



Inštitut za hmeljarstvo
in pivovarstvo
Slovenije

UTJECAJ STAROG HMELJA NA SENZORSKA SVOJSTVA PIVA PRILIKOM KETTLE I DRY HOPPINGA

INFLUENCE OF AGED HOPS ON KETTLE AND DRY HOPPED BEERS QUALITY

Iztok Jože Košir, Ksenija Rutnik, Miha OCVIRK

2. stručni skup S pivarima, za pivare '24, Karlovac, 2024

Uvod



- Lupulin sadrži hmeljne smole i esencijalna ulja – najvažnije sastojke hmelja.
- Uz hmeljne smole i esencijalnog ulja, važan je parametar HSI. (indeks starenja hmelja)
- Utjecaj na kvalitetu hmelja: uvjeti uzgoja, sorta, temperatura sušenja, vrijeme čekanja od berbe do sušenja, vlažnost hmelja, proces peletiranja i **način skladištenja**.
- Može se skladištiti na različitim temperaturama, pod različitim atmosferama i pod različitim pristupom svjetlosti → utjecaj na sadržaj alfa-kiselina, beta-kiselina, esencijalnog ulja, sastav i vrijednost HSI → utjecaj na kvalitetu piva.
- U prošlosti su praćeni parametri kvalitete hmelja u različitim sortama, pod različitim uvjetima, u obliku češaraka i briketa.
- Utjecaj svježine hmelja na kemijska i senzorska svojstva piva (aroma i gorčina) pri dva različita postupka hmeljenja; tradicionalno i dry hopping.



Kemijski sastav

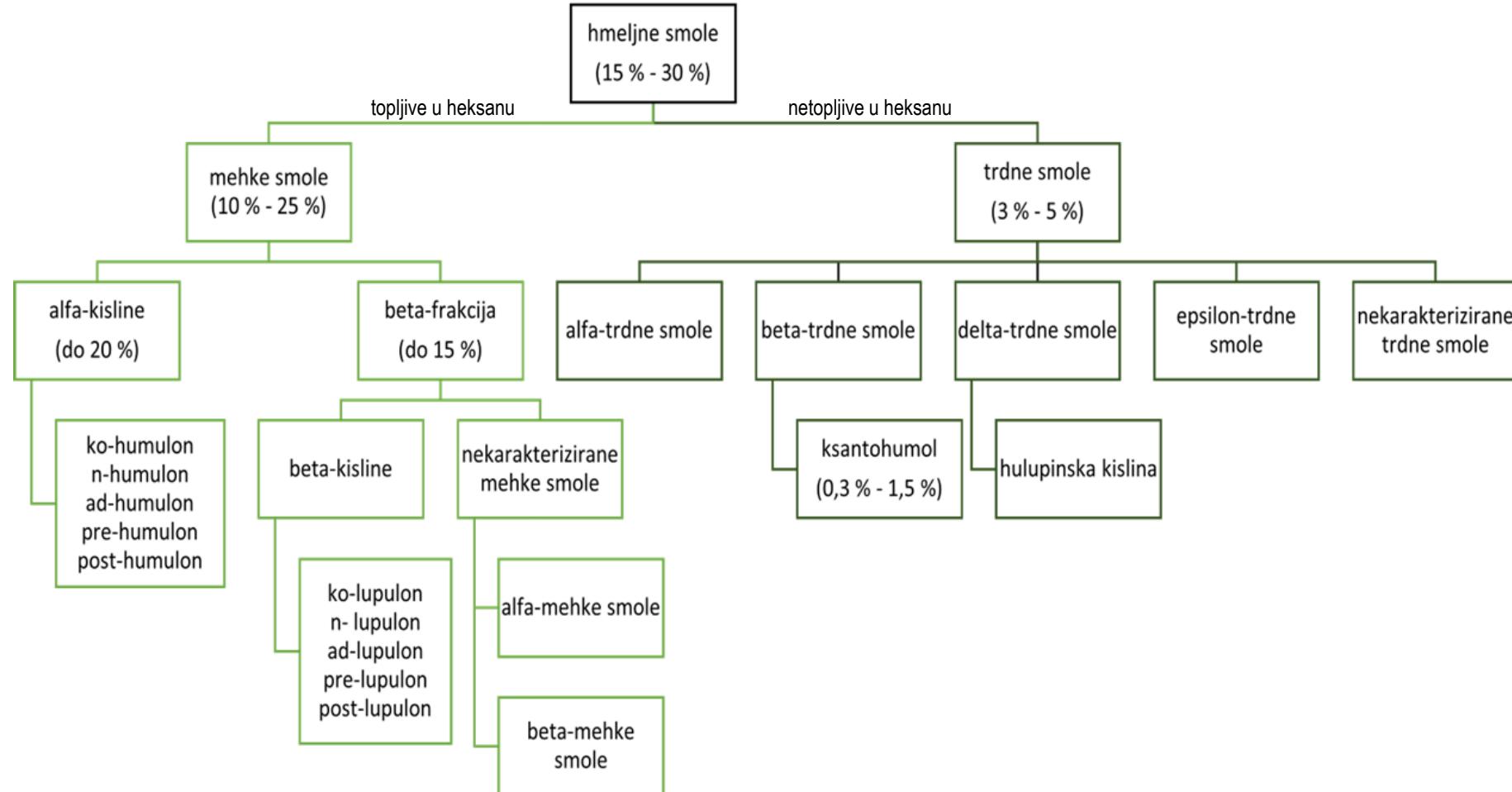
\|

Šišarke hmelja: smole hmelja, esencijalna ulja, proteini, polifenoli, monosaharidi, pektini, voskovi, steroidi, minerali, voda i celuloza.

Kemijski sastav

\ \ |

Šišarke hmelja: **smole hmelja**, esencijalna ulja, proteini, polifenoli, monosaharidi, pektini, voskovi, steroidi, minerali, voda i celuloza.

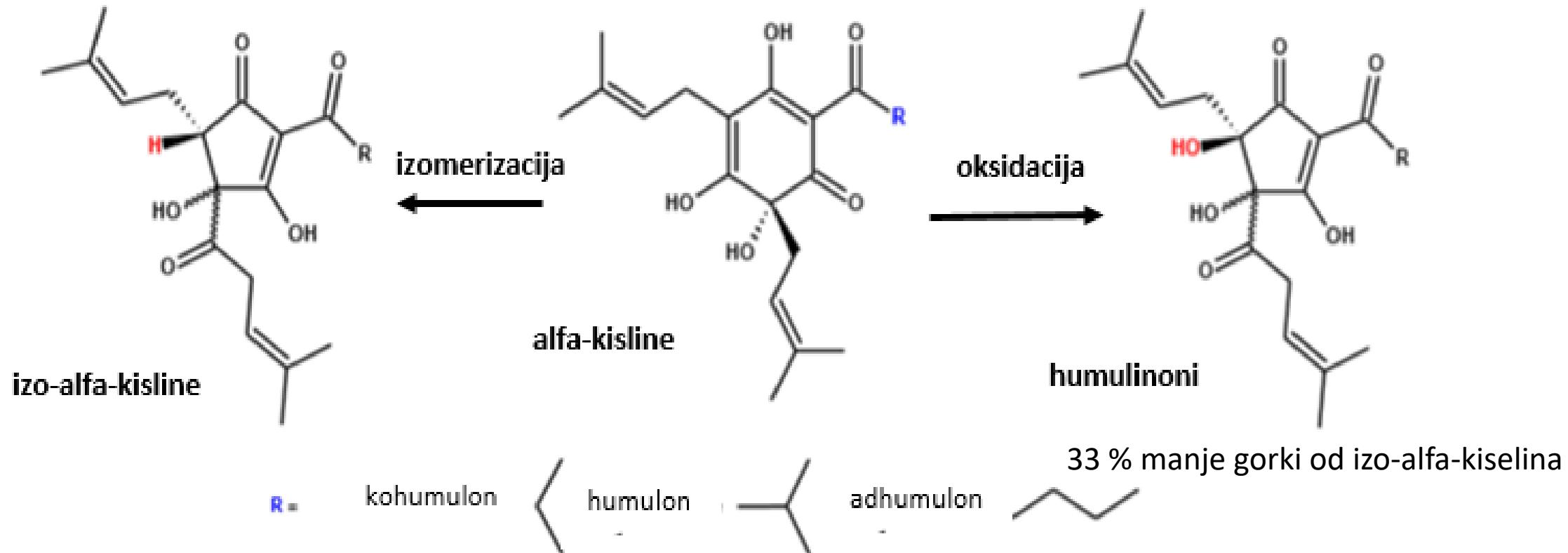


Alfa-kiseline (humuloni)

\ \\ |

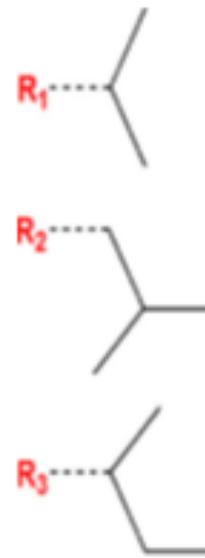
Najvažnije komponente u hmelju;

- pridonose gorčini piva,
- mogu odrediti cijenu hmelja.

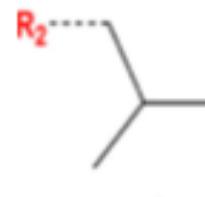


Beta-kiseline (lupuloni)

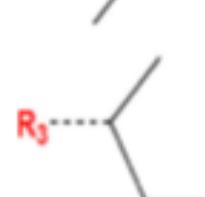
- 5 analoga - lupuloni
- ne izomeriziraju
- antimikrobni učinci
- veoma podložni oksidaciji, produkti su huluponi



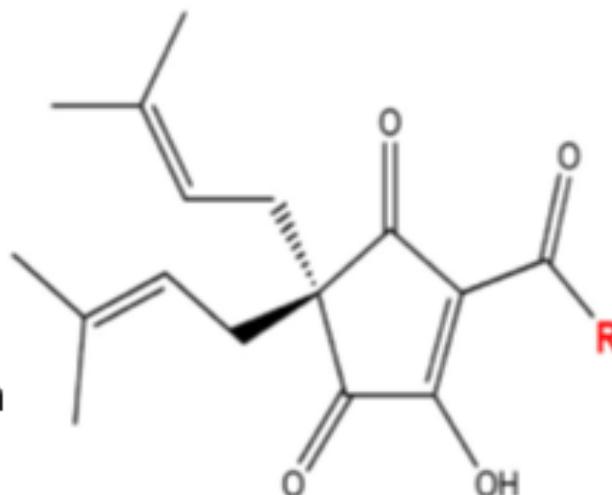
kohulupon



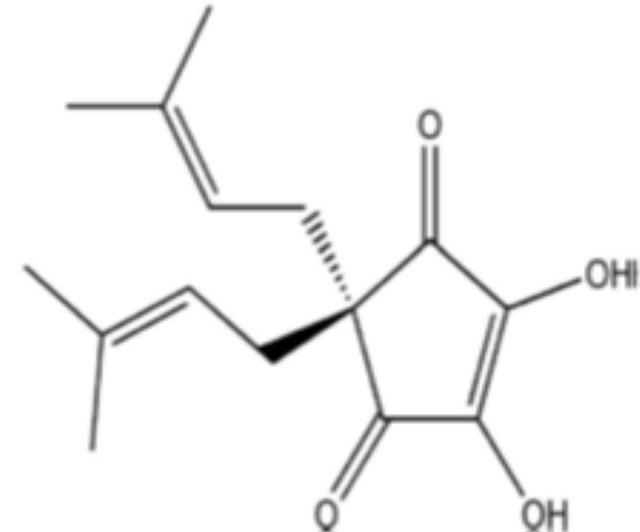
hulupon



adhulupon



26 % manj gorki od izo-alfa-kiselina

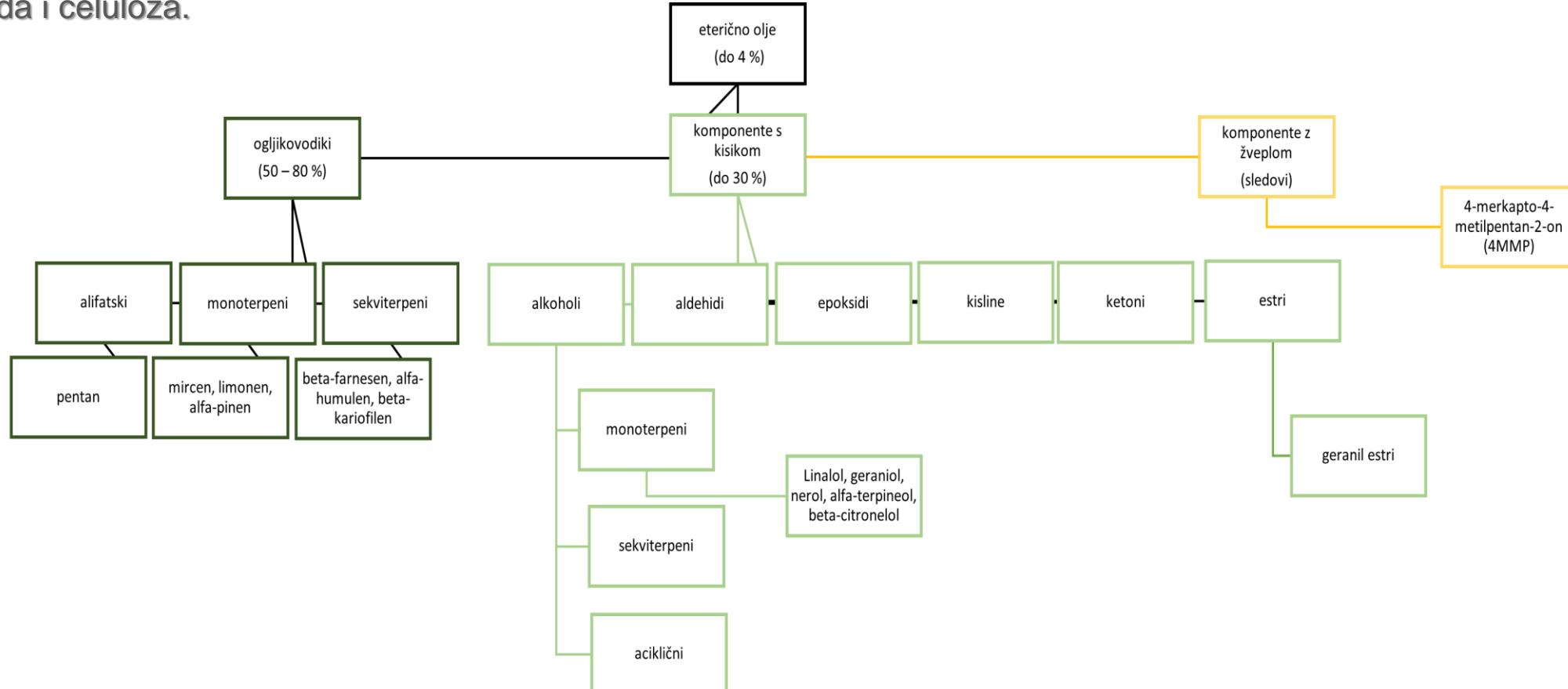


hulupinska kislina

Esencijalno ulje

\ \ |

Šišarke hmelja: smole hmelja, ESENCIJALNA ULJA, proteini, polifenoli, monosaharidi, pektini, voskovi, steroidi, minerali, voda i celuloza.



Esencijalno ulje formira aromu piva

Ovisno o sastavu esencijalnog ulja, pivu se može dodati nekoliko različitih aroma: voćna, citrusna, biljna, cvjetna, tipična aroma hmelja

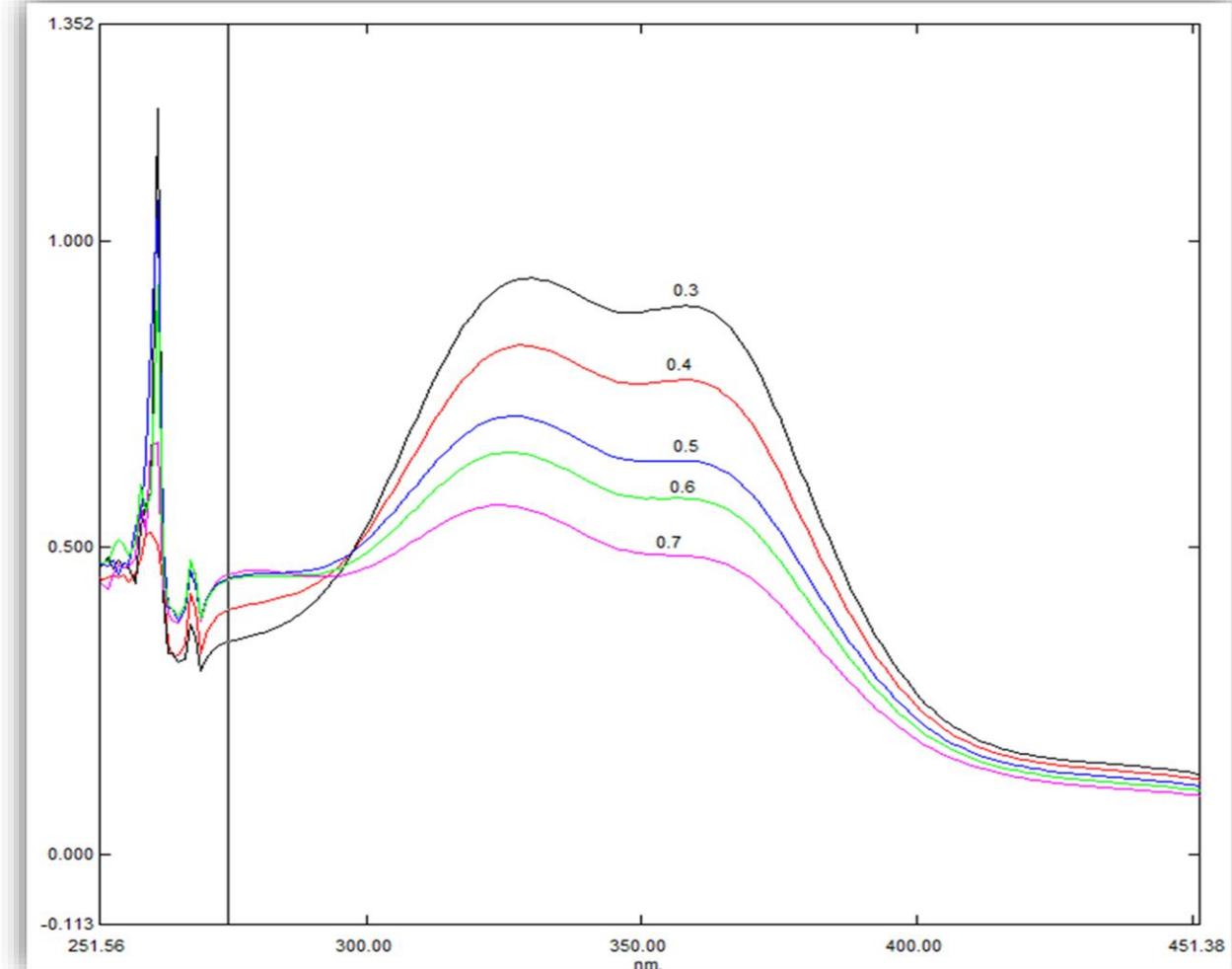
INDEKS STARENJA HMELJA - HSI

- pokazatelj stopena oksidacije alfa- in beta-kiselina
- predstavlja omjer između produkata oksidacije kiselina i između kiselina (A_{275}/A_{325})

Kategorizacija hmelja prema vrijednosti indeksa starenja hmelja.

| Kategorija hmelja | Indeks starenja hmelja (HSI) |
|-------------------|------------------------------|
| svjež | < 0,32 |
| malo ostario | 0,33 – 0,40 |
| star | 0,40 – 0,50 |
| vrlo star | 0,51 – 0,60 |
| prestar | > 0,61 |

- vrijednost je rezultat cjelokupnog rukovanja hmeljem od berbe do skladištenja, a ne samo starosti



Promjene kemijskog sastava tijekom starenja

6 različitih sorti, u obliku češarka i briketa



hranjenje kod četiri različita načina



Mjesečno praćenje alfa-, beta-kiselina, esencijalnog ulja, sastave esencijalanog ulja i HSI

HPLC

destilacija sa vodenom parom

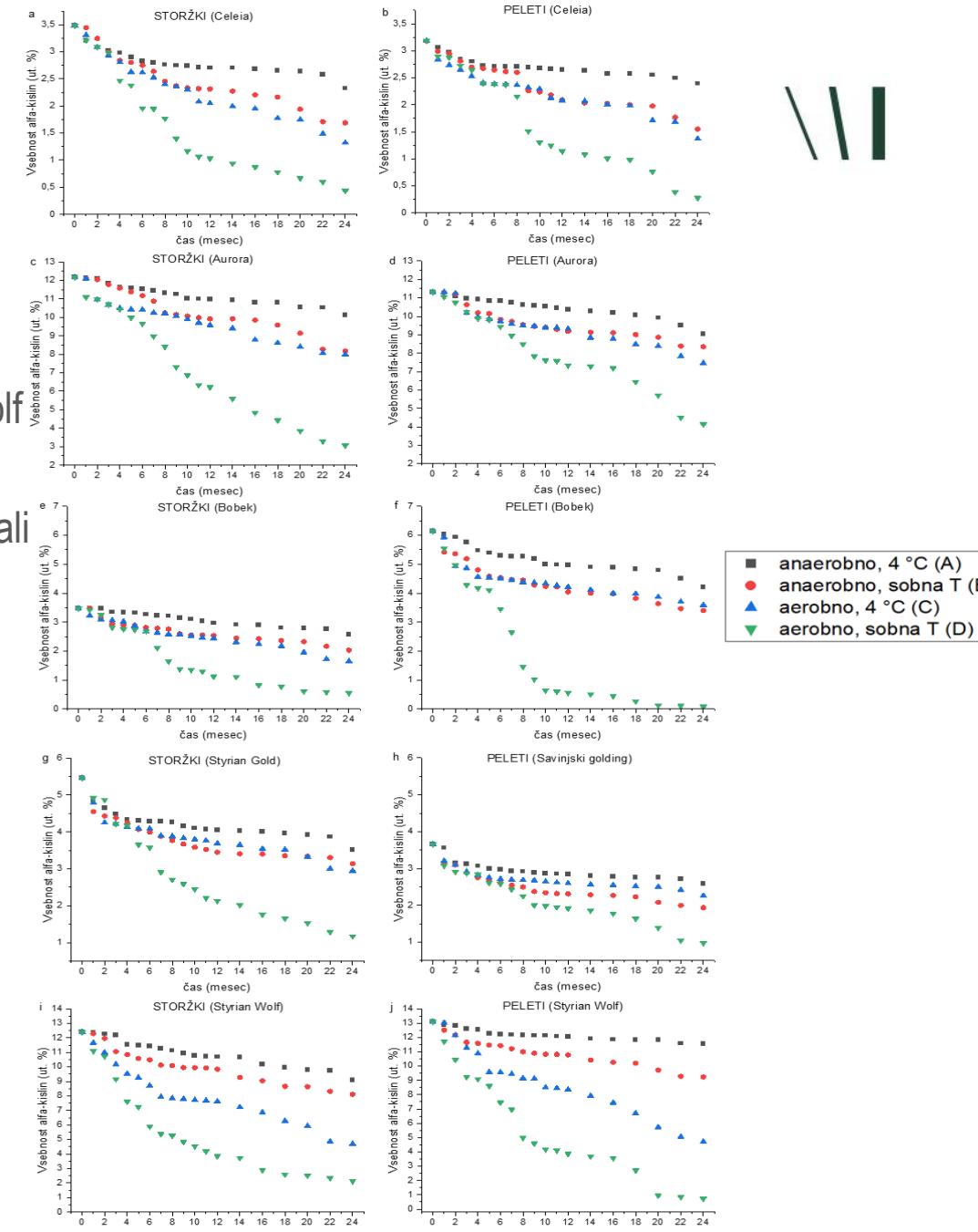
GC

UV - VIS

Alfa-kiseline

- Najbolje skladištenje - uvjeti A → 11% - 35% gubitka
- Pod uvjetima D, gubitak alfa-kiselina je 74% - 99%
- Uvjeti B i C vrlo su usporedivi, posebno u prvim mjesecima, izuzetak; Styrian Wolf → vrlo osjetljiva sorta na kisik
- Razlika između češarka i peleta nakon dvije godine - NIJE STATIČKI BITNO, mali pokazatelj da su peleti stabilniji

| pogoji skladištenja | sorta | oblika hmelja | izguba alfa-kislin [%] |
|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|
| anaerobni pogoji, 4 °C | Celeia | storžki | 33,3 ± 0,8 |
| | Celeia | peleti | 24,8 ± 0,6 |
| | Aurora | storžki | 16,8 ± 0,4 |
| | Aurora | peleti | 20,1 ± 0,5 |
| | Bobek | storžki | 26,1 ± 0,6 |
| | Bobek | peleti | 31,7 ± 0,8 |
| | Styrian Wolf | storžki | 26,8 ± 0,7 |
| | Styrian Wolf | peleti | 11,8 ± 0,3 |
| | Styrian Gold | storžki | 35,5 ± 0,9 |
| | Savinjski golding | peleti | 29,0 ± 0,7 |

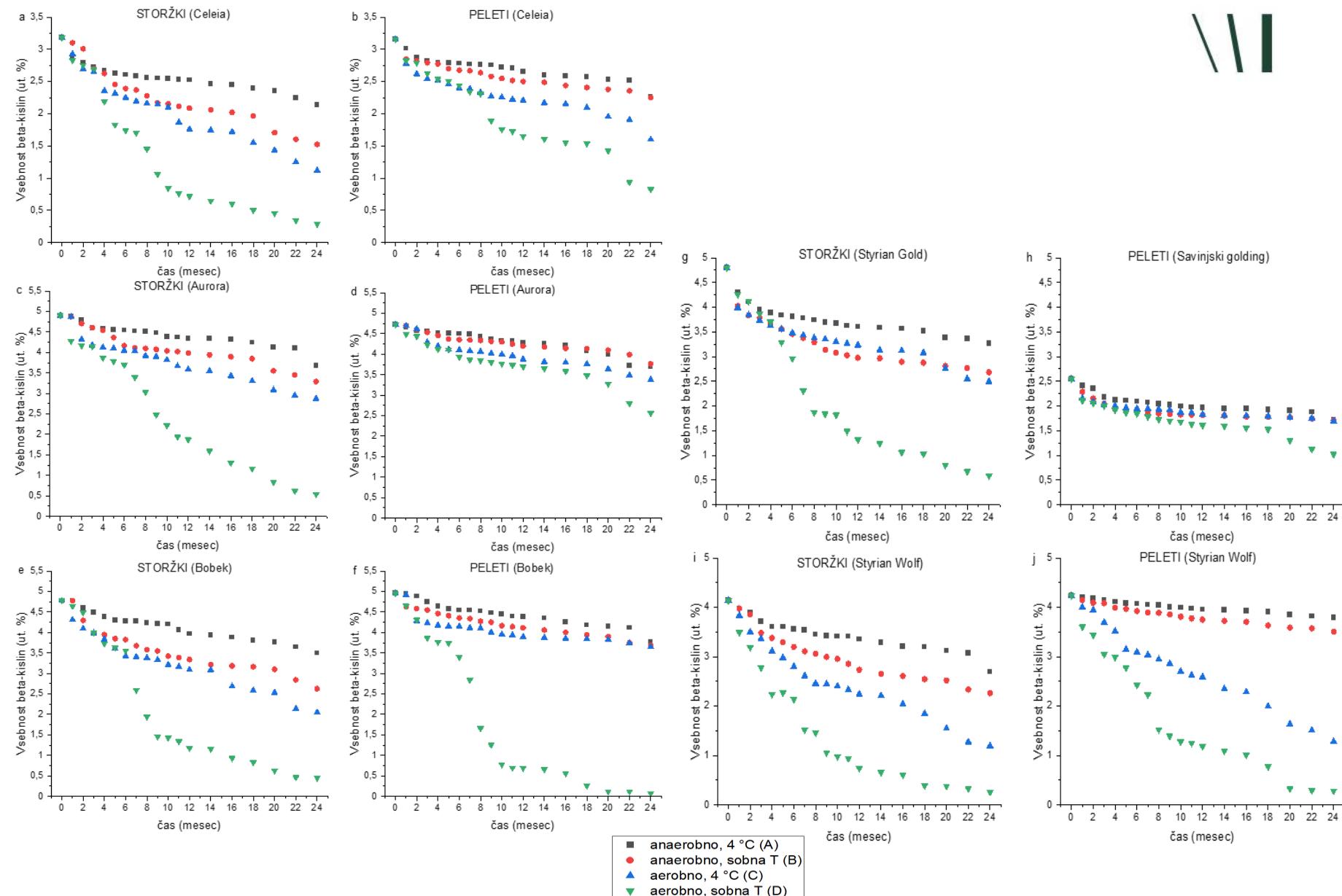


Promjena sadržaja alfa-kiselina tijekom dvije godine u svim kulivarima i svim uvjetima

Beta-kiseline



- Za razliku od alfa-kiselina, beta-kiseline su statistički postojanje u peletima nego u češarcima
- Usporedba pod uvjetima A, dvije godine:
ČEŠARCI (25% - 35% gubitka),
PELETI (11% - 33% gubitka)
- Uvjeti B i C manje su usporedivi nego za alfa-kiseline; veći gubici skladištenja pod C uvjetima
- Uvjeti D; češarci su izgubili više od 88% beta-kiselina, u slučaju peleta gubitak više ovisi o sorti;
 - Aurora najstabilnija, Bobek najmanje

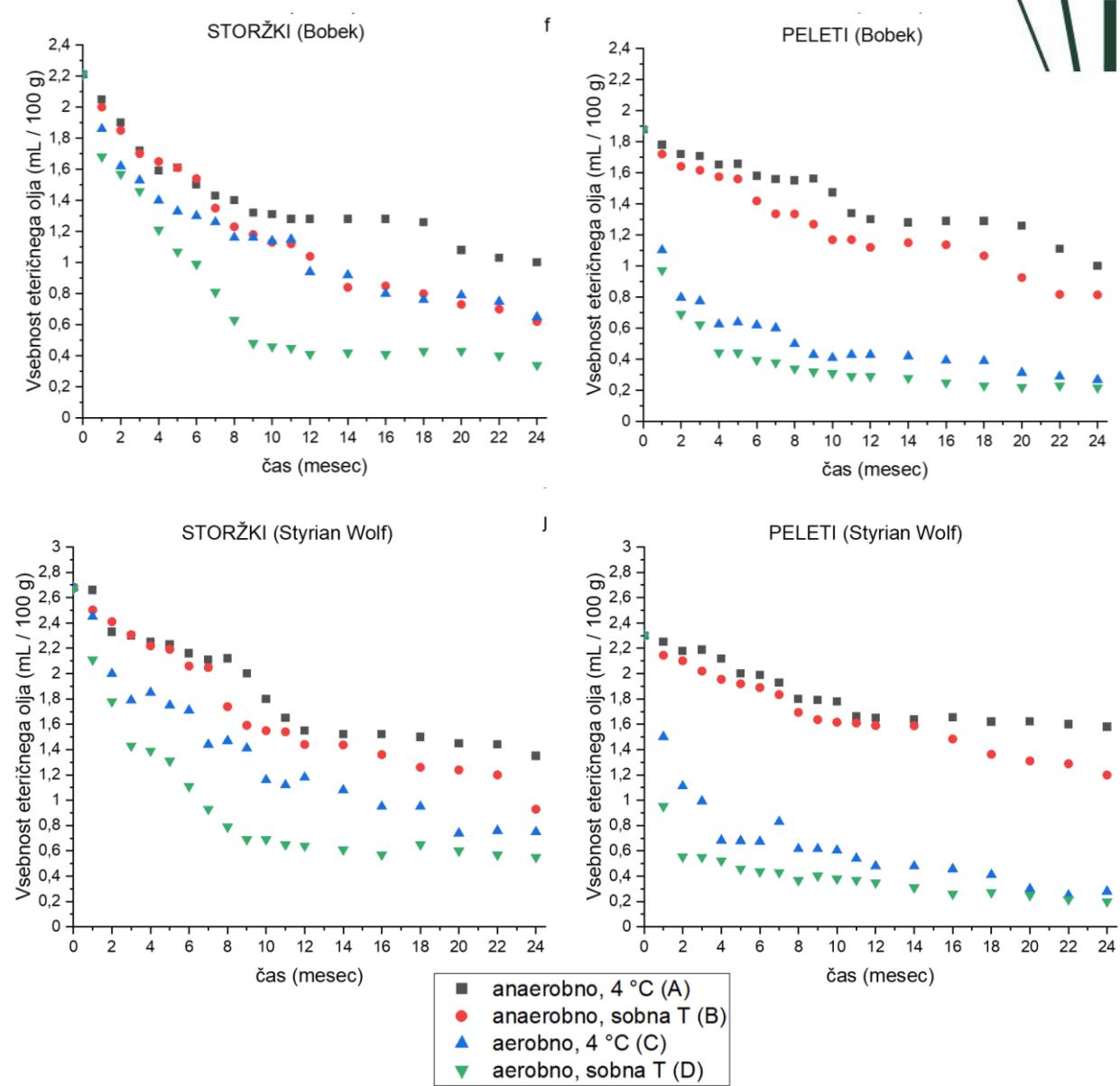


Promjena sadržaja beta-kiselina tijekom dvije godine u svim kultivarima i svim uvjetima.

Esencijalno ulje

- Najbolje skladištenje - uvjeti A → gubitak 31% - 63%
- Uvjeti D → 71% - 91% gubitka – nema vrijednosti kuhanja u smislu prinosa aromi
- Uvjeti B i C: češarci su usporedivi, peleti imaju bolju izdržljivost pod uvjetima B
- Za očuvanje esencijalnog ulja češarci bolje funkcioniraju u aerobnim uvjetima, a peleti u anaerobnim uvjetima
- Najstabilnija sorta (u smislu gubitka ulja): Aurora
- Najmanje stabilna sorta: Celeia
- Styrian Wolf: Stabilnost ovisna o obliku

| pogoji skladištenja | sorta | oblika | izguba olja [%] [povprečje ± SD] |
|------------------------|-------------------|---------|-------------------------------------|
| anaerobni pogoji, 4 °C | Celeia | storžki | 63,3 ± 0,8 |
| | Celeia | peleti | 53,3 ± 0,7 |
| | Aurora | storžki | 35,6 ± 0,4 |
| | Aurora | peleti | 31,0 ± 0,4 |
| | Bobek | storžki | 54,8 ± 0,7 |
| | Bobek | peleti | 46,8 ± 0,6 |
| | Styrian Gold | storžki | 45,0 ± 0,6 |
| | Savinjski golding | peleti | 44,0 ± 0,5 |
| | Styrian Wolf | storžki | 49,6 ± 0,6 |
| | Styrian Wolf | peleti | 31,2 ± 0,4 |

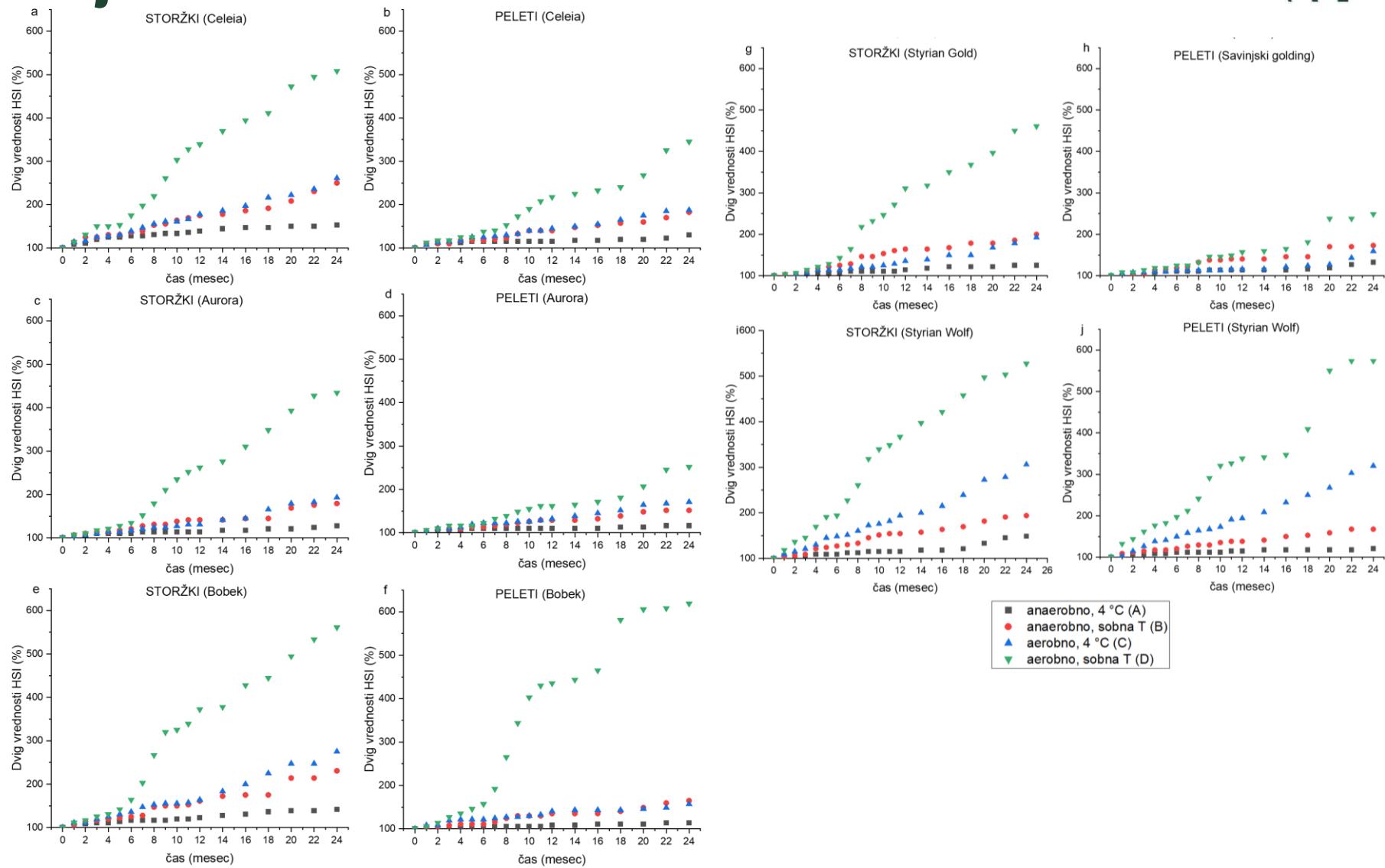


Promjena esencijalnog ulja tijekom dvije godine.

Indeks starenja hmelja

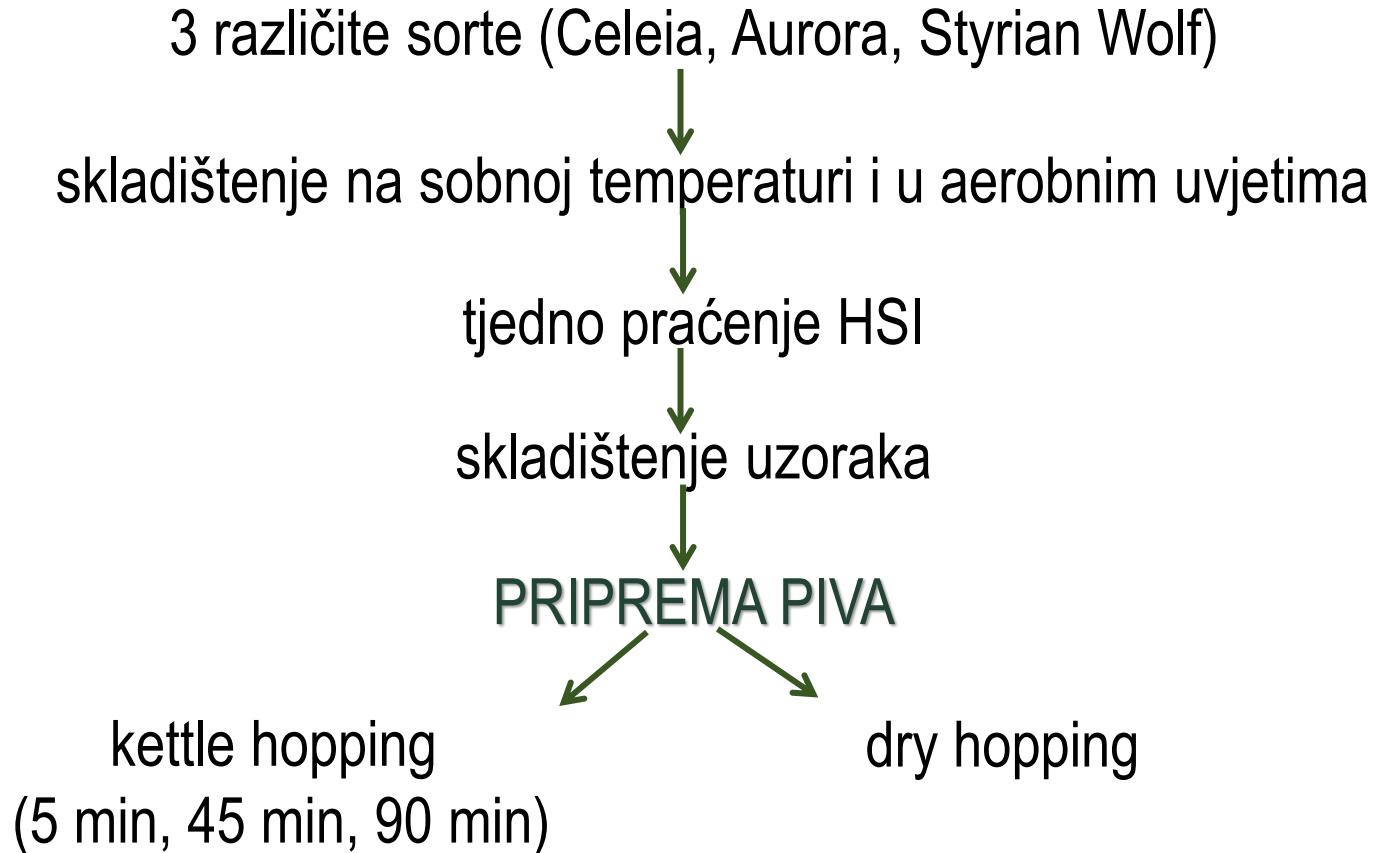


- Minimalno povećanje HSI pod uvjetima A (16% - 50% povećanje, nakon dvije godine)
 - Pod D uvjetima: 1,5 – 6 puta više od početne vrijednosti
 - Uvjeti B i C usporedivi, osim Styrian Wolf
 - Statistički značajno niže povećanje HSI u peletima nego u peletima → na HSI vrijednost utječu produkti oksidacije alfa- i beta-kiselina
 - nakon 4-6 mjeseci skladištenja primjetan je intenzivniji porast
 - Parametar koji vrlo ovisi o sorti



Promjena HSI-ja tijekom dviju godina kod različitih sorta i uvjeta.

Utjecaj starog hmelja na aromu i gorčinu piva



Teoretički dio pivarskog procesa

\ \\ |

Varenje piva:

Slad, kvasac, voda, hmelj → pivo

1. priprema slada
2. komljenje
3. precejanje
4. kuhanje sladovine sa dodavanjem hmelja

*kettle hopping

*dry hopping

5. fermentacija

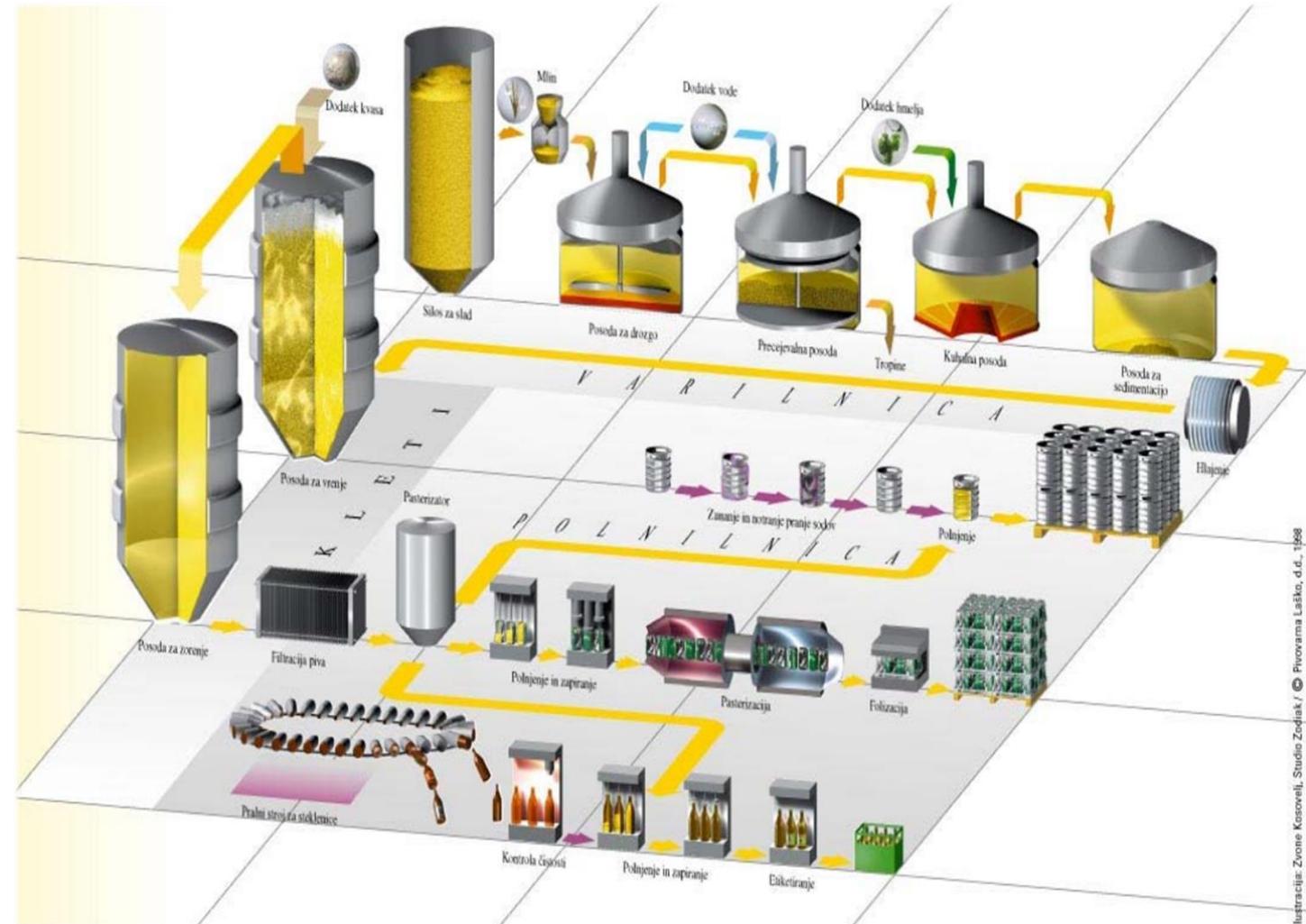
*ale kvasac ($18^{\circ}\text{C} - 22^{\circ}\text{C}$)

*lager kvasac ($7^{\circ}\text{C} - 15^{\circ}\text{C}$)

6. Zorenje

*dry hopping

7. Filtracija i punjenje



Dry hopping

\ \ |

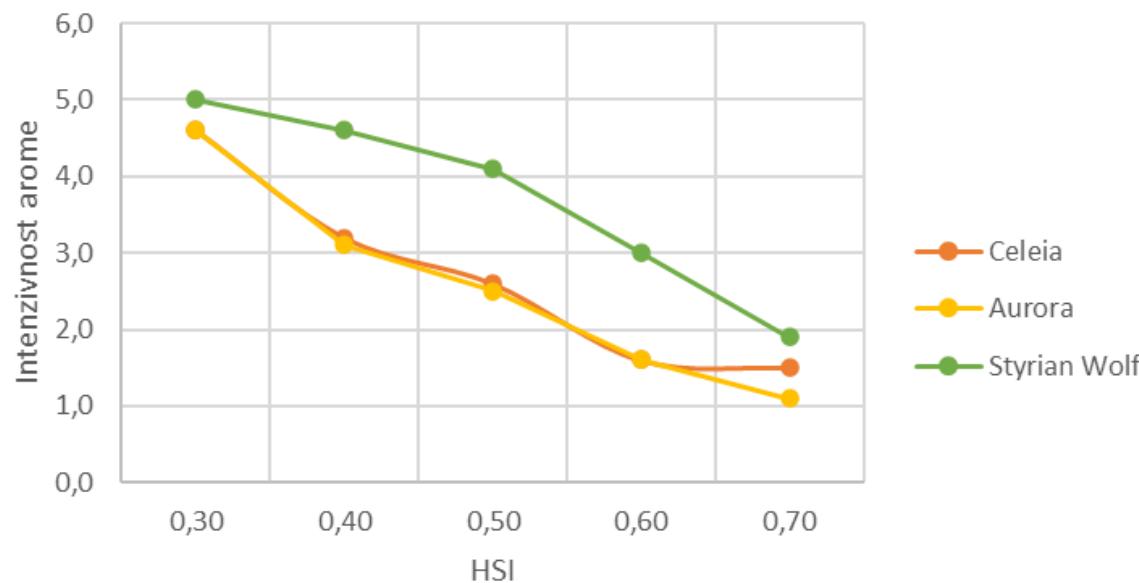
- Celeia, Aurora, Styrian Wolf
- HSI 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7
- Priprema sladovine (sladni ekstrakt + dekstroza + voda)
- dodatak kvasa i fermentacija – 5 dana (kvas gornjeg vrenja)
- hmeljenje – 5 dana
- filtracija
- analiza in senzorika



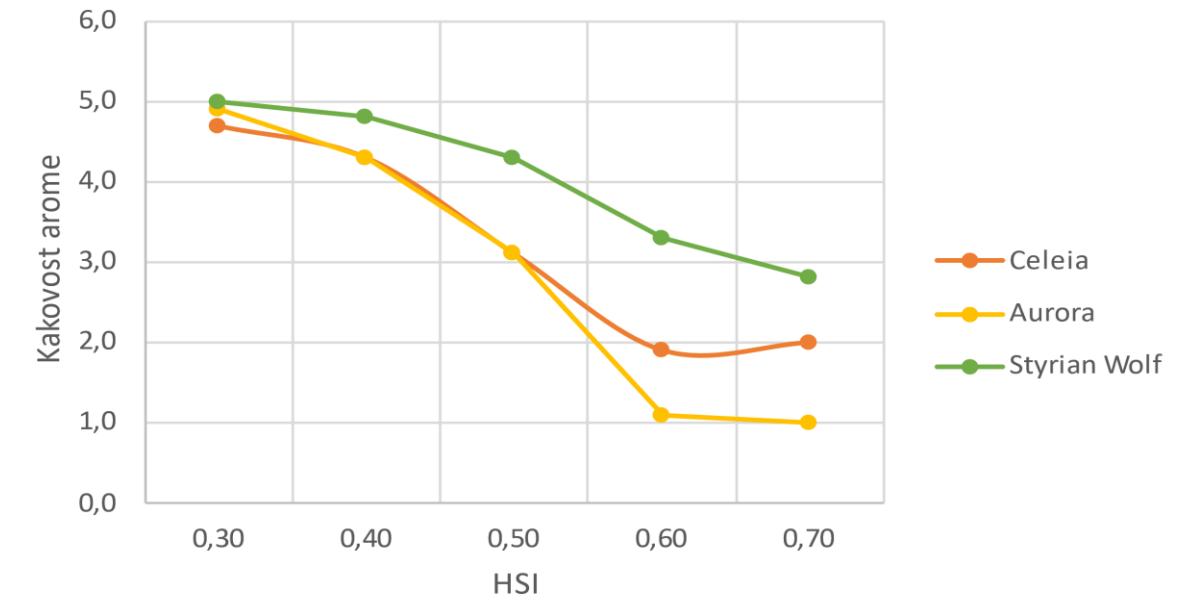
Dry hopping

Aroma piva – senzorna procjena

Intenzivnost hmeljne arome



Kakovost hmeljne arome

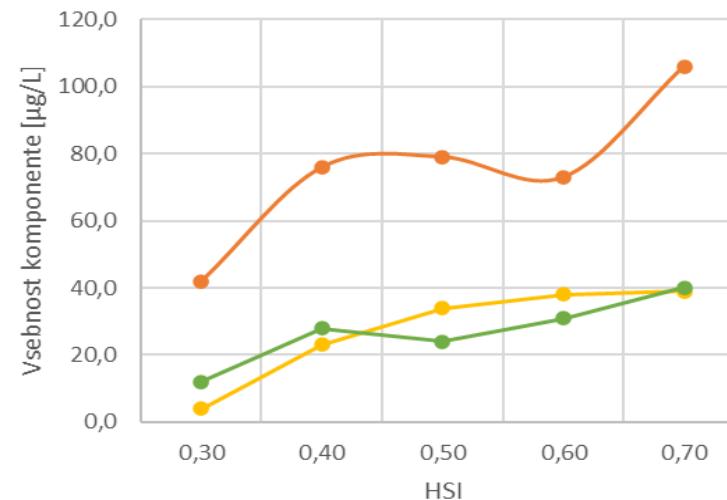


Dry hopping

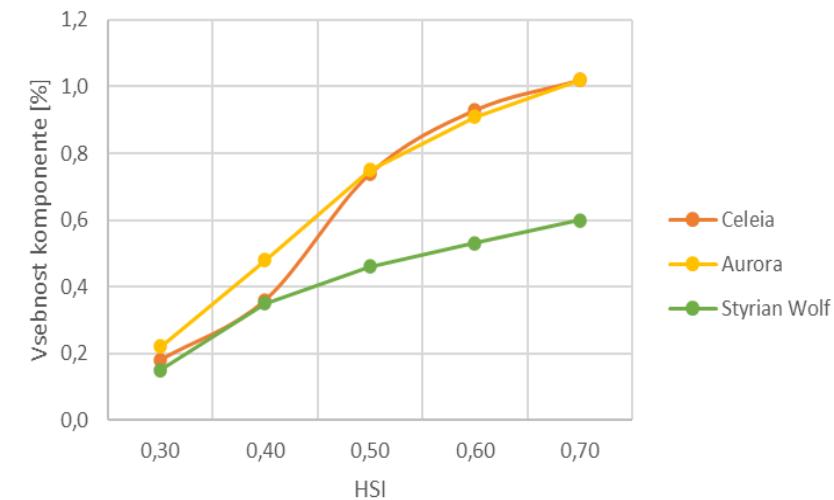
Aroma piva – kemička analiza piva

- smanjenje mircena, linalola, alfa-terpineola, geraniola, beta-kariofilena, alfa-humulena
- povećanje proizvoda oksidacije; kariofilen oksid, humulen epoksid, humulenol II – aromi piva pridoniju mirisu po starom i pljesnivom

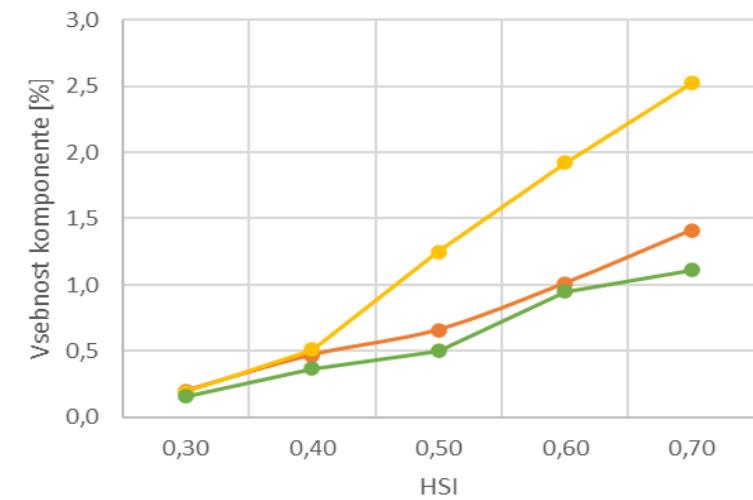
kariofilen oksid



humulen epoksid

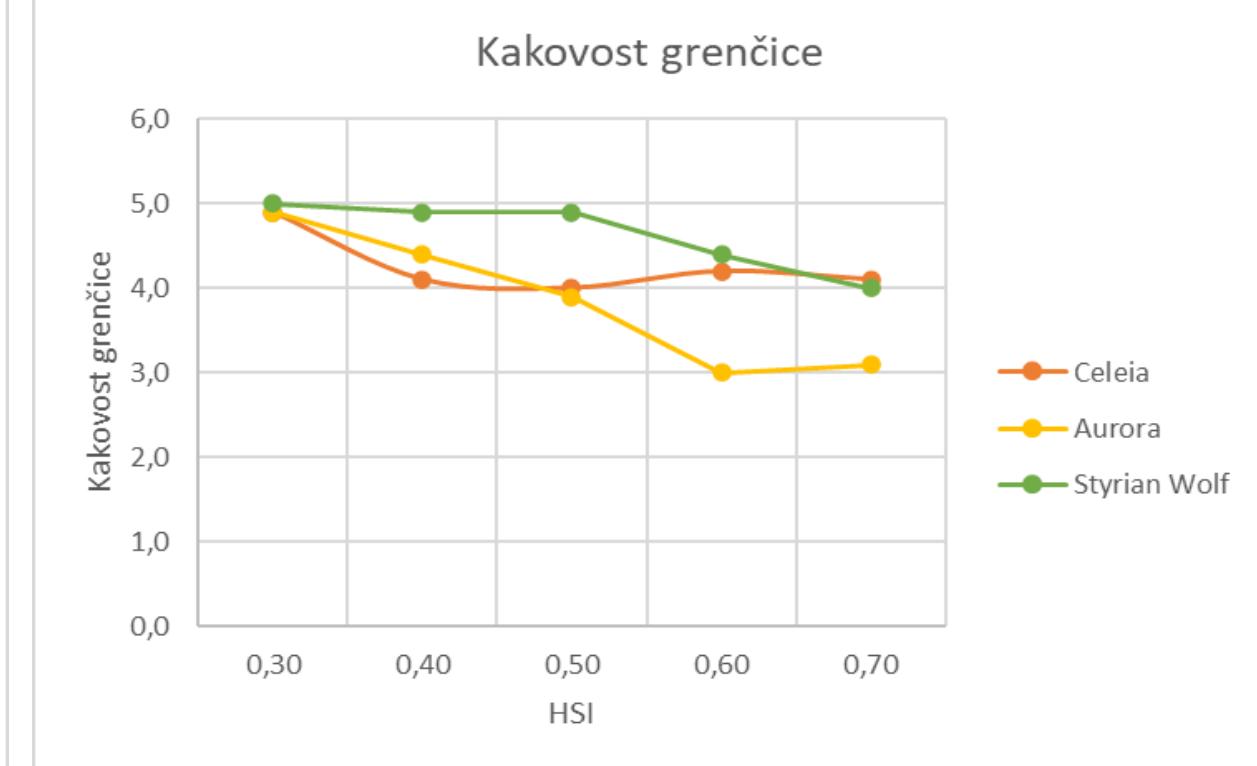
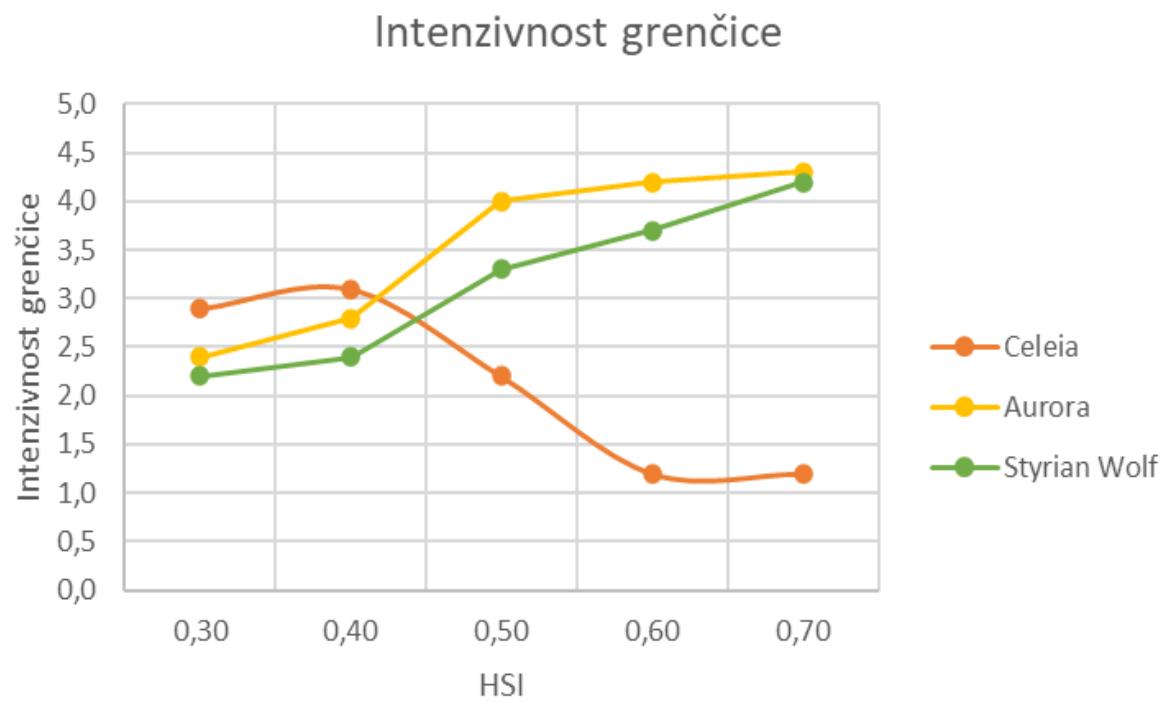


humulenol II



Dry hopping

Gorčina piva – senzorna procjena



Dry hopping Prekomjerno pjenjenje – “gushing”

Prva studija koja je pokazala da korištenje starog hmelja kod dry hoppinga potiče prekomjerno pjenjenje.

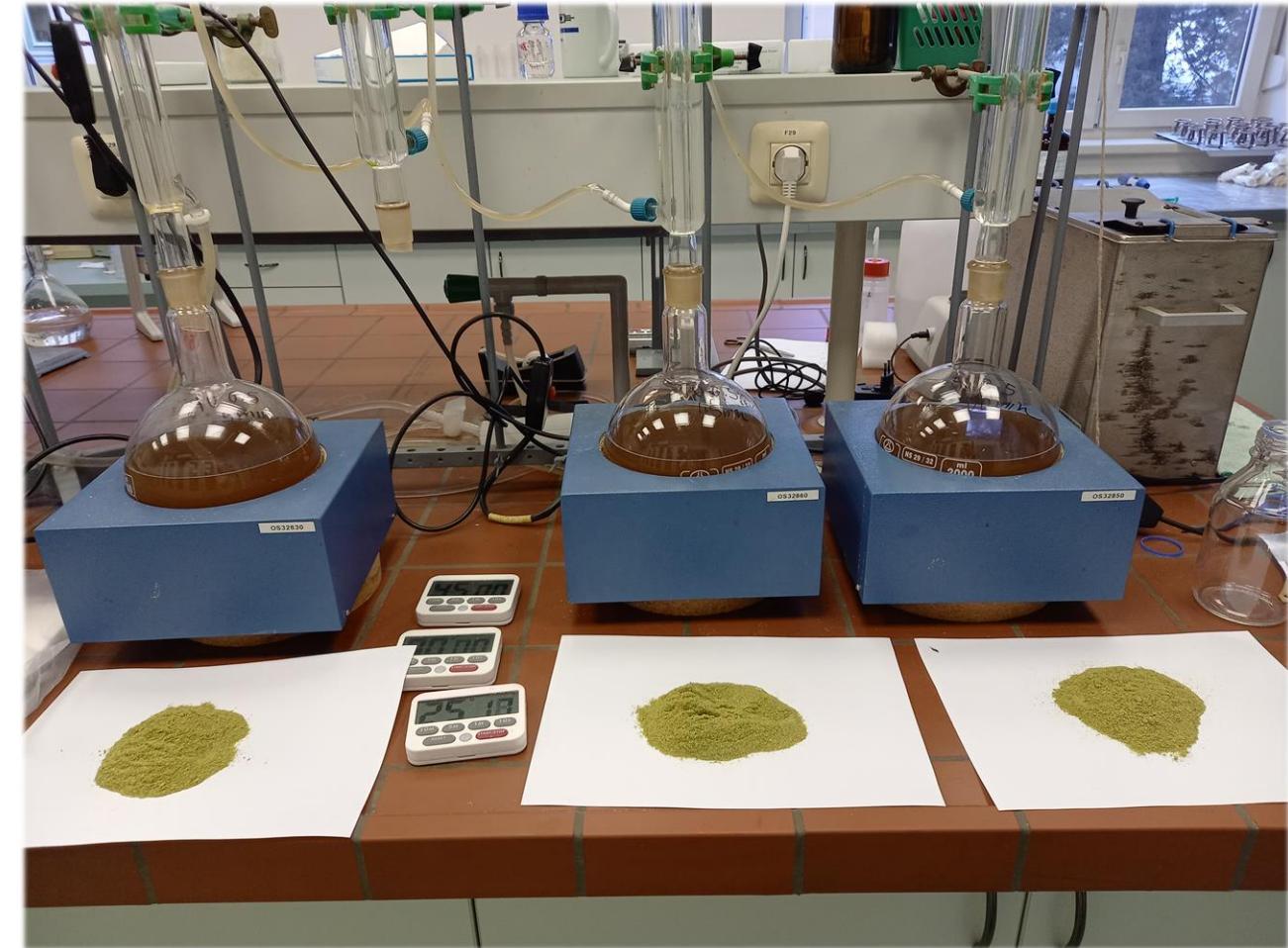
$HSI \geq 0.6$ ($Aurora \geq 0.5$) → prekomjerno penjenje



Tradicionalni postupak hmeljenja - kettle

\ \\ |

- Celeia, Aurora, Styrian Wolf
- HSI 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7
- priprema sladovine (sladni ekstrakt + dekstroza + voda)
- 1,5 L sladovine, dodatek hmelja (15g)
- 3X isti uzorak, 3. različita vremena kuhanja (5 min, 45 min, 90 min) → simulacija dodavanja različitih obroka hmelja
- hlađenje na 20 °C
- Precejanje
- dodatak kvasa (5 dana, kvas gornjeg vrenja)
- zrenje (16 dñi)
- uzorkovanje posle vrenja, fermentacije in zrenja

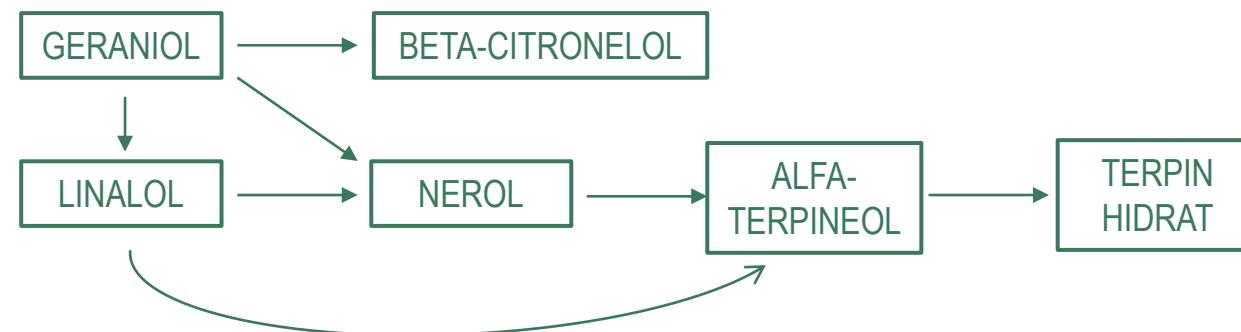


Tradicionalni postupak hmeljenja - kettle

Aroma piva – kemjska analiza piva

\ \ |

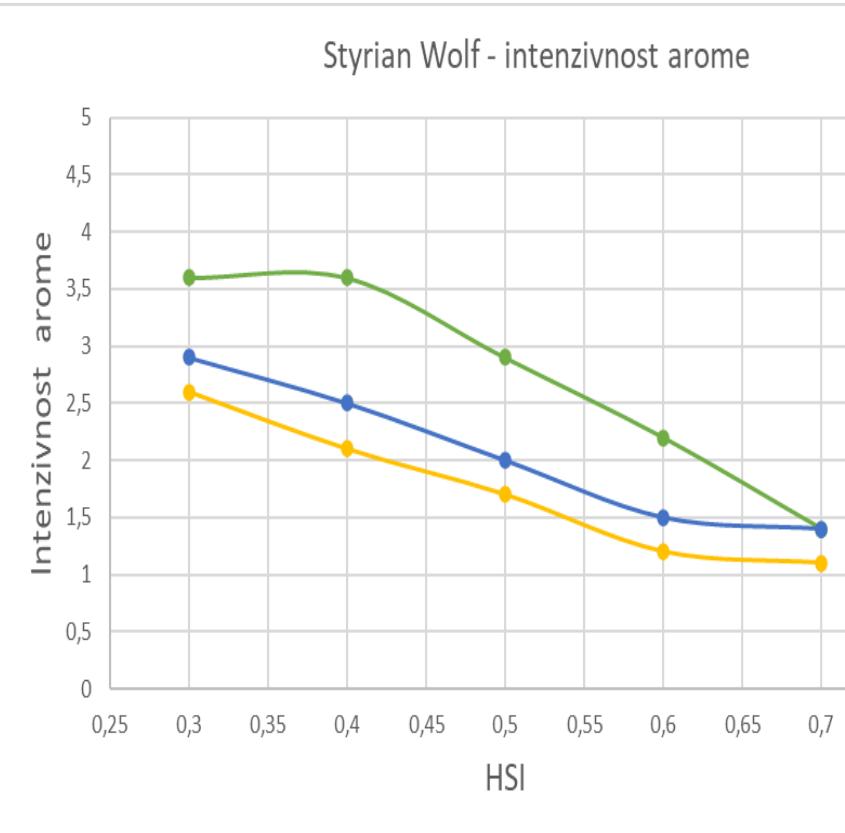
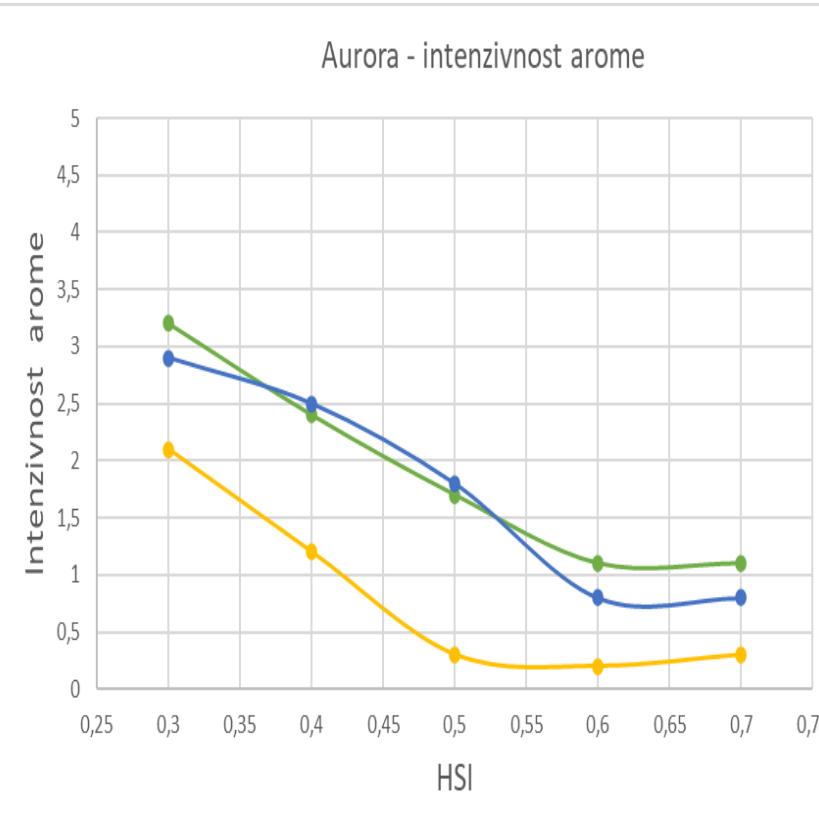
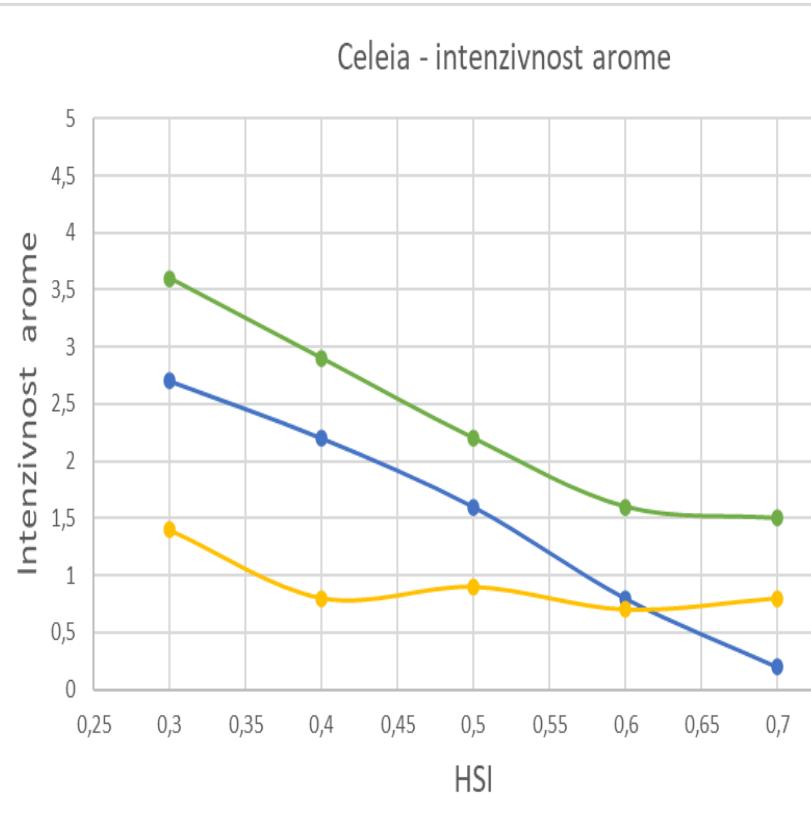
| Opadanje tijekom cijelog procesa | Opadanje posle fermentacije, kasnije Upad po fermentaciji, zatim podizanje sadržaja | Podizanje posle fermentacije, nakon opad sadržaja | Podizanje skroz cijeli proces | Ovisno o sorti |
|--|---|---|-------------------------------|---|
| mircen, alfa-humulen, beta-kariofilen | linalol, geraniol, humulen epoksid I, humulenol II | alfa-terpineol | Beta citronelol, nerol | Kariofilen oksid – opad kod SW i AU, CE – podizanje |



Tradicionalni postupak hmeljenja – kettle

Aroma piva – senzorna procjena piva posle zrenja

\ \ |



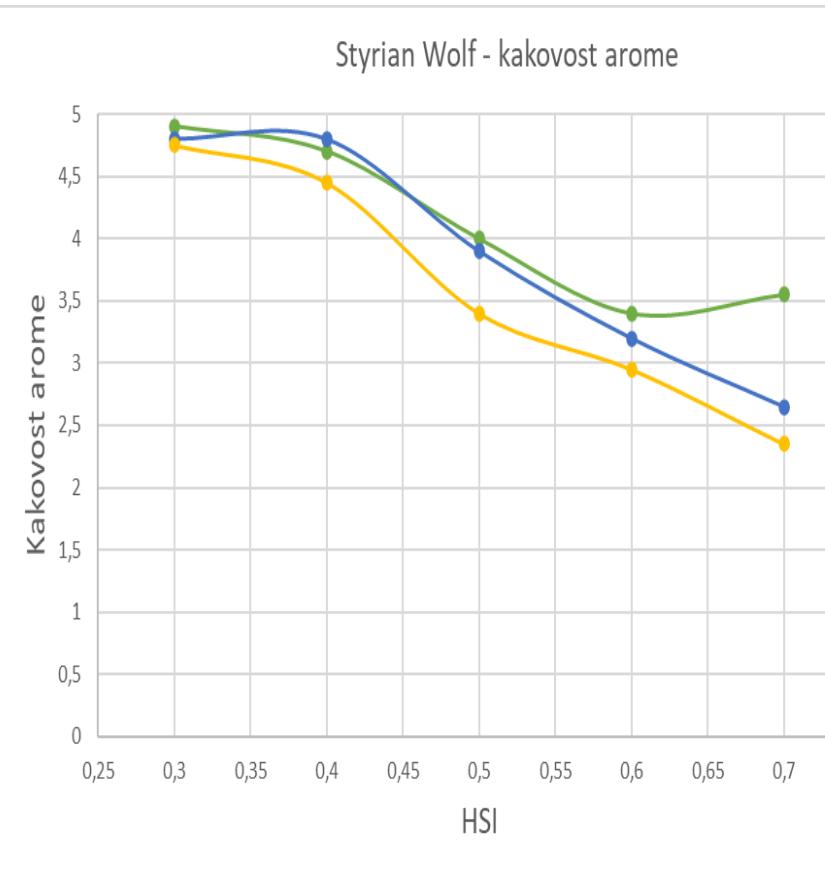
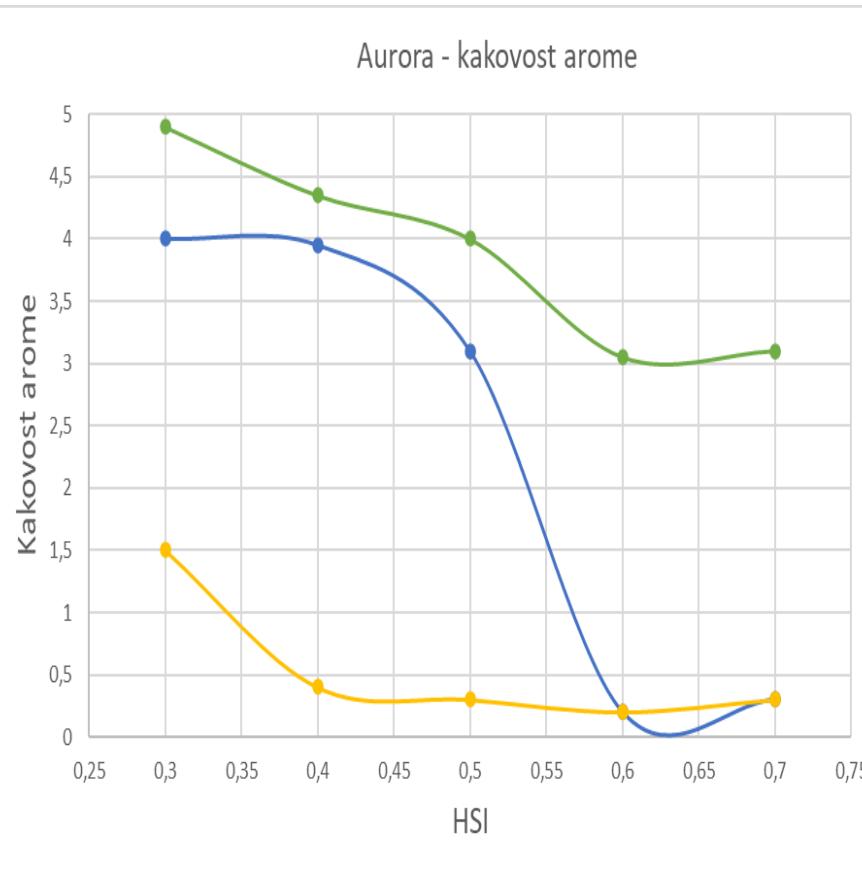
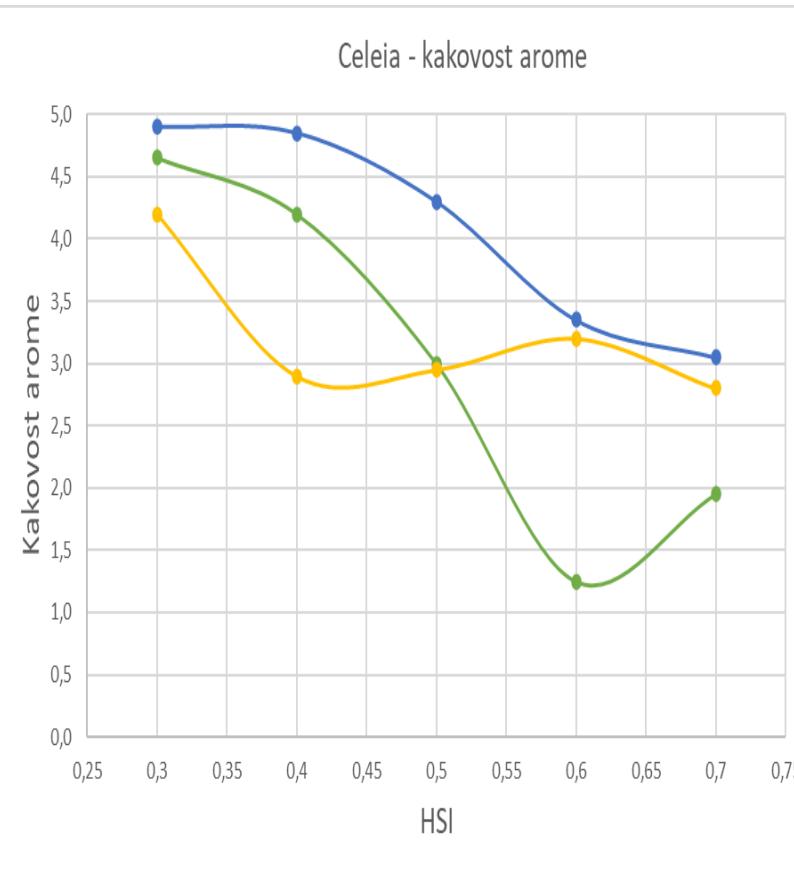
5 min
45 min
90 min

Kemijska analiza piva - smanjenje linalola in geraniola

Tradicionalni postupak hmeljenja - kettle

Aroma piva – senzorna procjena piva posle zrenja

\ \ |



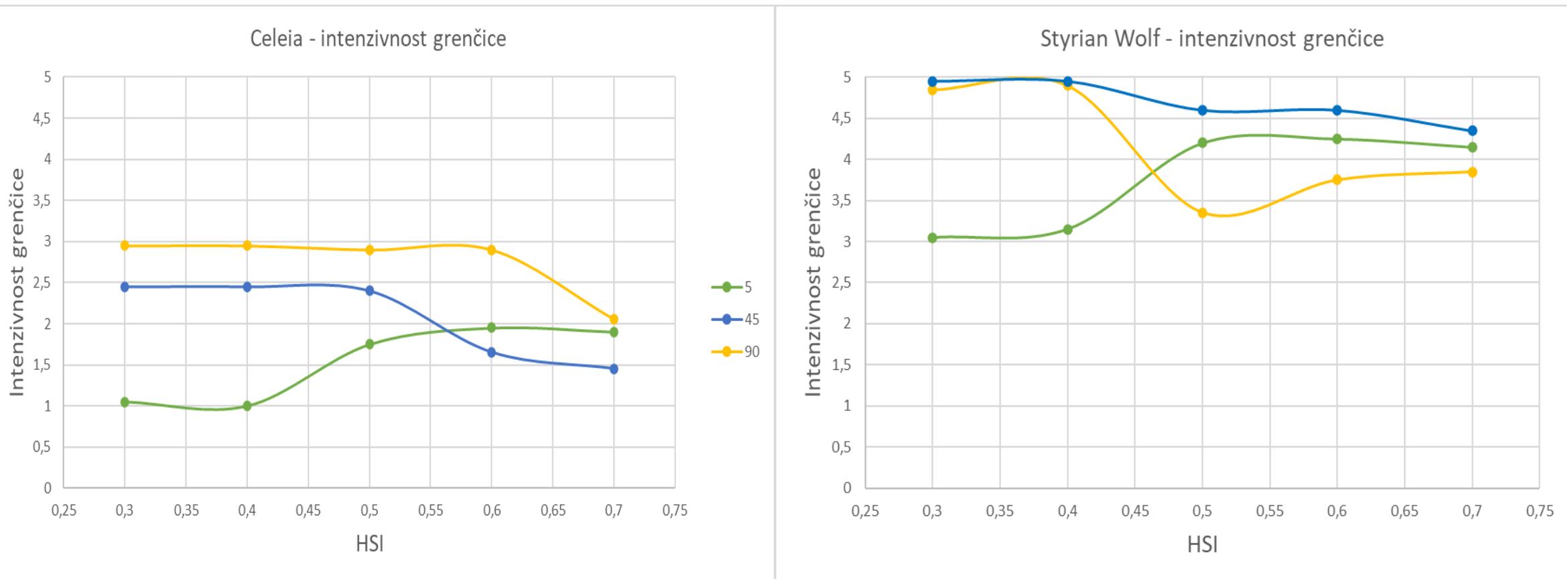
HSI 0,5 – miris po starom i oksigeniranom

Kemijska analiza piva - smanjenje linalola i geraniola i višanje humulen epoksida I i humulenola II sa višim HSI

Tradicionalni postupak hmeljenja - kettle Gorčina piva – senzorna procjena posle zrenja

\ \ |

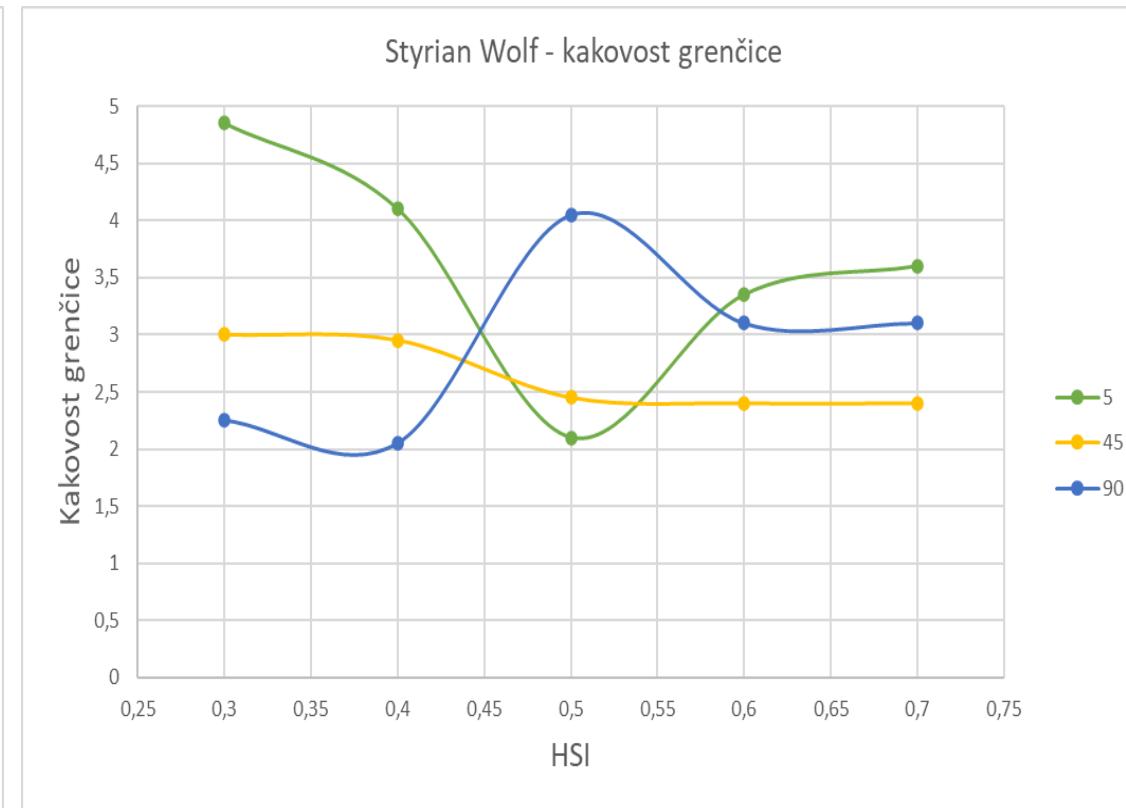
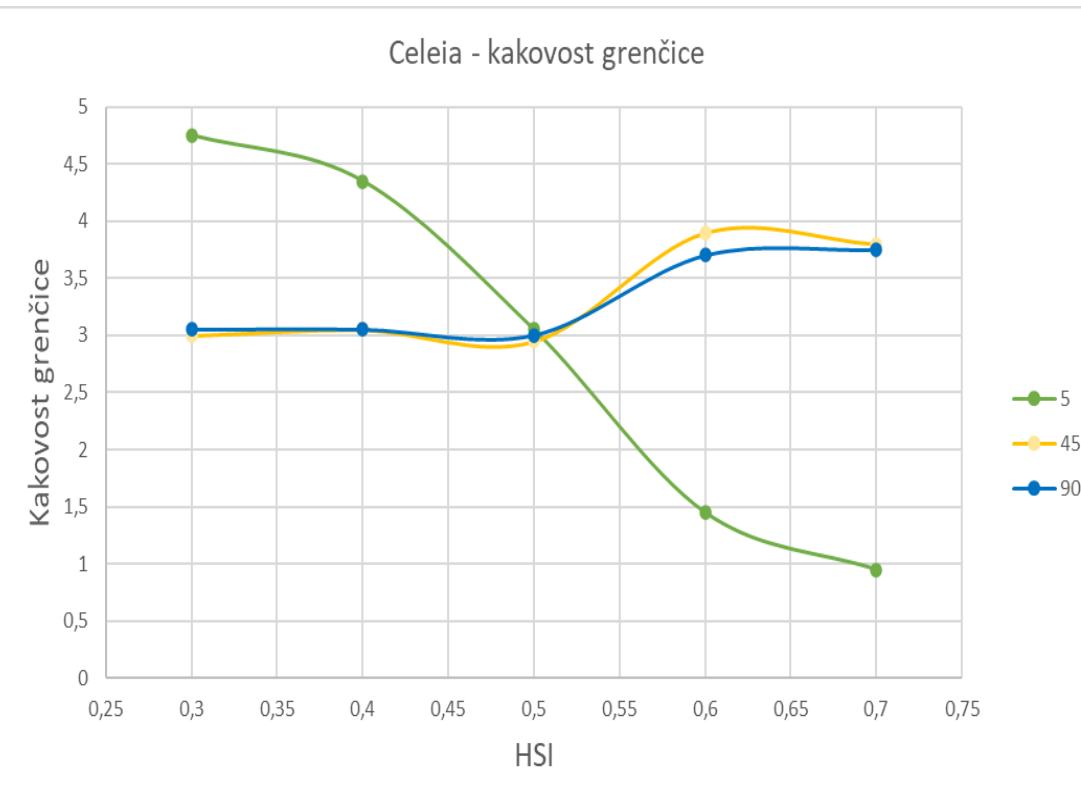
Viši HSI – niže alfa-kiseline – niže izo-alfa-kiseline – humulinoni



Tradicionalni postupak hmeljenja - kettle

Gorčina piva – senzorna procjena posle zrenja

\ \ |



CE – prema dry hoppingu i intenzitetu

SW – nema trenda

Doprinos produkata oksidacije beta-kiselina – koristili smo češarke u aerobnim uvjetima

Zaključak

\|

- Ispitivali smo utjecaj različitih uvjeta skladištenja i oblika proizvoda od hmelja na sadržaj alfa-kiselina, beta-kiselina, sadržaj i sastav esencijalnog ulja te HSI vrijednost tijekom dvije godine.
- Najprikladniji uvjeti za skladištenje su anaerobni uvjeti, pri niskim temperaturama (ispod 4°C)
- U slučaju esencijalnog ulja češarci su stabilniji od peleta u aerobnim uvjetima, u anaerobnim uvjetima peleti su stabilniji
- Star hmelj utječe na kvalitetu arome i gorčinu piva –
- kod dry hoppinga hmeljenja prikladno je koristiti CE i AU do HSI 0,4, SW do 0,5,
- kod tradicionalnog hmeljenja (kettle) utjecaj je manji, pa možemo koristiti hmelj do HSI 0,5.
- U slučaju dry hoppinga starim hmeljem ($HSI > 0,6$), otkriveno je prekomjerno pjenjenje (gushing).

Znanstvene publikacije na kojima se temelji ova prezentacija

\ \ |

RUTNIK, Ksenija, OCVIRK, Miha, KOŠIR, Iztok Jože. **The stability of hop (*Humulus lupulus L.*) resins during long-period storage.** *Plants.* 2023, vol. 12, no. 4, art. 936, str. 1-16, ilustr. ISSN 2223-7747. <https://www.mdpi.com/2223-7747/12/4/936>, DOI: 10.3390/plants12040936.

RUTNIK, Ksenija, OCVIRK, Miha, KOŠIR, Iztok Jože. **Impact of hop freshness on dry hopped beer quality.** *Foods.* 2022, vol. 11, iss. 9, art. 1310, str. 1-14, ilustr. ISSN 2304-8158. <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/9/1310>, DOI: [10.3390/foods11091310](https://doi.org/10.3390/foods11091310).

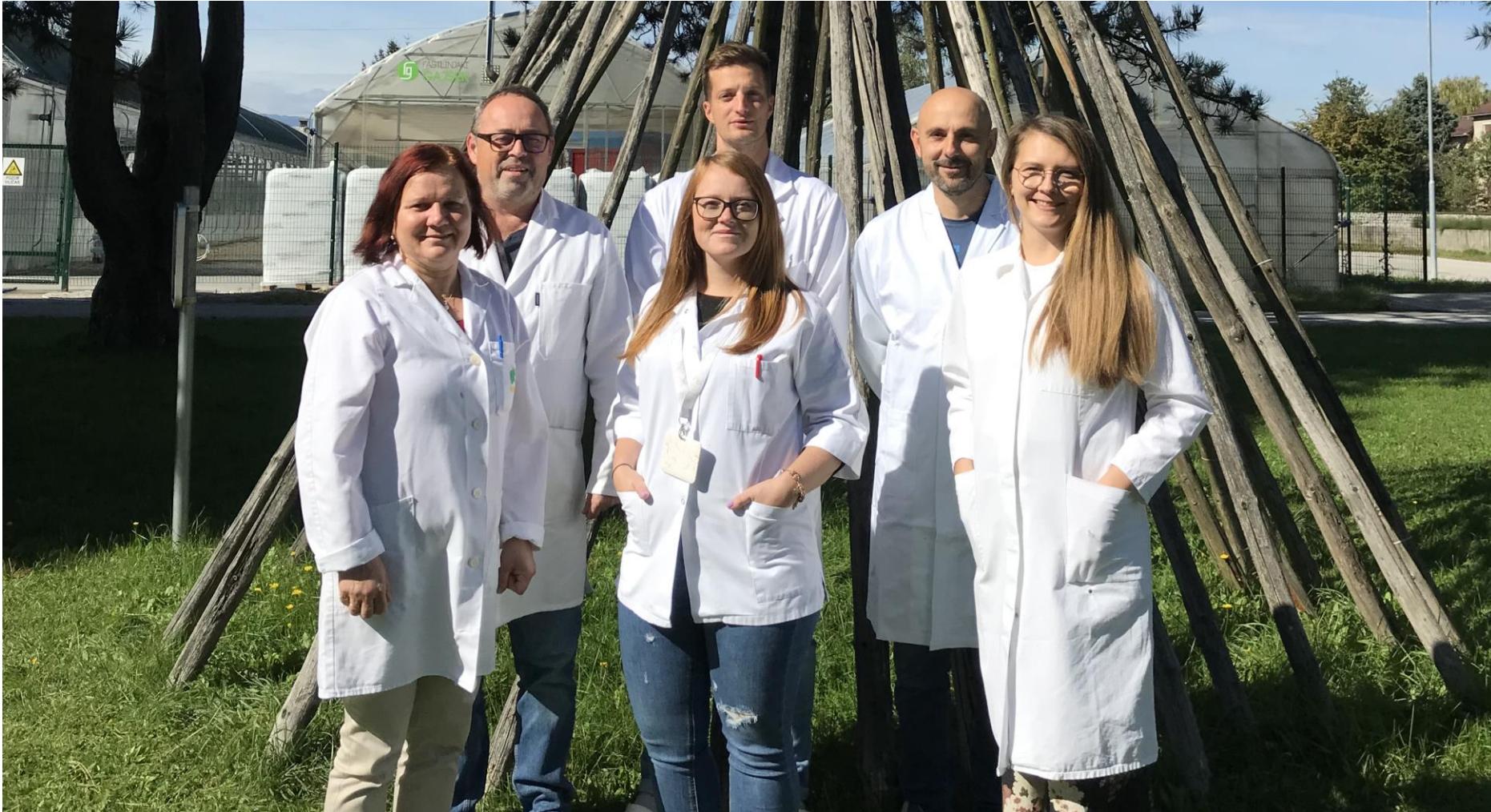
RUTNIK, Ksenija, OCVIRK, Miha, KOŠIR, Iztok Jože. **Changes in hop (*Humulus lupulus L.*) oil content and composition during long-term storage under different conditions.** *Foods.* 2022, vol. 11, iss. 19, art. 3089, str. 1-20, ilustr. ISSN 2304-8158. <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/19/3089>, DOI: 10.3390/foods11193089.

RUTNIK, Ksenija, KNEZ MAREVCI, Maša, KOŠIR, Iztok Jože. **Hop essential oil: chemical composition, extraction, analysis, and applications.** *Food reviews international.* 2022, vol. 38, no. s1, str. 529-551. ISSN 8755-9129. DOI: 10.1080/87559129.2021.1874413.

RUTNIK, Ksenija, KOŠIR, Iztok Jože, OCVIRK, Miha. **Vpliv staranja na kemijsko sestavo hmelja = Impact of aging on hop chemical composition.** *Hmeljarski bilten.* [Tiskana izd.]. 2019, 26, str. 91-98, iiustr. ISSN 0350-0756. <http://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:doc-JDPXW76Y>.

RUTNIK, Ksenija, OCVIRK, Miha, KOŠIR, Iztok Jože. **Impact of Hop Freshness on Kettle-Hopped Beers.** *Foods.* Dec. 2023, vol. 12, iss. 23, [article no.] 4353, str. 1-24, ilustr. ISSN 2304-8158. DOI: 10.3390/foods12234353.

Zahvala – suradnici odjela za agrokemiju i pivarstvo



Hvala vam na pažnji!