



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.11.1967 (P. 123 579)

Pierwszeństwo: 15.11.1966 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 30.06.1972

Opis patentowy opublikowano: 10.09.1975

Kl. 6a, 13

MKP C12c 9/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Instytut Chemii i Techniki

Twórca wynalazku: William Mitchell

Uprawniony z patentu: Bush Boake Allen Limited, Londyn (Wielka
Brytania)

Sposób goryczkowania piwa

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób goryczkowania piwa przez dodawanie doń jako dodatku goryczkującego zizomeryzowanego ekstraktu chmielowego.

Chmiel zawiera substancje żywiczne, oleje, woski, substancje rozpuszczalne w wodzie, takie jak taniny, proteiny i pektyny, jak również osnowę celulozową. W skład żywic wchodzi tak zwane żywice miękkie, które obejmują humulony i lupulony oraz tak zwane żywice twarde. Oleje zawierają lotne olejki eteryczne i stosunkowo nie-
lotne oleje związane.

Określenie „humulon” jest tu stosowane ogólnie do występujących w chmielu α -kwasów na przykład humulonu, kohumulonu, adhumulonu i posthumulonów. Rozpuszczalne w wodzie sole wyżej wymienionych kwasów zwane są tu „humulanami”. Terminem „izohumulony” określa się związki, które można otrzymywać przez ogrzewanie do wrzenia wodnych roztworów soli humulonów, takich jak izohumulonu, izokohumulonu, izoadhumulonu i izoposthumulonów. Określenie „lupulony” stosowane jest tu do słabo kwaśnych β -kwasów zawartych w chmielu. Przez termin „oleje związane” rozumie się stosunkowo trudnolotne oleje występujące w nasionach chmielu, które nie ekstrahują się wrzącą wodą w konwencjonalnych operacjach procesu piwowarskiego. „Olejki eteryczne” są to stosunkowo lotne oleje, które warunkują aromat chmielu.

2

W tradycyjnych procesach piwowarskich chmiel gotuje się z brzeczka przed etapem fermentacji. W czasie tego gotowania część miękkich żywic (zawierających słabo kwaśne humulony) izomeryzuje, tworząc odmiany rozpuszczalne w wodzie i roz-
twarzające się w brzeczce. Postępowano w ten sposób od dawna, bowiem rozpuszczalne w wodzie, a powstające w wyniku izomeryzacji substancje, w których skład wchodzi izohumulony, warunkują w głównej mierze gorzki posmak piwa. Klasyczny sposób odznacza się szeregiem cech ujemnych, takich jak konieczność magazynowania dużych ilości chmielu, którego jakość ulega powolnemu pogarszaniu się, trudność uzyskiwania po-
żądanego i niezmiennego stopnia goryczkowatości, jak również fakt, że we wrzącej brzeczce izomeryzuje niewielka część zawartych w chmielu humulonów, co sprawia, że wiele potencjalnych jego wartości traci się. Podejmowane były liczne próby wyekstrahowania składników eterycznych z chmielu za pomocą rozpuszczalników organicznych. Ujemną cechą uzyskiwanych w ten sposób ekstraktów jest to, że wraz z humulanami i innymi pożądanymi składnikami, rozpuszczalnik ekstrahuje także składniki niepożądane, które mogą obniżać smakowo — zapachowe wartości. Po-
nadto wyekstrahowane humulony po dodaniu wrzącej brzeczki ulegały tylko częściowej izomeryzacji.

W celu wydajnego wytwarzania izohumulonów

proponowano sposób polegający na działaniu na humulony gorącymi alkaliimi. Główną wadą tego sposobu jest to, że w wyniku działania gorących alkaliów na chmiel lub jego ekstrakty, inne substancje towarzyszące humulonom ulegają rozkładowi, powodując nieprzyjemny posmak.

Proponowano różne sposoby oddzielania humulonów od innych substancji dających się ekstrahować z chmielu, mające na celu otrzymywanie czystych izohumulonów, lecz sposoby te okazały się zbyt kosztowne, aby mogły być stosowane w praktyce. Ponadto czyste izohumulony nie zapewniają właściwego tradycyjnego smaku piwa, a ich wyłączne stosowanie może powodować, że inne substancje smakowo-zapachowe zawarte w chmielu zostaną stracone.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1088631 opisano sposoby umożliwiające usuwanie z ekstraktu chmielowego niepożądanych składników smakowo-zapachowych, takich jak oleje związane, przez frakcjonowanie tego ekstraktu w wodnym roztworze metanolu oraz sposoby, w których humulony izomeryzowano gorącymi roztworami alkaliów, nie powodując jednak niepożądanych substancji smakowo-zapachowych, a polegające na rozpuszczeniu ekstraktu w niemieszącym się z wodą rozpuszczalniku, izomeryzowaniu działaniem wodnych roztworów alkalidów i wydzielaniu izohumulonów z fazy wodnej. Stwierdzono jednak, że jeżeli zizomeryzowany w ten sposób ekstrakt dodaje się do piwa, wówczas występują straty izohumulonów. Przyczyną tego jest wprowadzenie izohumulonów w środowisku nierozpuszczalnych w wodzie substancji żywicznych, takich jak lupulony, które są ekstrahowane przez alkalia i które wytrącają się w piwie.

W celu rozwiązania tego zagadnienia w opisie patentowym nr 58304 podano sposób wytwarzania ekstraktów chmielowych zawierających izohumulony, polegający na traktowaniu roztworu ekstraktu chmielowego w niemieszącym się w wodzie rozpuszczalniku rozpuszczającym humulany łatwiej niż woda, wodnym roztworem alkalidów aż do otrzymania mieszaniny charakteryzującej się stężeniem jonów wodorowych wystarczającym, aby humulony przemieściły się jako humulany do warstwy wodnej, ale nie wystarczającym do przemieszczenia do tej warstwy lupulonów jako lupulanów. Następnie oddziela się fazę wodną i zawarte w niej humulony przeprowadza w izohumulony, na przykład przez traktowanie gorącymi roztworami wodnymi alkaliów.

W opisie patentowym nr 58304 opisano także sposób nadawania piwu goryczkowości, który polega na tym, że sporządza się dodatek smakowy, w którego skład wchodzi humulony praktycznie wolne od olejów związanych, olejki eteryczne, lupulony i tzw. „dodatki miedziowe” obejmujące lupulony oraz olejki eteryczne praktycznie wolne od olejów związanych, po czym humulony zawarte w substancjach smakowych przeprowadza się w izohumulony, dodaje do brzezki dodatki miedziowe i następnie dodaje zizomeryzowany ekstrakt smakowy.

Dotychczas w celu oddzielania ewentualnie izo-

meryzowania humulonów stosowano powszechnie alkaliczne związki sodu, jakkolwiek sądzono, że inne alkalia mogą być także stosowane. Przeprowadzone doświadczenia wykazywały, że zdecydowanie najwyższy stopień wydzielania humulonów otrzymuje się stosując alkalia sodowe.

Stwierdzono, że sole potasowe izohumulonów jako środki goryczkujące dla piwa i podobnych napojów dają znacznie lepsze wyniki niż odpowiadające im sole sodowe. Sposób goryczkowania piwa według wynalazku polega na tym, że jako dodatek goryczkujący stosuje się zizomeryzowany ekstrakt chmielowy zawierający izohumulany potasowe i wodę, lecz nie zawierający trudniej rozpuszczalnych w wodzie żywic miękkich, zwłaszcza lupulonów. Izohumulany potasowe stosuje się w roztworze wodnym, korzystnie w postaci odparowanego ekstraktu, zawierającego 10—25% wagowych wody. Izohumulany mogą być zmieszane z substancjami emulgującymi, rozcieńczalnikami i/lub rozpuszczalnikami w wodzie innymi żywicami chmielowymi, takimi jak np. hulupany metali alkalicznych, a także ewentualnie z chmielowymi olejkami eterycznymi.

Sposobem według wynalazku dodatek goryczkujący dodaje się do piwa przed lub po fermentacji, przy czym najkorzystniej jest stosować dodatek w postaci wodnego roztworu i dodawać go do piwa, które uprzednio poddano już procesowi fermentacji i któremu nadano zapach przez zagotowanie z chmielem lub przez dodanie dodatków miedziowych, np. żywic chmielowych, takich jak lupulony i lub hulupony i związane oleje chmielowe.

Dodatek goryczkujący stosowany w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku może zawierać pewne ilości żywic miękkich, ale nie zawiera nierozpuszczalnych i trudnorozpuszczalnych w wodzie żywic, takich jak β -kwasy, które zmniejszają rozpuszczalność dodatku uniemożliwiają właściwe wykorzystanie izohumulonów. Z tych też względów, dodatek goryczkujący nie powinien zawierać praktycznie biorąc wcale żywic twardych i substancji barwiących. Korzystnie jest odparowywać roztwór izohumulanów potasowych tak, aby otrzymać ekstrakt zawierający 10—75% wagowych wody. Ekstrakt ten przed dodaniem do brzezki lub piwa można rozcieńczać wodą.

Jako dodatek miedziowy korzystnie stosuje się dodatek zawierający lupulony i/lub hulupony i co najmniej część olejków zapachowych mniej lotnych z parą wodną. Dodatek miedziowy zwykle zawiera żywice miękkie oraz pewną ilość żywic twardych, ale nie powinien zawierać oleju związanego, wosków chmielowych i substancji nierozpuszczalnych w metanolu.

Lupulony i olejki zapachowe razem z żywicami miękkimi i twardymi można dodawać do brzezki, którą następnie gotuje się w celu usunięcia łatwiej lotnych olejków zapachowych, pozostawiając tylko ślady frakcji mniej lotnych, zwykle znajdujących się w piwie. Mieszaninę zawierającą lupulony i olejki zapachowe można także rafinować przed dodaniem jej do brzezki lub piwa. Rafinowanie to przeprowadza się np. przez poddanie

mieszaniny destylacji z parą wodną. W każdym razie jednak dodatek zawierający lupulony trzeba dodawać przed dodaniem dodatku zawierającego izohumulony.

Dodatek miedziowy może także zawierać inne składniki chmielowe, zwykle zawarte w chmielu, takie jak taniny i rozpuszczalne białka.

Dodatek stosowany do goryczkowania piwa zgodnie z wynalazkiem może być stosowany razem ze zwykle stosowanym chmielom. Przed rozpuszczeniem pierwotnego ekstraktu w niemieszącym się z wodą rozpuszczalniku, stosowanym podczas reakcji z wodnym roztworem alkali, z ekstraktu można usuwać oleje związane. W tym celu można np. rozpuszczać w 80—95% roztworze wodnym metanolu, stosując proces opisany we wspomnianym wyżej brytyjskim opisie patentowym nr 1088631. W razie potrzeby, lupulony chmielowe można przeprowadzić w hulupony na drodze reakcji chemicznej, np. przez utlenianie w alkalicznym środowisku.

Przykład. Wyciąg chmielowy w postaci wodnego roztworu zawierającego 30% wagowych izohumulonów przeprowadzonych całkowicie w izohumulany potasu i zawierający mniej niż 1% wagowy lupulonów, rozpuszcza się w destylowanej wodzie tak, aby otrzymać produkt zawierający 2% wagowe izohumulonów. Otrzymany produkt, stanowiący homogeniczną, rzadką ciecz o barwie brązowej, rozpuszcza się szybko w wodzie mieszając w temperaturze 60°C, przy czym otrzymuje się klarowny roztwór o barwie żółto-żółtej. Roztwór ten dodaje się do przefermentowanego słodkiego piwa w ilości 7 ml na 10 litrów piwa. Ciecze te mieszają się bardzo łatwo i otrzymuje się piwo o przyjemnym gorzkawym zapachu.

W celach porównawczych, wodny ekstrakt chmielowy o wyżej podanym składzie, ale zawierający izohumulony (A) w postaci ich soli sodowych i (B) w postaci wolnych kwasów, bada się w sposób opisany w przykładzie. Ekstrakt zawierający 30% wagowych soli nie stanowi homogenicznego produktu, lecz rozdziela się na ciecz o barwie brudnozielonej i żywiczny osad o dużej objętości. Po ogrzaniu tego ekstraktu z destylowaną wodą osad nie ulega rozpuszczeniu, lecz tworzy zawieszinę żywicznych brył w roztworze o

barwie jasnożółtej, przy czym bryły te nie ulegały rozpuszczeniu nawet przy długotrwałym utrzymywaniu zawiesziny w stanie wrzenia. Po dodaniu 7 ml tej wodnej mieszaniny do 10 litrów słodkiego, przefermentowanego piwa żywiczny osad pozostał nierozpuszczony, a piwo utrzymało swój słodki, mdły smak, bez wyczuwalnej goryczki. Produkt (B) zawierający wolne kwasy był również nierozpuszczalny w wodzie i w piwie i nie nadawał piwu wyczuwalnej goryczki.

Dalsze próby przeprowadzono, stosując wyciąg (C), zawierający 95% izohumulonów w postaci soli potasowej i 5% w postaci soli sodowej oraz wyciąg (D), zawierający izohumulany potasowe z dodatkiem 5% wagowych lupulonów. Oba te wyciągi stanowiły lepkie ciecze rozdzielające się na 2 fazy, zaś po ogrzaniu z destylowaną wodą dawały mętne roztwory. Po dodaniu 7 ml tych roztworów do 10 litrów słodkiego piwa otrzymano w obu przypadkach piwo mętne. Po przefiltrowaniu piwo to było wprawdzie klarowne, ale miało słabszą goryczkowość niż piwo goryczkowane sposobem według wynalazku.

Wyniki te świadczą o tym, że tylko potasowe sole izohumulonów, nie zawierające lupulonów, dają klarowne roztwory wodne, nadające się do goryczkowania przefermentowanego piwa, natomiast ekstrakty zawierające sole sodowe, wolne kwasy izohumulonowe lub lupulony są nierozpuszczalne w wodzie i w piwie, i stosowanie ich do goryczkowania piwa powoduje stratę humulonów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób goryczkowania piwa, polegający na dodawaniu doń jako dodatku goryczkującego zizomeryzowanego ekstraktu chmielowego, **znamienny tym**, że stosuje się ekstrakt chmielowy zawierający izohumulany potasowe i wodę, lecz nie zawierający lupulonów i innych żywic i wosków chmielowych o małej rozpuszczalności w wodzie, przy czym zawartość wody w ekstrakcie stanowi co najmniej 10—25% wagowych.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że ekstrakt chmielowy rozpuszcza się w wodzie i dodaje do piwa po procesie fermentacji.