 0,3%-ного бікарбонату натрію і потім водою до нейтральної реакції. Білий осад, отриманий на фільтрі, висушують майже до суха на аркушах фільтрувального папера за кімнатної температури, змінюючи аркуші паперу, після чого просівають через сито з отворами 0,25 мм. Отриманий порошок зберігають у щільно закритих скляних банках.

### ***Підготовка проби пивного суслу.***

Мутні зразки пивного суслу центрифугують упродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення кількості антоціаногенів.

### ***Підготовка проби пива.***

З проби пива видаляють діоксид вуглецю. Для цього циліндром відмірюють від 150 см<sup>3</sup> до 200 см<sup>3</sup> пива, наливають у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять до температури 20±1°C, закривають пробкою з одним отвором, через

який пропущено тонку трубку для виходу діоксиду вуглецю, закріплюють в апараті для струшування і струшують від 20 хв до 30 хв.

Дозволено струшувати колбу вручну. При цьому колбу з пивом струшують, закривши долонею, періодично відкриваючи її, доки не припиниться відчуття тиску зсередини.

Освітлюють мутне пиво шляхом центрифугування при 3000 оборотах за хвилину впродовж 15 хвилин. Фільтрування не допускається.

### ***Випробування***

У конічну колбу місткістю 25 см<sup>3</sup> вносять 0,5±0,01г порошку поліамідного сорбенту, додають 5 см<sup>3</sup> здистильованої води і 5 см<sup>3</sup> пива (пивного сусла), звільненого від діоксиду вуглецю. Струшують на апараті для струшування з оптимальною інтенсивністю упродовж 40 хв.

Вміст колби переносять на скляний фільтр Шотта, встановлений в колбу Бунзена, що під'єднана до вакуумного насоса та відфільтровують за допомогою вакууму, після чого промивають і колбу і фільтр 5 порціями по 10 см<sup>3</sup> здистильованої води.

За допомогою вакуумного насоса підсушують поліамідний порошок з антоціаногенами до сухого стану.

Віджятий насуху поліамідний порошок кількісно переносять з фільтра за допомогою шпателя у мірну пробірку місткістю 25 см<sup>3</sup>.

Об'єм доводять до мітки 25 см<sup>3</sup> розчином н-бутанол-соляною кислотою. Закривають корком.

Нагрівають пробірку з сумішшю на водяній бані та кип'ятять 1 годину за температури 100 °С, часто струшуючи з початку нагрівання до повного розчинення поліамідного порошку.

Охолоджують до температури 20°С і доводять до об'єму 25 см<sup>3</sup> розчином н-бутанол-соляної кислоти.

Вимірюють оптичну густину розчину за довжини хвилі 550 нм проти контролю.

Контрольний (холостий дослід) готують паралельно з дослідним зразком. Контролем є розчин, приготовлений з 10 см<sup>3</sup> води (замість 5 см<sup>3</sup> досліджуваного пива або пивного сусла беруть 5 см<sup>3</sup> води), що проведений через всі стадії аналізу.

### ***Опрацювання результатів***

Залежність масової концентрації ( $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>) від оптичної густини ( $E$ ), встановлена Харрісом і Рікетсом за лейкоціанідінами носить нелінійний характер, тому вміст антоціаногенів у пиві (пивному суслі) слід визначати за наведеною нижче таблицею, де представлена кількість антоціаногенів залежно від величини

вимірної екстинкції. Проміжні дані, що не входять в таблицю, можуть бути інтерпольовані.

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

Кількість антоціаногенів перераховують на 12% пиво.

### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати 3,0 %.

### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати 5 %.

Таблиця – Залежність масової концентрації антоціаногенів від оптичної густини розчину

$E_{550\text{ нм}}$	$\rho, \text{ мг/дм}^3$	$E_{550\text{ нм}}$	$\rho, \text{ мг/дм}^3$	$E_{550\text{ нм}}$	$\rho, \text{ мг/дм}^3$	$E_{550\text{ нм}}$	$\rho, \text{ мг/дм}^3$
0,050	9,0	0,175	33,7	0,300	63,0	0,425	94,9
0,055	10,0	0,180	34,8	0,305	64,2	0,430	96,2
0,060	10,9	0,185	35,8	0,310	65,4	0,435	97,5
0,065	11,7	0,190	36,8	0,315	66,7	0,440	98,8
0,070	12,6	0,195	37,9	0,320	68,0	0,445	100,2
0,075	13,5	0,200	39,0	0,325	69,4	0,450	101,6
0,080	14,4	0,205	40,1	0,330	70,6	0,455	102,9
0,085	15,3	0,210	41,2	0,335	71,9	0,460	104,2
0,090	16,2	0,215	42,5	0,340	73,2	0,465	105,5
0,095	17,1	0,220	43,6	0,345	74,5	0,470	107,0
0,100	18,0	0,225	44,9	0,35	75,8	0,475	108,5
0,105	19,0	0,230	46,0	0,355	76,9	0,480	110,0
0,110	20,0	0,235	47,1	0,360	78,0	0,485	111,3
0,115	21,1	0,240	48,2	0,365	79,4	0,490	112,6
0,120	22,2	0,245	49,4	0,370	80,8	0,495	113,8
0,125	23,2	0,250	50,8	0,375	82,1	0,500	115,2
0,130	24,2	0,255	52,0	0,38	83,2	0,505	116,6
0,135	25,2	0,260	53,2	0,385	84,6	0,510	118,0
0,140	26,2	0,265	54,4	0,390	85,8	0,515	119,5
0,145	27,2	0,270	55,6	0,395	87,1	0,520	121,0
0,150	28,2	0,275	56,8	0,400	88,4	0,525	122,5
0,155	29,3	0,280	58,0	0,405	89,8	0,530	124,0
0,160	30,4	0,285	59,4	0,410	91,0	0,535	125,5
0,165	31,5	0,290	60,6	0,415	92,3	0,540	127,0
0,170	32,6	0,295	61,8	0,420	93,6	0,545	128,5



## **11.7 Визначення індексу полімеризації поліфенолів у пивному суслі і пиві**

Найважливішим показником оцінки властивостей поліфенолів у суслі і пиві є індекс полімеризації. Чим більше полімеризовані і конденсовані проантоціанідіни, тим вище індекс полімеризації.

Розрахунок індексу полімеризації (ІП)

$$\text{ІП} = \frac{\text{Загальна кількість поліфенолів, мг/дм}^3}{\text{Антоціаногени, мг/дм}^3}$$

**Примітка:** Індекс полімеризації в пиві має бути в межах 2,5 - 3,5.

## **11.8 Метод визначення вмісту ксантогумолу в пиві (пивному суслі)**

### ***Область застосування***

Метод може бути застосований для всіх типів пивного сусла та фільтрованого пива.

Діапазон вимірювання масової частки ксантогумолу для пива становить від 0,05 до 1,2 мг/дм<sup>3</sup>.

### ***Суть методу***

Метод полягає у визначенні масової частки ксантогумолу, що екстрагується з пивного сусла або пива діетиловим ефіром з подальшим застосуванням тонкошарової хроматографії і спектрофотометрії.

### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

- Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 438 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання – згідно з чинним нормативним документом;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Колби конічні місткістю 200 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> з притертими корками – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 15 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100 см<sup>3</sup>, 200 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;

- Пробірки градуйовані місткістю 25 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Мікропіпетки для хроматографії місткістю 0,1 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронки скляні діаметром 70-80 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Термометр ртутний скляний з діапазоном вимірювання від 0 до 50°C, ціною поділки 0,1°C – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;
- Скляний циліндр місткістю 50 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Метанол – згідно з чинним нормативним документом ;
- Ефір діетиловий, вільний від перекисних сполук, з вмістом води не більше 2% – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1н розчину натрію гідроксиду – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч», розчин концентрацією 3 н, що відповідає концентрації 3 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – згідно з чинним нормативним документом;
- Пентан – згідно з чинним нормативним документом;
- Метилен хлористий – згідно з чинним нормативним документом;
- Пластинки для хроматографії «Силуфол» UV 254 – згідно з чинним нормативним документом;
- Папір фільтрувальний лабораторний – згідно з чинним нормативним документом;
- Голка скляна – згідно з чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби вимірювальної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

## **Готування до випробування**

### **Приготування реактивів**

**Систему розчинників** готують у мірній колбі місткістю 100 см<sup>3</sup>, в яку вносять метилен хлористий, пентан та етиловий спирт у співвідношенні 18:1:1, закривають корком та ретельно перемішують.

На дно хроматографічної камери ставлять циліндр із хроматографічного паперу для кращого насичення парами розчинника.

В середину хроматографічної камери наливають систему розчинників товщиною шару 4 мм...5мм. Закривають кришкою та витримують 15 хвилин, поки камера наповниться парами розчинників.

**Метанол лужний** В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 96 см<sup>3</sup> метанолу та додають 4 см<sup>3</sup> розчину натрію гідроксиду молярної концентрації 1 моль/дм<sup>3</sup>, закривають корком, добре перемішують. Реактив має бути свіжоприготовленим.

### **Підготовка проби пивного сусла.**

Мутні зразки сусла центрифугують впродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення кількості ксантогумолу.

### **Підготовка проби пива.**

З проби пива видаляють діоксид вуглецю. Для цього циліндром відмірюють від 150 см<sup>3</sup> до 200 см<sup>3</sup> пива, наливають у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять до температури 20±1°C, закривають пробкою з одним отвором, через який пропущено тонку трубку для виходу діоксиду вуглецю, закріплюють в апараті для струшування і струшують від 20 хв до 30 хв.

Дозволено струшувати колбу вручну. При цьому колбу з пивом струшують, закривши долонею, періодично відкриваючи її, доки не припиниться відчуття тиску зсередини.

Освітлюють мутне пиво шляхом центрифугування при 3000 оборотах за хвилину впродовж 15 хвилин. Фільтрування не допускається.

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### **Випробування**

Із зразка пива, звільненого від діоксиду вуглецю (або відцентрифугованого пивного сусла) відбирають піпеткою 30 см<sup>3</sup> пива (пивного сусла) і переносять в мірну колбу з притертим корком місткістю 200 см<sup>3</sup>, додають 1 см<sup>3</sup> розчину 3 н соляної кислоти і 10 см<sup>3</sup> діетилового ефіру, закривають корком і струшують на апараті для струшування 5 хвилин. Вміст колби повільно для запобігання утворення суспензії переносять по стінці в циліндр з притертим корком місткістю 50 см<sup>3</sup> і залишають на 1 годину у спокої для поділу фаз.

Верхній шар являє собою діетилово-ефірний екстракт гірких речовин, ксантогумолу та ізоксантогумолу пива (сусла) і використовується для визначення вмісту ксантогумолу та ізоксантогумолу.

На відстані 15 мм від нижнього краю на пластинку «Силуфол» наносять у вигляді точки мікропіпеткою 1 см<sup>3</sup> отриманого екстракту діетилового ефіру. Відстань між точками має бути 20-25 мм. Пластинки ставлять у хроматографічну камеру. Хроматографічне дослідження екстракту проводять у трикратному повторенні. Хроматографування завершують, коли фронт розчинників досягне верхнього краю пластинки. Пластинку виймають, висушують, продивляються в УФ-світлі за допомогою ультрафіолетової лампи, відмічають контури плями ксантогумолу скляною голкою та вирізають її. У видимому світлі пляма ксантогумолу має жовтий колір (RF 0,33), в УФ-світлі – чорний.

**Спектрофотометричне визначення** Вирізану пляму ксантогумолу поміщають в пробірку та екстрагують 10 см<sup>3</sup> свіжоприготовленого лужного метанолу, інтенсивно струшуючи упродовж хвилини. Освітлений екстракт наливають у кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм і вимірюють оптичну густину за допомогою спектрофотометра.

Максимум поглинання ксантогумолу в лужному метанолі знаходиться за довжини хвилі 438 нм. Контрольним розчином є екстракт лужного метанолу з ділянки пластинки, вільної від гірких речовин та ксантогумолу.

1 мг еталонного ксантогумолу, розчиненого в 10 см<sup>3</sup> лужного метанолу, за такої довжини хвилі має оптичну густину 10.

#### **Опрацювання результатів.**

Масову концентрацію ксантогумолу (Кс) в мг/см<sup>3</sup> обчислюють за формулою:

$$Kc = \frac{E_{438} \cdot V_2}{E_1 \cdot V_1 \cdot V_3}, \text{ мг/см}^3$$

або

$$Kc = \frac{E_{438} \cdot V_2 \cdot 1000}{E_1 \cdot V_1 \cdot V_3}, \text{ мг/дм}^3$$

$E_{1(438)}$  – оптична густина 1 мг еталонного ксантогумолу, розчиненого в 10 см<sup>3</sup> лужного метанолу;  $E_{1(438)} = 10$ ;

$E_{438}$  – величина оптичної густини ксантогумолу в лужному метанолі досліджуваного зразка пива (сусла);

$V_1$  – об'єм пива (сусла), взятий для дослідження,  $V_1 = 30 \text{ см}^3$ ;

$V_2$  – об'єм діетилового ефіру, взятого для екстрагування 30-ти см<sup>3</sup> пива (сусла),  $V_2 = 10 \text{ см}^3$ ;

$V_3$  – об'єм діетилового ефіру, нанесеного на пластинку «Силуфол»,  $V_3 = 1 \text{ см}^3$ ;

Підставляючи відповідно дані, формула має вигляд

$$K_c = \frac{10 \cdot E_{438} \cdot 1000}{10 \cdot 30 \cdot 1}, \text{ мг/дм}^3$$

або

$$K_c = \frac{E_{438} \cdot 100}{3}, \text{ мг/дм}^3$$

Розрахунки роблять до третього десяткового знака, округлюючи до другого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

#### ***Збіжність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати 0,02 мг/дм<sup>3</sup>.

#### ***Відтворюваність результатів***

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати 0,04 мг/дм<sup>3</sup>.

**Примітка:** вміст ксантогумолу в пиві становить 0,1-0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

### **11.9 Метод визначення вмісту ізоксантогумолу в пивному суслі і пиві**

#### ***Область застосування***

Метод може бути застосований для всіх типів пивного сусла та фільтрованого пива.

Діапазон вимірювання масової частки ізоксантогумолу для пивного сусла та пива становить від 0,5 до 5,0 мг/дм<sup>3</sup>.

#### ***Суть методу***

Метод полягає у визначенні масової частки ізоксантогумолу, що екстрагується з пивного сусла або пива діетиловим ефіром з подальшим застосуванням тонкошарової хроматографії і спектрофотометрії.

#### ***Засоби визначення та допоміжні пристрої***

– Спектрофотометр з можливістю установки довжини хвилі 438 нм – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

– Кварцові або скляні кювети товщиною поглинаючого шару 10 мм – згідно з чинним нормативним документом;

– Центрифуга, робоча швидкість 3000 об/хв. – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;

- Пробірки центрифужні, 35 см<sup>3</sup> з пластмасовими кришками з пропіленовими вставками для герметичного їх закривання – згідно з чинним нормативним документом;
- Апарат універсальний для струшування рідини – згідно з вимогами Настанови з експлуатації;
- Колби конічні місткістю 200 см<sup>3</sup> та 500 см<sup>3</sup> з притертими корками – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Піпетки місткістю 1 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 15 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> – згідно з ДСТУ ISO 648 (ISO 648) або іншим чинним нормативним документом;
- Колби мірні місткістю 100 см<sup>3</sup>, 200 см<sup>3</sup> – згідно ДСТУ ISO 1042 або іншим чинним нормативним документом;
- Пробірки градуйовані місткістю 25 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Циліндр скляний місткістю 100 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Мікропіпетки для хроматографії місткістю 0,1 см<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;
- Воронки скляні діаметром 70-80 мм – згідно з чинним нормативним документом;
- Термометр ртутний скляний з діапазоном вимірювання від 0 до 50°C, ціною поділки 0,1°C – згідно з чинним нормативним документом;
- Здистильована вода – згідно з ДСТУ ISO 3696 або чинним нормативним документом;
- Скляний циліндр місткістю 50 см<sup>3</sup> зі шліфом та притертим корком – згідно з чинним нормативним документом;
- Годинник із секундною стрілкою – згідно з чинним нормативним документом;
- Аспіратор – згідно з чинним нормативним документом;
- Метанол – згідно з чинним нормативним документом ;
- Ефір діетиловий, вільний від перекисних сполук, з вмістом води не більше 2% – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію гідроксид (натр їдкий) кваліфікації «ч» – згідно з чинним нормативним документом;
- Фіксанал 0,1н розчину натрію гідроксиду – згідно з чинним нормативним документом;
- Кислота соляна кваліфікації «ч», розчин концентрацією 3 н, що відповідає концентрації 3 моль/дм<sup>3</sup> – згідно з чинним нормативним документом;

- Спирт етиловий з об'ємною часткою 96,6% – згідно з чинним нормативним документом;
- Пентан – згідно з чинним нормативним документом;
- Метилен хлористий – згідно з чинним нормативним документом;
- Пластинки для хроматографії «Силуфол» UV 254 – згідно з чинним нормативним документом;
- Папір фільтрувальний – згідно з чинним нормативним документом;
- Голка скляна – згідно з чинним нормативним документом.

*Дозволено використовувати інші засоби виміральної техніки, випробувального та допоміжного устаткування, що мають аналогічні метрологічні та технічні характеристики, а також матеріали та реактиви, що забезпечують точність вимірювання, за якістю не гіршою, ніж зазначені.*

## **Готування до випробування**

### *Приготування реактивів*

**Систему розчинників** готують у мірній колбі місткістю 100 см<sup>3</sup>, в яку вносять метилен хлористий, пентан та етиловий спирт у співвідношенні 18:1:1, закривають корком та ретельно перемішують.

На дно хроматографічної камери ставлять циліндр із хроматографічного паперу для кращого насичення парами розчинника.

В середину хроматографічної камери наливають систему розчинників товщиною шару 4 мм...5мм. Закривають кришкою та витримують 15 хвилин, поки камера наповниться парами розчинників.

**Метанол лужний** В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 96 см<sup>3</sup> метанолу та додають 4 см<sup>3</sup> розчину натрію гідроксиду молярної концентрації 1 моль/дм<sup>3</sup>, закривають корком, добре перемішують. Реактив має бути свіжоприготовленим.

### *Підготовка проби сусла.*

Мутні зразки сусла центрифугують упродовж 15 хвилин при 3000 обертів за хвилину. Фільтрація може призвести до зменшення кількості ізо-ксантогумолу

### *Підготовка проби пива.*

З проби пива видаляють діоксид вуглецю. Для цього циліндром відмірюють від 150 см<sup>3</sup> до 200 см<sup>3</sup> пива, наливають у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять до температури 20±1°C, закривають пробкою з одним отвором, через який пропущено тонку трубку для виходу діоксиду вуглецю, закріплюють в апараті для струшування і струшують від 20 хв до 30 хв.

Дозволено струшувати колбу вручну. При цьому колбу з пивом струшують, закривши долонею, періодично відкриваючи її, доки не припиниться відчуття тиску зсередини.

Освітлюють мутне пиво шляхом центрифугування при 3000 оборотах за хвилину впродовж 15 хвилин. Фільтрування не допускається.

Спектрофотометр готують до роботи згідно з вимогами Настанови з експлуатації.

### ***Випробування***

Із зразка пива (пивного сусла), звільненого від діоксиду вуглецю відбирають піпеткою 30 см<sup>3</sup> пива (пивного сусла) і переносять в мірну колбу з притертим корком місткістю 200 см<sup>3</sup>, додають 1 см<sup>3</sup> розчину 3 н соляної кислоти і 10 см<sup>3</sup> діетилового ефіру, закривають корком і струшують на апараті для струшування 5 хвилин. Вміст колби повільно для запобігання утворення суспензії переносять по стінці в циліндр з притертим корком місткістю 50 см<sup>3</sup> і залишають на 1 годину у спокої для поділу фаз.

Верхній шар являє собою діетилово-ефірний екстракт гірких речовин, ксантогумолу та ізоксантогумолу пива (сусла) і використовується для визначення вмісту ксантогумолу та ізоксантогумолу.

На відстані 15 мм від нижнього краю на пластинку «Силуфол» наносять у вигляді точки мікропіпеткою 1 см<sup>3</sup> отриманого екстракту діетилового ефіру. Відстань між точками має бути 20-25 мм. Пластинки ставлять у хроматографічну камеру, в яку попередньо наливають систему розчинників (метилен хлорид – пентан – етанол (18:1:1) товщиною шару 4мм...5 мм. Хроматографічне дослідження екстракту проводять у трикратному повторенні.

Хроматографування завершують, коли фронт розчинників сягне верхнього краю пластинки. Пластинку виймають, висушують, продивляються в УФ-світлі за допомогою ультрафіолетової лампи, відмічають контури плями ізоксантогумолу скляною голкою та вирізають її. У УФ-світлі пляма ізоксантогумолу має яскраво-блакитний колір.

***Спектрофотометричне визначення.*** Вирізану пляму ізоксантогумолу поміщають у пробірки та екстрагують 10 см<sup>3</sup> свіжоприготовленого лужного метанолу та інтенсивно струшують упродовж хвилини. Освітлений екстракт наливають у кювету з товщиною поглинаючого шару 10 мм і вимірюють оптичну густину. Максимум поглинання ізоксантогумолу в лужному метанолі знаходиться за довжини хвилі 331 нм. Контрольним розчином є екстракт лужного метанолу з ділянки пластинки, вільної від гірких речовин, ксантогумолу та ізоксантогумолу.

1 мг еталонного ізоксантогумолу, розчиненого в 10 см<sup>3</sup> лужного метанолу, за такої довжини хвилі має оптичну густину  $E = 8,43$ .



### **Опрацювання результатів.**

Масову концентрацію ізоксантогумолу (ІКс) в мг/см<sup>3</sup> обчислюють за формулою:

$$\text{ІКс} = \frac{E_{331} \cdot V_2}{E_1 \cdot V_1 \cdot V_3}, \text{ мг/см}^3$$

Або

$$\text{ІКс} = \frac{E_{331} \cdot V_2 \cdot 1000}{E_1 \cdot V_1 \cdot V_3}, \text{ мг/дм}^3$$

$E_{1(331)}$  – оптична густина 1 мг еталонного ізоксантогумолу, розчиненого в 10 см<sup>3</sup> лужного метанолу,  $E_{1(331)}=8,43$ ;

$E_{331}$  – величина оптичної густини ізоксантогумолу в лужному метанолі досліджуваного зразка пива (сусла);

$V_1$  – об'єм пива, взятий для дослідження,  $V_1 = 30 \text{ см}^3$ ;

$V_2$  – об'єм діетилового ефіру, взятого для екстрагування,  $30 \text{ см}^3$  пива,

$V_2 = 10 \text{ см}^3$ ;

$V_3$  – об'єм діетилового ефіру, нанесеного на пластинку «Силуфол»,  
 $V_3 = 1 \text{ см}^3$ ;

Підставляючи відповідно дані, формула має вигляд

$$\text{ІКс} = \frac{10 \cdot E_{331} \cdot 1000}{8,43 \cdot 30 \cdot 1}, \text{ мг/дм}^3$$

або

$$\text{ІКс} = \frac{E_{331} \cdot 1000}{25,29}, \text{ мг/дм}^3$$

Розрахунки роблять до другого десяткового знака, округлюючи до першого десяткового знака. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### **Збіжність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби, отриманих одним оператором в одній лабораторії за однакових умов не повинна перевищувати  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ .

### **Відтворюваність результатів**

Допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виконаних для однієї і тієї самої проби в різних лабораторіях одним методом – не повинна перевищувати  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ .

**Примітка:** вміст ізоксантогумолу в пиві становить 1-5 мг/дм<sup>3</sup>.

## РОЗДІЛ 12

### **МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ОЦІНКИ ПИВОВАРНИХ ЯКОСТЕЙ ХМЕЛЮ СЕЛЕКЦІЙНИХ СОРТІВ ТА ПРОДУКТІВ ЙОГО ПЕРЕРОБКИ**

Впродовж багатьох століть хміль, як основний компонент при варінні пива, надає напою не лише традиційної гіркоти, але і неповторний хмельовий аромат та особливі смакові нотки і вишукану пряність. Сучасні сорти хмелю здатні збагатити пиво всім спектром смаків і ароматів від свіжоскошеного різнотрав'я до тропічних фруктів. Відбувається це завдяки різноманіттю гірких сполук, ефірної олії та ароматичних речовин, що містяться в шишках хмелю і надають пиву своєрідного хмельового аромату та смаку. Тому в задачу досліджень входило визначити придатність тих чи інших сортів хмелю для виготовлення пива, що дозволить на базі цих сортів розширити асортимент вітчизняного пива, створити нові його стилі та сорти, розширити внутрішній ринок пива, створити передумови виходу його на експорт.

З розвитком у пивоварінні нового тренду Craft beer, з розширенням асортименту пива та створенням авторських сортів все частіше пивовари використовують різноманітну хмелепродукцію для створення спеціальних профілей аромату в пиві, стимулюючи застосування більшої різновидності сортів хмелю.

В умовах виробництва при визначенні пивоварних якостей хмелю обмежуються визначенням його органолептичних ознак та хімічним аналізом. Але сорти хмелю мають настільки різний кількісний та якісний склад хімічних речовин, що в такий спосіб важко передбачити, яким буде букет смакових та ароматичних властивостей пива, його стійкість в процесі реалізації та інші показники. Надійне визначення пивоварних якостей хмелю можливе лише за поєднання органолептичного, хімічного аналізів і дослідного варіння пива.

Авторами розроблено методику визначення технологічної оцінки пивоварних якостей хмелю селекційних сортів та продуктів його переробки, що передбачає поєднання органолептичного та біохімічного аналізу даного хмелю з приготуванням пива, його дегустацією з наданням сенсорної оцінки та фізико-хімічним аналізом, що представлено на рисунку 12.1.

Методика включає органолептичну оцінку якості шишок хмелю та хмелепродуктів згідно нормативно-технічної документації, біохімічну та технологічну оцінку селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки.



Рис. 12.1 Методика визначення технологічної оцінки пивоварних якостей хмелю селекційних сортів та продуктів його переробки

Органолептична оцінка шишок селекційних сортів хмелю згідно нормативно-технічної документації включає встановлення аромату, визначення кольору, стану лупулінових зерен, масової частки насінні, хмельових домішок, ушкодження хмелю шкідниками та пліснявою.

Органолептична оцінка гранул тип 90 селекційних сортів хмелю згідно нормативно-технічної документації включає встановлення аромату та визначення кольору. Біохімічна оцінка включає визначення біохімічних показників якості хмелю досліджуваних сортів та хмелепродукції.

Однією із складових методики є розроблений метод визначення технологічної оцінки пивоварних якостей селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки за допомогою міні-пивоварні, який включає дослідження та наукове обґрунтування впливу біохімічних сортових особливостей хмелю та продуктів його переробки на якість виробничого процесу, їх перероблення в процесі пивоваріння та аналізу готової продукції, включаючи фізико-хімічні, органолептичні показники та сенсорну смако-ароматичну дегустаційну оцінку пива.

### **12.1 Метод визначення технологічної оцінки пивоварних якостей селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки за допомогою міні-пивоварні**

Авторами була розроблена, виготовлена і задіяна в Інституті сільського господарства Полісся НААН України міні-пивоварня потужністю 100 л за цикл, яка повністю моделює умови реальних підприємств, компактна і дає можливість досягти дослідних цілей. Масштаб такої моделі становить 1 : 100, тобто відповідає пивзаводу потужністю 3-3,5 млн. дал на рік з сушловарильним агрегатом на 3 тони засипу.

Міні-пивоварня виконана на основі вітчизняних серійних апаратів з використанням вітчизняних матеріалів та методів їх оброблення. Живлення електроенергією її здійснюється від міської електромережі без додаткової підстанції. Витрати сировини на одну варку пива становлять:

- солоду – 25-30 кг;
- хмелю, залежно від вмісту  $\alpha$ -кислот в ньому – 0,2-0,4 кг;
- води на технологічні цілі – 0,2 м<sup>3</sup>;
- обслуговуючий персонал – 3 чоловіки.

На рис. 12.2 зображена апаратурно-технологічна схема міні-пивоварні.

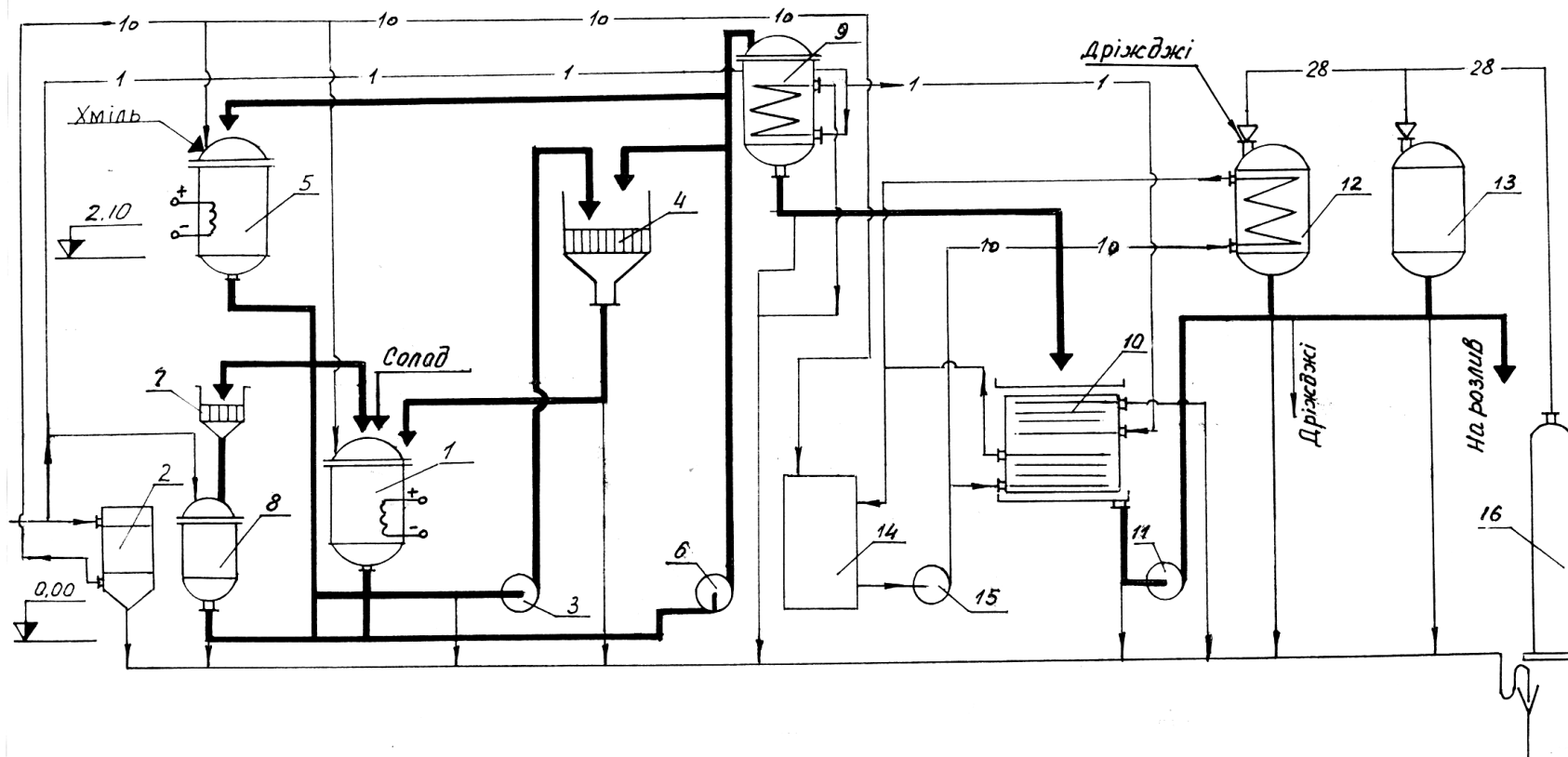


РИСУНОК 12.2 АПАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА МІНІ-ПИВОВАРНІ

- 1 - заторний апарат
- 2 - фільтр для води
- 3 - роторний насос
- 4 - фільтраційний апарат
- 5 - суслотварильний апарат
- 6 - відцентровий насос

- 7 - хмелевідокремлювач
- 8 - збірник суслу
- 9 - відстійник суслу
- 10 - зрошувальний охолоджувач
- 11 - відцентровий насос

- 12 - ємкість для бродіння
- 13 - ємкість для дображування
- 14 - резервуар для охолодженої води
- 15 - відцентровий насос
- 16 - балон з вуглекислотою

Умовні позначення } — 1 — - водопровідна вода;  
 — 1<sub>0</sub> — - очищена вода;

————— - цільовий продукт;  
 — 28 ——— - вуглекислий газ;  
 — 29 ——— - дріжджі.

Міні-пивоварня включає сушварильне відділення, відділення для охолодження сусла, камеру бродіння та дві камери доброджування. До її складу входять також заторний, фільтраційний і два сушварильних апарати, охолоджувач сусла зрошувального типу, автономні класичні бродильні апарати та апарати для доброджування й інше допоміжне технологічне обладнання. Встановлені дві фреонові холодильні установки. Одна з них забезпечує в камері бродіння температуру 6-8 °С, друга – в камері доброджування 1-2 °С.

Приготування пивного сусла здійснюється за класичною технологією настійним способом. Завдяки тому, що в сушварильному відділенні два обопільнозамінні апарати, існує можливість виготовляти сусло різними способами.

Згідно апаратурно-технологічної схеми (рис. 12.2) в заторний апарат 1 надходить відфільтрована на фільтрі 2 вода. В цей же апарат закладають сухий подрібнений солод. При встановленому температурному режимі витримуються білкова і мальтозна паузи до повного оцукрювання. Оцукрений затор роторним насосом 3 подається до фільтраційного апарату 4. Фільтрація пивного сусла здійснюється самопливом у апарат 1. Дробина промивається гарячою водою, яка подається з іншого апарату 5, до необхідної концентрації сухих речовин сусла. Перші порції мутного сусла з апарату 1 відцентровим насосом 6 повертаються до фільтраційного апарату 4.

Кип'ятіння сусла з хмелем здійснюється в закритому сушварильному апараті 5. Охмелене сусло надходить самопливом на хмелевідокремлювач 7, а далі за допомогою відцентрового насосу 6 перекачується до відстійника сусла 9. Охолодження сусла проводиться в дві стадії: у відстійнику сусла 9 до температури 60 °С і на зрошувальному теплообміннику 10 до температури 6-7 °С. Теплообмінник має дві секції охолодження. Охоложене і відділене від осаду сусло зброджується за встановленого температурного режиму із спеціальними пивними дріжджами в ємкостях 12, встановлених в камері бродіння.

Після досягнення необхідної величини видимого екстракту, отримане молоде пиво відділяється від основної маси дріжджів. Дозрівання його проходить в герметично закритих апаратах для доброджування 13 у камерах доброджування під тиском, який підтримується на певному рівні спеціальними приладами – шпунтапаратами. Виготовлення пива в умовах міні-пивоварні при кожному циклі стабільно витримується заданий технологічний режим, що дає змогу визначати вплив саме дослідного хмелю чи хмелепродуктів на якість пива.

## Методика приготування пива в умовах міні-пивоварні

Сухий подрібнений солод змішується з 4-5 кратною кількістю води за температури води 52 °С. Температура затору при цьому становить 49 °С. При безперервному перемішуванні витримується білкова і мальтозна паузи до повного оцукрювання.

Процес проводиться за таким температурним режимом:

- Підігрівання затору до 52° С – 5 хв.
- Витримка при 52° С – 20 хв.
- Підігрівання затору до 63° С – 11 хв.
- Витримка при 63° С – 40 хв.
- Підігрівання затору до 70° С – 7 хв.
- Витримка при 70° С – 20 хв.
- Підігрівання затору до 72° С – 5 хв.
- Витримка при 72° С – до повного оцукрювання
- Оцукрений затор підігрівається до 76-78° С і передається на фільтрацію.

Оцукрювання затору здійснюється за рахунок ферментів солоду за температури 62-75° С. В результаті ферментативного гідролізу більша частина сухих речовин солоду переходить у розчин. Ці розчинні сухі речовини є екстрактивними речовинами, а водний розчин екстрактивних речовин є сушлом. Після фільтрації отримуємо перше сушло. Залишки екстрактивних речовин із дробини вимиваються гарячою водою, яка має температуру 78° С до необхідної концентрації сухих речовин сусла.

Відфільтроване сушло кип'ятиться з хмелем досліджуваних сортів або хмелепродуктом. Мета кип'ятіння – екстрагування із хмелю гірких і ароматичних речовин, здійснення ароматизації сусла, коагуляція білків, доведення сусла до встановленого вмісту сухих речовин, стабілізація його складу, активізація ферментів і стерилізація сусла.

Нормування хмелю проводиться згідно з Технологічною інструкцією із застосування в пивоварінні хмелю і продуктів його переробки ТИ 10-04-06-136-87 за вмістом  $\alpha$ -кислот в ньому. Загальна тривалість кип'ятіння сусла 1,5-2 год., в тому числі з хмелем 1-1,5 год. 30-ти хвилинне кип'ятіння сусла до внесення хмелю дозволяє отримати пиво з більш чистим смаком і кращим подальшим освітленням. Хміль або продукти його переробки вносяться в два прийоми: 85% від загальної кількості через 30 хв. від початку кип'ятіння і 15% – за 15 хв. до кінця кип'ятіння для ароматизації пива. Режим внесення хмелю або хмелепродукції

при необхідності можна змінювати. Гаряче охмелене сусло відділяється від хмельової дробини і чисте сусло повільно, протягом двох годин, охолоджується до температури 60° С. Під час охолодження сусло освітлюється, випадає осад, що складається в основному з білкових речовин, поліфенолів і хмельових смол та інших органічних і мінеральних речовин.

Далі сусло швидко охолоджується до початкової температури бродіння – 6-7° С. На цій стадії знижується температура сусла, сусло насичується киснем повітря, що сприяє нормальному розмноженню і життєдіяльності дріжджів.

Після цього охмелене і охолоджене сусло зброджується за температурного режиму впродовж 7- 9 діб зі спеціальними пивними дріжджами до одержання певного відсотку алкоголю, що відповідає даному сорту пива. Таким чином, під час бродіння проходить зброджування основної кількості цукрів, які знаходяться у суслі, з одержанням етилового спирту та вуглекислого газу. На цій стадії приготування пива в результаті життєдіяльності дріжджів утворюється значна кількість тепла, тому для дотримання необхідного температурного режиму проводиться охолодження. До кінця бродіння основна маса дріжджів осаджується і пиво освітлюється. По закінченню головного бродіння молоде пиво, яке доволі мутне, має своєрідний аромат та смак і не придатне до вживання, подається на доброджування для дозрівання та витримки, а використані дріжджі відбираються в приймальний збірник для промивки і підготовки до використання в наступному циклі головного бродіння. Доброджування пива проводиться за температури 1-3° С під тиском 0,4-0,7 атм. Вуглекислота, утворена при доброджуванні поступово розчиняється в пиві. Надлишок вуглекислоти створює тиск в апараті, який підтримується на певному рівні спеціальними приладами – шпунтапаратами.

При доброджуванні протікають ті ж процеси, що і при головному бродінні, але більш повільно, оскільки температура значно нижча, ніж при головному бродінні: насичення вуглекислотою, освітлення та дозрівання пива. На цій стадії і отримується готовий продукт – нефільтроване пиво.

Органолептична оцінка пива здійснюється на закритій дегустації згідно з вимогами до відповідного сорту пива. У готовому пиві визначають спектрофотометричну хмельову гіркоту, загальний вміст поліфенольних сполук, антоціаногенів та інші фізико-хімічні показники якості.

На дегустацію разом із зразками пива представляють і зразки хмелю, з якого воно виготовлене. Члени дегустаційної комісії одержують повну біохімічну характеристику хмелю на основі його фізико-хімічного аналізу, проводять його смакоароматичну органолептичну оцінку.



Хімічний склад хмелю визначається не лише за показниками чинних стандартів, а й за вмістом ефірної олії, компонентів загальних смол, поліфенолів за допомогою сучасних методів аналізу.

За матеріалами закритої дегустації і на основі хімічного аналізу пива та хмелю роблять остаточні висновки про пивоварні якості досліджуваного сорту хмелю. Якщо на випробування ідуть зразки селекційних сортів хмелю, то, безумовно, хміль має бути висушений і підготовлений з додержанням діючої науково обґрунтованої технології післязбиральної обробки та зберігання.

На основі таких випробувань дають рекомендації щодо особливостей використання того чи іншого сорту у виробничих умовах пивзаводів.

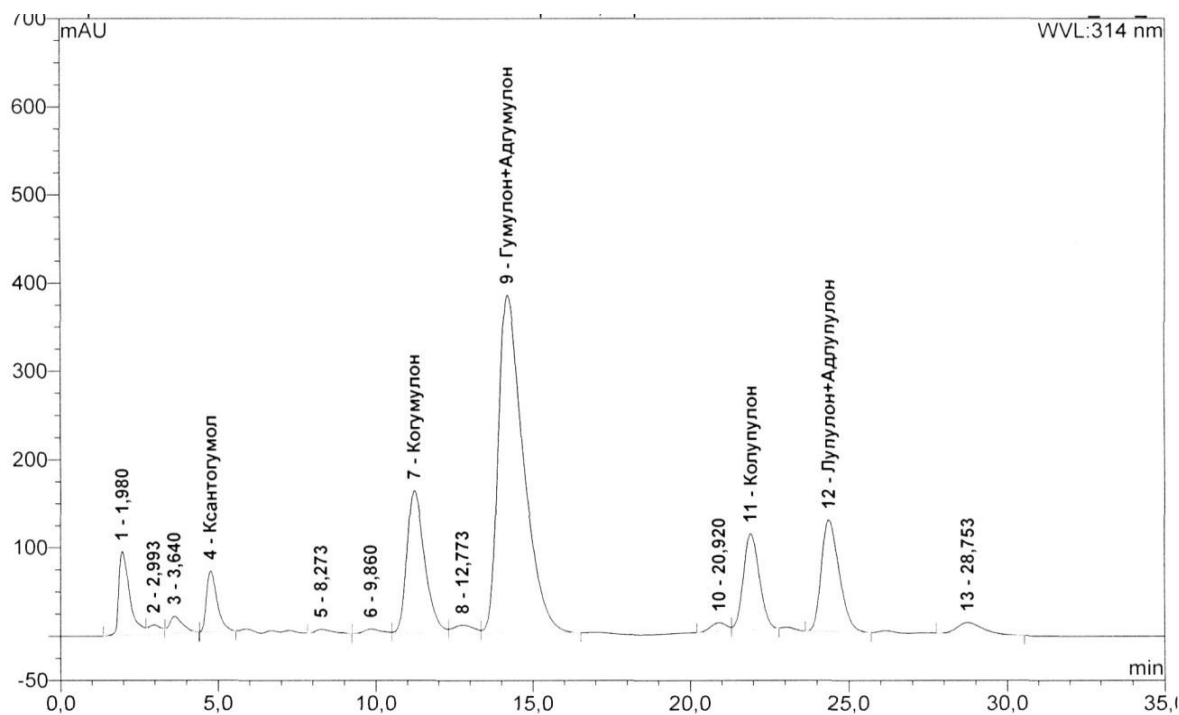
Запропонована міні-пивоварня відрізняється від існуючих тим, що у максимальній мірі відтворює та моделює умови реального пивзаводу, дозволяє отримувати пиво високої якості, стабільно витримувати заданий технологічний режим пивоваріння і, таким чином, виключати вплив сторонніх факторів на цей процес, дає змогу визначати вплив саме дослідного хмелю та хмелепродуктів на якість пива.

Використання розробленого методу визначення технологічної оцінки пивоварних якостей селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки за допомогою міні-пивоварні в наукових цілях дає можливість:

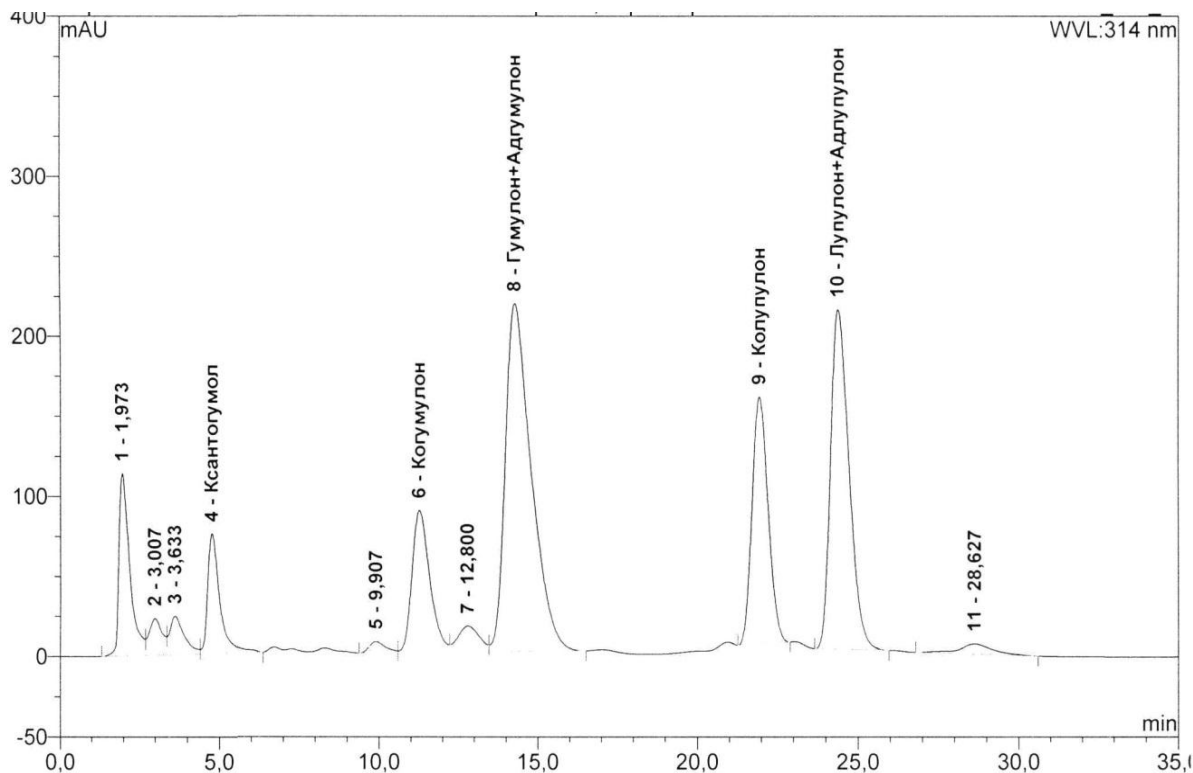
- використовувати в дослідженнях не лише стандартні показники хмелю (кількість гірких речовин, поліфенольних сполук та ефірної олії), а й такі більш складні чинники впливу на його якість, як кількість і якісний склад  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот, поліфенолів, ефірної олії, їх співвідношення, що, зокрема, дає змогу селекціонерам розширити можливості для створення нових сортів хмелю з оптимальним біохімічним складом;
- визначати оптимальні способи переробки хмелю та продуктів його переробки;
- відпрацьовувати технології виробництва нових сортів та стилів пива із заданими смакоароматичними характеристиками;
- досліджувати і впроваджувати у пивоваріння нові види сировини;
- використовувати компоненти нетрадиційної сировини для розробки нових видів напоїв профілактичного й оздоровчого характеру.

Таким чином розроблені методи є основою методології комплексного оцінювання селекційних сортів хмелю та хмелепродуктів, елементи якої гармонізовані до методик аналізу хмелепродукції Європейської пивоварної конвенції.

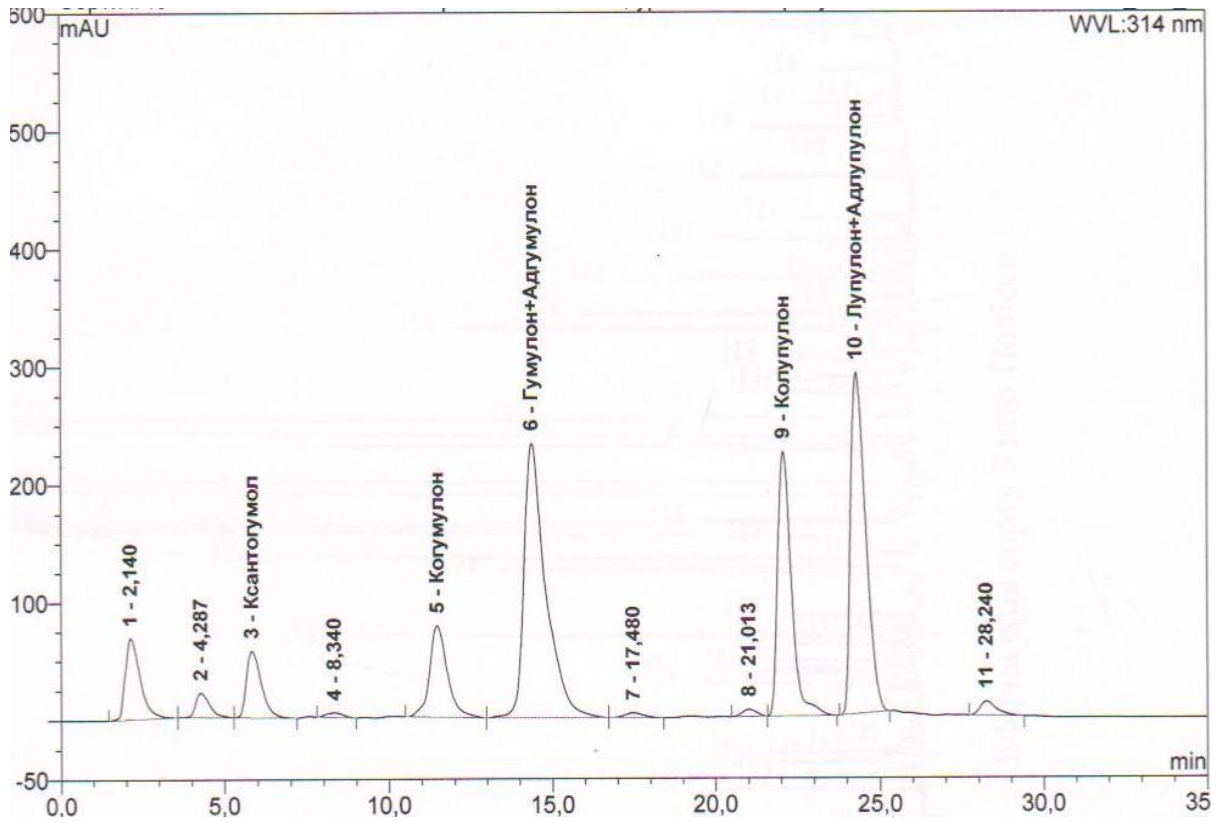
## Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю українських сортів



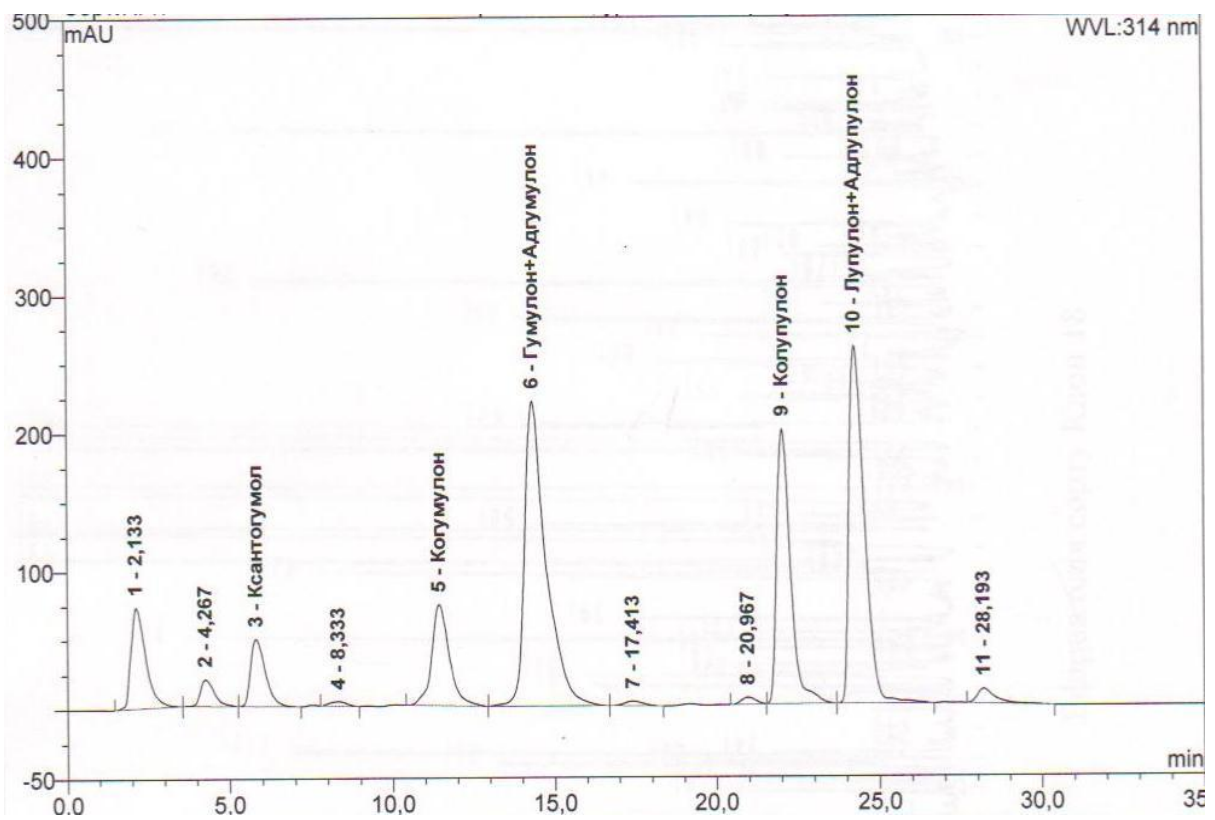
## Хроматограма складу гірких речовин хмелю сорту Альта



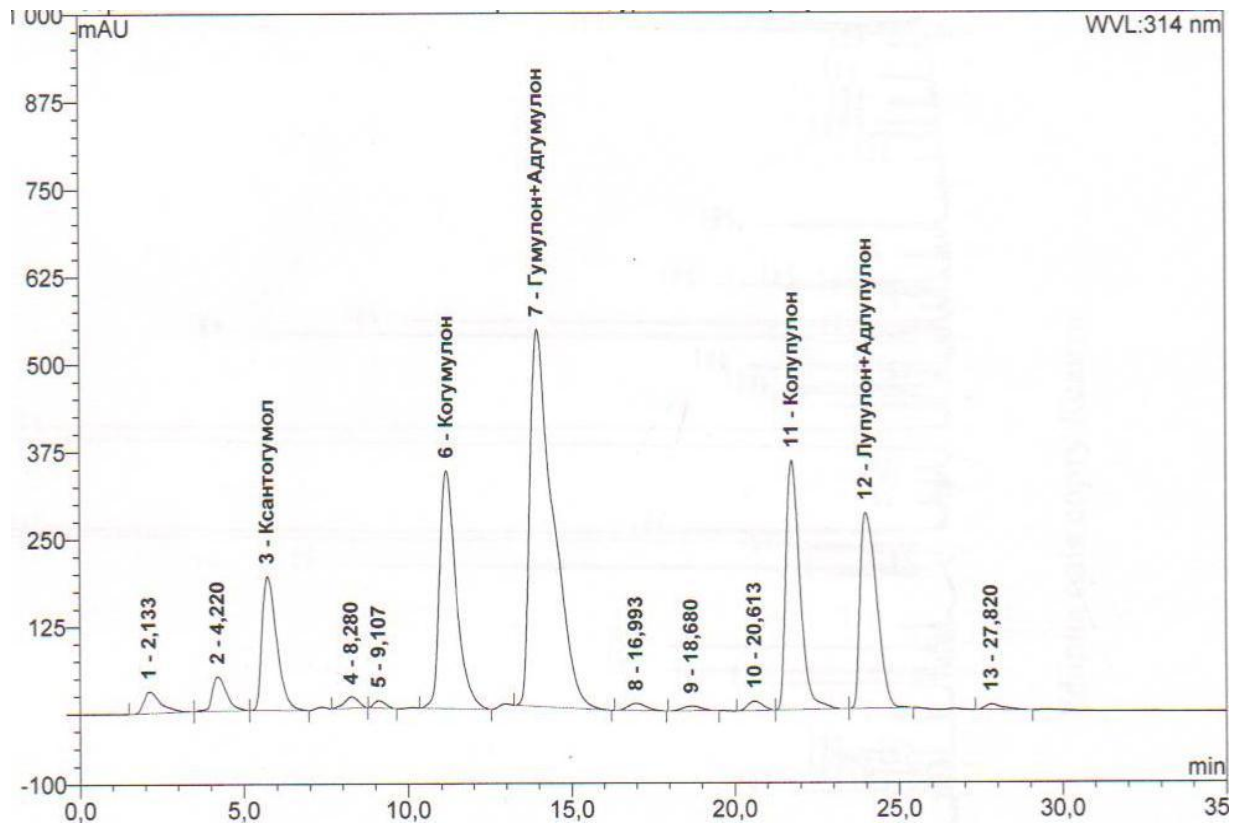
## Хроматограма складу гірких речовин хмелю сорту Заграва



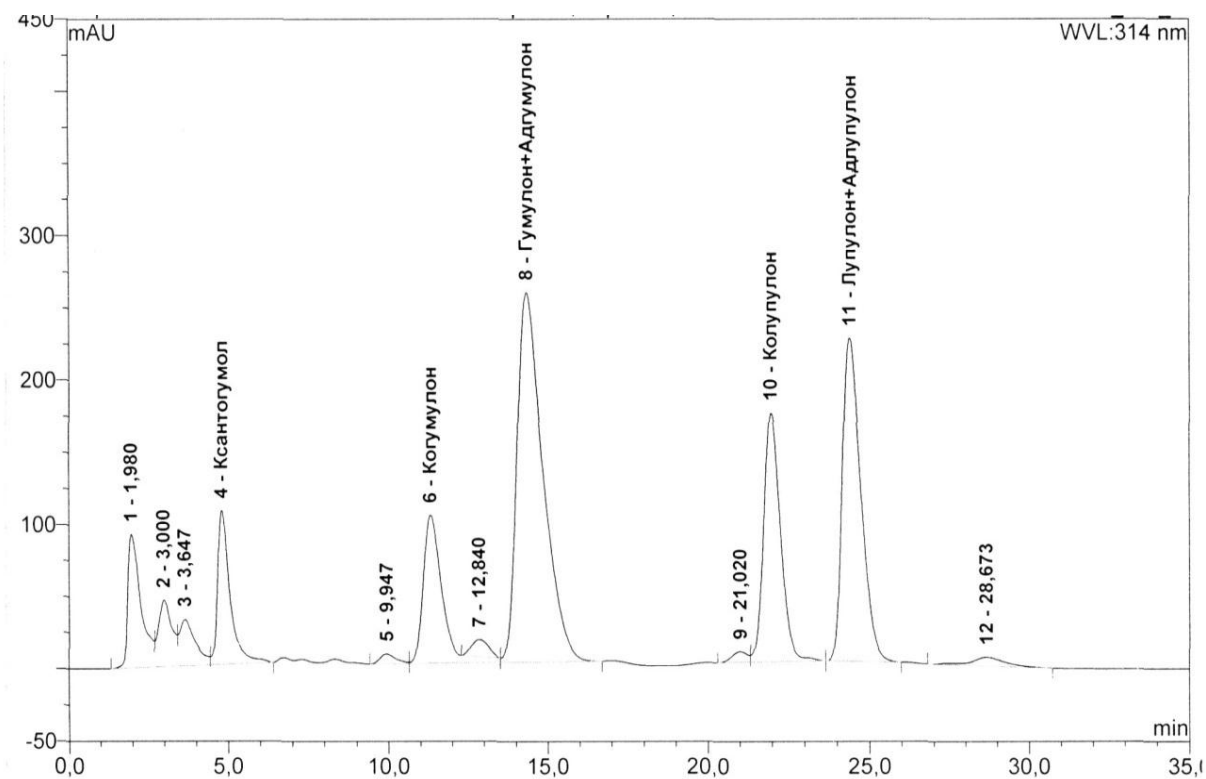
Хроматограма складу гірких речовин хмелю сорту Злато Полісся



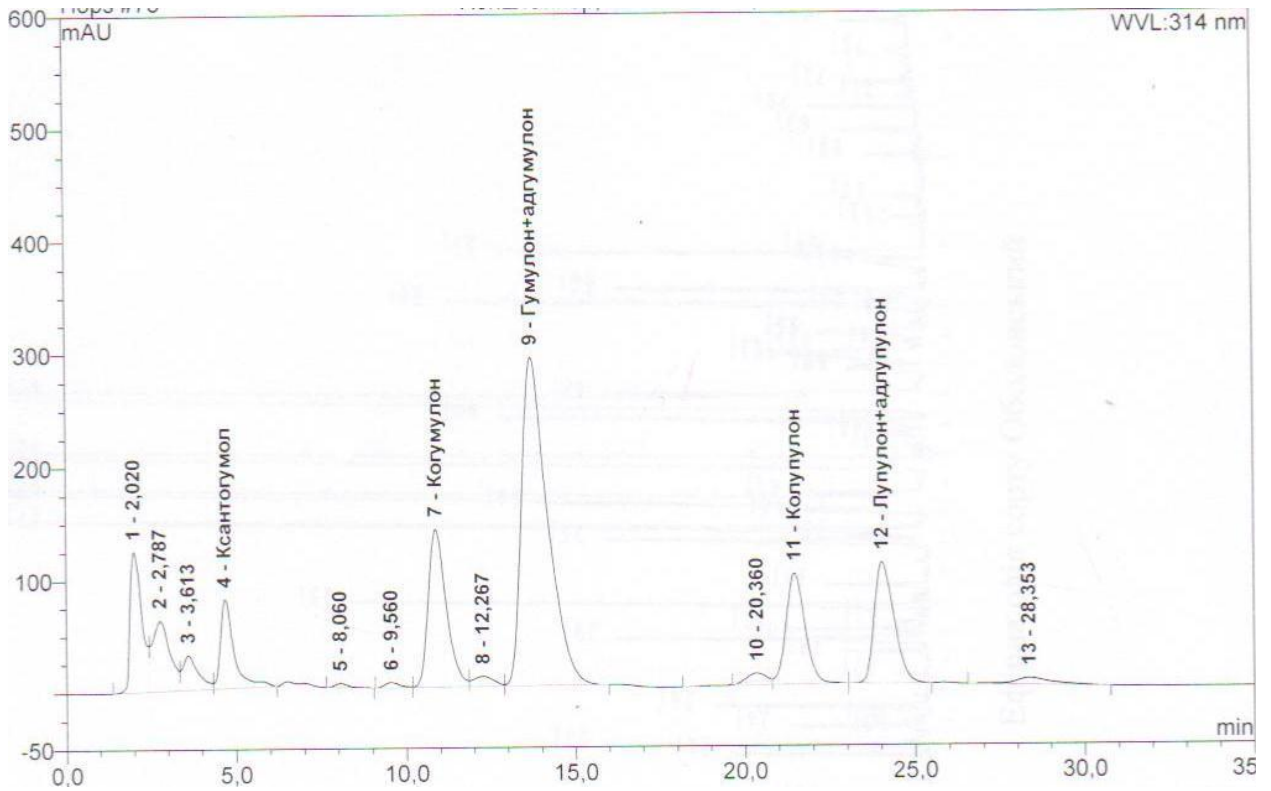
Хроматограма складу гірких речовин хмелю сорту Клон 18



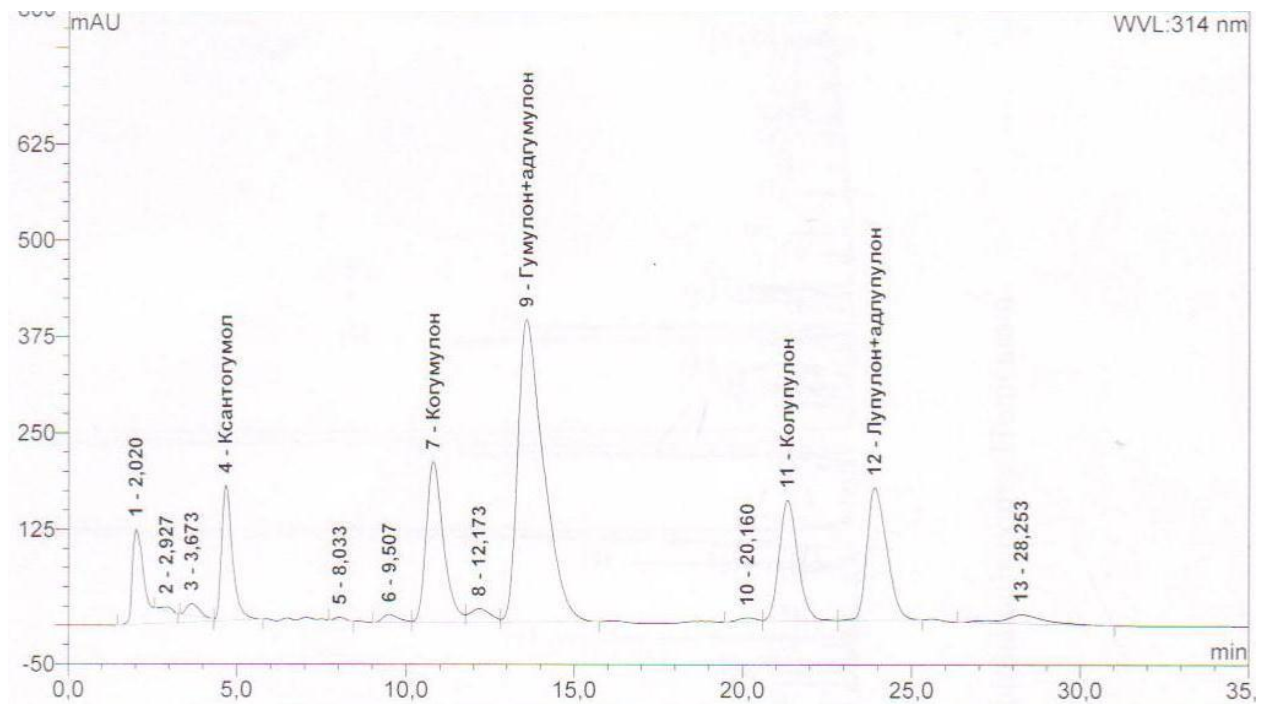
Хроматограма складу гірких речовин хмелю сорту Ксанта



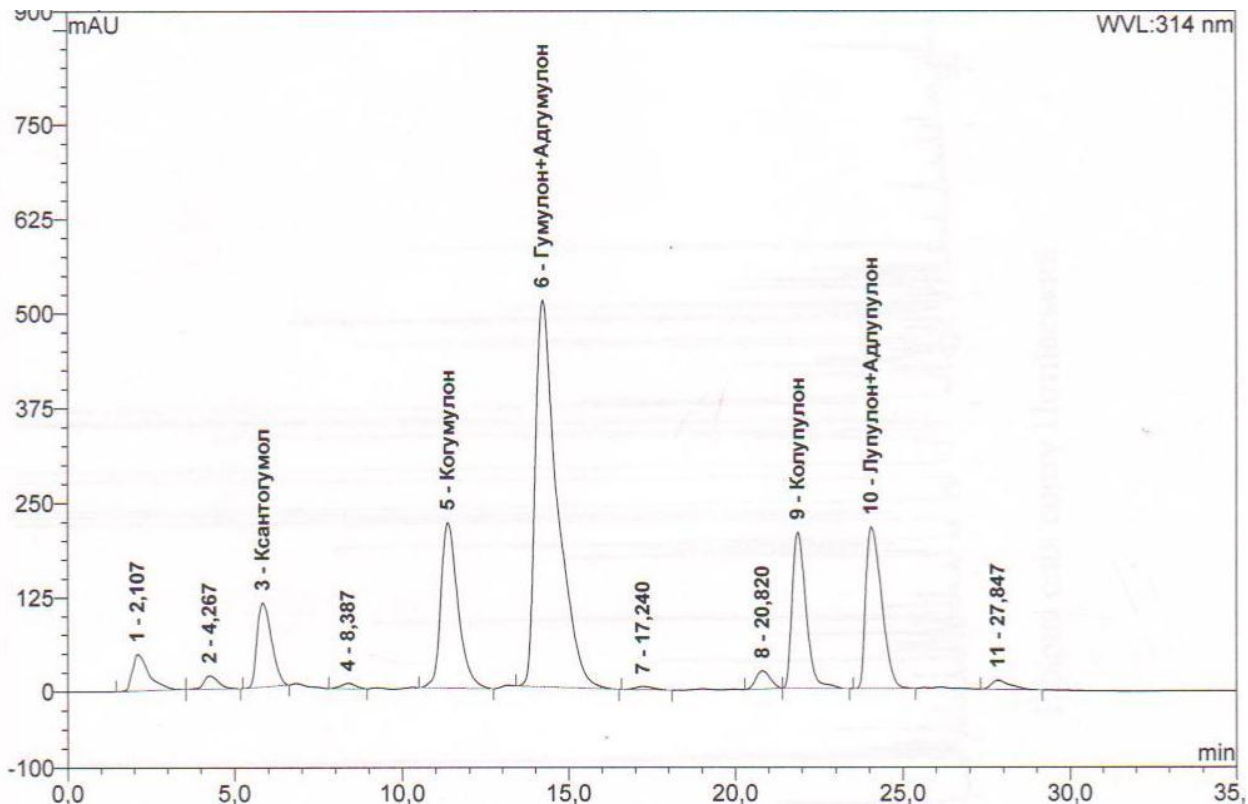
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Національний



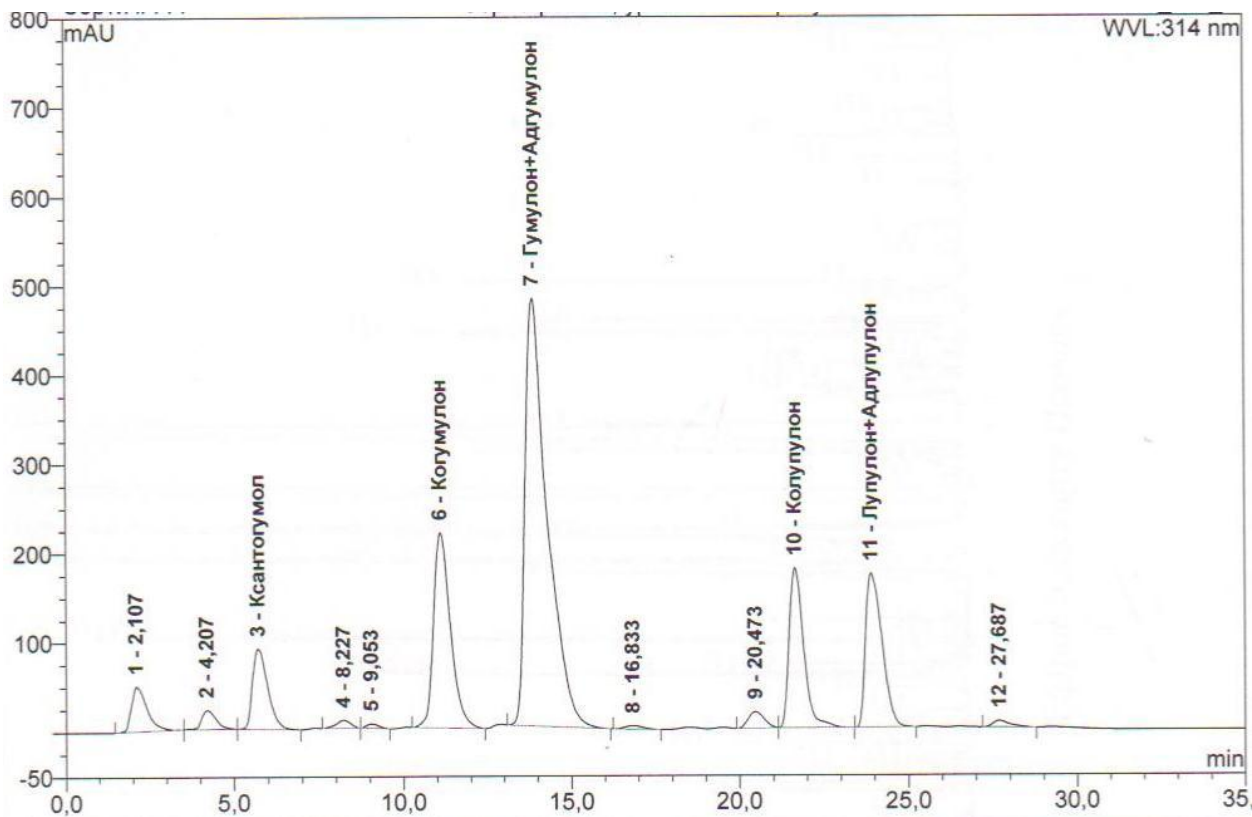
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Оболонський



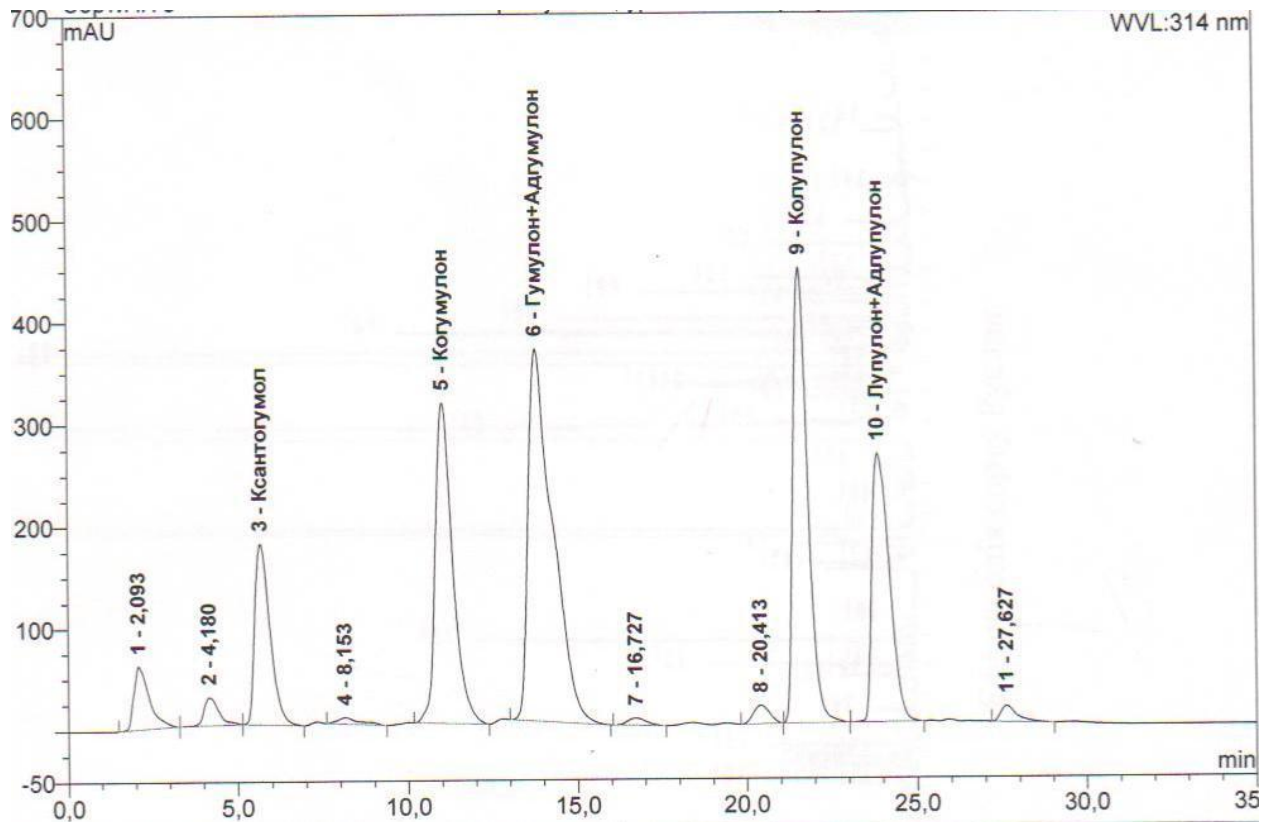
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Поліський



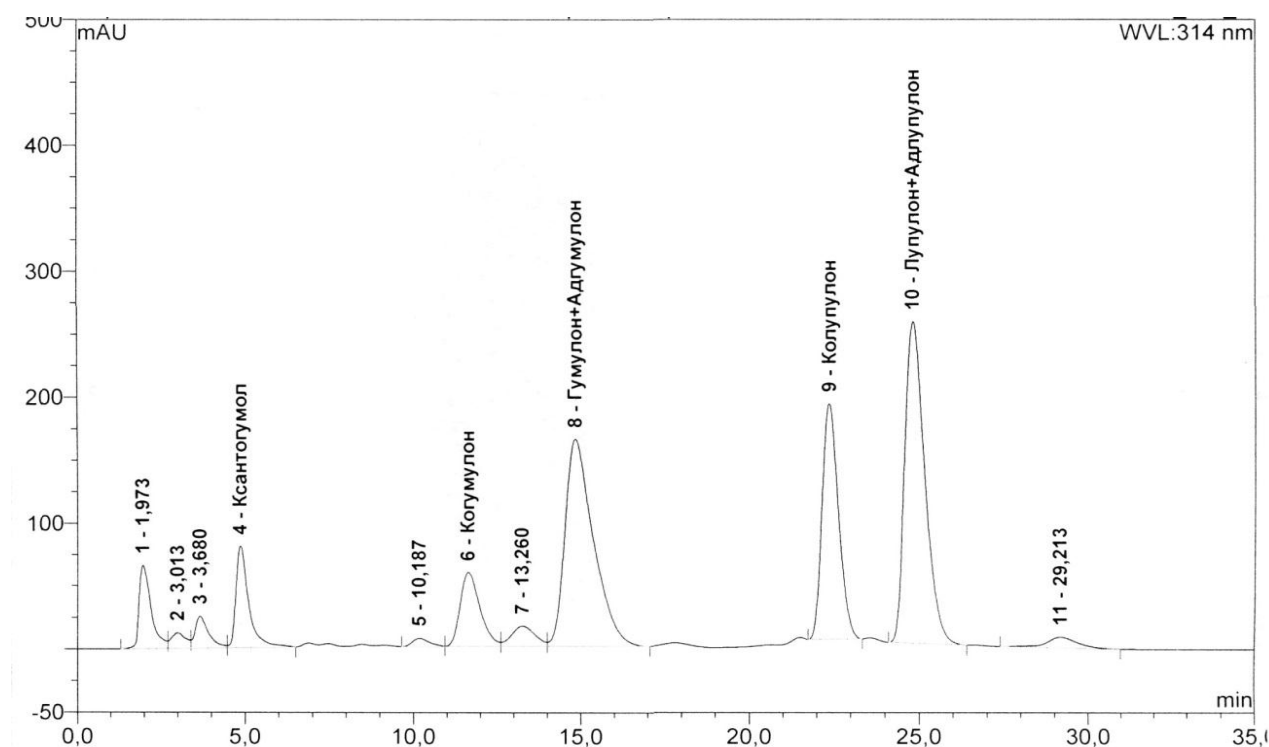
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Потіївський



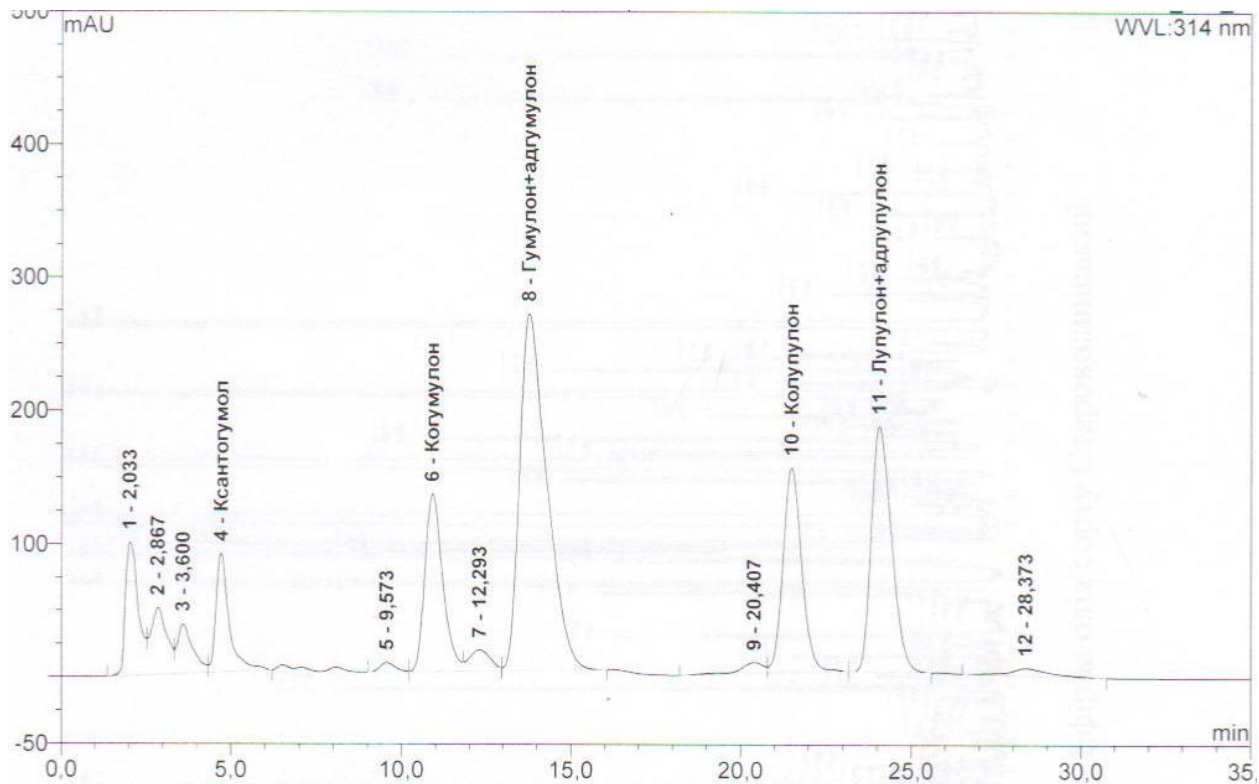
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Промінь



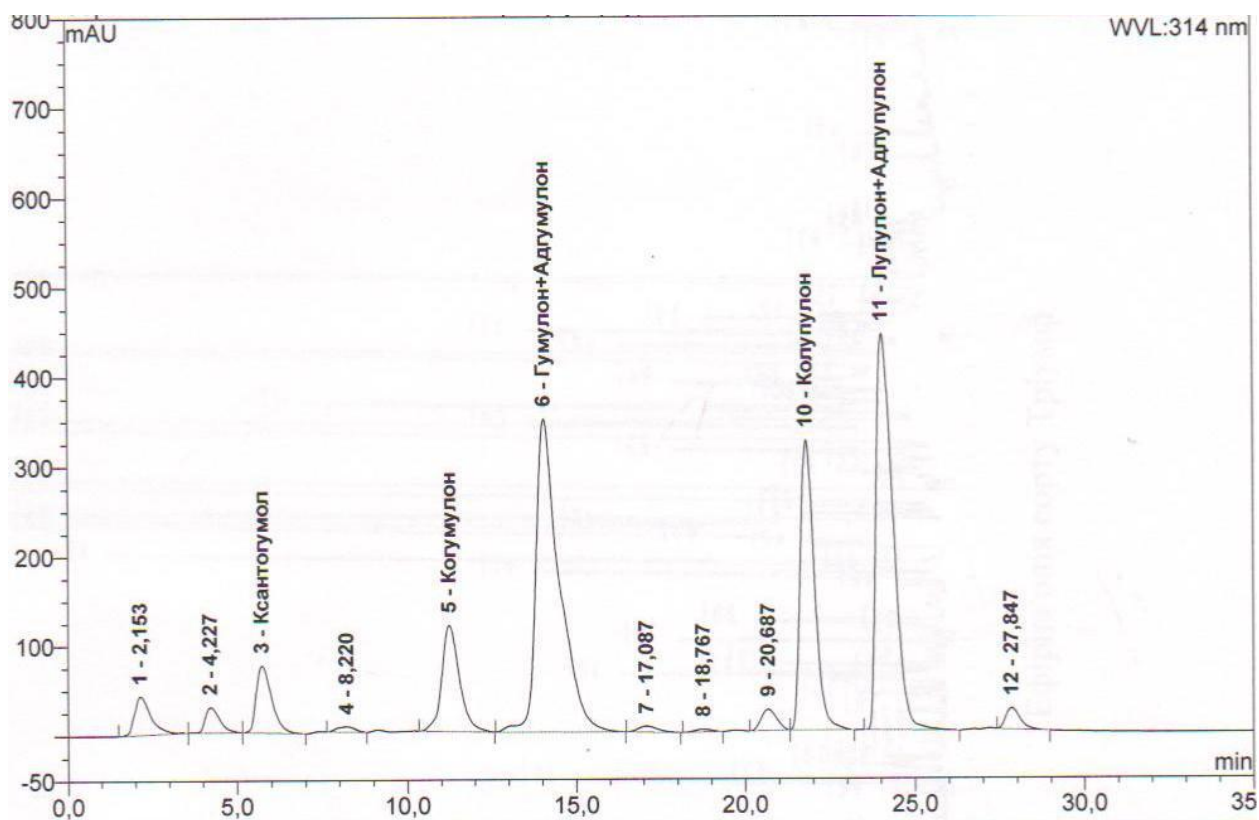
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Руслан



Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Слов'янка



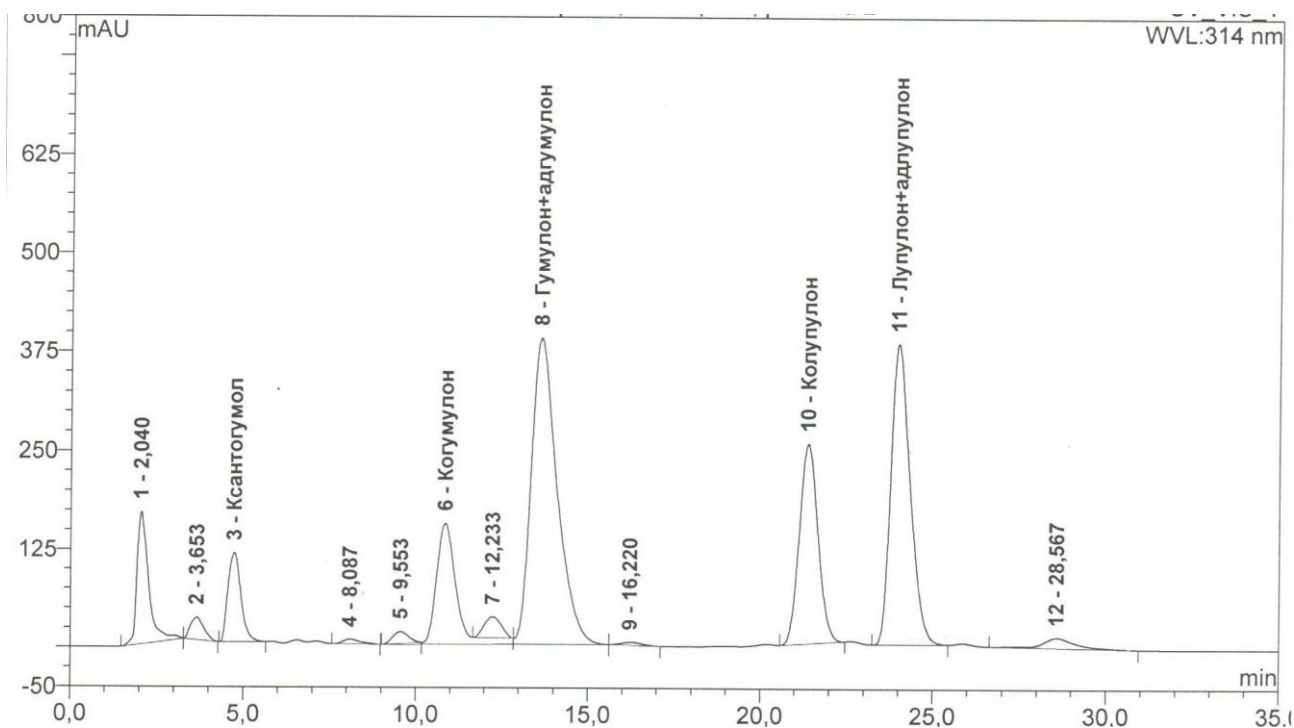
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Староволинський



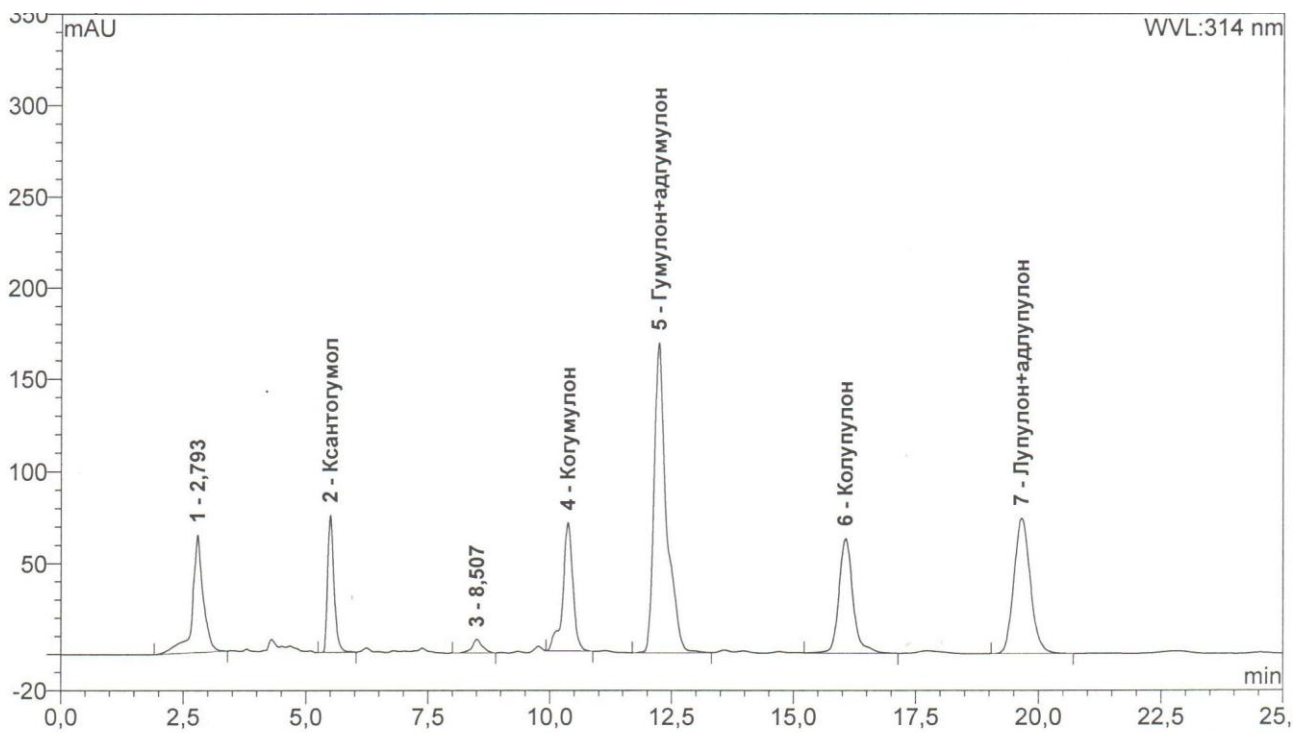
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Тріумф



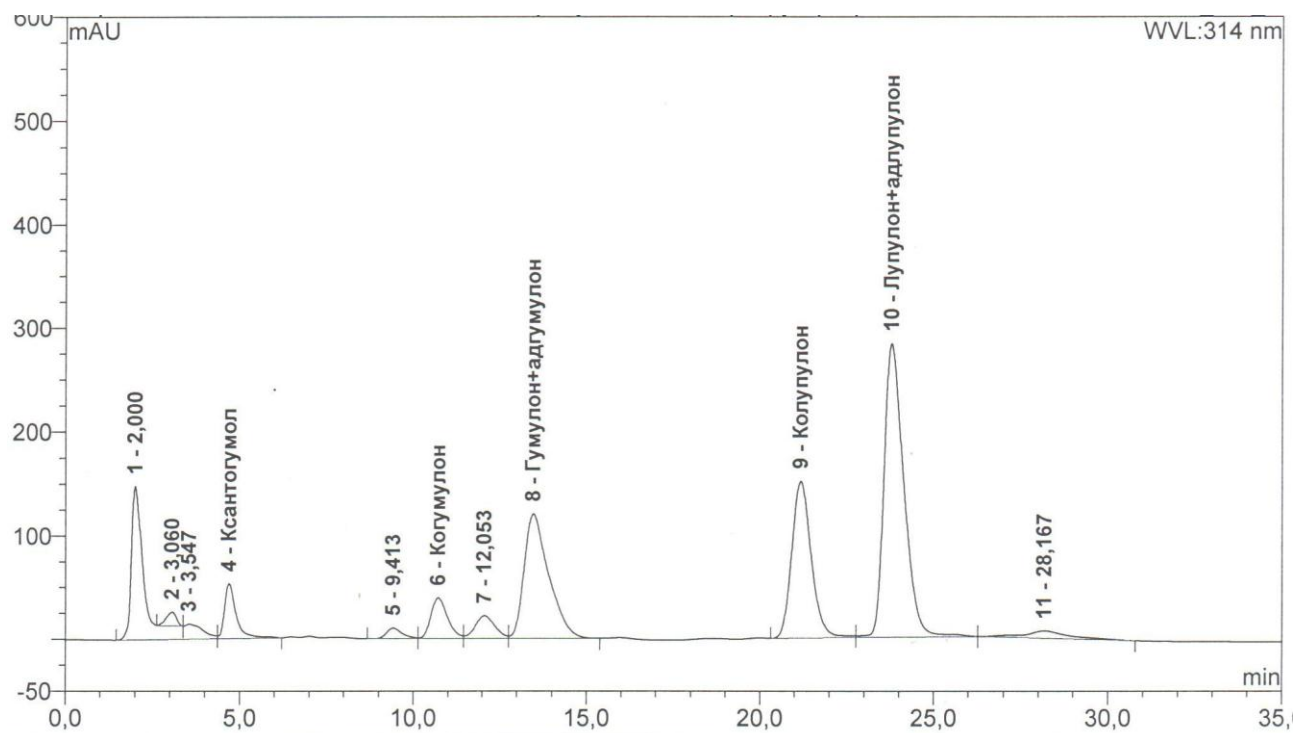
Хроматограми складу гірких речовин закордонних сортів хмелю



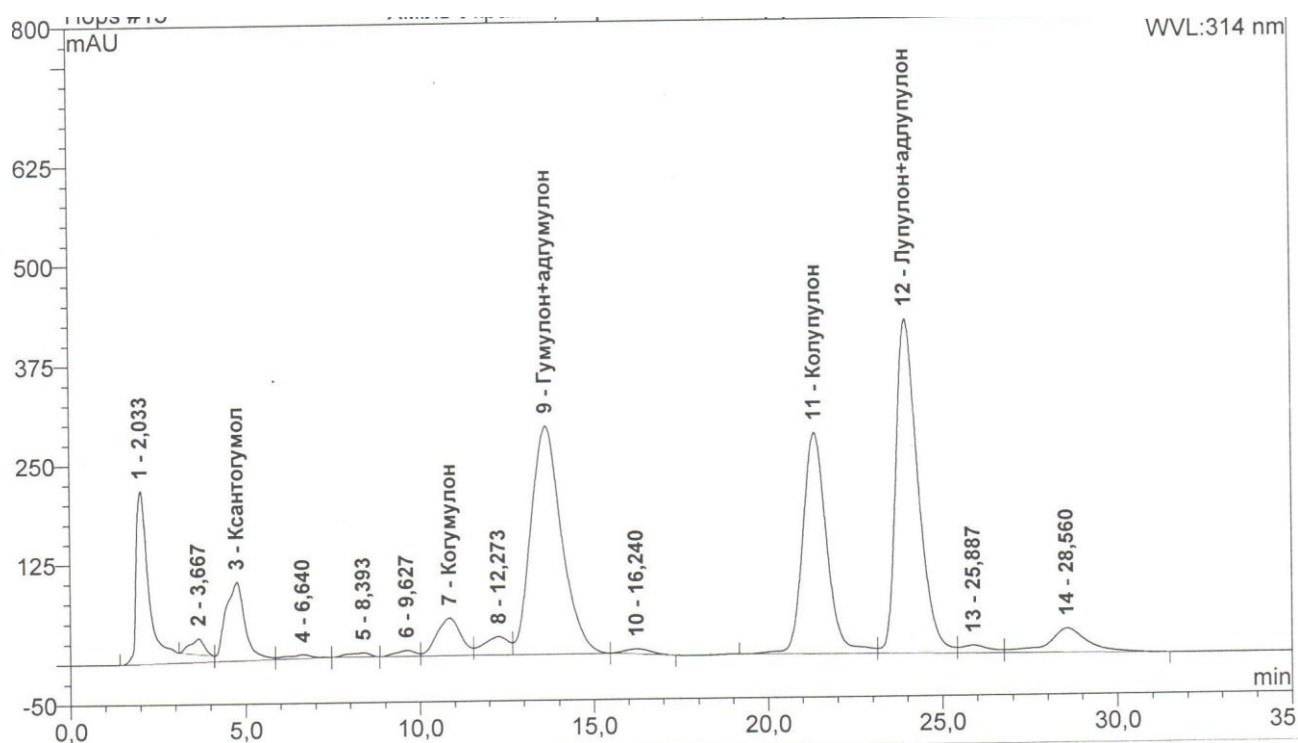
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Zaaz



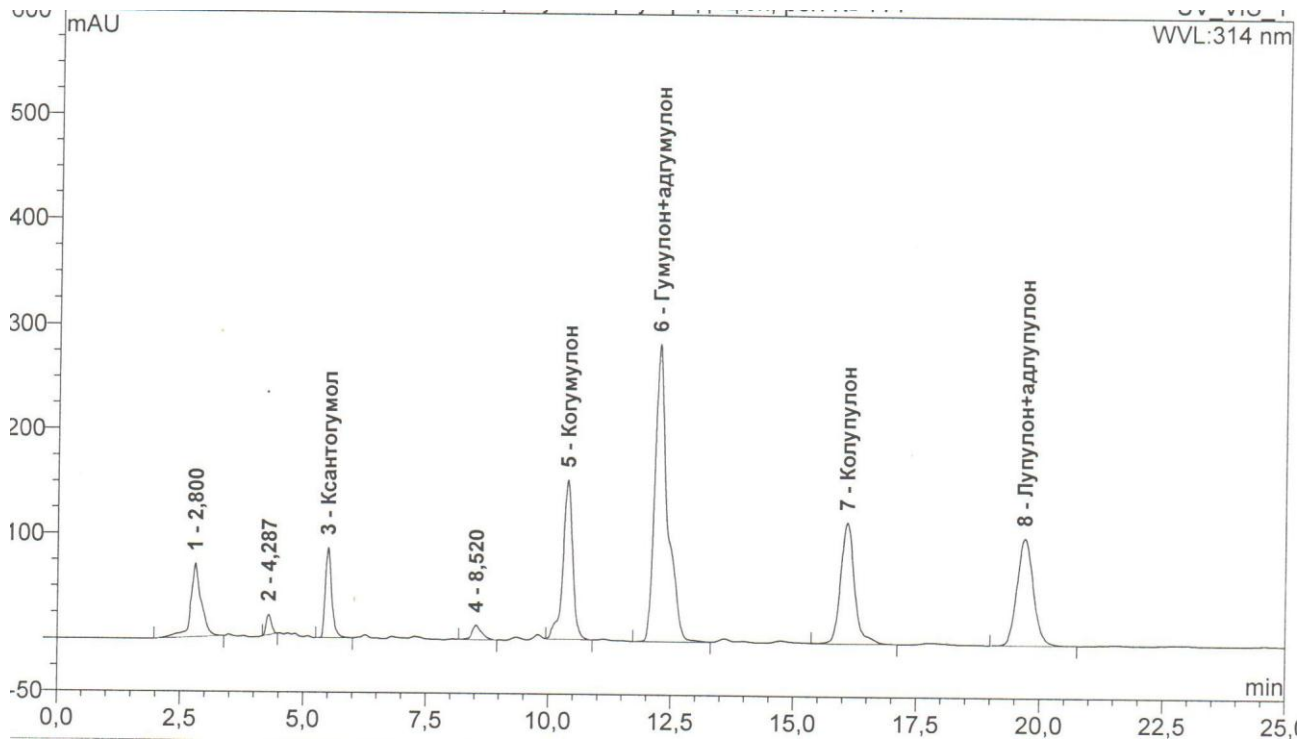
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Spalter Select



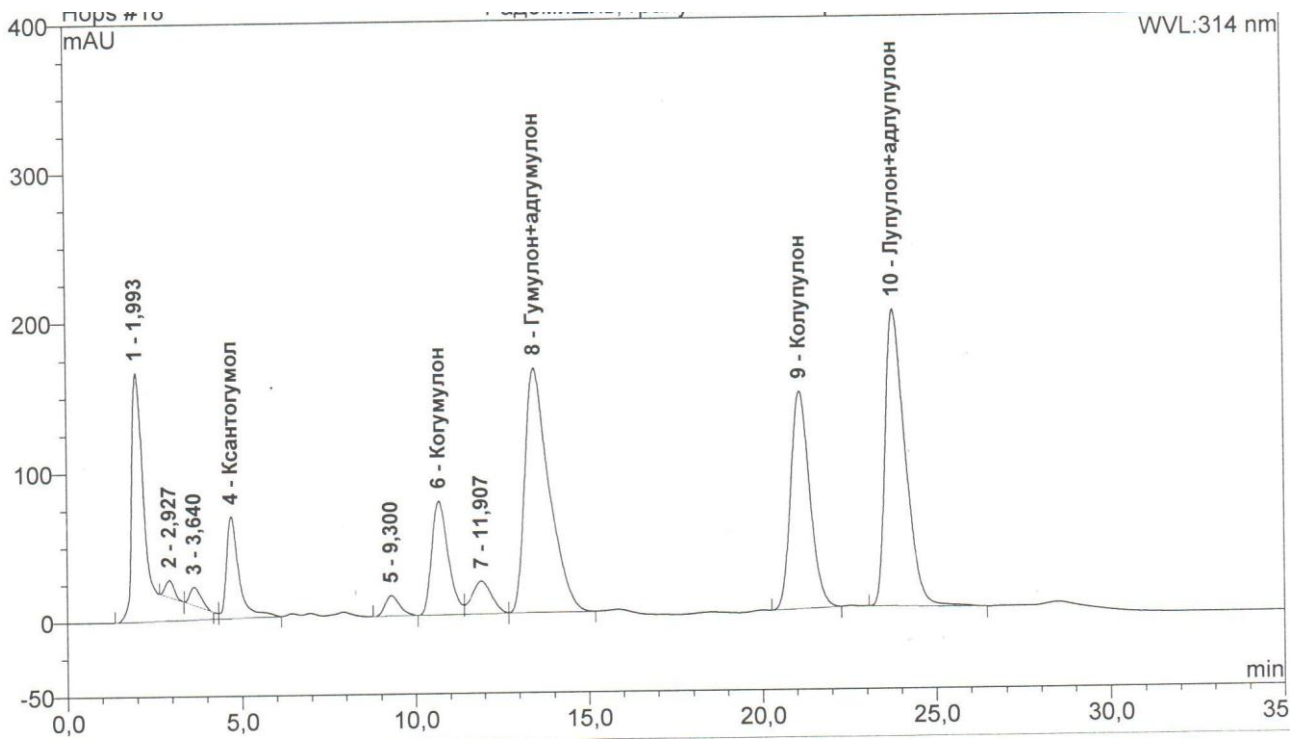
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Hersbrucker



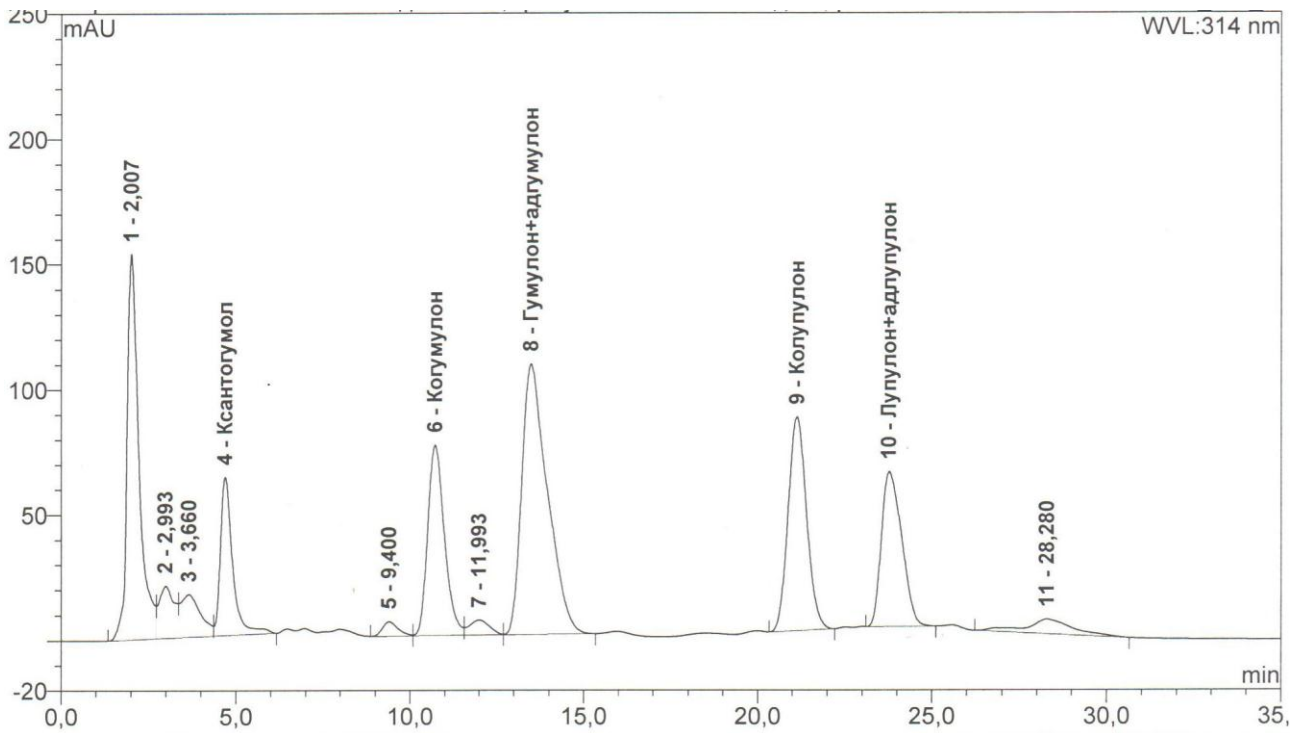
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Saphir



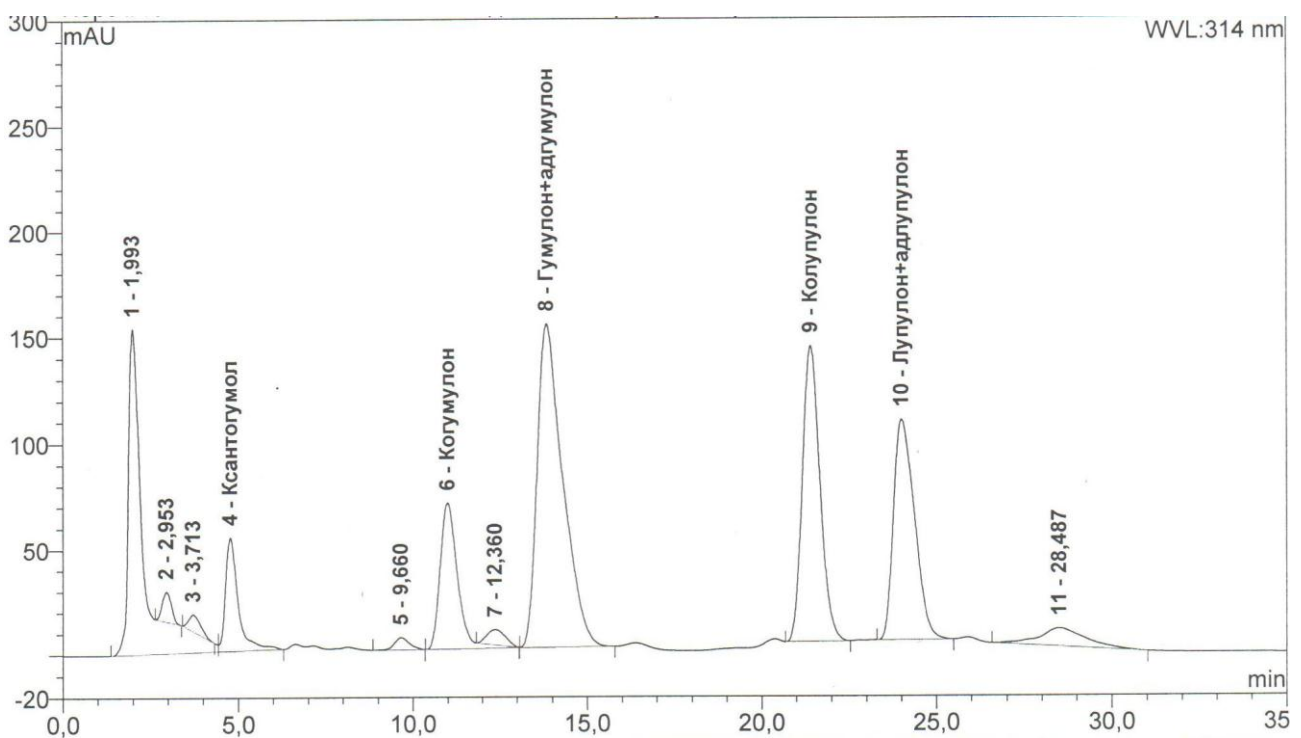
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Tradition



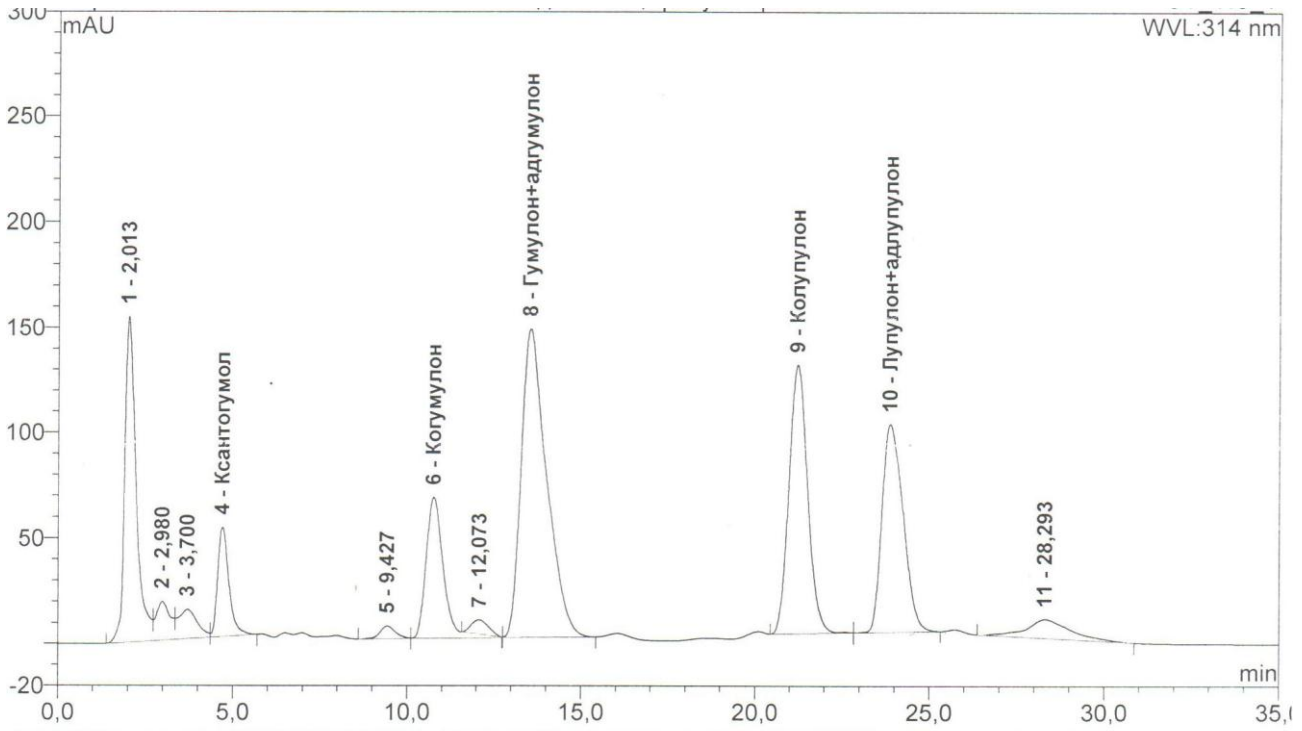
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Tettnanger



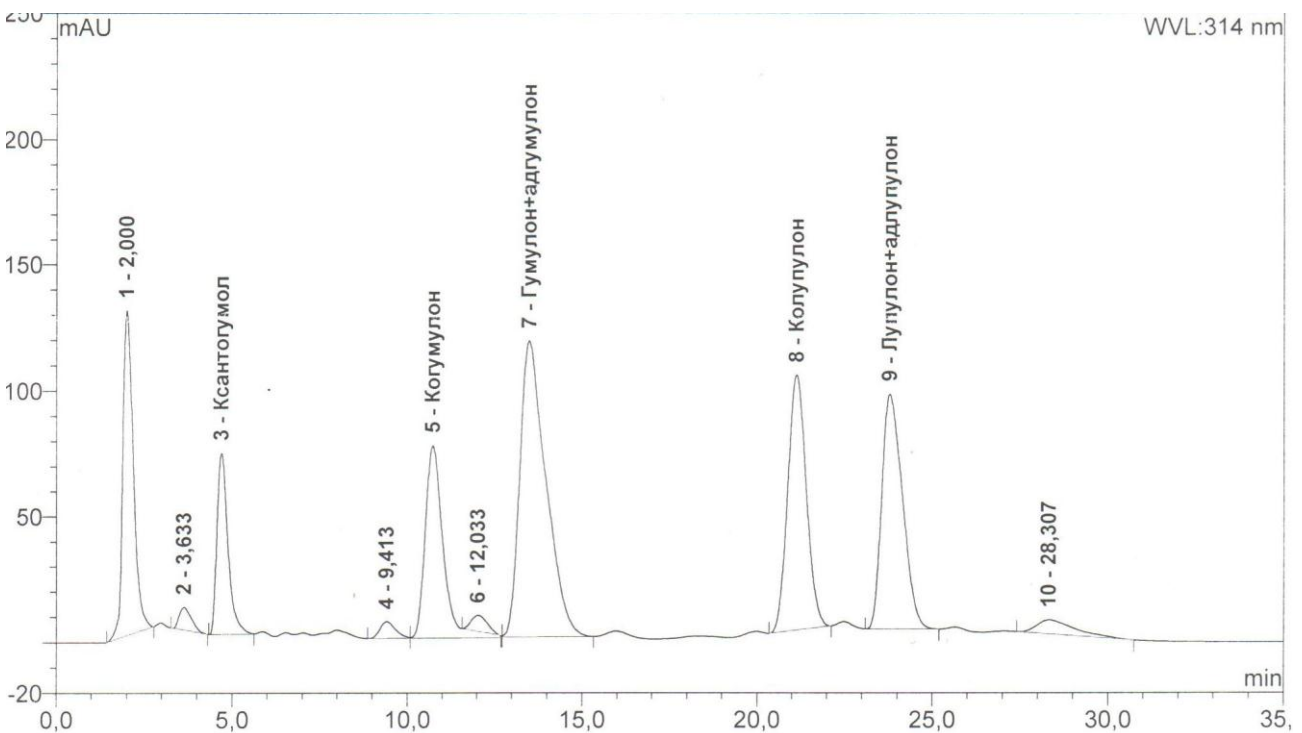
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Savinjski Golding



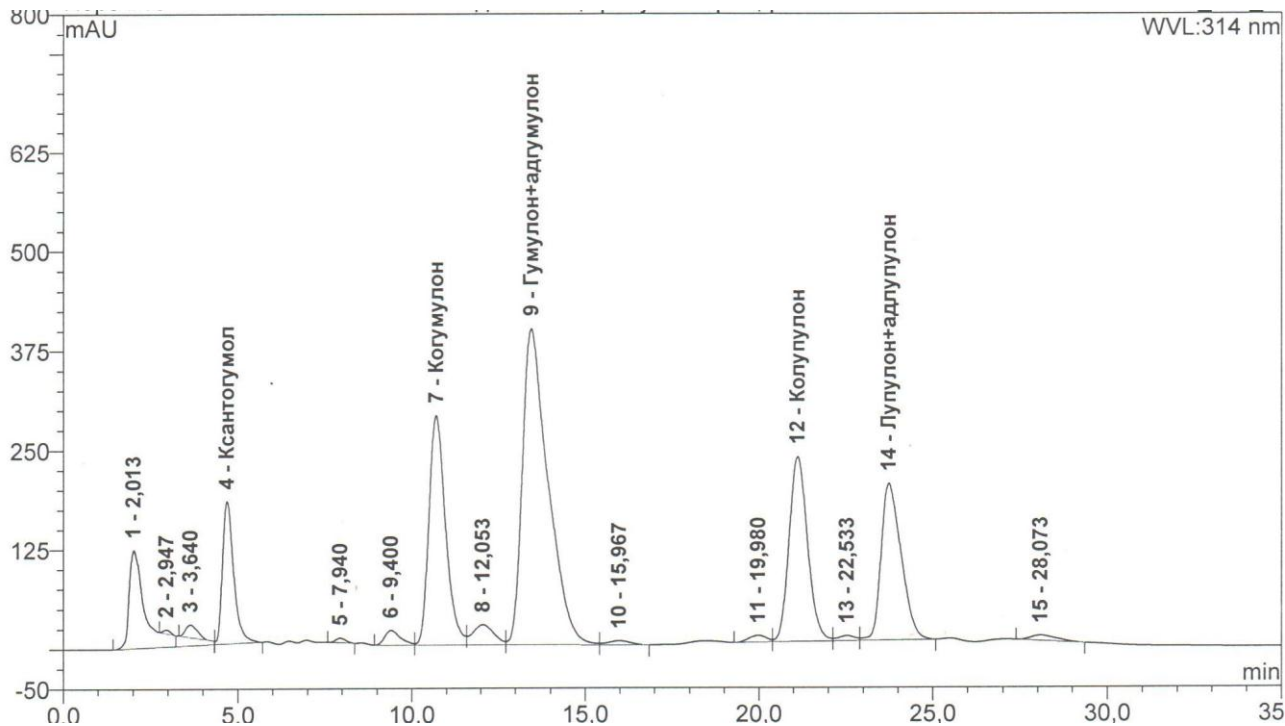
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Styrian Golding C



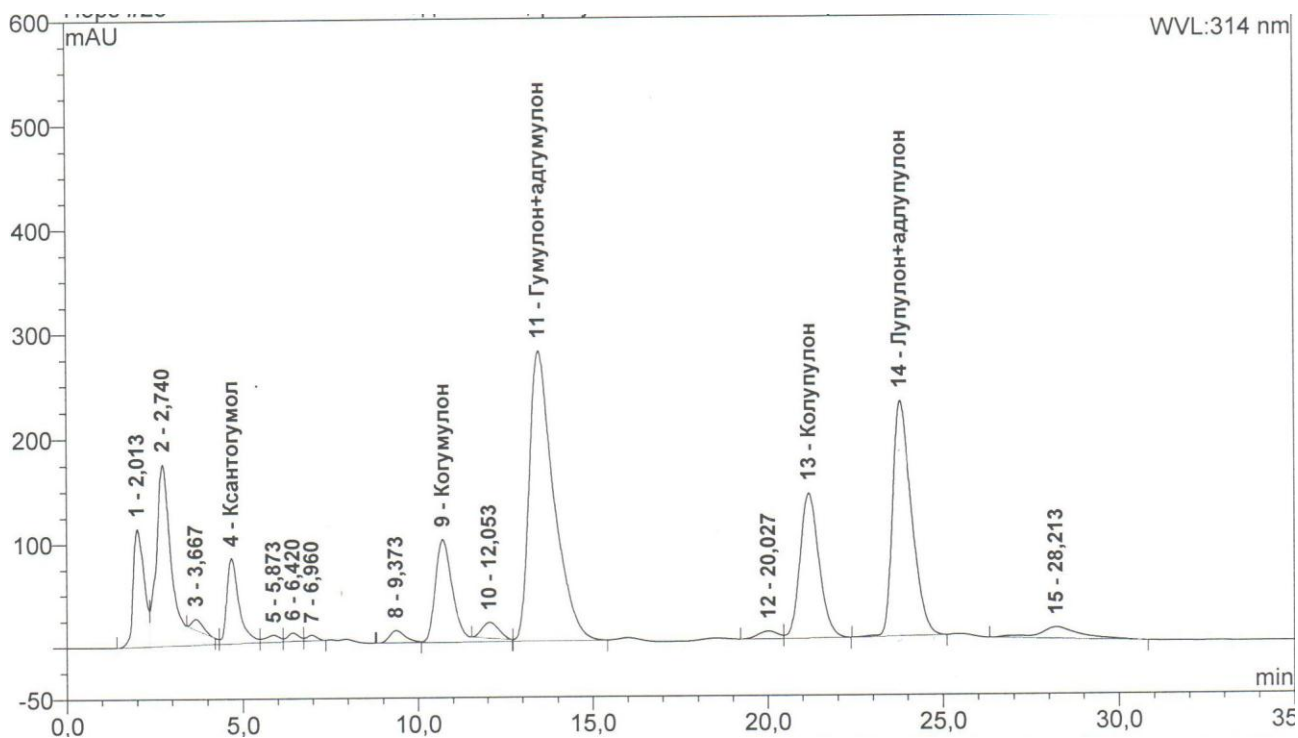
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Celeia



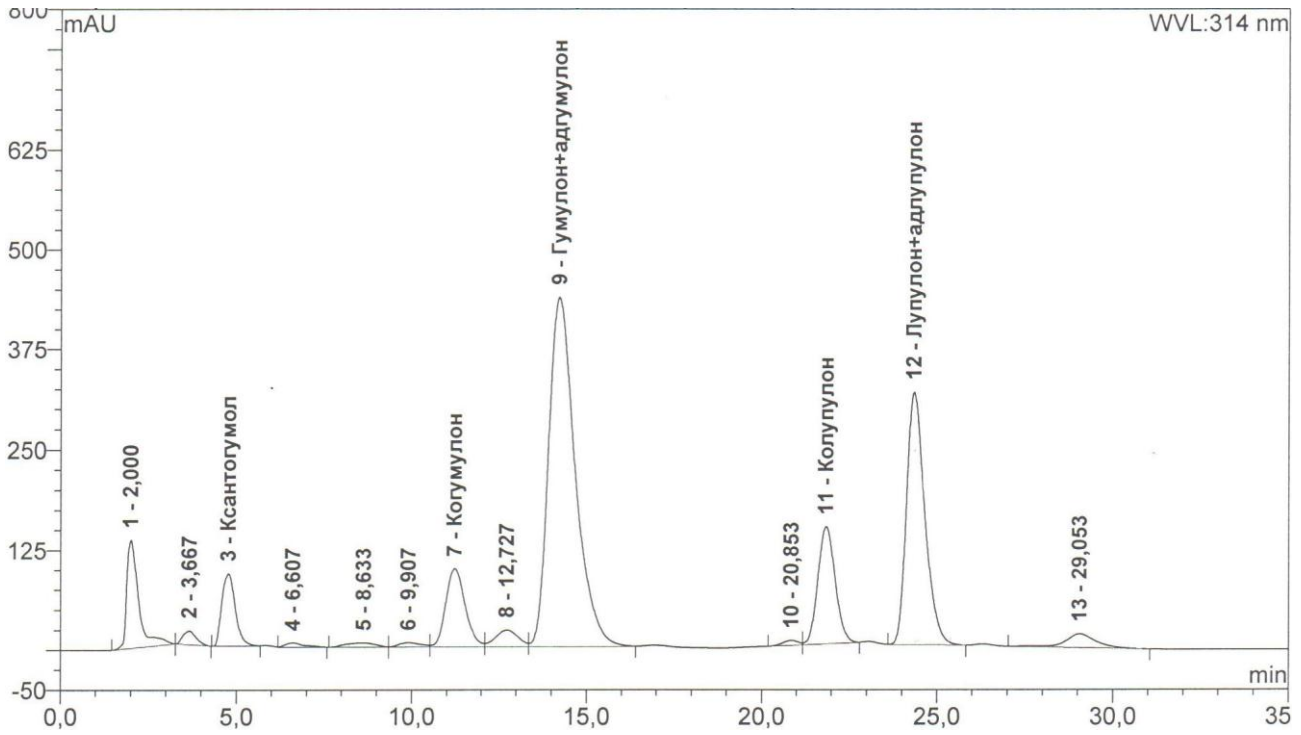
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Willamette



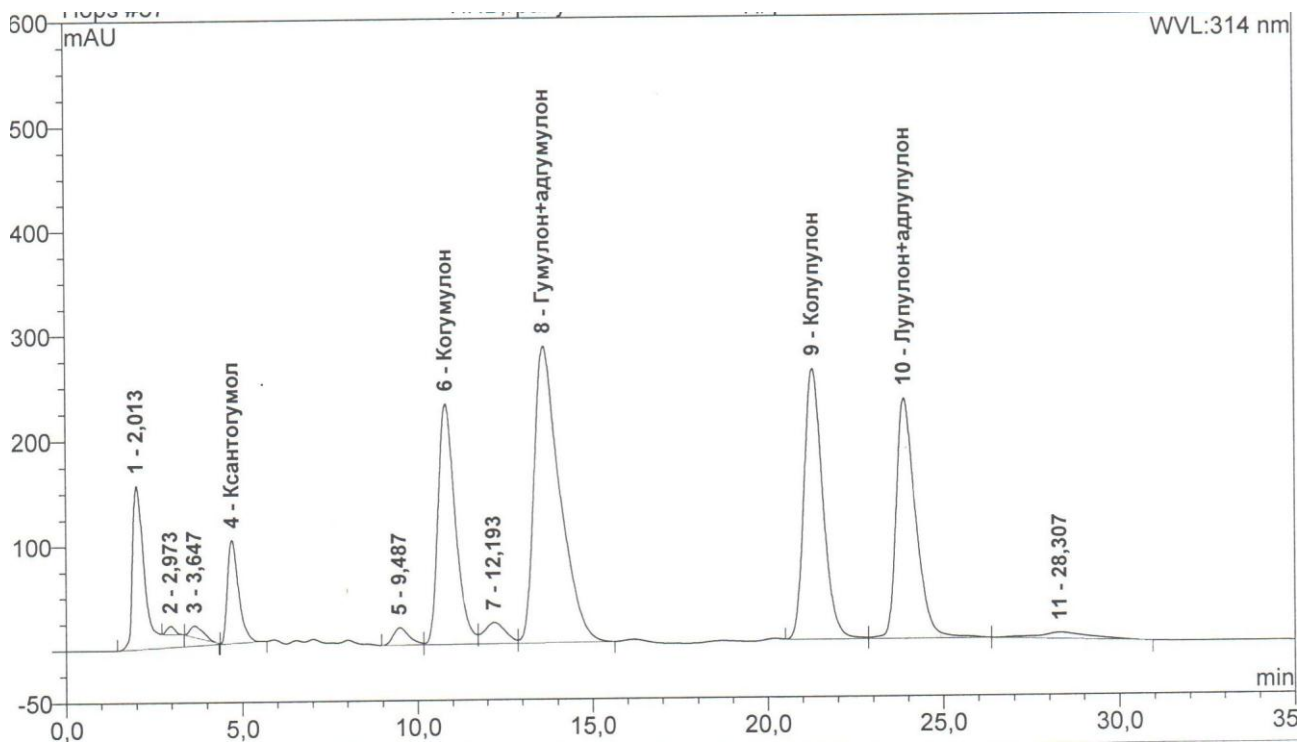
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Perle



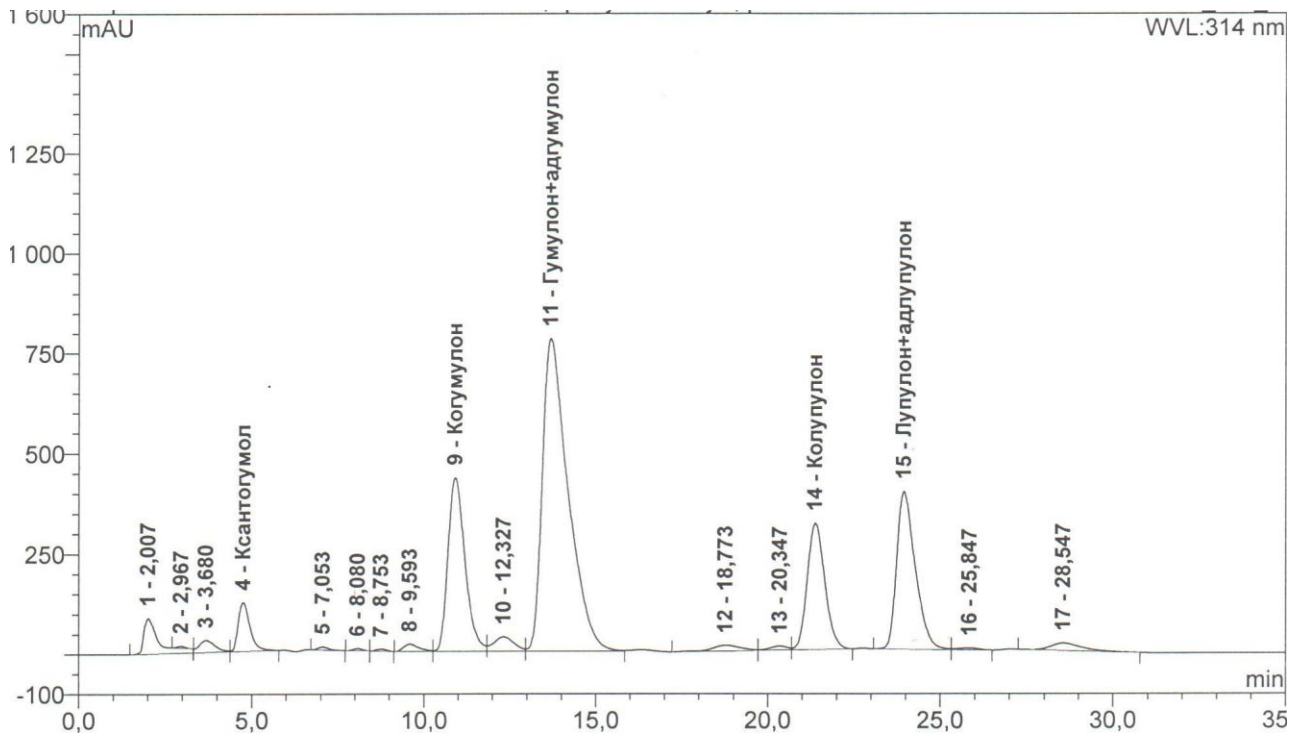
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Premiant



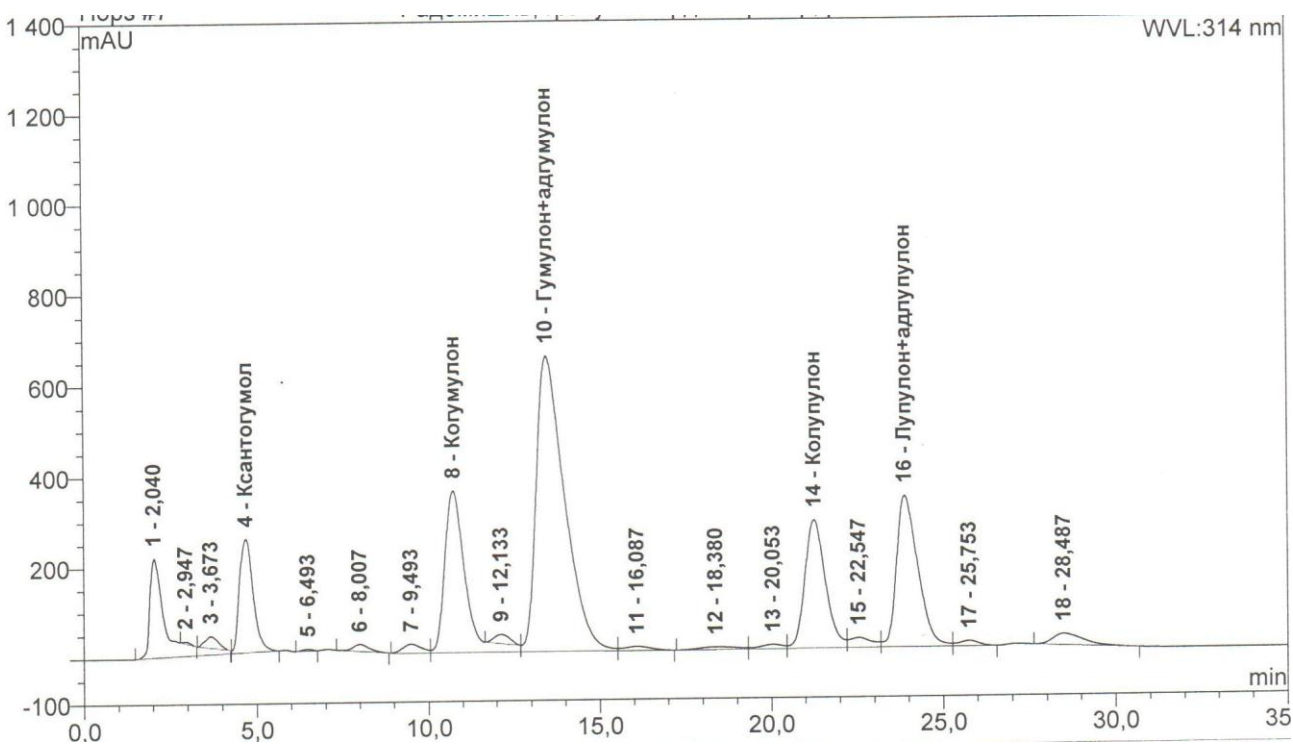
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Oral



Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Cascade

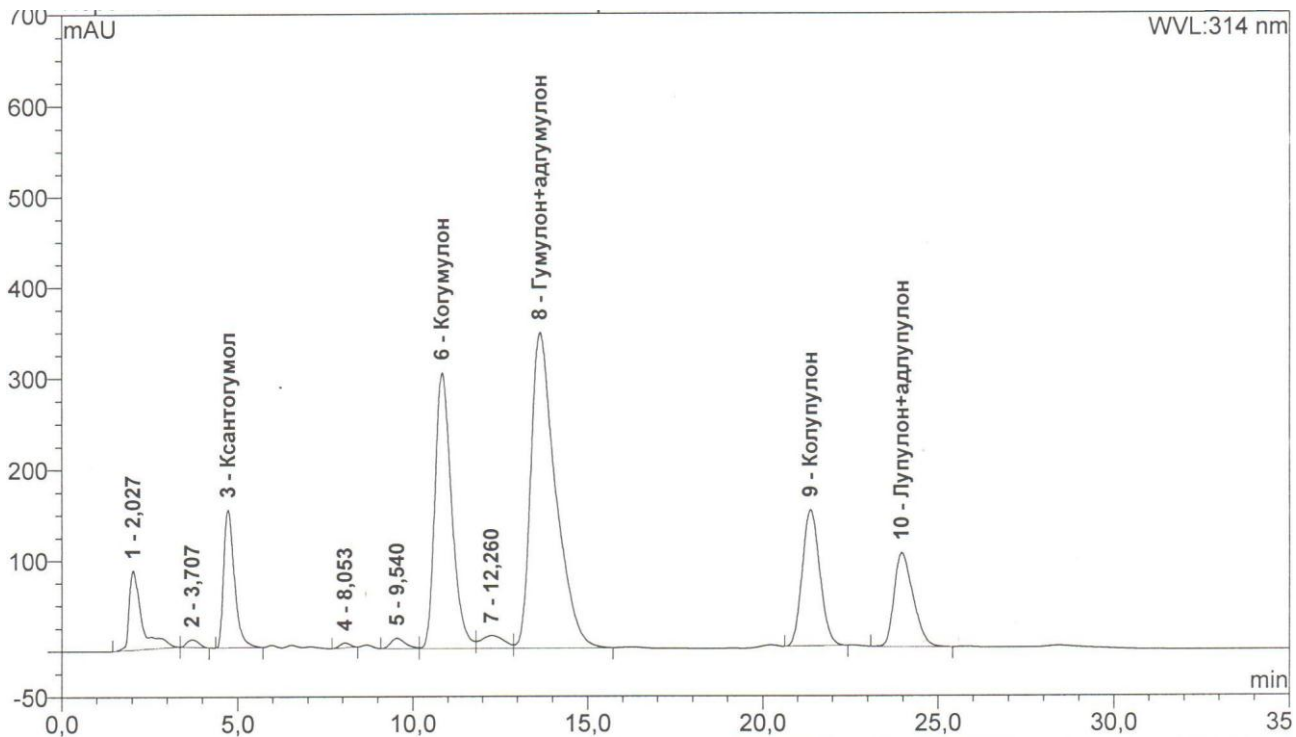


Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Magnum

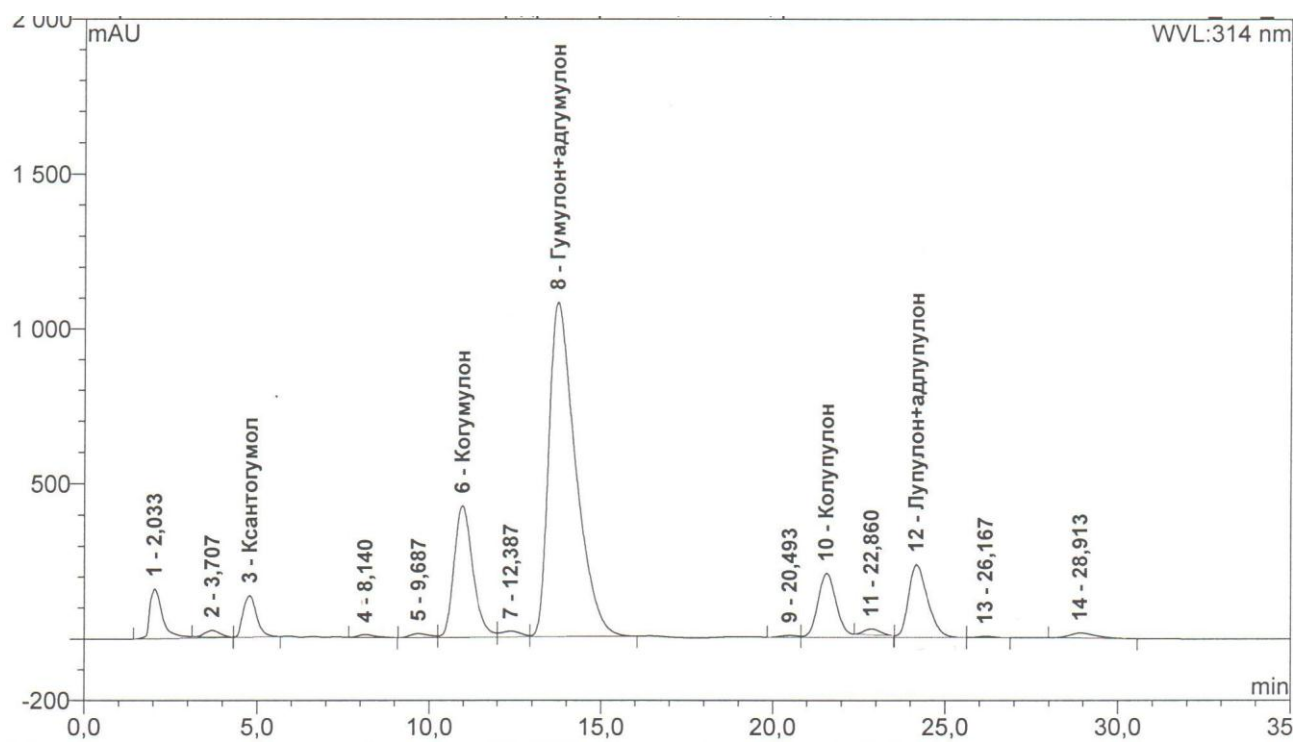


Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Northern Brewer

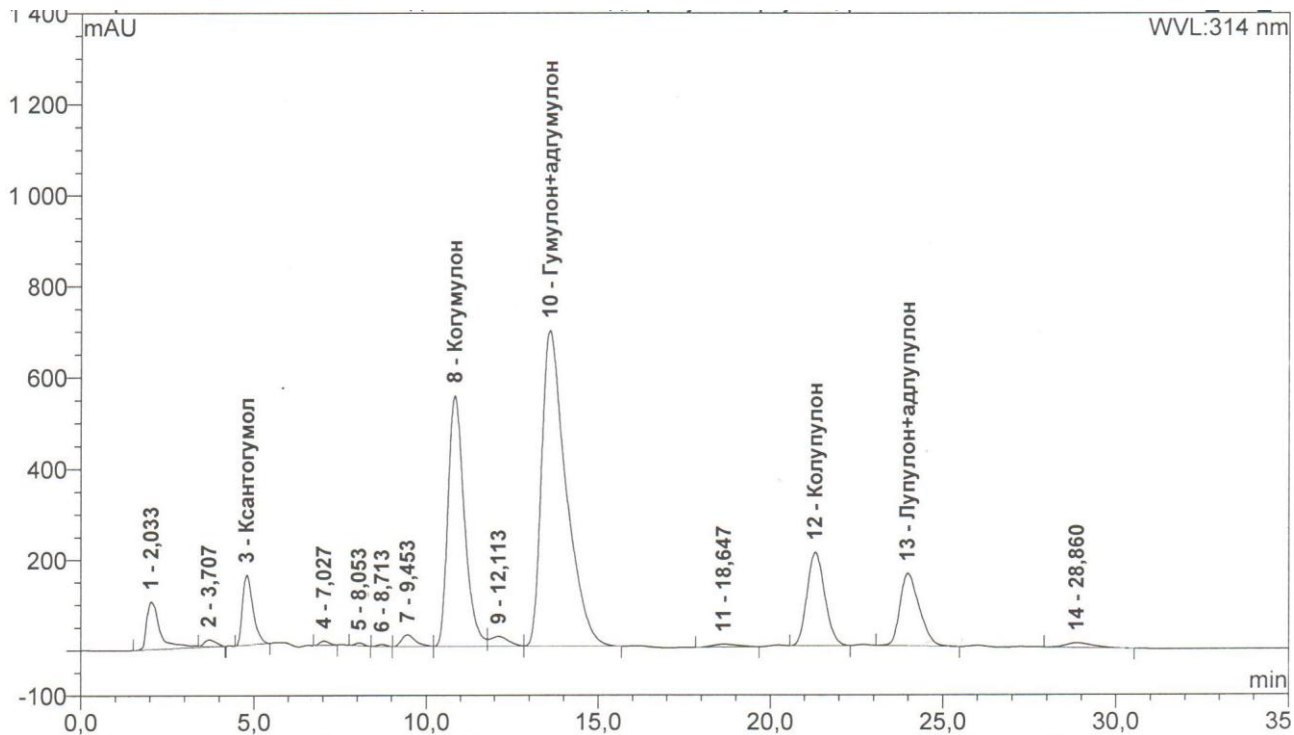




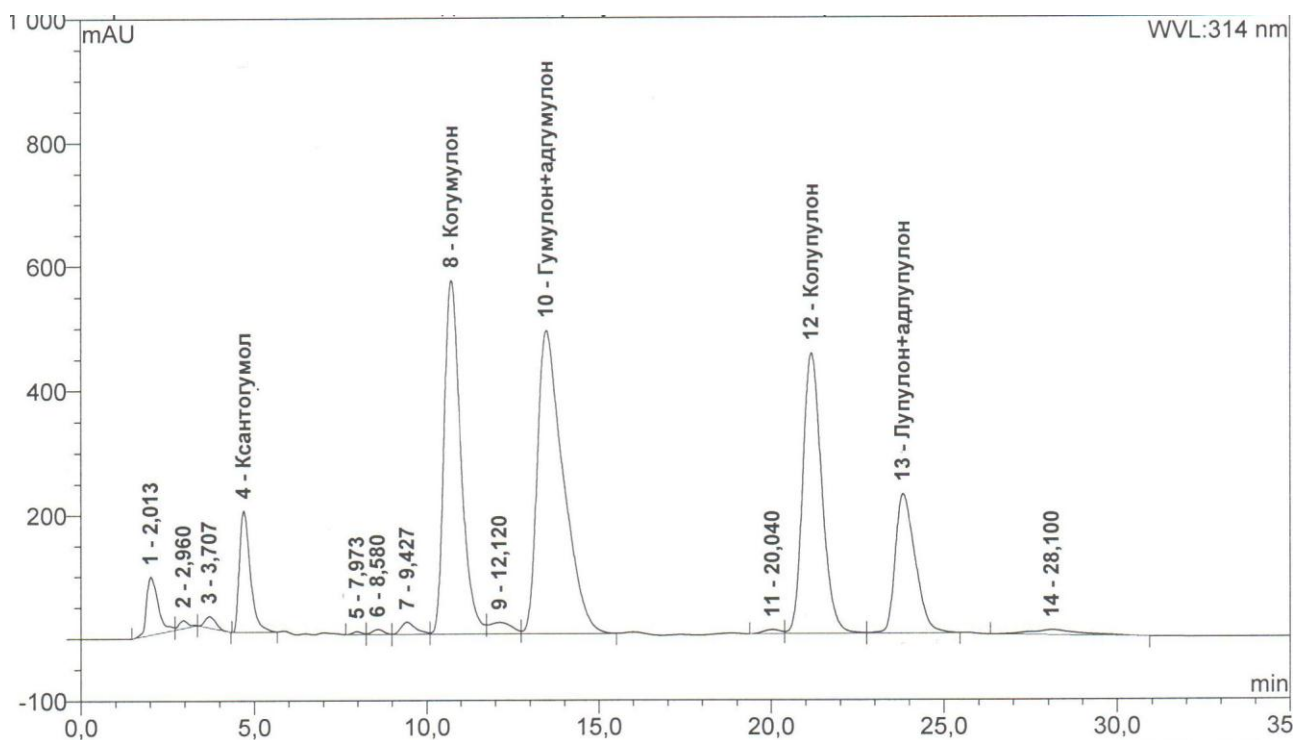
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Comet



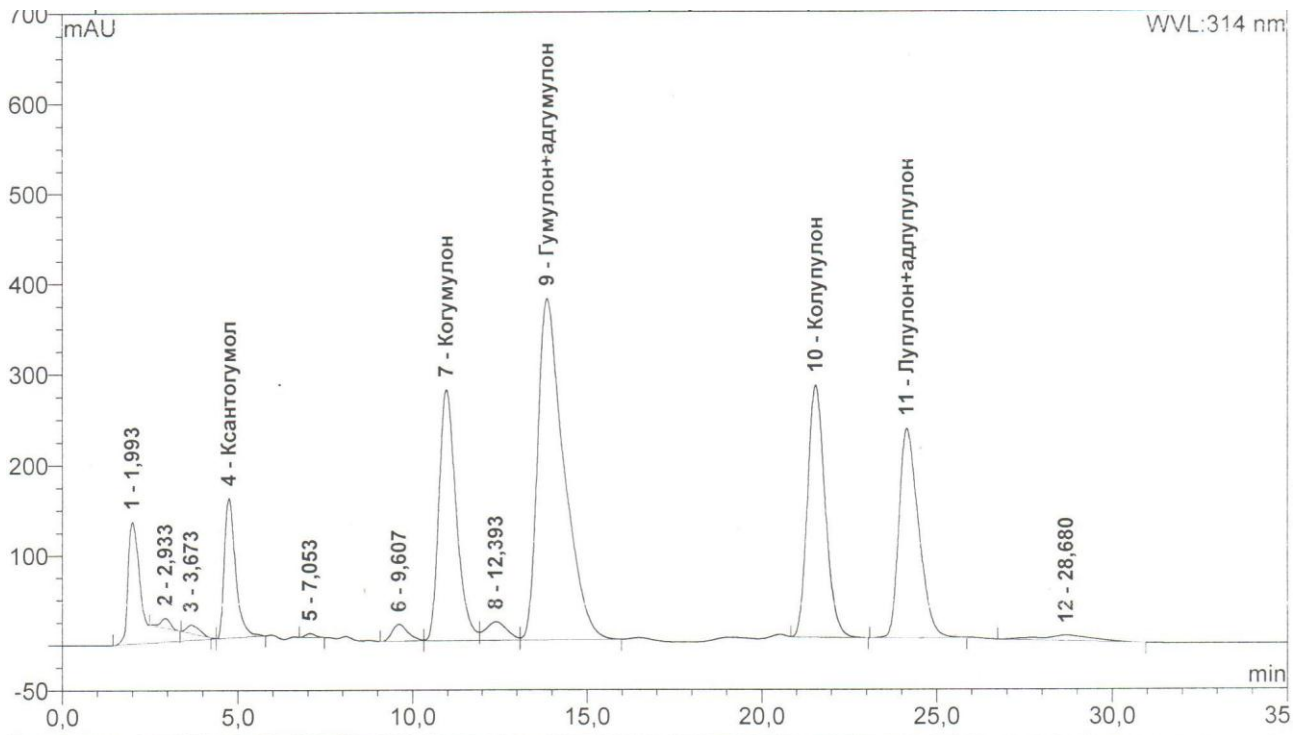
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Magnate



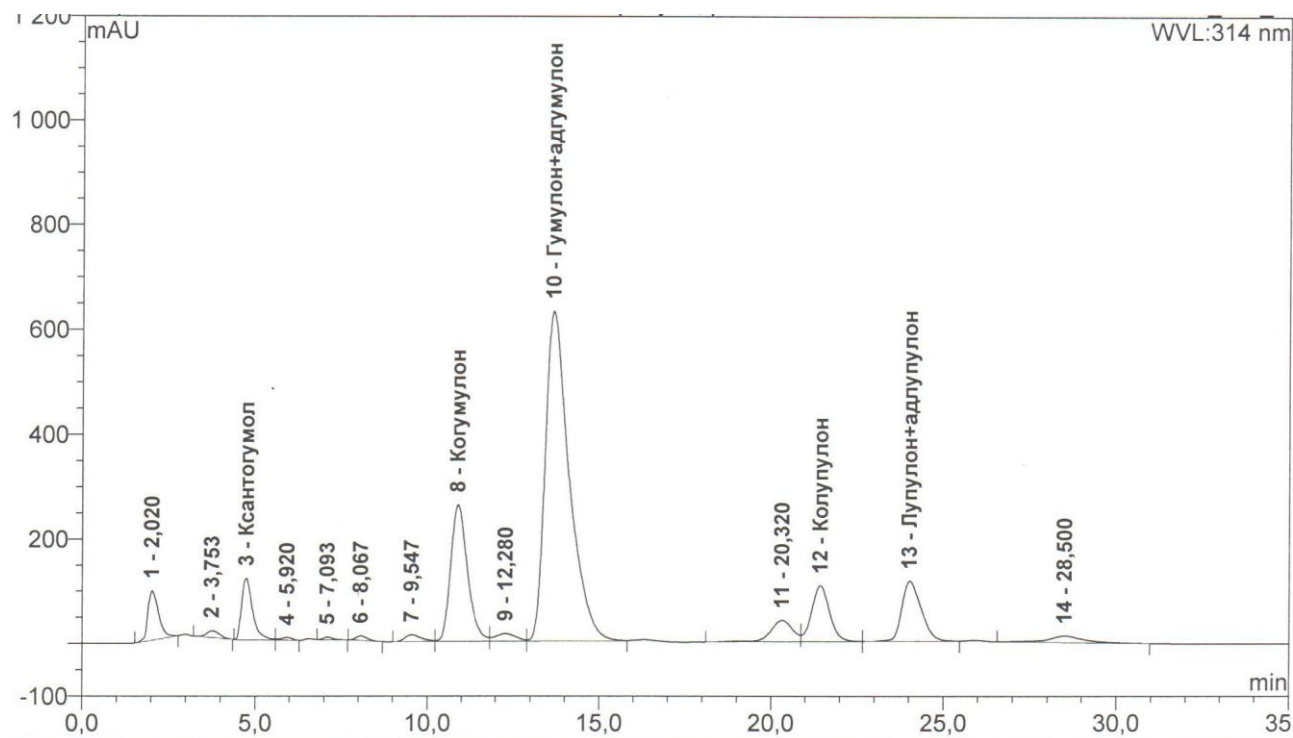
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Herkules



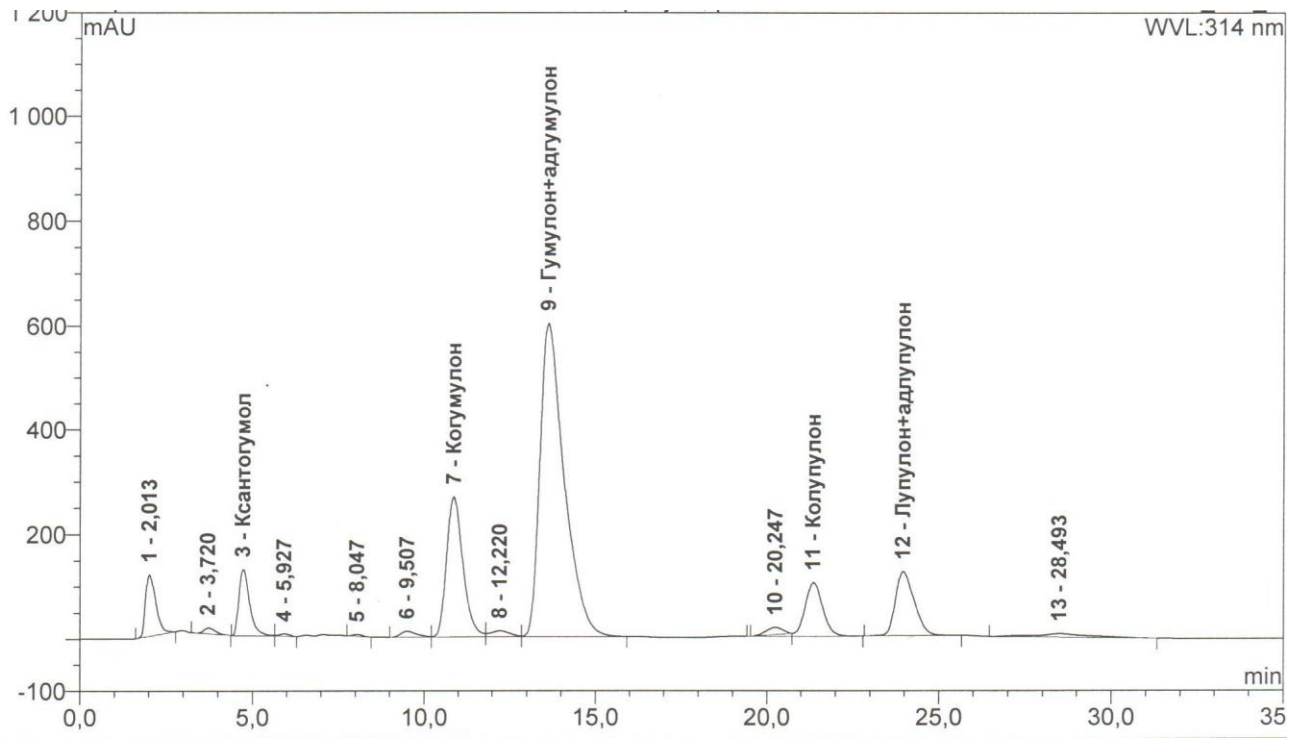
Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Galaxy



Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Mandarin Bavaria

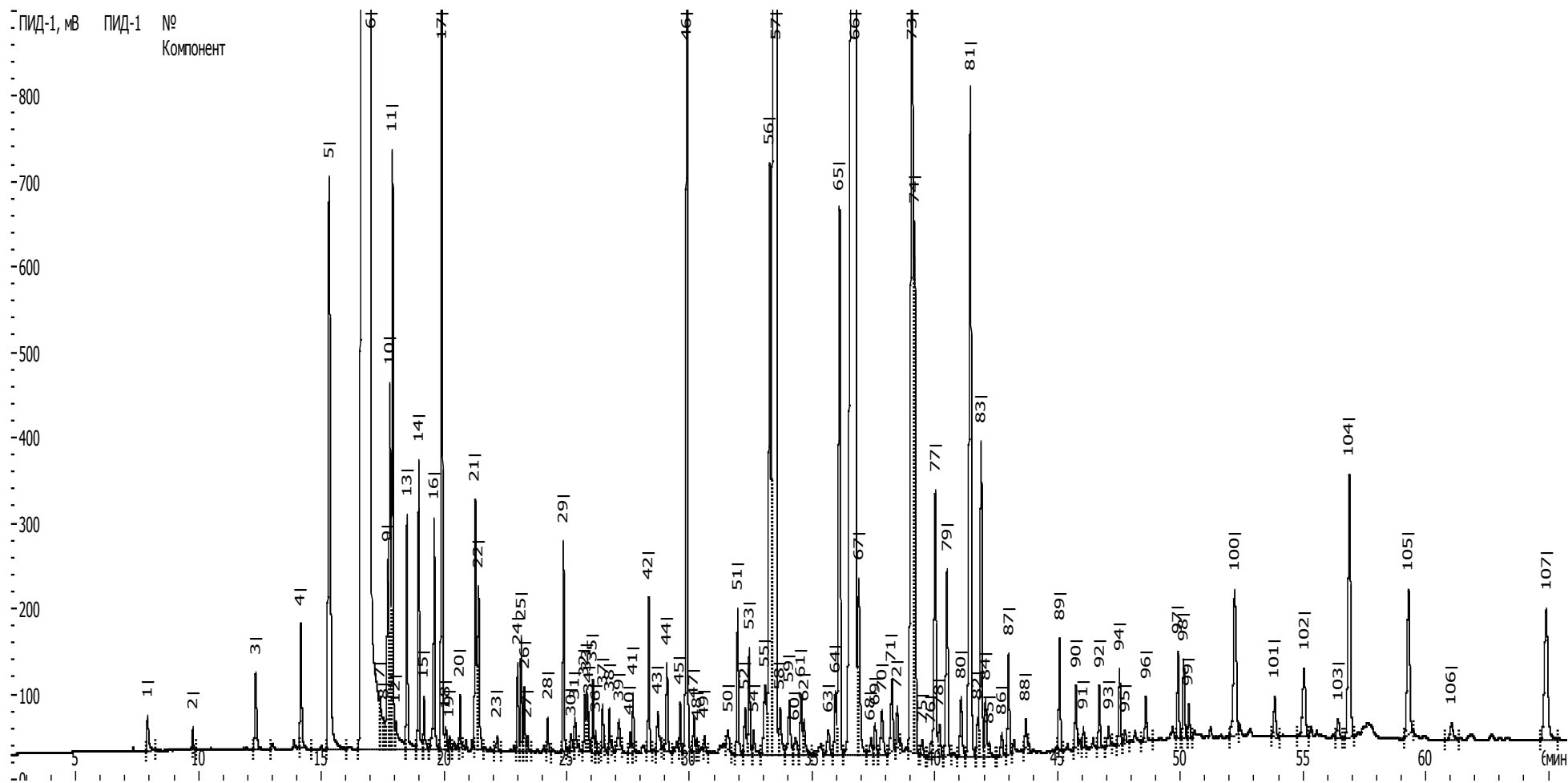


Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Citra

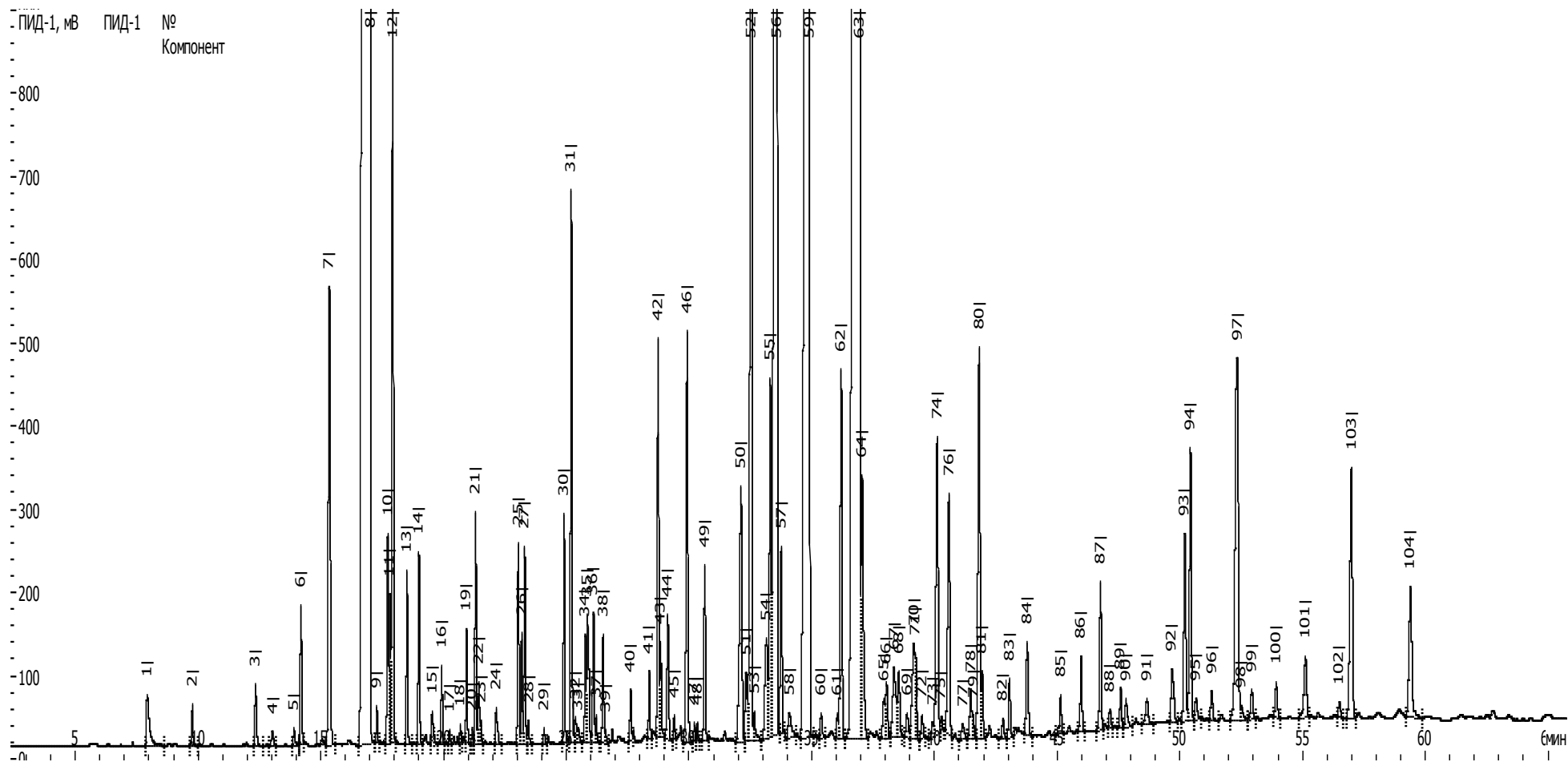


Хроматограма складу гірких речовин шишок хмелю сорту Mosaic™

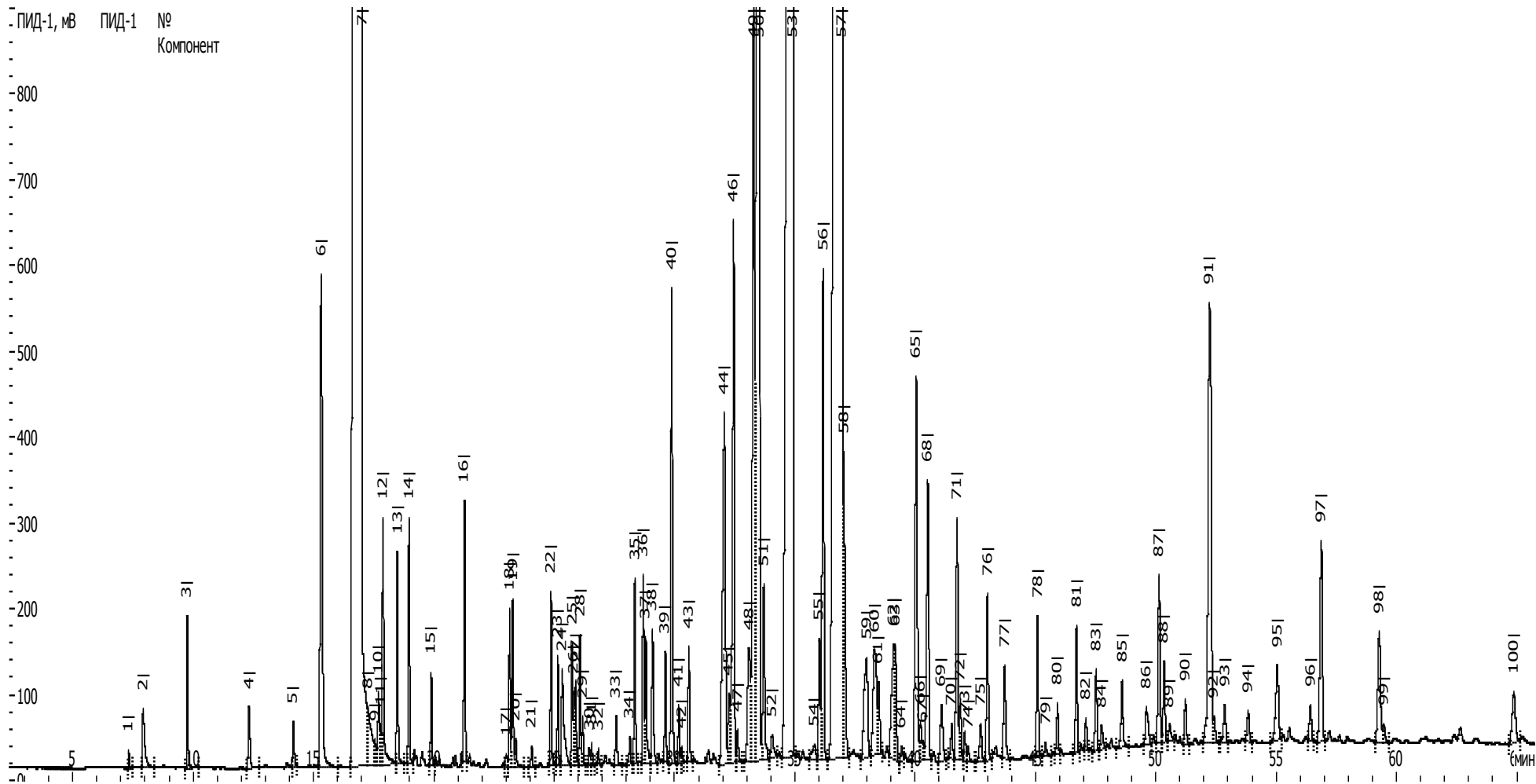
### Додаток 3 Хроматограми складу ефірної олії хмелю сортів української селекції



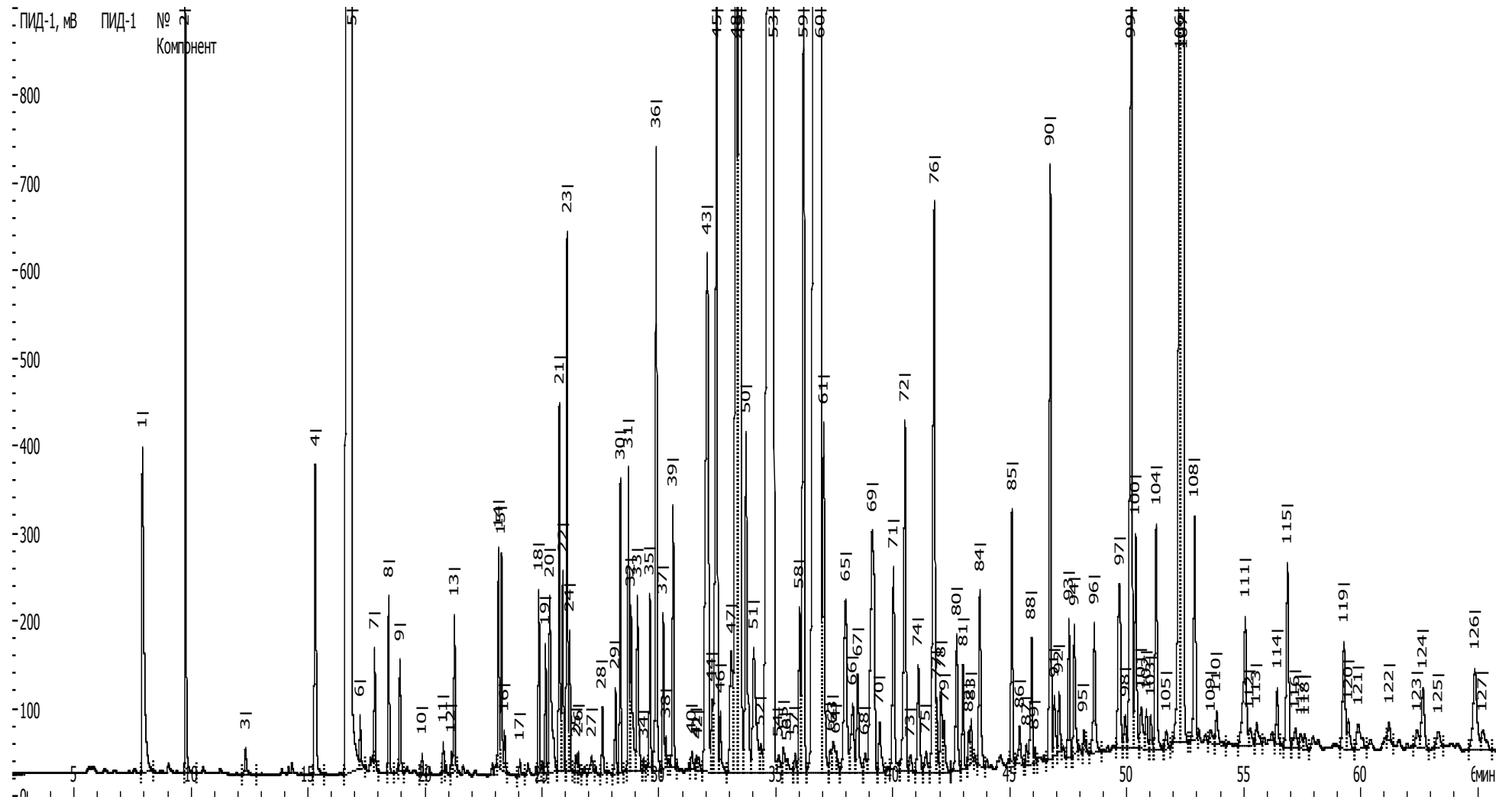
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Алта



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Заграва

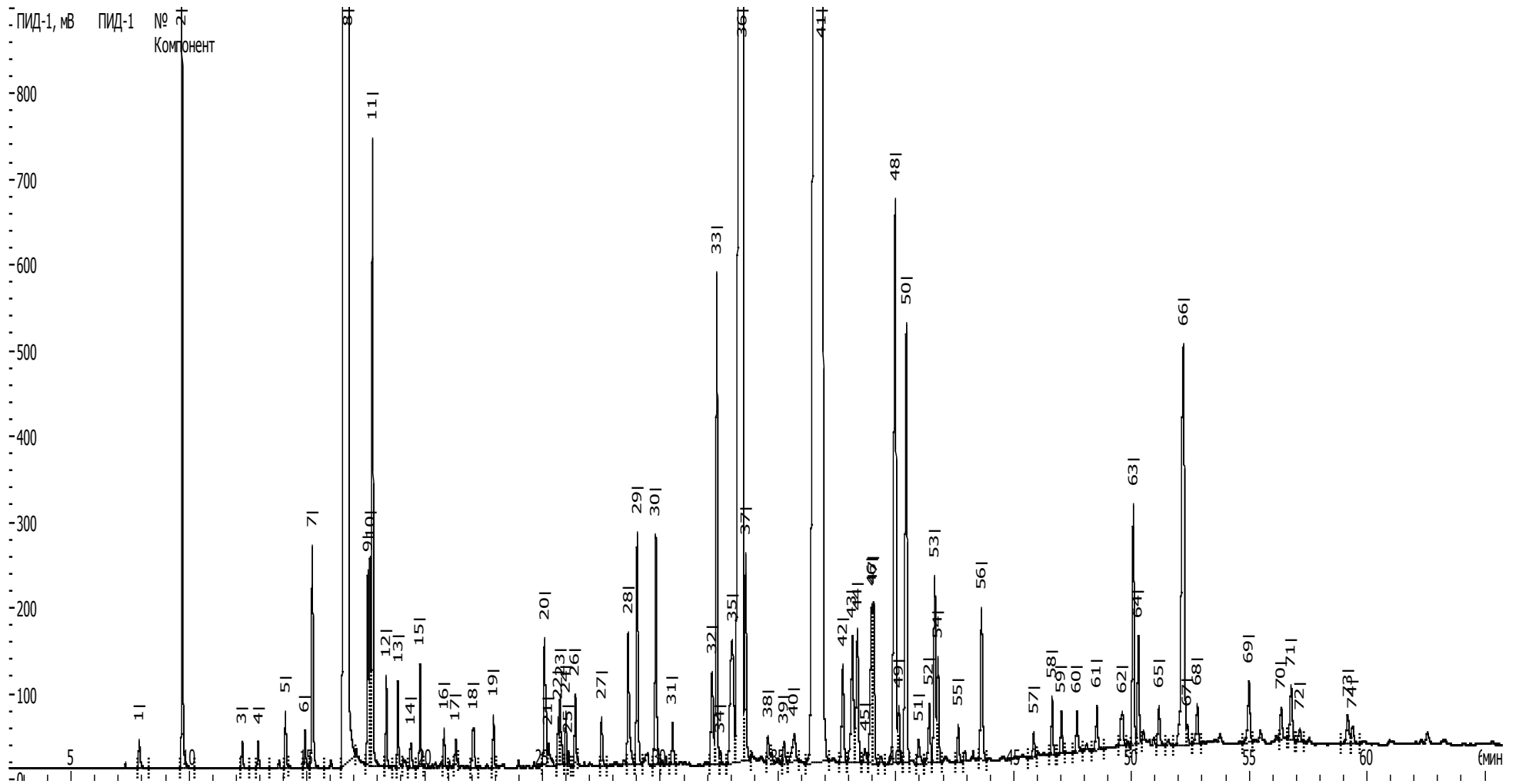


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Злато Полісся

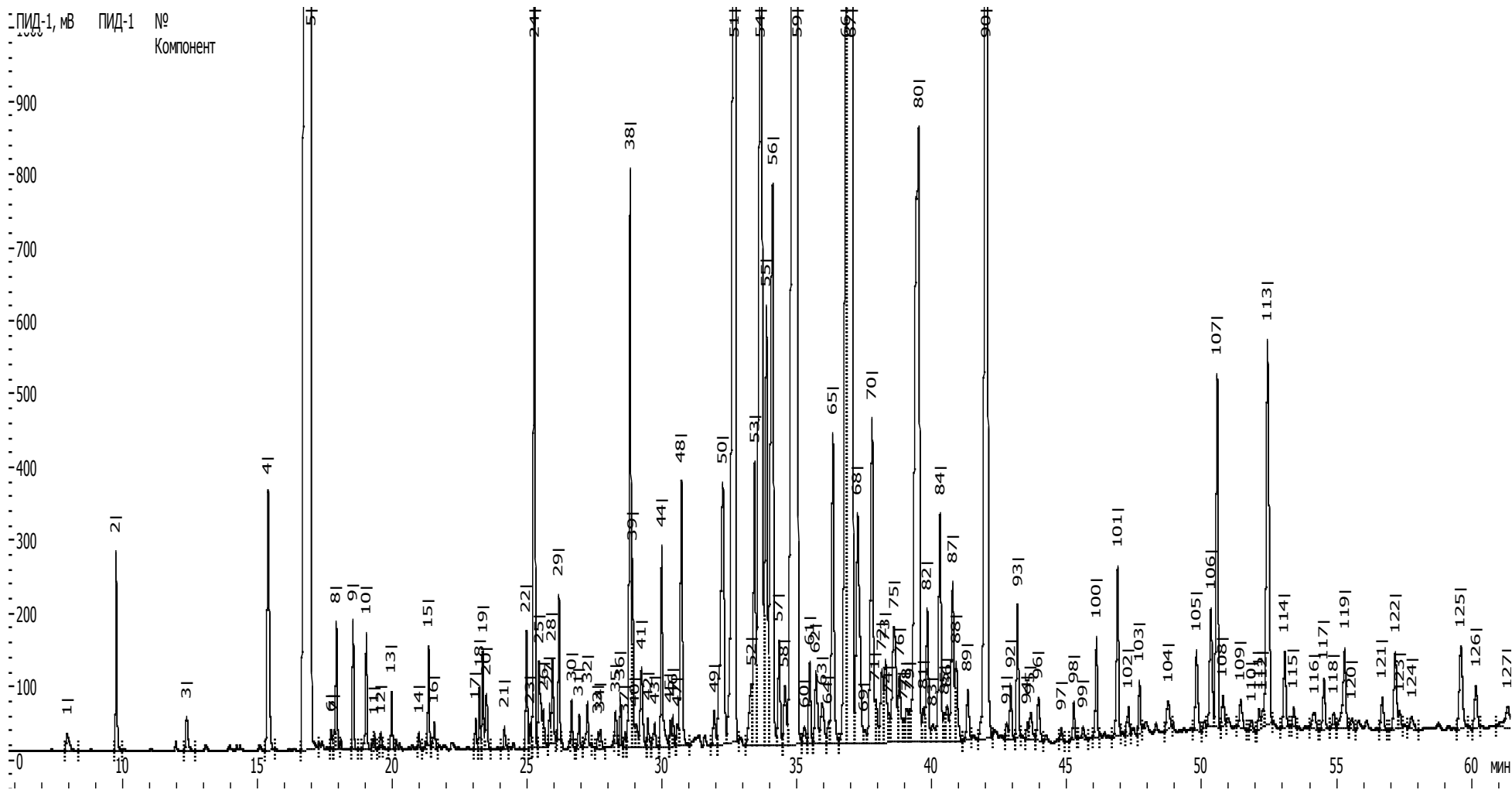


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Клон 18

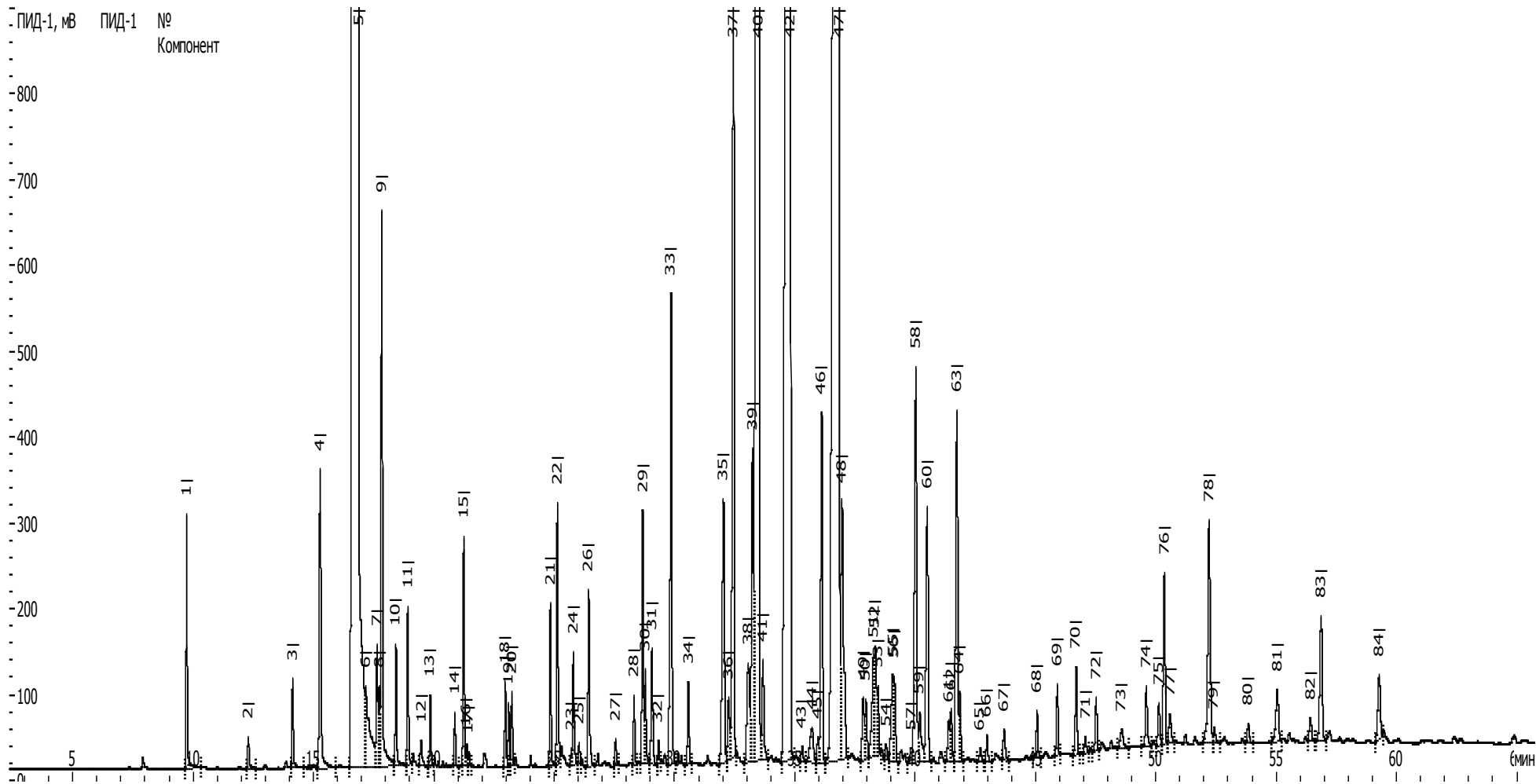




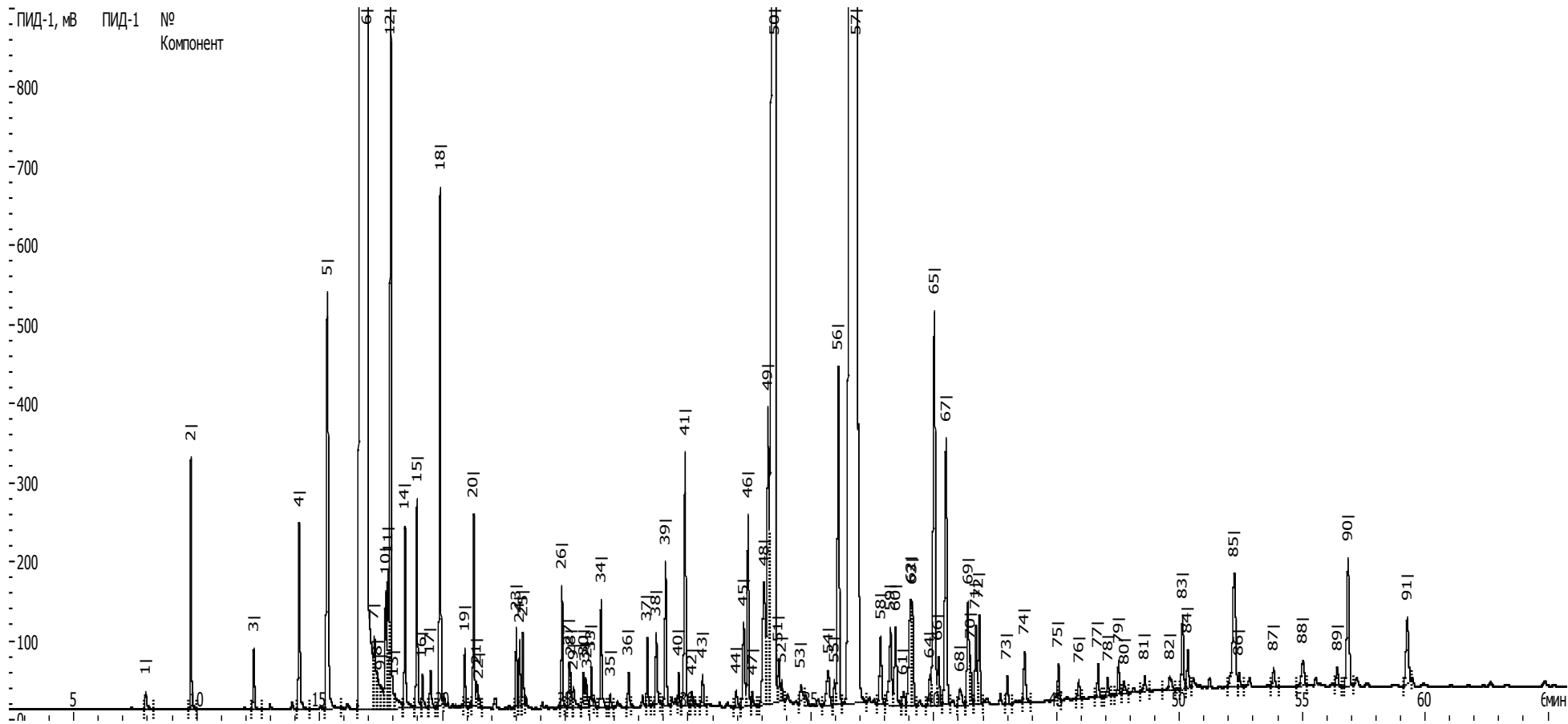
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Ксанта



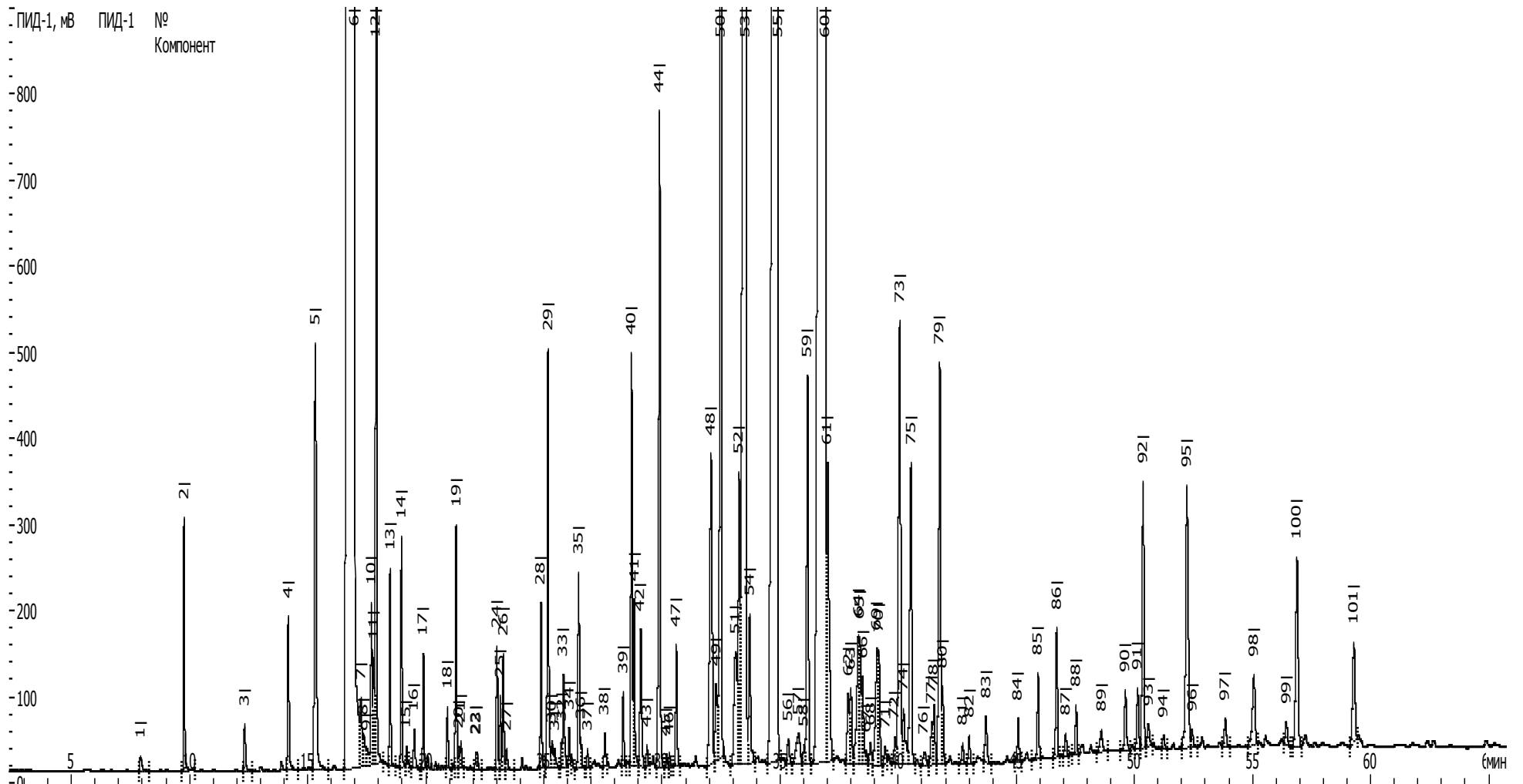
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Національний



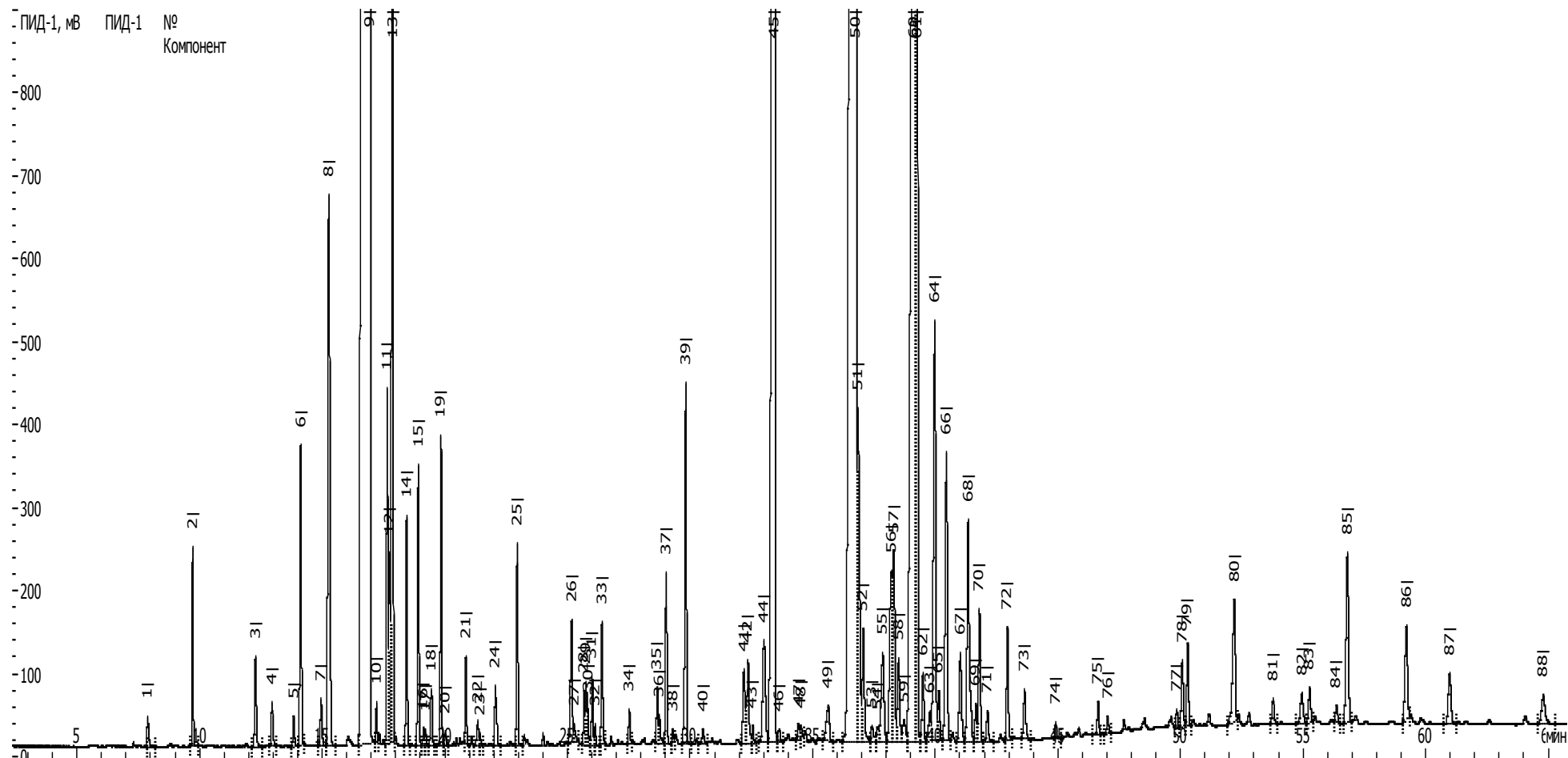
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Оболонський



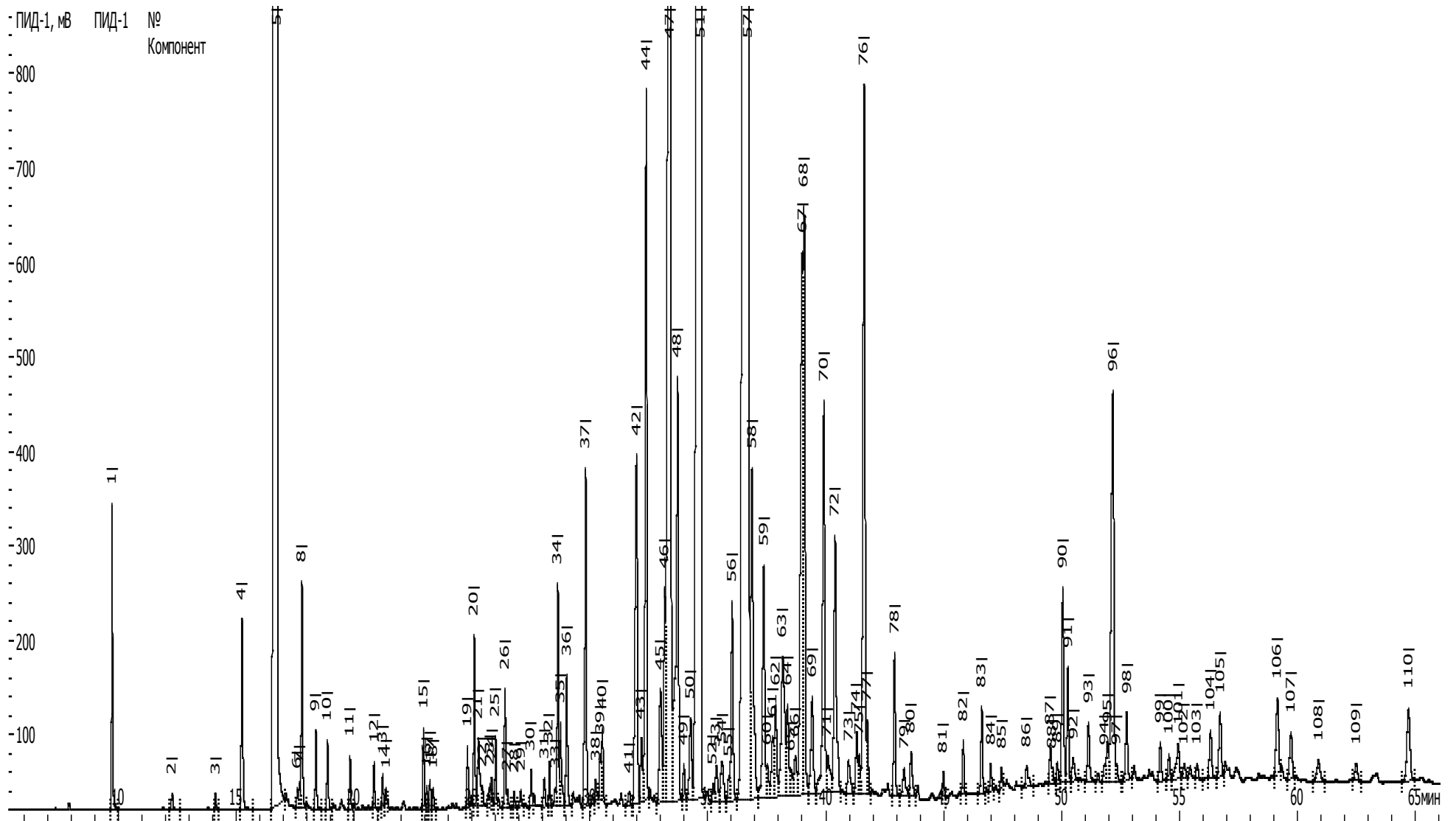
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Поліський



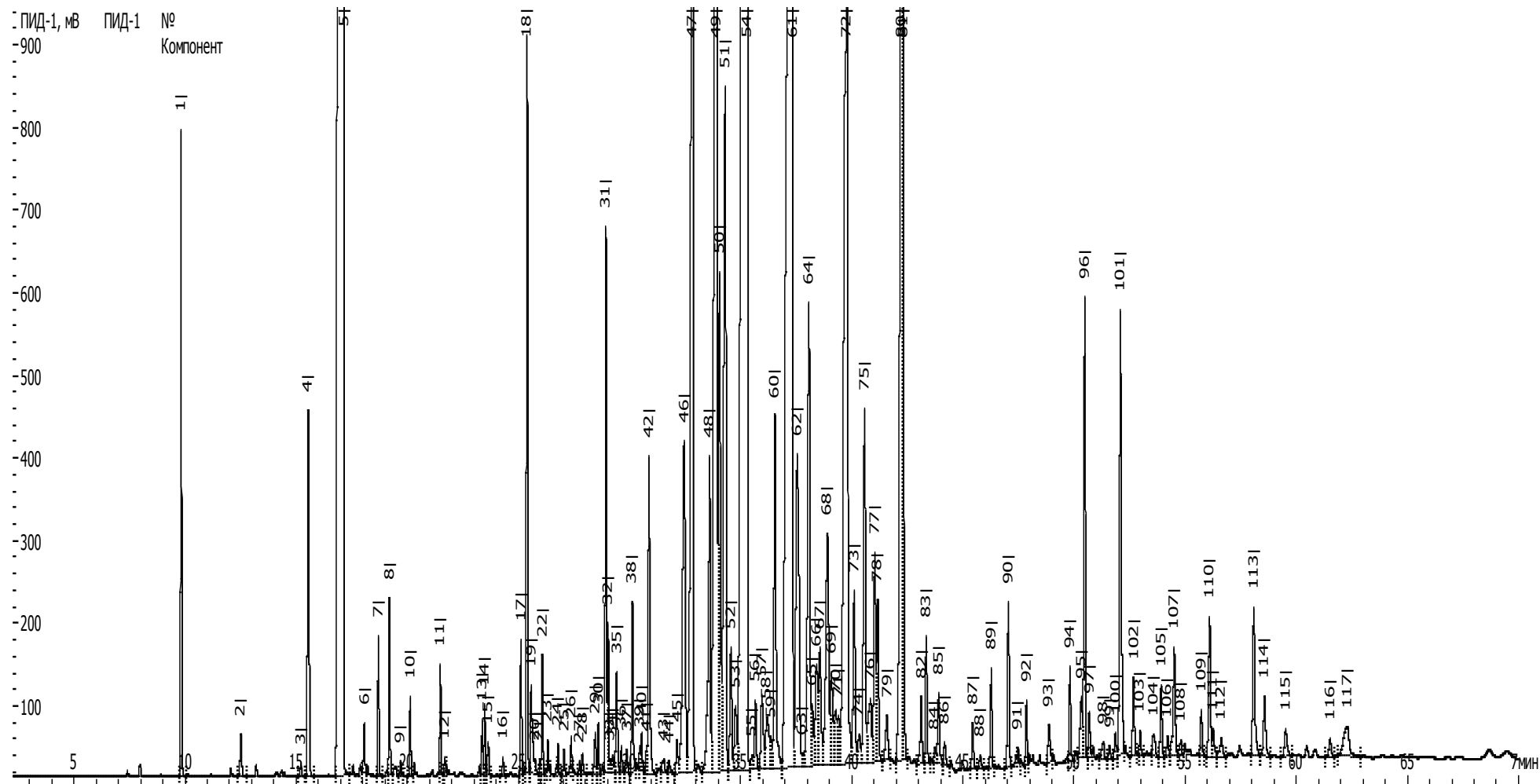
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Промінь



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Руслан

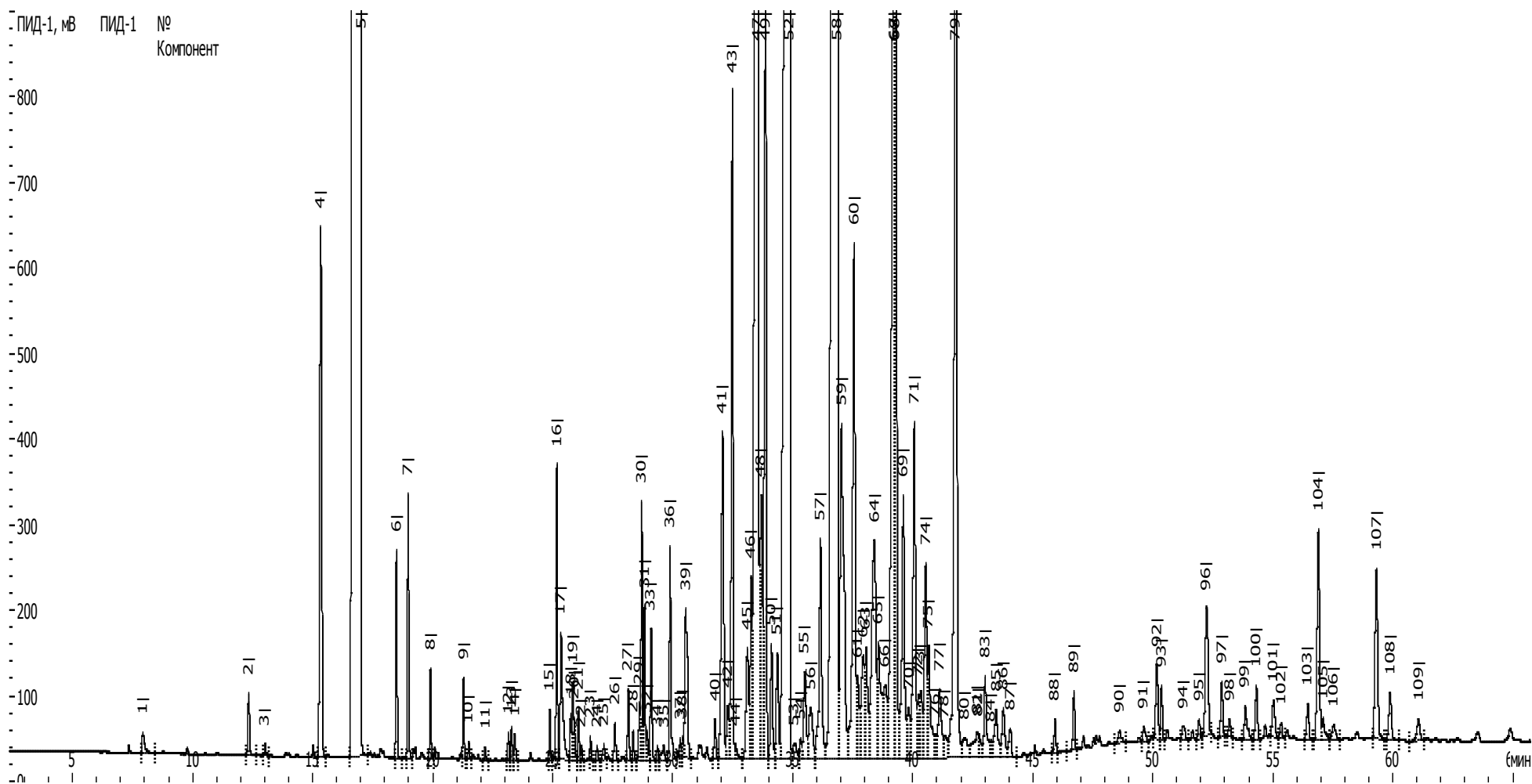


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Слов'янка

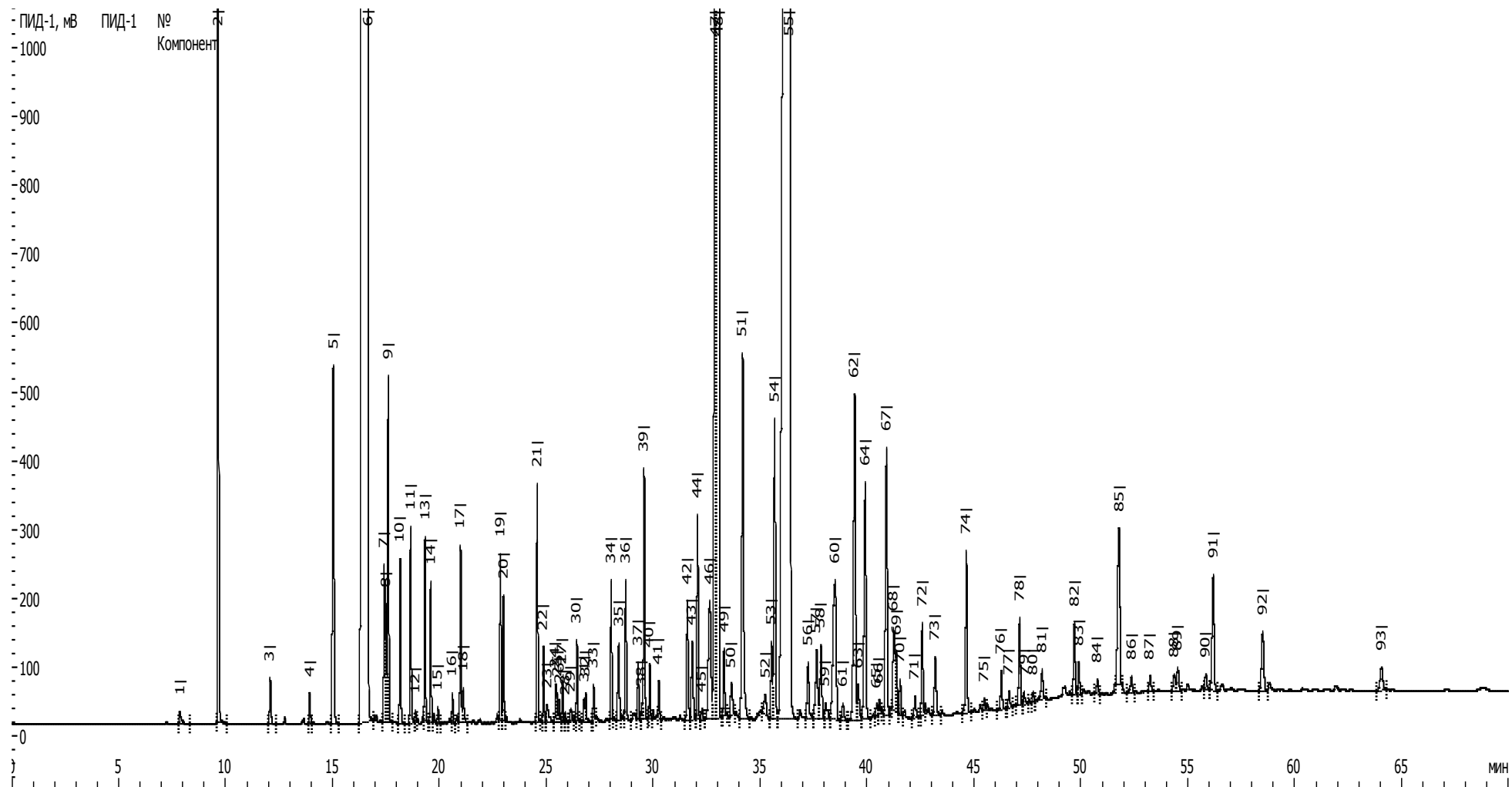


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Староволинський

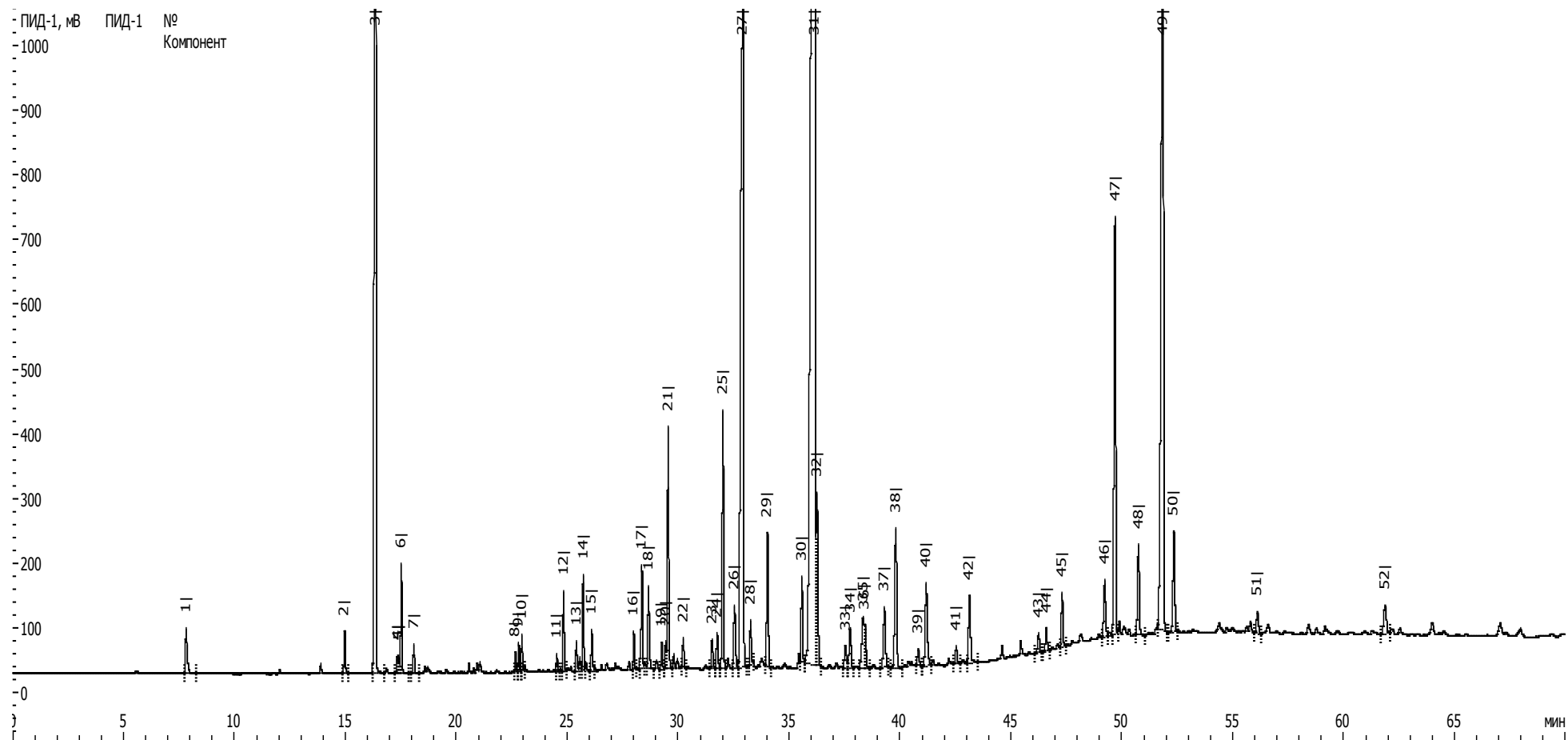




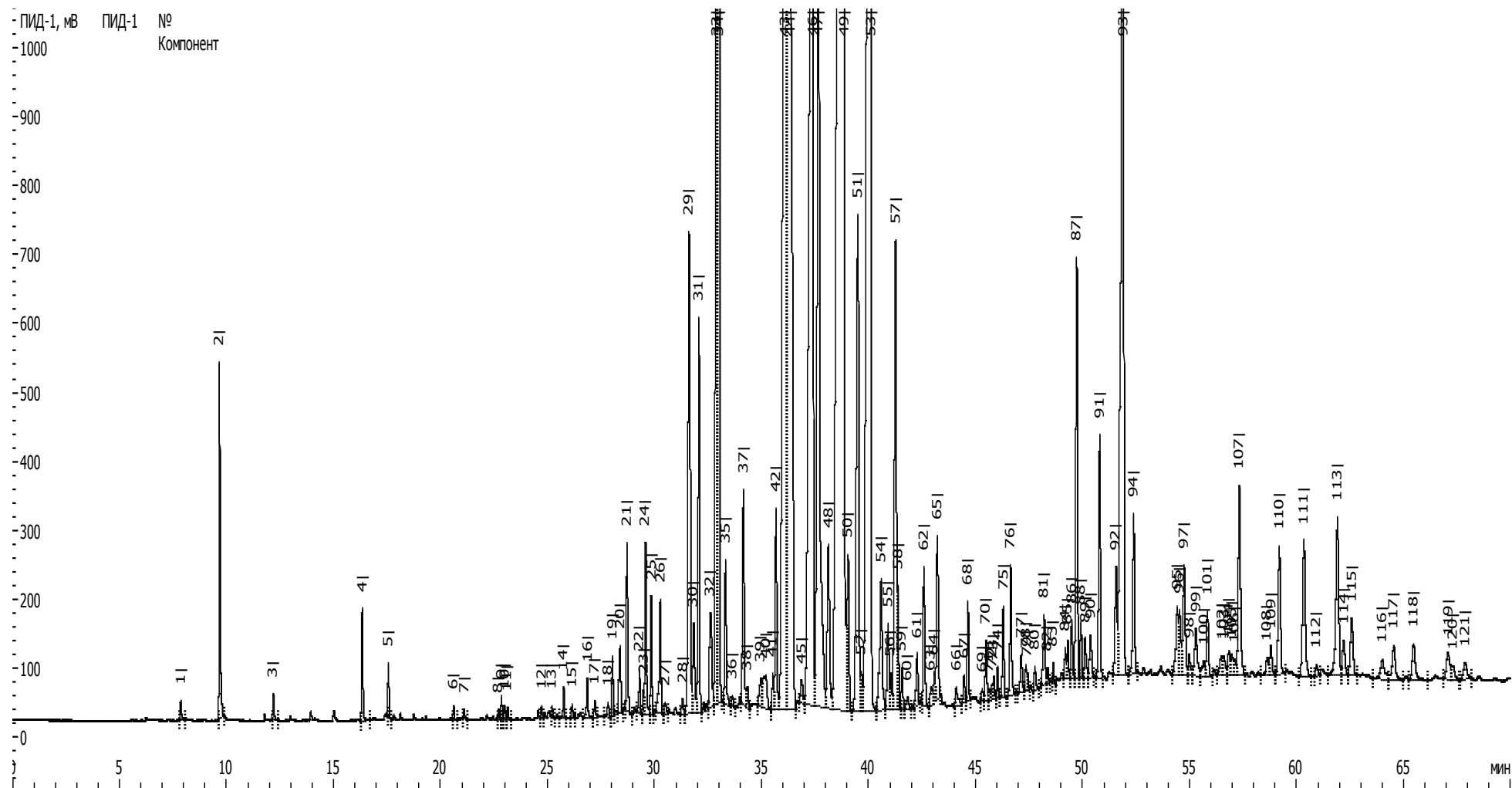
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Триумф



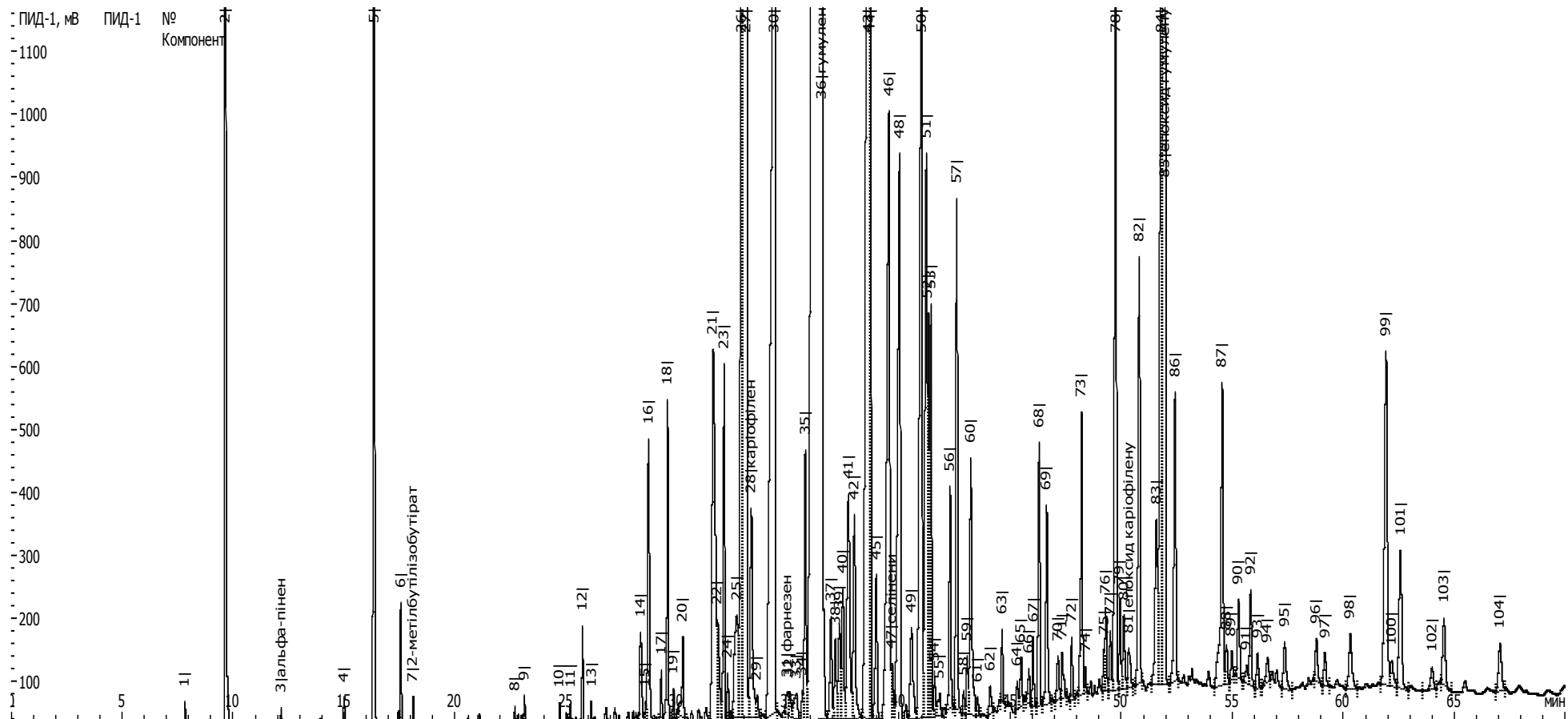
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Magna



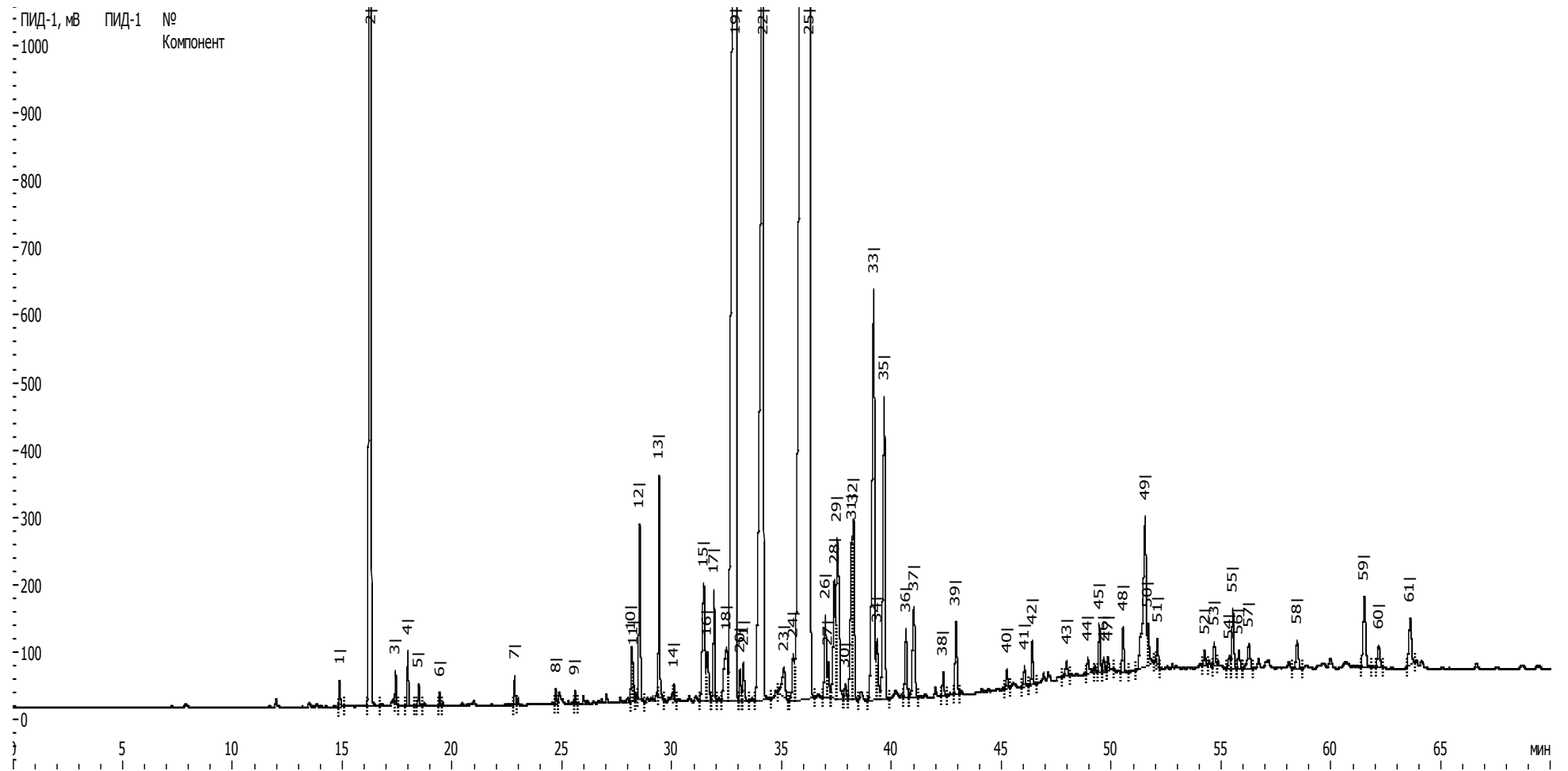
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Premiant



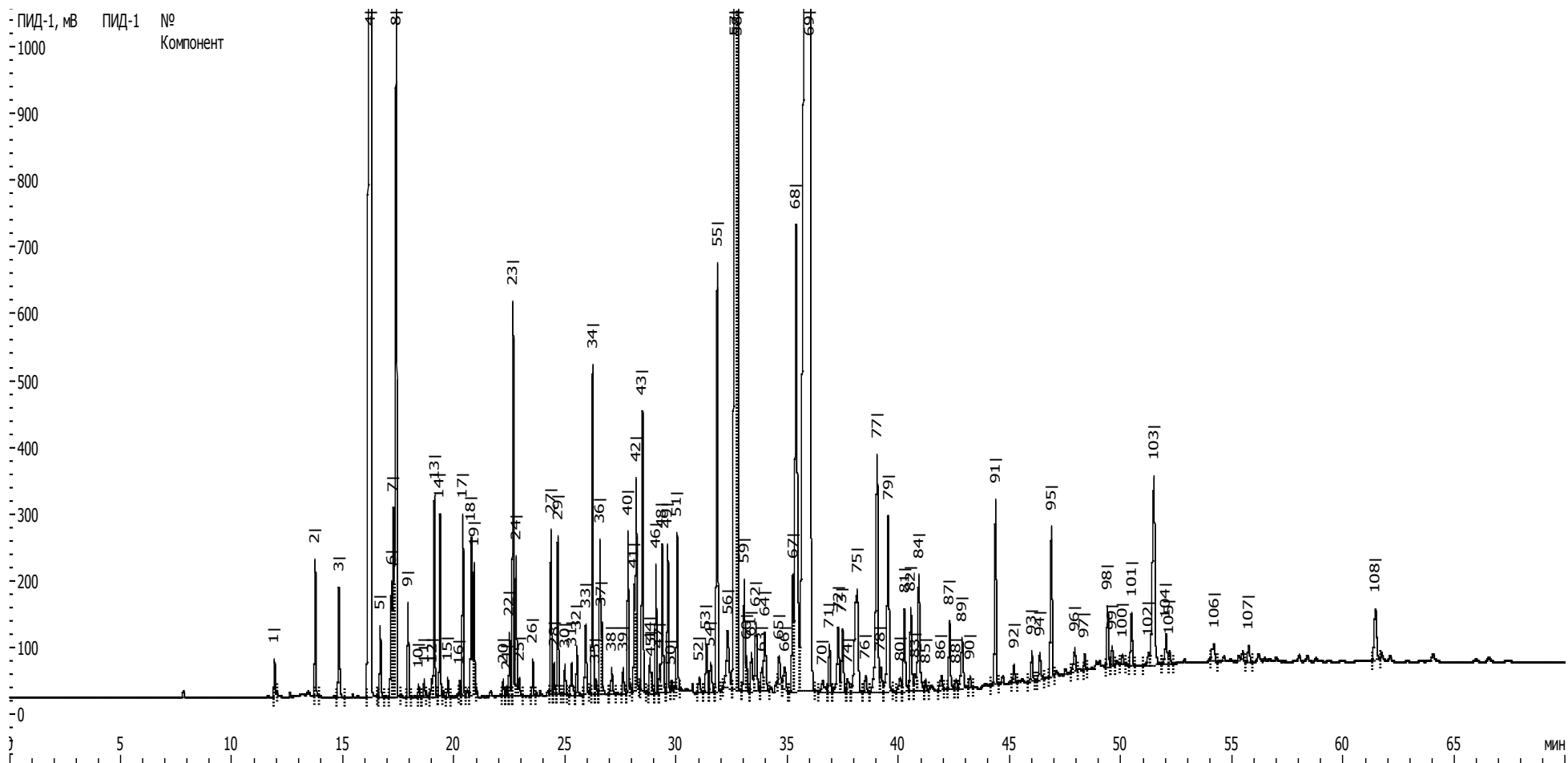
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Mandarin Bavarica



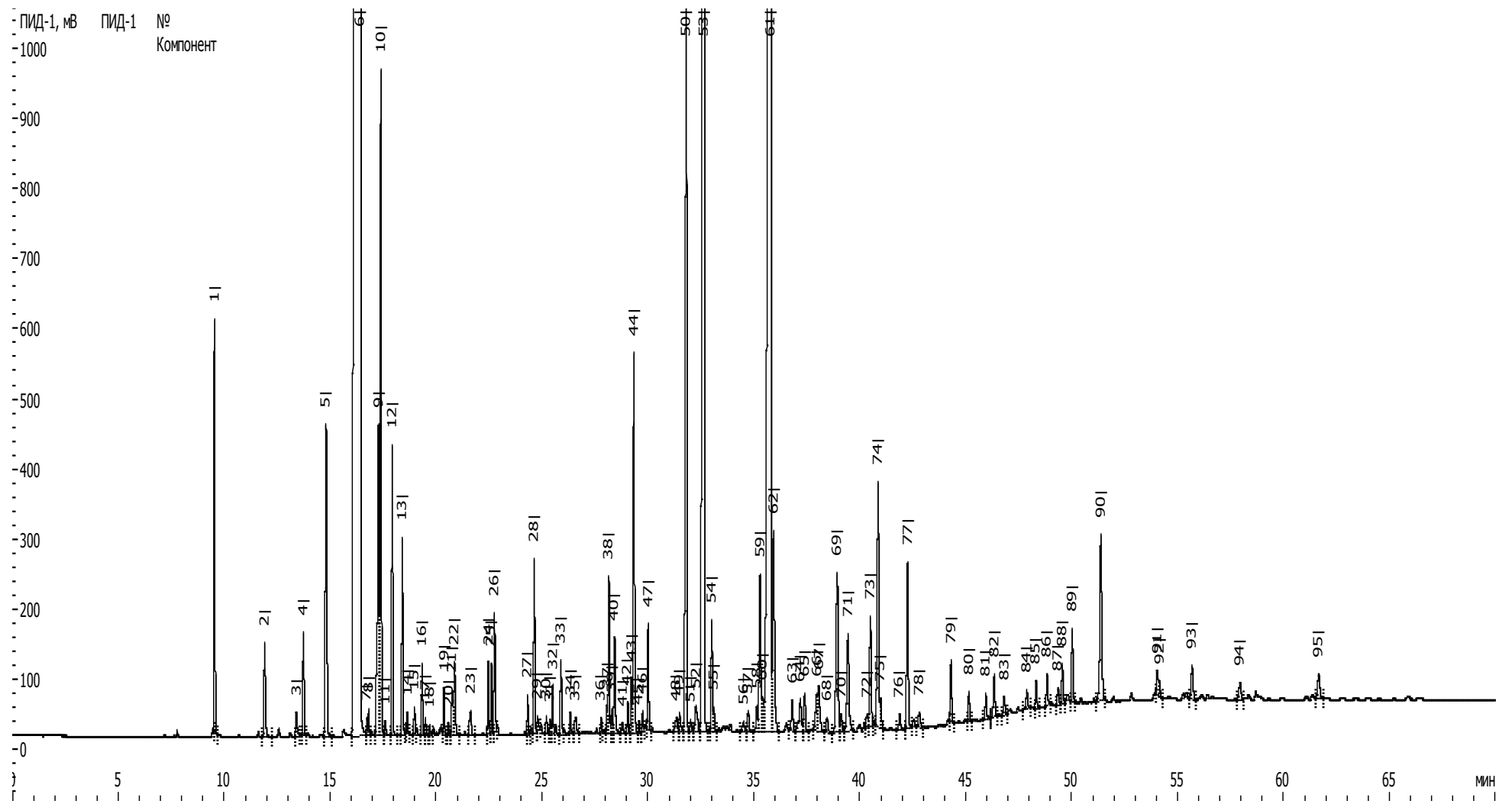
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Cascade



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Willamette

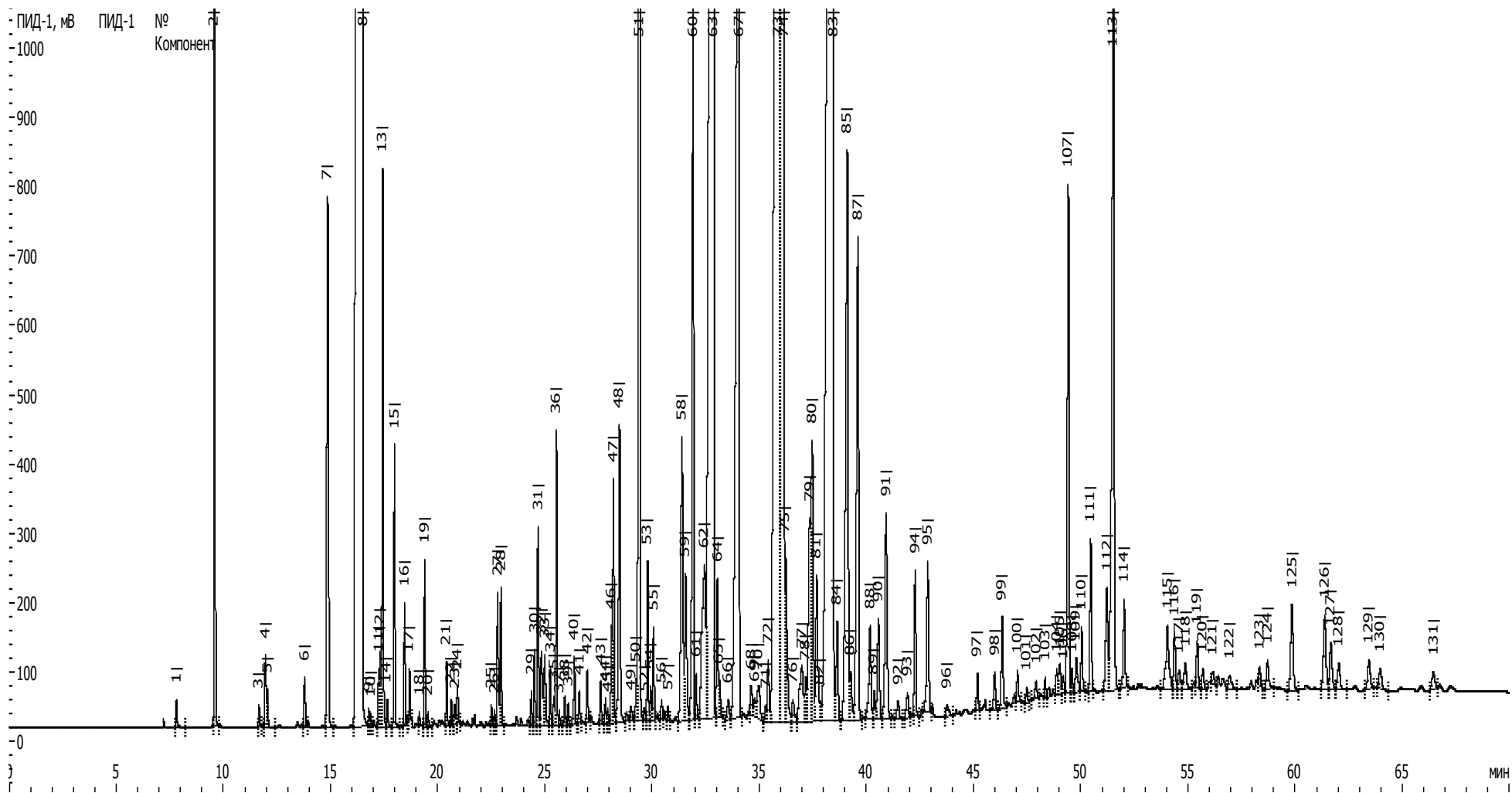


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Herkules

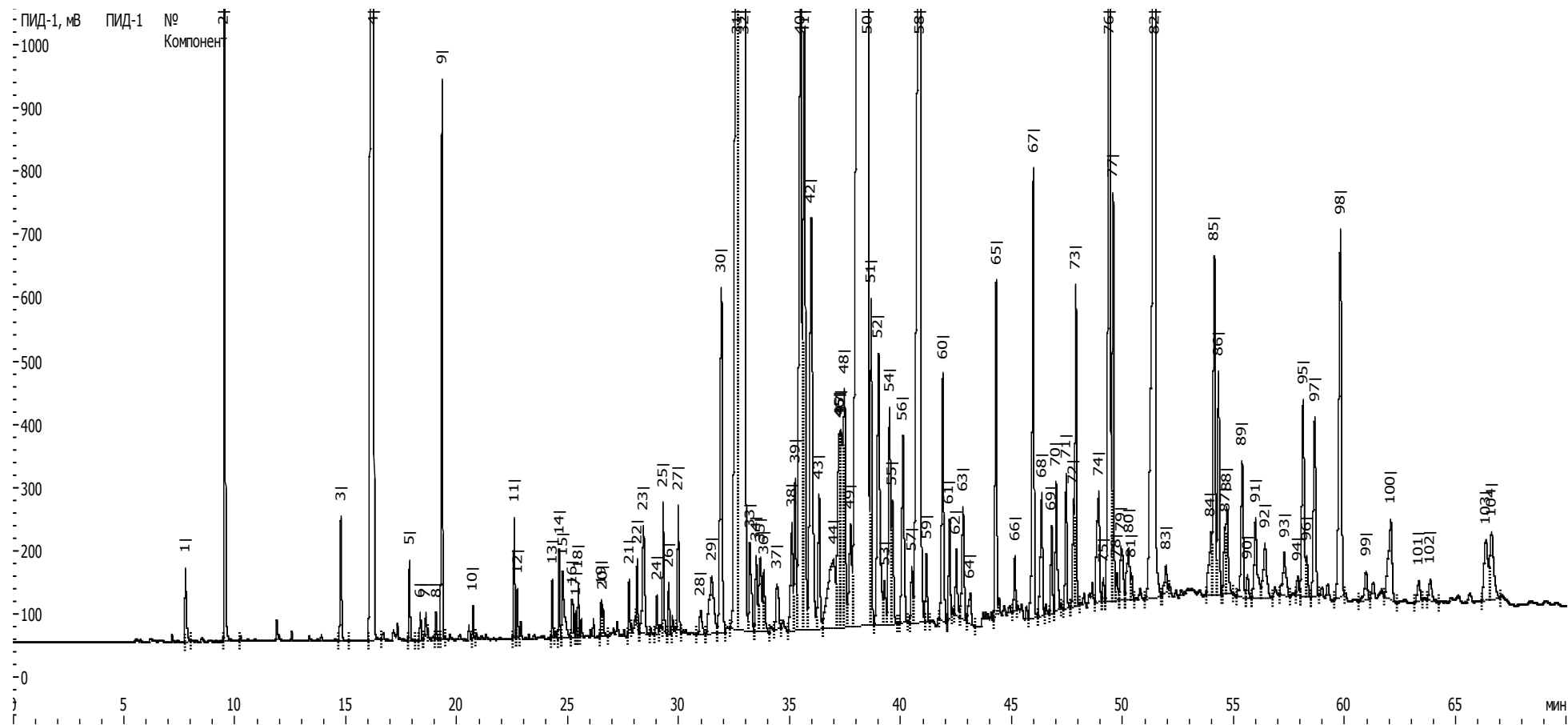


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Mosaic™

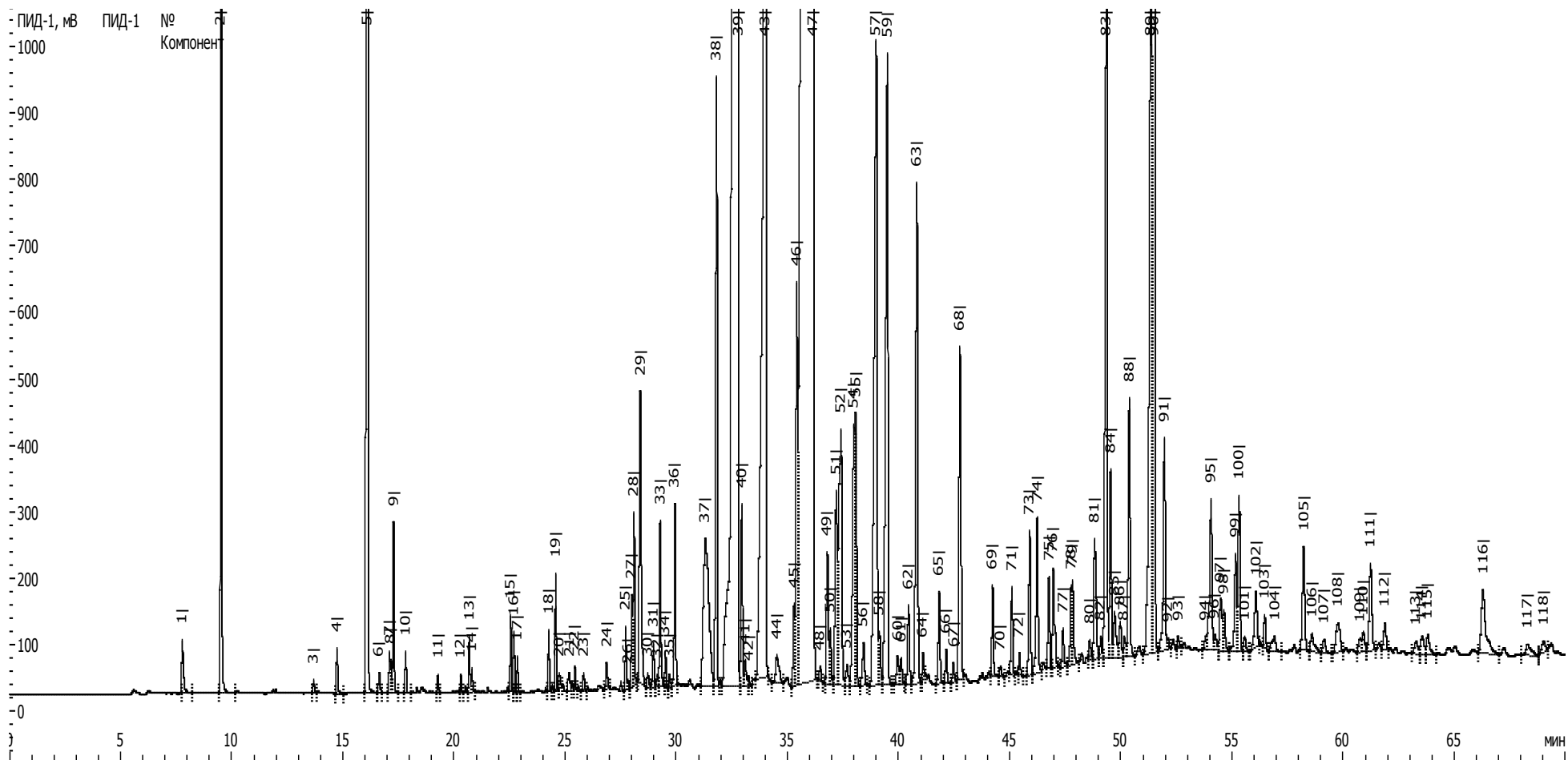




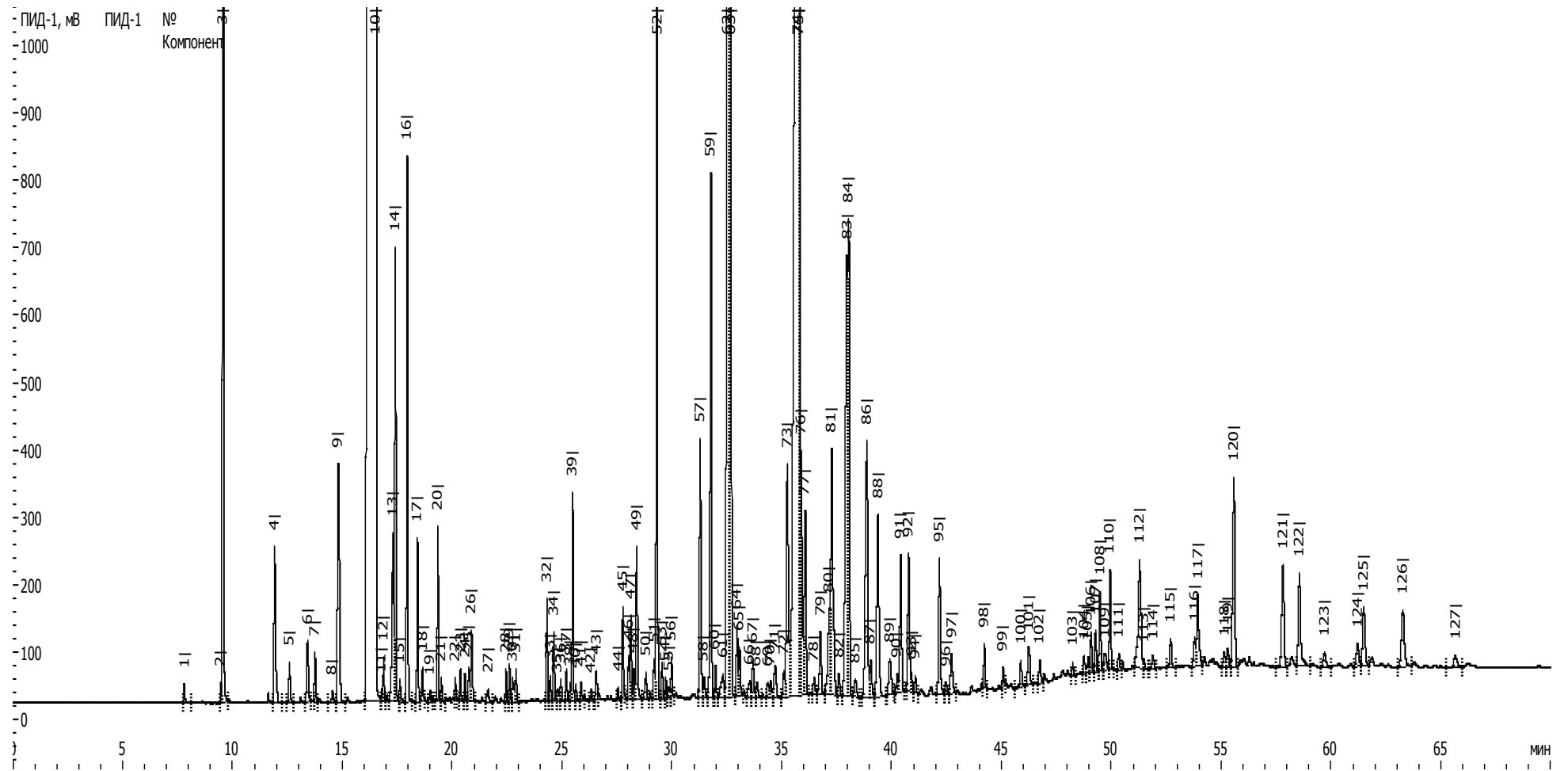
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Styrian Golding C



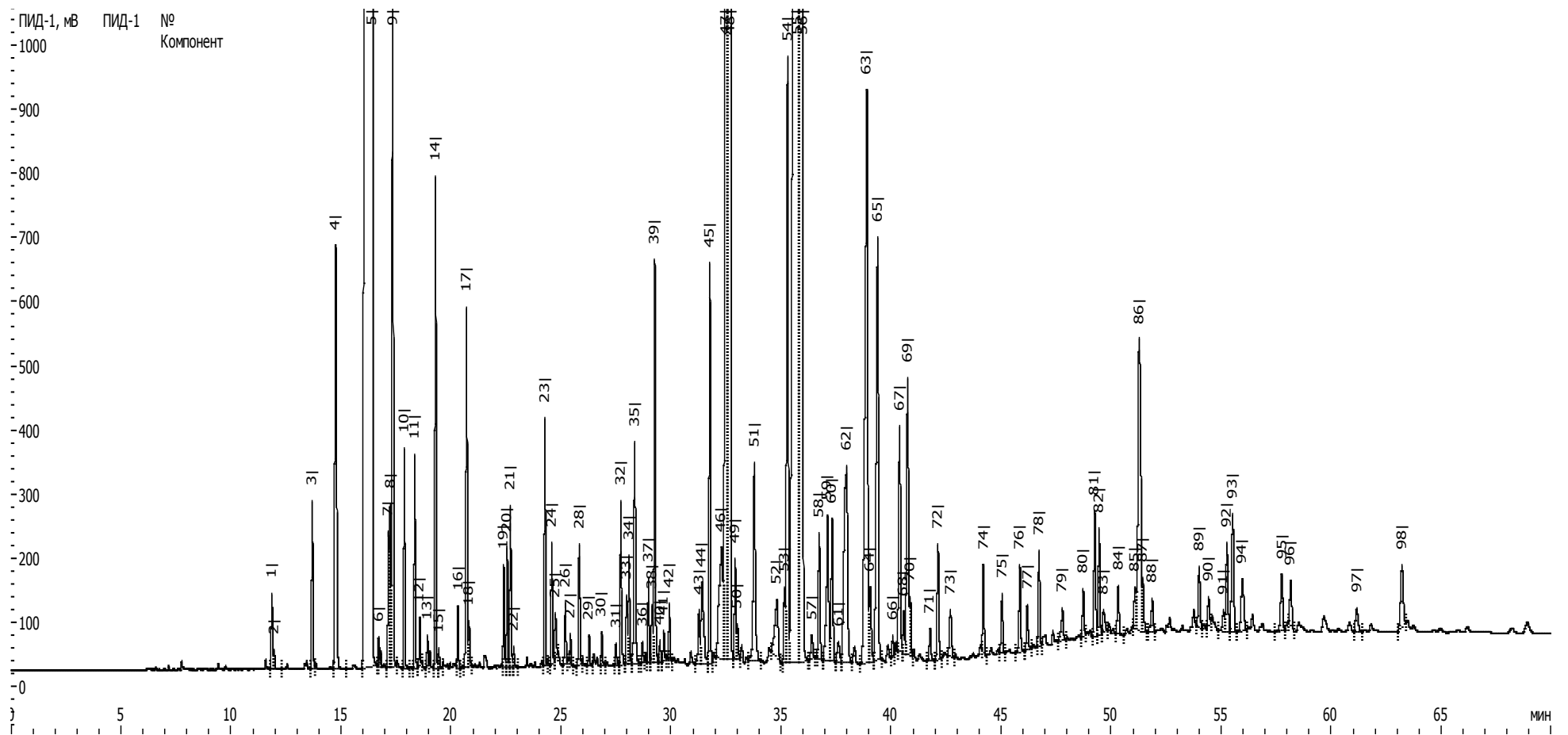
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Comet



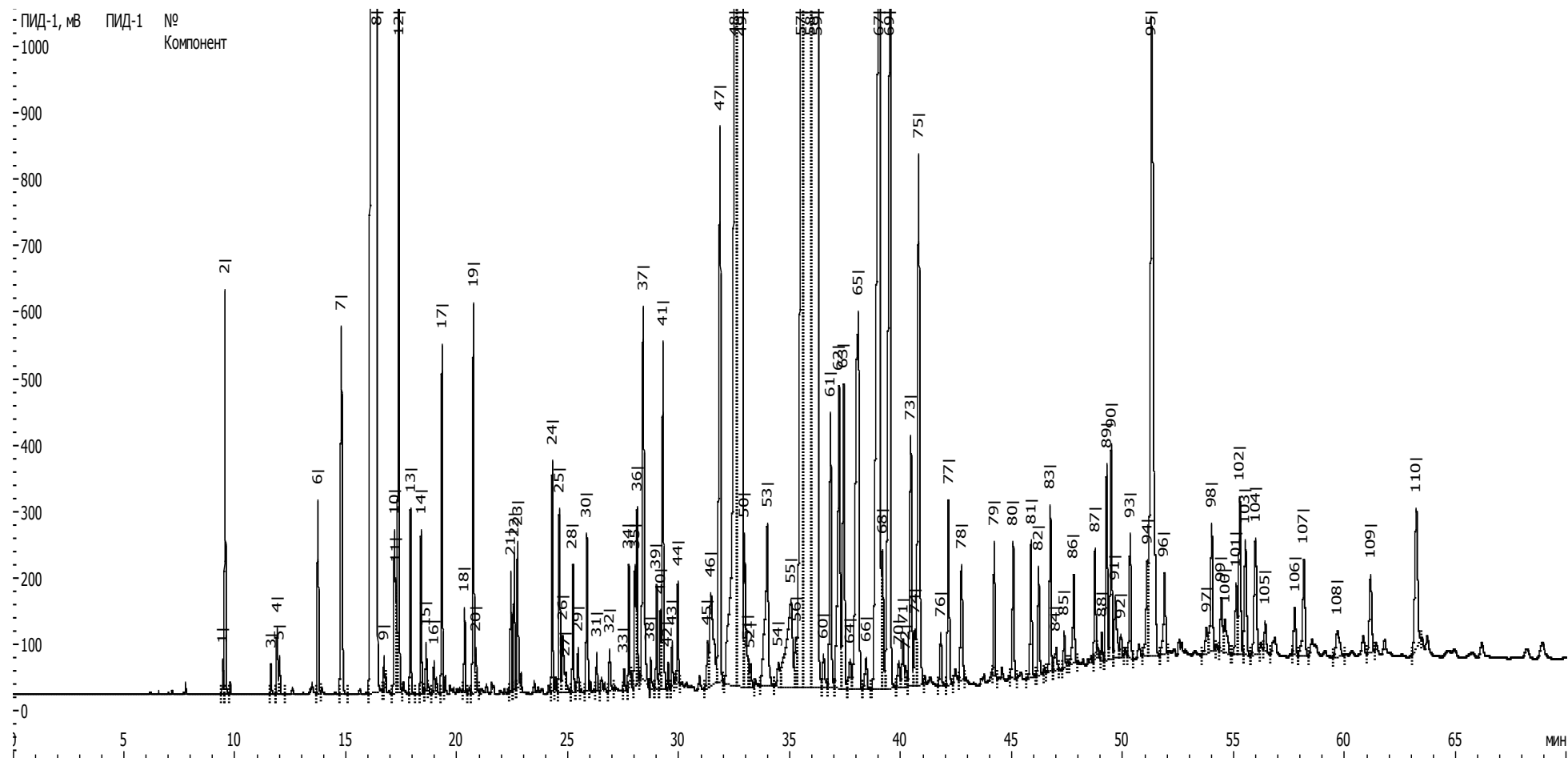
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Fuggle



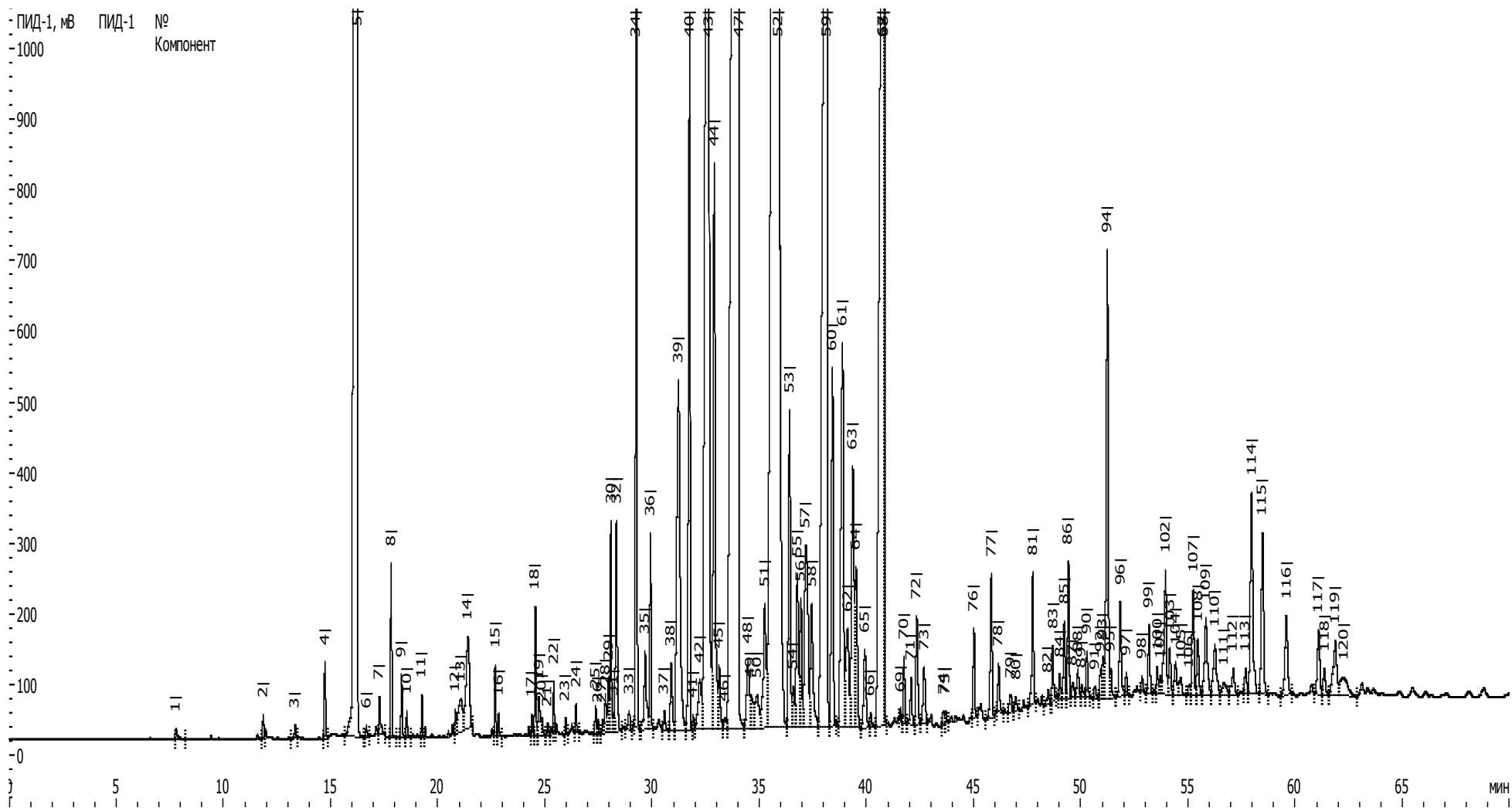
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Citra



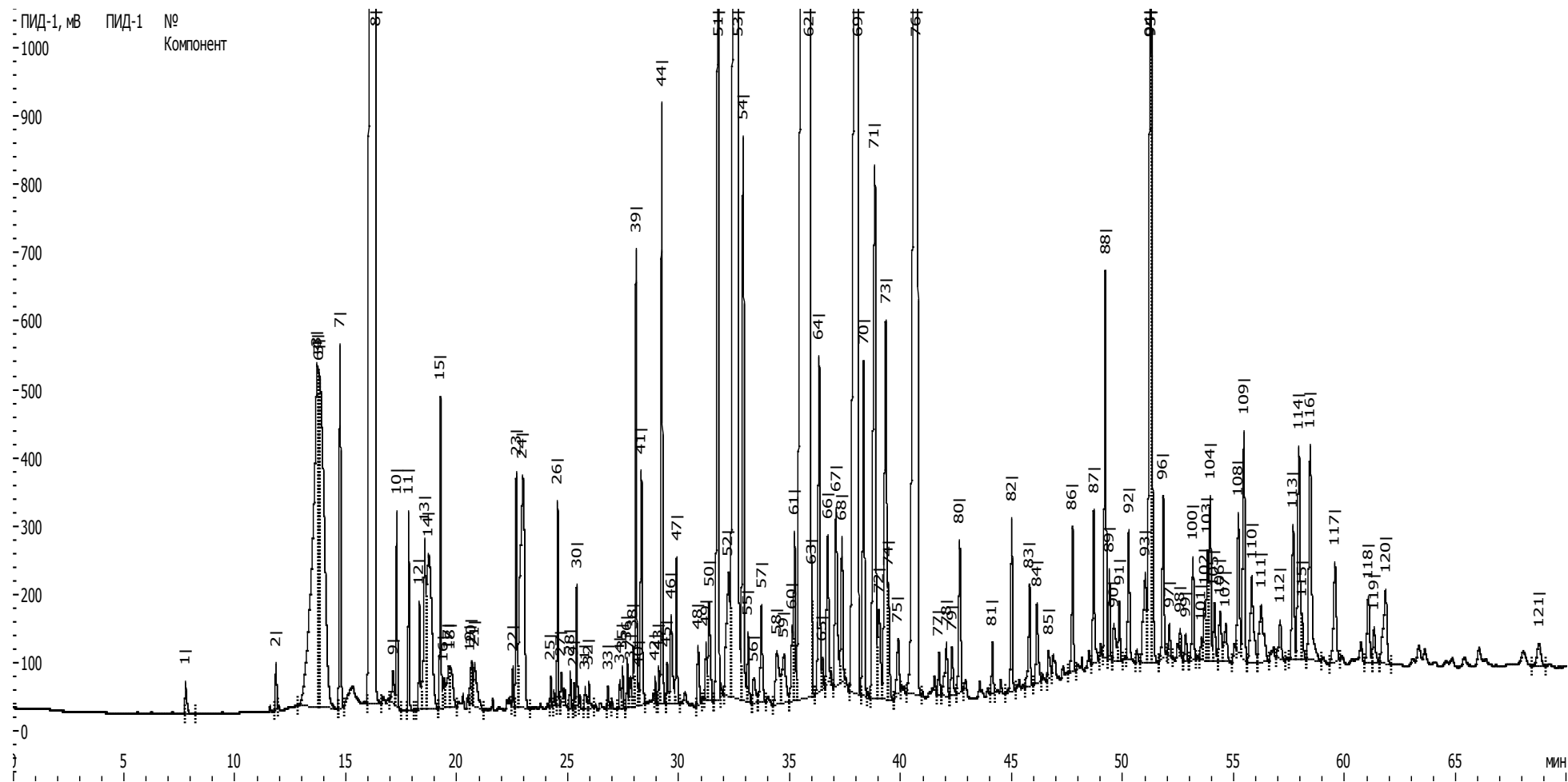
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Northern Brewer



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Perle

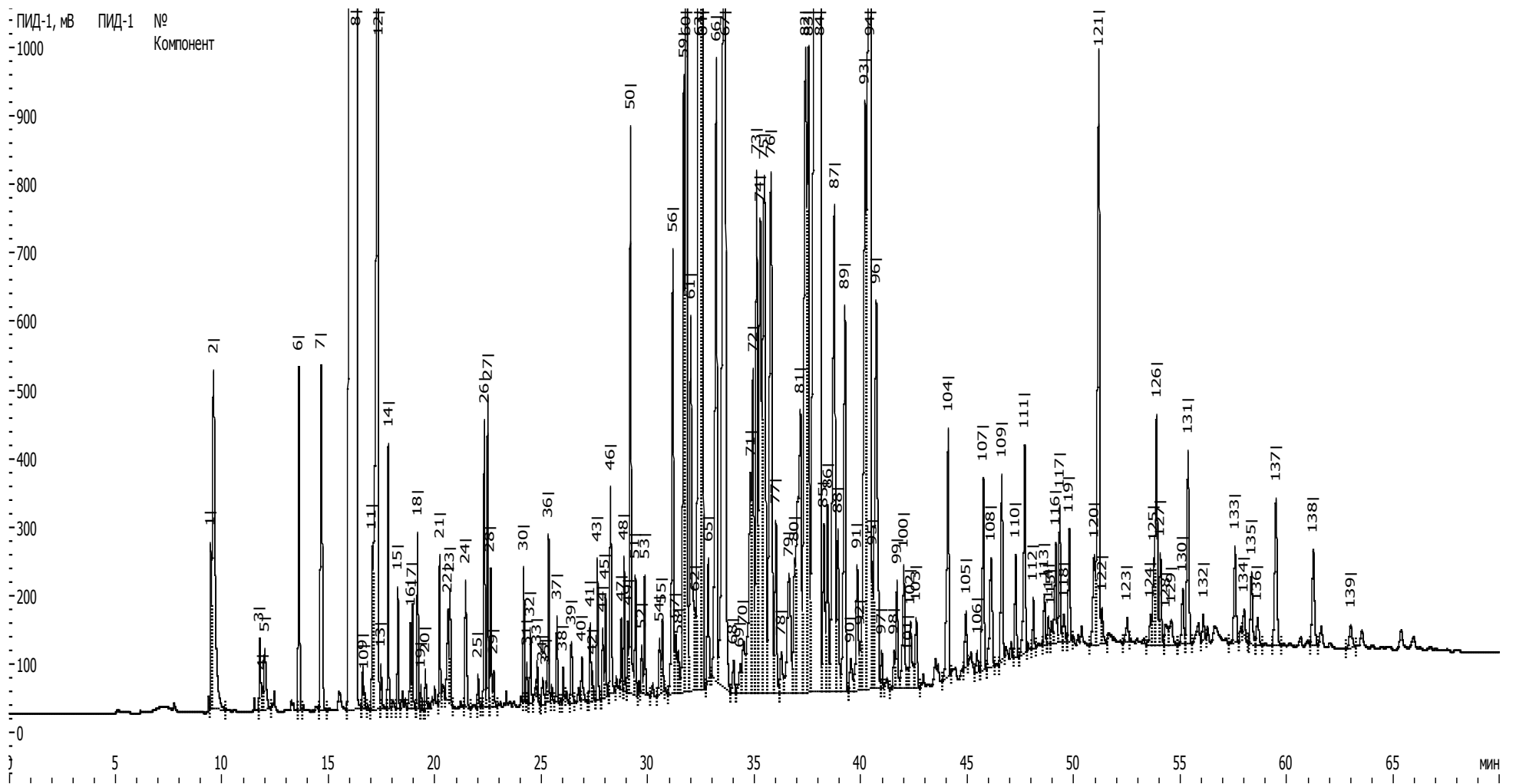


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Spalter Select

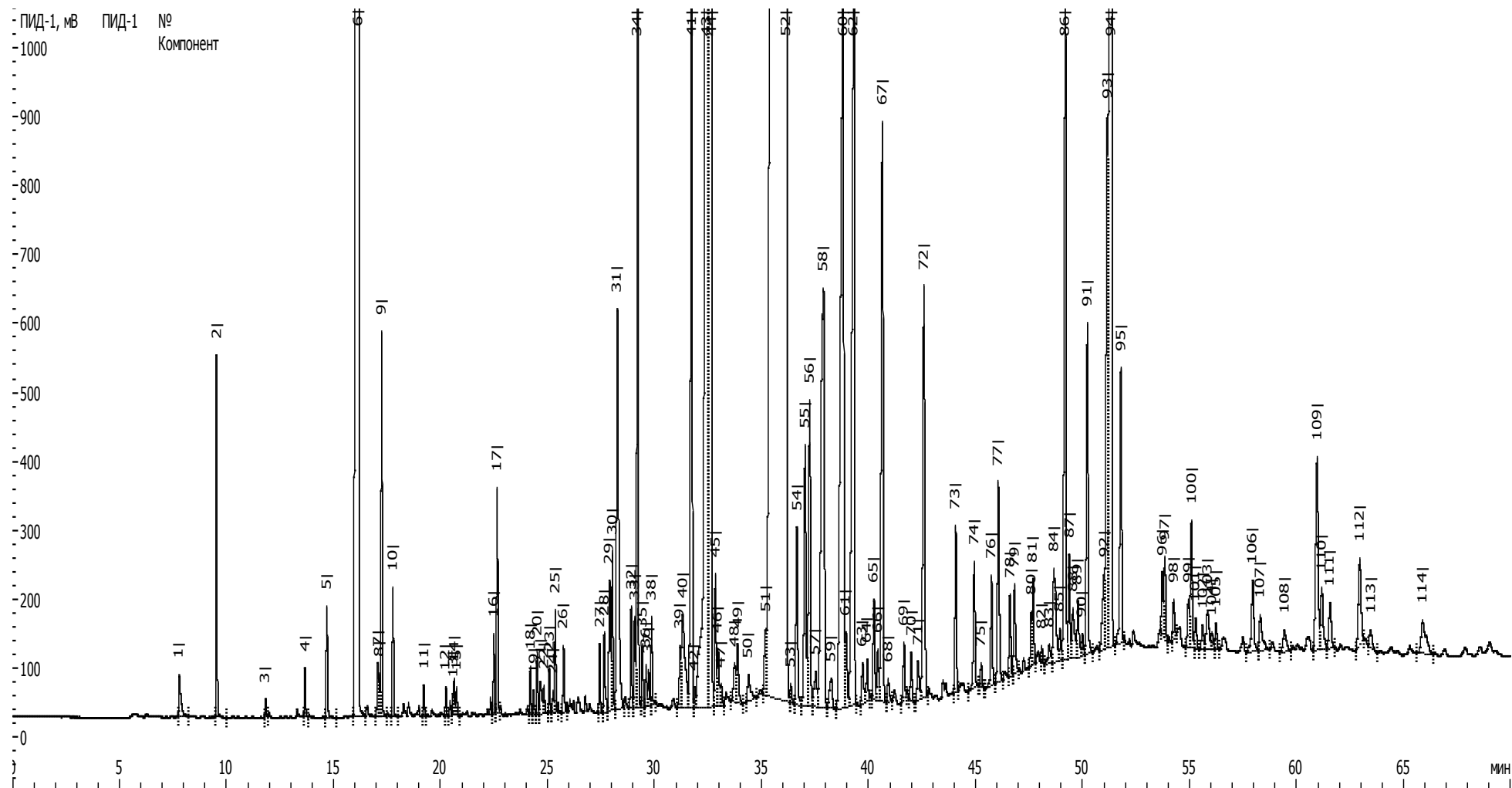


Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Saphir

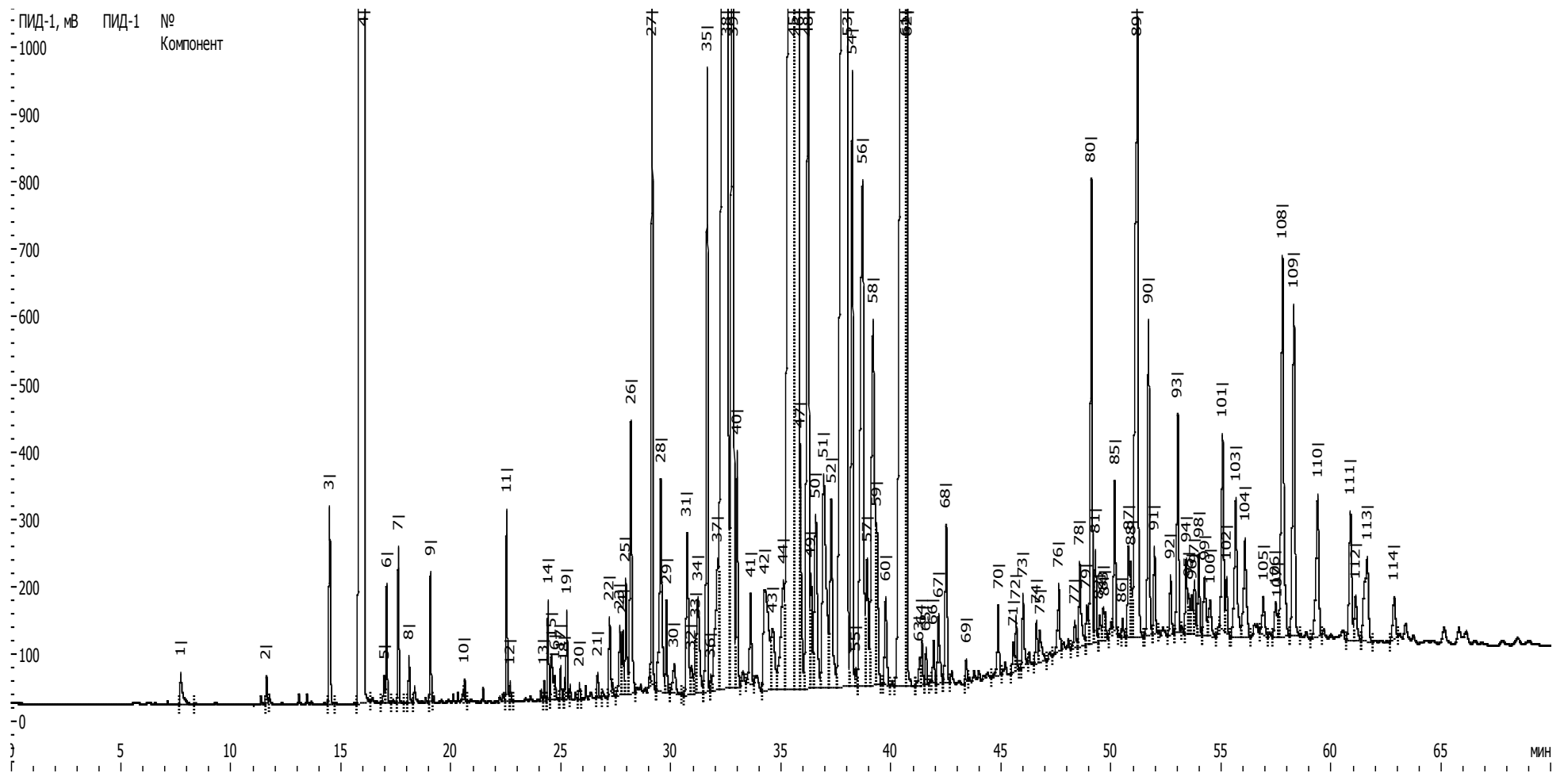




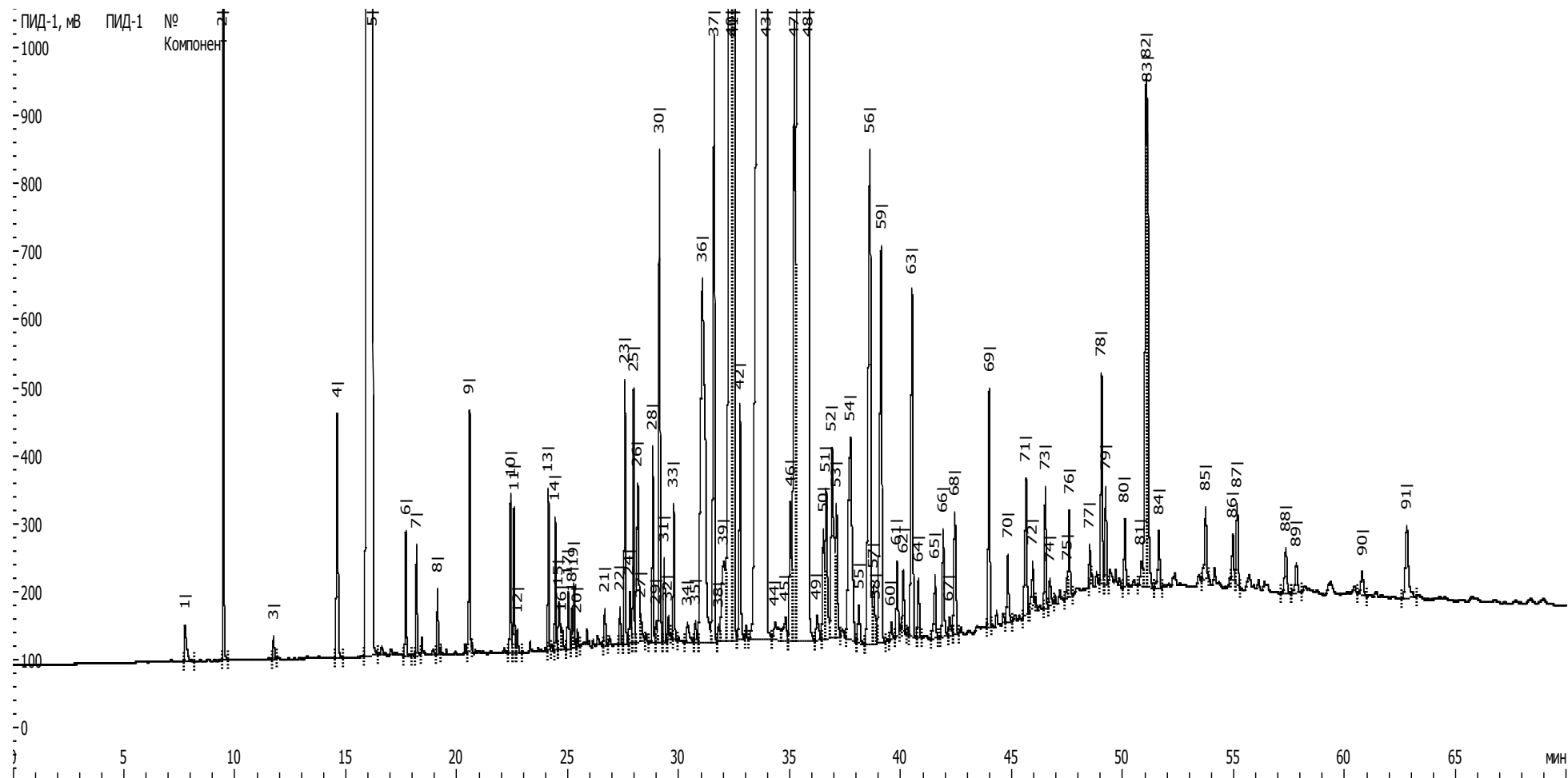
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Galaxy



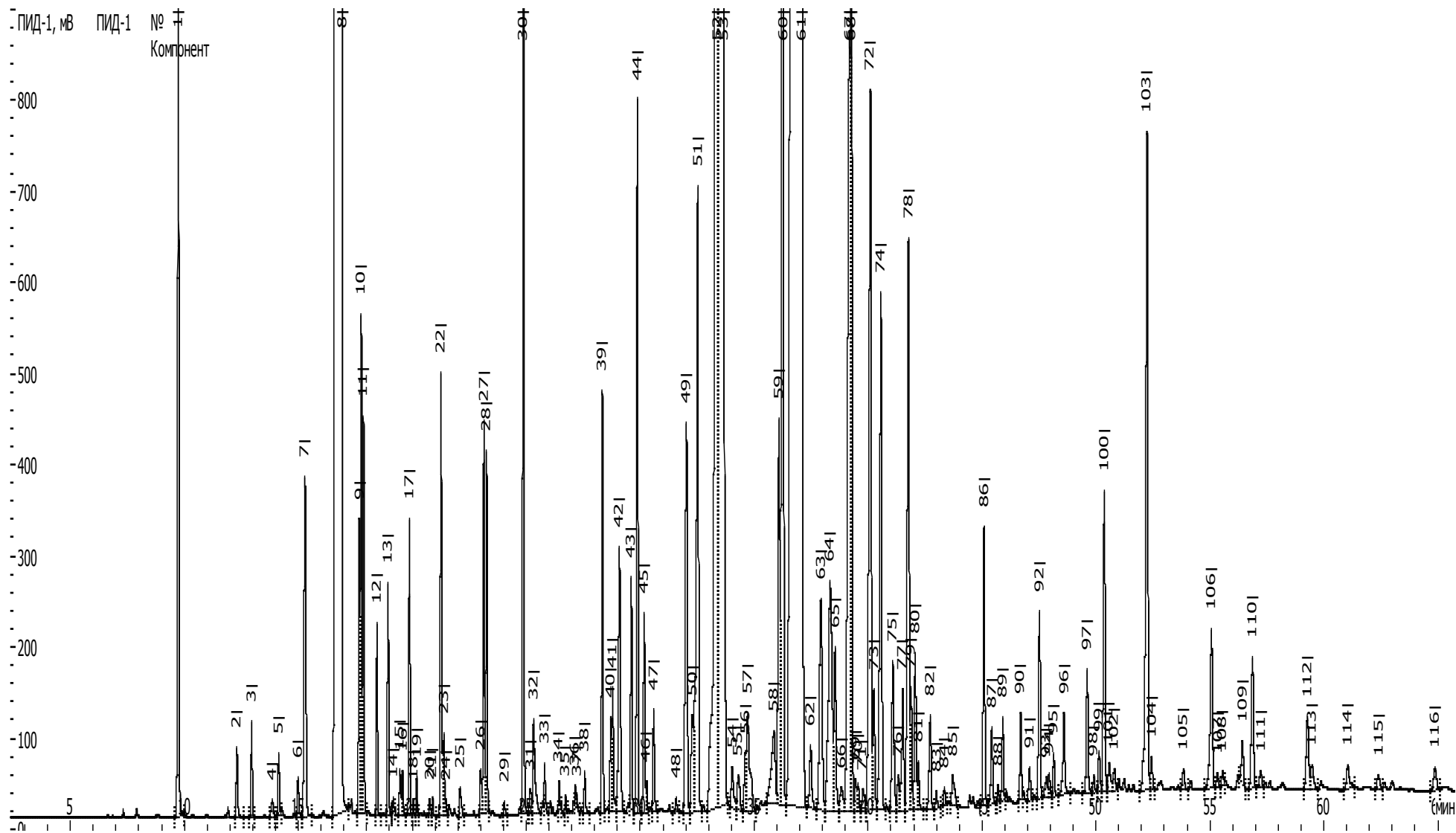
Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Tradition



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Hersbrucker



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Zaaz



Хроматограма складу ефірної олії хмелю сорту Nugget

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ляшенко Н. И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов / Н. И. Ляшенко. – Житомир: Полисся, 2002. – 384с.
2. Вольфгант Кунце Технология солода и пива /Кунце Вольфгант. – Санкт-Петербург: Профессия, 2001. – с. 911
3. Ляшенко М.І. Пивоварна якість сортів хмелю української селекції /М.І.Ляшенко, Л.В.Проценко //Агропромислове виробництво Полісся. – 2011. – № 4. – С. 81-85.
4. Ляшенко Н.И. Физиология и биохимия хмеля/Ляшенко Н.И., Михайлов Н.Г., Рудык Р.И. – Житомир: Полисся, 2004. – 408 с.
5. Protsenko Lidiya, Grynuik Tetiana, Litvynchuk Svitlana (2014), Influence of the constituent alpha acids of Ukrainian varieties of hops and hop preparations on quality indicators of mash and beer, *Ukrainian food journal*, 3(3), pp. 389–396.
6. Ting Patrick, Ryder David (2017), The Bitter, Twisted Truth of the Hop: 50 Years of Hop Chemistry *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 75(3), pp.161-180. DOI: 10.1094/ASBCJ-2017-3638-01.
7. Narziß L. (2005), *Abriß der Bierbrauerei*. 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp. 163–170.
8. Recommendation concerning Nomenclatur of hop resin components. – «J. Inst. Brew.», 1969, 75. - №4, - pp. 340-342.
9. Jessika De Clippeleer, Guido Aerts (2014) Beer's bitter compounds - A detailed review on iso-a-acids: Current knowledge of the mechanisms for their formation and degradation, *Brewing Science*, 67(11), pp.167-182.
10. Jaskula B., Goiris K., De Rouck G., Aerts G., De Cooman L. (2007), Enhanced quantitative extraction and HPLC determination of hop and beer bitter acids, *J. Inst. Brew.*, 113, pp. 381–390.
11. Malowicki M. G., Shellhammer T. H. (2006), Factors affecting hop bitter acid isomerization kinetics in a model wort boiling system, *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 64, pp.29–32.
12. Hieronymus S. ( 2012), *For the Love of Hops: The Practical Guide to Aroma, Bitterness and the Culture of Hops*, Boulder, Brewers Publications, a division of the Brewers Association, Colorado.
13. Forster A., Biendl M., Schönberger C., Engelhard B., Gahr A., Lutz A., Mitter W., Schmidt R. (2014) *Hops: Their Cultivation, Composition and Usage*, Fachverlag Hans Carl.
14. Almaguer C., Gastl M., Arendt E.K., Becker T. (2012) Contributions of hop hard resins to beer quality, *Brewing Science*, 65 (7-8), pp.118-129.

15. Paulo Alves da Silva, Fernanda Carolina de Faria (2008), Bitterness Unit and iso-alfa-acids contents of some brands of Brazilian and North American beers, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(4), pp. 902-906 .
16. Shellhammer, T., (2004), Bitter quality of beer as affected by isocohumulone levels. Proceedings of the World Brewing Congress, San Diego, Master Brewers Association of the Americas, St. Paul, USA, CD ROM, Contribution O-20
17. Kusche M., Stettner G., Stephan A., Mitter W., Kaltner D. (2007), Influence of the new high alpha hop variety Herkules on beer quality, *Proceedings of the European Brewery Convention Congress*, Venice.
18. Шустер (Вайнфуртнер), Пивоварение в трех томах. Технология приготовления суслу. Том II. / Л. Нарцисс, пер. с нем. / Под ред. акад. МАХ С.А. Анисимова. – М.: НПО «Элевар», 2003. –620 с.
19. Biendl M., Pinzl C. (2007), *Arzneipflanze Hopfen. Deutsches Hopfenmuseum Wolnzach*, Wolnzach, p. 127
20. Fukao T., Sawada H., Ohta Y. Combined effect of hop resins and sodium hexametaphosphate against certain strains of *Escherichia coli* // *J Food Prot*, 2000, Jun; 63 (6): P. 735-740.
21. Michener H. D. Protection of lupulon and humulon by ascorbic acid / H. D. Michener, A. A. Andersen. – «Science», 1949. – N 2846, vol. 11 – p. 68-69.
22. Прокопчук А. Ф. Микробиологическая характеристика хмеля и хмелевых горьких веществ / А. Ф. Прокопчук, М. Л. Ханин, Ю. А. Прокопчук // *Ферментная и спиртовая промышленность*. – 1979. – № 2. – С. 30-32.
23. Патент № 19/2010 Украина, МПК А61К 36/185, А61Р 31/04. Застосування спиртового екстракту хмелю як активної субстанції в фармацевтичних композиціях з протимікробною дією / В.В.Казмірчук, Ю.Л. Волянський, А.Ю. Волянський [та ін.] – опубл. 11.10.2010, Бюл. № 19/2010.
24. Патент № а200907812 Україна, МПК А61К 36/185, А61Р 31/04. Застосування вуглекислотного екстракту хмелю в якості активної субстанції в фармацевтичних композиціях з протимікробною дією / В.В. Казмірчук, М.І. Ляшенко, А.В. Спиридонов та ін. – опубл. 11.10.2010, Бюл. № 19/2010.
25. Ляшенко Н.И. Фенольные соединения в различных органах хмеля/ Н. И. Ляшенко // *Физиология и биохимия культурных растений*. – К.: Наукова думка. – 1977. - №3, С. 316-321.
26. Pavlovič V., Pavlovič M., Čerenak A., Košir I.J., Čeh B., Rozman Č., Turk J., Pazek K., Krofta K., Gregorič G. (2012), Environment and weather influence on quality and market value of hops, *Plant Soil Environ*, 58, pp. 155-160.
27. Srećec S., Zechner-Krpan V., Marag S., Špoljarić I., Mršić G. (2011) Morphogenesis, volume and number of hop (*Humulus lupulus* L.) glandular trichomes and their influence on alpha-acids accumulation in fresh bracts of hop cones, *Acta Bot Croat*, 70, pp. 1-8

28. Magalhães PJ, Carvalho DO, Cruz JM, Guido LF, Barros AA (2009) Fundamentals and health benefits of xanthohumol, a natural product derived from hops and beer *Nat Prod Commun.* May;4(5):591-610.
29. Lidiya Protsenko, Svitlana Litvynchuk, Features of using hops and CO<sub>2</sub>-extract in brewing, *Ukrainian food journal.* 2017. 6(1). pp. 77-84. <https://doi.org/10.24263/2304-974x-2017-6-1-9>.
30. Stevens J. F. (1998) Chemistry and biology of hop flavonoids / J. F. Stevens, C. L. Miranda, D. R. Buhler // *Am. Soc. Brew. Chem.*, № 56(4), P. 136–145.
- 31 Miranda C. L. (2000) Antioxidant and prooxidant action of prenylated and nonprenylated chalcones and flavanones in vitro / C. L. Miranda, J. F. Stevens [et al.] // *Agric. Food Chem.*, № 48., P. 3876.
32. Żołnierczyk AK, Mączka WK, Grabarczyk M, Wińska K, Woźniak E, Anioł M (2015) Isoxanthohumol - biologically active hop flavonoid. *Fitoterapia* 103:71–82 DOI: [10.1016/j.fitote.2015.03.007](https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.03.007)
33. Stevens JF, Page JE (2004) Xanthohumol and related prenylflavonoids from hops and beer: to your good health! *Phytochemistry* 65:1317–1330 DOI: [10.1016/j.phytochem.2004.04.025](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.04.025)
34. J. Strathmann, K. Klimo, S. W. Sauer, J. G. Okun, J. H. M. Prehn, and C. Gerhäuser, (2010) Xanthohumol-induced transient superoxide anion radical formation triggers cancer cells into apoptosis via a mitochondria-mediated mechanism, *FASEB Journal*, vol. 24, no. 8, pp. 2938–2950.
35. F. Ferk, W. W. Huber, M. Filipič et al., (2010) Xanthohumol, a prenylated flavonoid contained in beer, prevents the induction of preneoplastic lesions and DNA damage in liver and colon induced by the heterocyclic aromatic amine amino-3-methyl-imidazo[4,5-f]quinoline (IQ),” *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, vol. 691, no. 1-2, pp. 17–22. doi: [10.1016/j.mrfmmm.2010.06.006](https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2010.06.006). Epub 2010 Jun 12.
36. R. Monteiro, C. Calhau, A. O. E. Silva et al., (2008) Xanthohumol inhibits inflammatory factor production and angiogenesis in breast cancer xenografts,” *Journal of Cellular Biochemistry*, vol. 104, no. 5, pp. 1699–1707. <https://doi.org/10.1002/jcb.21738>
37. Xiu-Li Zhang, Yong-Dong Zhang, Tao Wang, Hong-Yun Guo, Qi-Ming Liu, and Hai-Xiang Su (2014), Evaluation on Antioxidant Effect of Xanthohumol by Different Antioxidant Capacity Analytical Methods *Journal of Chemistry*, Volume 2014 , Article ID 249485, 6 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/249485>
38. Zamzow DR, Elias V, Legette LC, Choi J, Stevens JF, Magnusson KR (2014) Xanthohumol improved cognitive flexibility in young mice. *Behav Brain Res* 275:1–10 DOI: [10.1016/j.bbr.2014.08.045](https://doi.org/10.1016/j.bbr.2014.08.045)



39. Warnakulasuriya SN, Ziaullah, VasanthaRupasinghe HP (2014) Long chain fatty acid acylated derivatives of quercetin-3-O-glucoside as antioxidants to prevent lipid oxidation. *Biomolecules* 4:980–993. DOI: [10.3390/biom4040980](https://doi.org/10.3390/biom4040980)

40. Anna K. Żołnierczyk, Dagmara Baczyńska, Bartłomiej Potaniec, Joanna Kozłowska, Małgorzata Grabarczyk, Edyta Woźniak, Mirosław Anioł (2017) Antiproliferative and antioxidant activity of xanthohumolacyl derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, Volume 26, Issue 8, pp 1764–1771 doi: [10.1007/s00044-017-1887-9](https://doi.org/10.1007/s00044-017-1887-9).

41. Yang M, Li N, Li F, Zhu Q, Liu X, Han Q, Wang Y, Chen Y, Zeng X, Yi Lv, Zhang P, Yang C, Liu Z (2013) Xanthohumol, a main prenylated chalcone from hops, reduces liver damage and modulates oxidative reaction and apoptosis in hepatitis C virus infected *Tupaia belangeri*. *Int Immunopharmacol* 16:466–474  
DOI: [10.1016/j.intimp.2013.04.029](https://doi.org/10.1016/j.intimp.2013.04.029)

42. Ляшенко М.І. Пренілфлавоноїди хмелю та пива / М.І. Ляшенко, Л.В.Проценко // Агропромислове виробництво Полісся. – 2009. – №2 – С. 52-56.

43. Protsenko Lidia, Rudyk Ruslan, Hryniuk Tetiana, Vlasenko Aliona, Protsenko Alona, Litvynchuk Svitlana, Ovadenko Olena. Beer enrichment with biologically active hop compounds, *Ukrainian food journal*. 2018;7(1);65–78. DOI: [10.24263/2304-974X-2018-7-1-7](https://doi.org/10.24263/2304-974X-2018-7-1-7)

44. Miranda C.L. et. al.: Antiproliferative and cytotoxic effects of prenylated flavonoids from hop (*Humulus Lupulus*) in human cancer Hints. *Food Chem. Toxicol.* 37, 1999, s. 271.

45. Добровольний О.О Дослідження сортів хмелю як вихідної сировини екстракту з підвищеним вмістом пренілових флавоноїдів/ Добровольний О.О, Шаламай А.С. Шматенко О.П., Проценко Л.В. // Фармацевтичний часопис. – Тернопіль: 2014. – № 2(30). – С. 11-17.

46. Пат. № 103469 Україна, МПК А61К 35/00. Спосіб отримання екстракту хмелю, збагаченого пренільованими флавоноїдами з естрогенною дією, патент на корисну модель /Добровольний О.О., Безпалько Л.В., Слободянюк Ю.О., Шматенко О.П., Фесенко С.О., Проценко Л.В., Рудик Р.І., заявник та патентовласник Добровольний О.О., Безпалько Л.В. – № а 2014 03446; завл. 04.04.2014; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24.

47. Walker, C.J.: Phytoestrogens in beer - good news or bad news? *Brauwelt Int.* 18, 2000, s. 38

48. Stevens J. J., Quantitative analysis of xanthohumol and related prenylflavonoids in hops and beer by liquid chromatography-tandem mass spectrometry./ J. J. Stevens, A. W. Taylor, M. L. Deinzer // *Journal Chromatography*– 1999. – A 832, p.97-107.

49. McCullough, M.P. and R. Volpe. (2017) "Beer and the U.S. Dietary Guidelines: What is Healthful Consumption?" *Choices*. Quarter 3. Available online:

[http://www.choices\\_magazine.org/choices-magazine/theme-articles/beer-policy-and-a-changing-global-market/can-beer-consumption-be-part-of-a-healthy-diet](http://www.choices_magazine.org/choices-magazine/theme-articles/beer-policy-and-a-changing-global-market/can-beer-consumption-be-part-of-a-healthy-diet)

50. Michael P. Mc Cullough and Richard Volpe (2017) Can Beer Consumption be Part of a Healthy Diet? <http://www.choicesmagazine.org/choices-magazine/theme-articles/beer-policy-and-a-changing-global-market/can-beer-consumption-be-part-of-a-healthy-diet>

51. Protsenko L. V., Liashenko M. I., Vlasenko A. S., Hryniuk T. P., Dobrovolny O. O. *Agricultural Science and Practice*. 2018; 5(2):52-63. DOI: 10.15407/agrisp5.02.052

52. Хміль. Правила відбирання проб та методи випробування ДСТУ 4099:2009. . – [Чинний від 2011-07-01] – К.: Держспоживстандарт України 2010. – 32 с. – (Національний стандарт України)

53. Ahalitika – EBC (1987), European Brewery Convention, fourth edition.

54. Рудик Р. І. Дослідження ефірної олії хмелю / Р.І.Рудик // *Агропромислове виробництво Полісся*. – Житомир: ІСГП, 2015, №8. С. 74-79.

55. Шнайдер И. О хмеле, фильтрах и ценных маслах/ И. Шнайдер // *Пиво: технологии и инновации*. – 2017. – № 3 [4]. – С. 39-41

56. Skomra U.(2016) *Chmielz wyczejny (Humulus lupulus L.) Gatunek o szerokim spectrum aktywnosci biologicznej*, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG), Available at: <http://pw.ihar.edu.pl/assets/Uploads/1.2-Koryciny-Skomra-kolekcja-chmielu-referat.pdf> (dostęp 18.12.2016).

57. Варт, Гумулус лупулус и другая горькая правда [http://www.Barthhaasgroup.com/johbarth/images/pdfs/2012\\_06\\_myrcen.pdf](http://www.Barthhaasgroup.com/johbarth/images/pdfs/2012_06_myrcen.pdf)

58. Ханке, Штефан, 2009. Исследования влияния технологии переработки хмеля на вкусовую стабильность и гармоничность пива нижнего брожения. Технический университет Мюнхена. Кафедра пивоварения и технологии напитков.

59. Миттер В., Кальтнер Д., Штайнер С.Х., Ламбертсен Т., 2007/III. Влияние различных систем на развитие веществ горечи и аромата. *Brauwelt International*, с.148-152.

60. Миттер В., Козуца С., 2013, Сухой хмель – Изучение различных параметров, *ВВІ* 4/2013, с. 70-74.

61. Сельскохозяйственный Технологический Центр Аугустенберг, Карлсруэ и филиал Теттанг Tettang, 2015. Хмель 2015. Региональное управление Баварского Министерства продовольствия, сельского хозяйства и лесничества, с. 23-26.

62. Hanke, S., (2010), *Untersuchungen zum Einfluss der Hopfungstechnologie auf die Geschmacksstabilität und Harmonie unter gäreriger Biere*. Dissertation, Technische Universität München: Freising.

63. Podasz Tomasz, Narasym Joanna (2016), New methods of hopping (dry-hopping) and their impact on sensory properties of beer, *Acta Innovations*, 21, pp.79-86.

64. K. Baranowski (2016), Chmieloweak centysmakowo-zapachowe wpiwie? Noproblem, ale ..., *Przemysł Fermentacyjnyi Owocowo - Warzywny*, 11 pp. 10.
65. Oberholster A., Titus B, (2016), Review: Impact of Dry Hopping on Beer Flavor Stability. *Ann Food Process Preserv*, 1(1) pp. 1004.
66. Drexler G. (2016), *Dry Hopping*, Barth-Haas Hops Academy, Blumenau Available at: [http://www.cervecon.com.br/Palestras/Georg\\_Drexler.PDF](http://www.cervecon.com.br/Palestras/Georg_Drexler.PDF) (access 18.12.2016)
67. Forster A., Gahr A., (2013), On the fate of certain hop substances during dry hopping, *Brewing Science* 66(7-8) pp. 93-103
68. Schnaitter M., Kell A., Kollmannsberger H., Schüll F., Gastl M., Becker T. (2016), Scale-up of Dry Hopping Trials: Importance of Scale for Aroma and Taste Perceptions, *ChemIng Tech*, 88(12) pp. 1955-1965.
69. Forster A., Gahr A., Van Opstaele F. (2014), On the transfer rate of geraniol with dry hopping, *Brewing Science*, 67(3-4) pp. 60-62
70. Проценко Л.В. Накопление биологически активного вещества – ксантогу-мола в украинских сортах хмеля / Проценко Л.В., Свирчевская О.В., Рудык Р.И., Гринюк Т.П., Власенко А.С. // Сельское хозяйство – проблемы и перспективы : сб. науч. тр. / Гроднен. гос. аграр. ун-т ; редкол.: В.К. Пестис [и др.]. – Гродно, 2014. – Т. 24: Сельскохозяйственные науки. – С. 189-196.
71. Howard G.A. The chemical evaluation of hops / G.A. Howard // *Brew. Guard.* – 1965. - №2. - P. 17–26.
72. Мойр М. Ароматические соединения хмеля / М. Мойр // *Мир пива.* – 1997. - №3. – С. 63-71.
73. Режим доступа: <http://magistr-beer.ru/information/51-cheshskiy-hmel.html>.
74. Режим доступа: <http://homebeeromsk.ru/hop3/>
75. Режим доступа: <https://profibeer.ru/tech/9841/>
76. Атлас німецьких сортів хмелю. Die Seeledes Bieres – Hopfenaus Deutschland Режим доступа : [www. Deutscher- hopfen. De](http://www.Deutscher-hopfen.De)
77. Режимдоступу: <http://barth-haas-group.net/ru/about-us/barth-innovations>
78. Режим доступа: [www. BARTH-HAAS GROUP.com](http://www.BARTH-HAAS-GROUP.com); <http://www.botanix.co.uk/>; [http://www.hopunion.com/1021\\_TetrahydroIsomerized Hop Extract.cfm?p4=open](http://www.hopunion.com/1021_TetrahydroIsomerizedHopExtract.cfm?p4=open)

## ЗМІСТ

<b>Передмова</b> .....	5
<b>1. Ботанічна характеристика та біологічні особливості хмелю</b> .....	8
<b>2. Хімічний склад шишок хмелю, роль найбільш цінних речовин у пивоварінні та їх властивості</b> .....	16
2.1. Гіркі речовини хмелю.....	16
2.2. Поліфенольні сполуки хмелю.....	28
2.3. Ефірна олія хмелю.....	36
<b>3. Продукти переробки хмелю</b> .....	43
3.1 Гранули хмелю .....	44
3.1.1 Гранули хмелю тип 90.....	44
3.1.2 Гранули хмелю тип 45.....	45
3.2 Екстракти.....	46
3.2.1 Етанольні екстракти.....	47
3.2.2 Вуглекислотні екстракти.....	47
3.2.3 Ізомеризовані хмелепродукти.....	48
3.3 Продукти ефірної олії хмелю.....	51
<b>4. Методологія комплексної біохімічної та технологічної оцінки якості селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки для пивоваріння та інших галузей людської діяльності</b> .....	54
4.1 Придатність вітчизняних сортів хмелю до використання їх у пивоварінні, хлібопеченні та фармакології.....	57
<b>5. Методи визначення показників якості шишок хмелю</b> .....	75
5.1 Метод відбирання проб хмелю.....	75
5.2. Умови випробування .....	79
5.3 Вимоги до точності визначення.....	79
5.4 Метод визначення кольору .....	79
5. 5 Метод визначення аромату.....	80
5.6 Метод визначання стану лупуліну.....	80
5.7 Метод визначання пошкодженості шишок шкідниками та пліснявою... 80	
5.7.1 Виявляння шишок, пошкоджених шкідниками.....	81
5.7.2 Виявляння шишок, пошкоджених пліснявою.....	81
5.8. Методи визначення масової частки вологи в шишках хмелю..... 81	
5.8.1 Визначення масової частки вологи в шишках хмелю стандартним методом.....	81
5.8.2 Метод визначення масової частки вологи в шишках хмелю за допомогою аналізатора вологи.....	84
5.9 Метод визначання масової частки насіння.....	85

5.10	Метод визначання вмісту хмельових домішок.....	87
5.11	Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1..	88
5.11.1	Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм <sup>3</sup> за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	91
5.11.2	Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	93
5.12	Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою автоматичного титратора...	95
5.12.1	Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм <sup>3</sup> за допомогою автоматичного титратора.....	96
5.12.2	Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в шишках хмелю за допомогою автоматичного титратора .....	97
5.13	Метод визначення індексу окислення гірких речовин .....	100
<b>6.</b>	<b>Методи визначення показників якості гранул хмелю.....</b>	<b>102</b>
6.1	Характеристика та основні показники гранул хмелю.....	102
6.2	Правила приймання.....	102
6.3	Методи відбирання проб.....	103
6.3.1	Відбирання точкових проб.....	103
6.3.2	Формування об'єднаної проби.....	103
6.3.3	Формування середньої проби.....	103
6.4.	Умови випробовування .....	104
6.5	Позначення точності визначання .....	104
6.6	Метод визначання кольору.....	105
6.7	Метод визначання аромату.....	105
6.8.	Методи визначення масової частки вологи в гранулах хмелю.....	105
6.8.1	Визначення масової частки вологи в гранулах хмелю стандартним методом.....	105
6.8.2	Метод визначення масової частки вологи в гранулах хмелю за допомогою аналізатора вологи.....	107
6.9	Метод визначання кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	109
6.9.1	Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм <sup>3</sup> за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	113
6.9.2	Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою	

кондуктометра ПАК-1.....	114
6.10 Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою автоматичного титратора.....	116
6.10.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм <sup>3</sup> за допомогою автоматичного титратора.....	117
6.10.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в гранулах хмелю за допомогою автоматичного титратора .....	118
6.11 Метод визначання індексу окислення гірких речовин.....	120
6.12 Пакування гранул хмелю.....	123
6.13 Зберігання гранул хмелю.....	123
6.14 Транспортування гранул хмелю.....	123
<b>7. Методи визначення гірких речовин в шишках та/або гранулах хмелю.</b>	<b>124</b>
7.1 Метод визначання типу хмелю.....	124
7.2. Методи кількісного визначення компонентів гірких речовин .....	124
7.2.1 Методи визначання вмісту смол.....	126
7.2.1.1 Метод визначення вмісту твердих смол.....	126
7.2.1.2 Метод визначення вмісту м'яких смол.....	127
7.2.1.3. Розрахунок вмісту гірких речовин (загальних смол ).....	128
7.2.2 Визначення вмісту $\alpha$ - і $\beta$ -кислот методом тонкошарової хроматографії.....	128
7.2.3 Визначання вмісту ксантогумолу методом тонкошарової хроматографії.....	130
7.3 Визначення вмісту та складу $\alpha$ - і $\beta$ -кислот та ксантогумолу в шишках та/або гранулах хмелю методом високоефективної рідинної хроматографії.....	131
<b>8. Методи аналізу ефірної олії хмелю.....</b>	<b>138</b>
8. 1 Метод визначання умісту ефірної олії.....	138
8.2 Метод визначання складу ефірної олії.....	140
<b>9. Методи аналізу поліфенольних сполук хмелю.....</b>	<b>143</b>
9. 1 Метод визначання вмісту поліфенольних сполук.....	143
9. 2 Метод визначання вмісту проантоціанідинів.....	146
<b>10. Методи визначення показників якості в етанольних і вуглекислотних екстрактах хмелю.....</b>	<b>150</b>
10.1. Характеристика етанольних та вуглекислотних екстрактів хмелю...	150
10.2 Правила приймання.....	150
10.3 Методи відбирання проб.....	151

10.3.1 Відбирання точкових проб.....	151
10.3.2 Формування об'єднаної проби.....	151
10.3.3 Формування середньої проби.....	151
10.4 Умови випробовування.....	152
10.5 Позначення точності визначання.....	152
10.6 Метод визначання кольору.....	152
10.7 Метод визначання аромату.....	152
10.8 Метод визначання кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	152
10.8.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм <sup>3</sup> за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	155
10.8.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою кондуктометра ПАК-1.....	157
10.9 Метод визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою автоматичного титратора.....	159
10.9.1 Визначення титру розчину оцтовокислого свинцю концентрацією 40 г/дм <sup>3</sup> за допомогою автоматичного титратора.....	160
10.9.2 Визначення кондуктометричного показника гіркоти (масової частки $\alpha$ -кислот) в екстрактах хмелю за допомогою автоматичного титратора.....	161
10.10 Визначення вмісту та складу $\alpha$ - і $\beta$ -кислот і ксантогумолу в екстрактах хмелю методом високоефективної рідинної хроматографії ....	163
10.11 Метод визначання умісту ефірної олії в екстрактах хмелю.....	169
10.12 Метод визначання складу ефірної олії в екстрактах хмелю.....	170
<b>11. Методи визначення гірких речовин і поліфенольних сполук в пивному суслі та пиві.....</b>	<b>173</b>
11.1 Метод визначення гіркоти пивного сусла на спектрофотометрі згідно з методом ЕВС 8.8.....	173
11.2. Метод визначення гіркоти пива на спектрофотометрі згідно з методом ЕВС 9.8.....	176
11.3 Визначення ефективності використання гірких речовин у пивоварінні.....	179
11.4 Спектрофотометричний метод визначення вмісту ізо- $\alpha$ -кислот і $\alpha$ -кислот у суслі і пиві.....	179
11.5 Метод визначення загальної кількості поліфенолів у пивному суслі та пиві на спектрофотометрі згідно з методом ЕВС 9.11.....	183

11.6	Метод визначення вмісту антоціаногенів у пивному суслі і пиві (метод Харріса і Рікетса).....	187
11.7	Визначення індексу полімеризації поліфенолів у пивному суслі і пиві.....	192
11.8	Метод визначення вмісту ксантогумолу в пиві (пивному суслі) .....	192
11.9	Метод визначення вмісту ізоксантогумолу в пивному суслі і пиві....	196
<b>12.</b>	<b>Методика визначення технологічної оцінки пивоварних якостей хмелю селекційних сортів та продуктів його переробки.....</b>	<b>201</b>
12.1	Метод визначення технологічної оцінки пивоварних якостей селекційних сортів хмелю та продуктів його переробки за допомогою міні-пивоварні.....	203
Додаток 1	.....	209
Додаток 2	.....	216
Додаток 3	.....	228
Додаток 4	.....	241
<b>Література</b>	.....	<b>261</b>