

# ISKORISTIVOST HMELJNIH PROIZVODA TIJEKOM PROIZVODNJE SLADOVINE I PIVA

---

**Umnik, Tomislav**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:988817>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-26**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA**  
**PIVARSTVO**

TOMISLAV UMNİK

**ISKORISTIVOST HMELJNIH PROIZVODA TIJEKOM**  
**PROIZVODNJE SLADOVINE I PIVA**

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, 2020.



**Veleučilište u Karlovcu**

Stručni studij prehrambena tehnologija

Pivarstvo

Tomislav Umnik

**Iskoristivost hmeljnih proizvoda tijekom proizvodnje sladovine i  
piva**

Završni rad

Mentor: dr. sc. Goran Šarić, v.pred.

Broj indeksa studenta: 0314612005

Karlovac, 2020.

## IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Tomislav Umnik**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Iskoristivost hmeljnih proizvoda tijekom proizvodnje sladovine i piva** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovoga rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, 08.04.2020.

Ime i prezime studenta

Tomislav Umnik

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

---

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel prehrambene tehnologije  
Stručni studij prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### ISKORISTIVOST HMELJNIH PROIZVODA TIJEKOM PROIZVODNJE SLADOVINE I PIVA

*Tomislav Umnik*

Rad je izrađen u Karlovcu  
Mentor: Dr.sc. Goran Šarić prof. v.š.

#### Sažetak:

Pivo je široko rasprostranjeno, pjenušavo, slabo alkoholno piće, gorkog okusa i hmeljne arome. Hmelj (*Humulus lupulus* L.) se u pivarstvu koristi primarno kao začim, daje pivu gorčinu i karakterističnu hmeljnu aromu. Hmelj je višegodišnja biljka penjačica čije se šišarice izravno, ili nakon prerade u pelete ili druge proizvode, koriste u procesu proizvodnje sladovine. Kako bi se postigli određeni parametri kvalitete proizvoda, ekstrakti hmelja se također koriste u kasnijim fazama proizvodnje piva, a u svrhu podešavanja/stabilizacije gorčine i okusa. Hmeljni proizvodi za proizvodnju piva imaju određene tehnološke prednosti, kao što su ubrzano bistenje piva, taloženje bjelančevina, ugodna gorčina i usporavanje rasta štetnih mikroorganizama. Određivanje iskorištenja hmeljnih proizvoda je važan parameter koji se određuje tokom procesa proizvodnje i obrade sladovine, procesa alkoholnog vrenja, doviranja te dozrijevanja piva. Zbog visoke cijene hmelja i hmeljnih proizvoda te mogućnosti proizvodnje piva visoke kvalitete, ustaljenog i prepoznatljivog gorkog okusa i arome, imperativ je da se tijekom cjelokupnog procesa proizvodnje piva postigne što bolja iskoristivost hmelja.

**Broj stranica: 36**

**Broj slika: 10**

**Broj tablica: 3**

**Broj literaturnih navoda: 10**

**Broj priloga: 13**

**Jezik izvornika: hrvatski**

**Ključne riječi:** gorki okus, hmelj, hmeljni proizvod, pivo, sladovina

**Datum obrane:** 09. studeni 2019. npr.

#### Stručno povjerenstvo za obranu:

1. Dr. sc. Sandra Zavadlav, v. pred.
2. Dr. sc. Jasna Halambek, pred.
3. Dr. sc. Goran Šarić, v. pred.

Rad je pohranjen u knjižnici Veleučilišta u Karlovcu, I. Meštrovića 10, 4700 Karlovac, Hrvatska.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

---

**Karlovac University of Applied Sciences**  
**Department of Food Technology**  
**Professional Study of Food Technology**

**Final paper**

**Scientific Area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific Field: Food Technology**

### UTILIZATION OF HOP PRODUCTS DURING THE PRODUCTION OF WORT AND BEER

*Tomislav Umnik*

**Final paper performed at Karlovac**

**Supervisor:** Ph.D. *Goran Šarić*, sen. lecturer

**Abstract:** Beer is a widespread, sparkling, low alcohol, bitter taste and hop aromatic drink. Hops (*Humulus lupulus* L.) are used primarily in brewing as a spice, giving the beer its bitterness and characteristic hop aroma. Hops is a perennial climbing plant whose cones are used directly, or after processing into pellets or other products, in the process of wort production. In order to achieve certain product quality parameters, hops extract is also used in the late stages of beer production for the purpose of adjusting /stabilizing its bitterness and taste. Hop products have certain technological advantages, such as accelerated beer clarification, protein deposition, pleasant bitterness and slowing down the growth of harmful microorganisms. Determination of hop utilisation is an important parameter that is determined during the production of wort, the process of alcoholic fermentation, ageing and maturation of beer. Due to the high prices of hops and hop products and the ability to produce high quality beer, a well-established and recognizable bitter taste and aroma, it is imperative that throughout the complete beer production process the best hop utilization is achieved.

**Number of pages:** 36

**Number of figures:** 10

**Number of tables:** 3

**Number of references:** 10

**Original in:** Croatian

**Key words:** bitter taste, beer, hops, hop product, wort

**Date of the final paper defense:** 09 November 2019 (example)

**Reviewers:**

1. Ph.D. *Sandra Zavadlav*, sen. lecturer
2. Ph.D. *Jasna Halambek*, lecturer
3. Ph.D. *Goran Šarić*, sen. lecturer

**Final paper deposited in:** Library of Karlovac University of Applied Sciences, I. Meštrovića 10, Karlovac, Croatia.

## SAŽETAK

Pivo je široko rasprostranjeno, pjenušavo, slabo alkoholno piće, gorkog okusa i hmeljne arome. Hmelj (*Humulus lupulus L.*) se u pivarstvu koristi primarno kao začin, daje pivu gorčinu i karakterističnu hmeljnu aromu. Hmelj je višegodišnja biljka penjačica čije se šišarice izravno, ili nakon prerade u pelete ili druge proizvode, koriste u procesu proizvodnje sladovine. Kako bi se postigli određeni parametri kvalitete proizvoda, ekstrakti hmelja se također koriste u kasnijim fazama proizvodnje piva, a u svrhu podešavanja/stabilizacije gorčine i okusa. Hmeljni proizvodi za proizvodnju piva imaju određene tehnološke prednosti, kao što su ubrzano bistrenje piva, taloženje bjelančevina, ugodna gorčina i usporavanje rasta štetnih mikroorganizama. Određivanje iskorištenja hmeljnih proizvoda je važan parameter koji se određuje tokom procesa proizvodnje i obrade sladovine, procesa alkoholnog vrenja, doviranja te dozrijevanja piva. Zbog visoke cijene hmelja i hmeljnih proizvoda te mogućnosti proizvodnje piva visoke kvalitete, ustaljenog i prepoznatljivog gorkog okusa i arome, imperativ je da se tijekom cjelokupnog procesa proizvodnje piva postigne što bolja iskoristivost hmelja.

**Ključne riječi:** gorki okus, hmelj, hmeljni proizvod, pivo, sladovina



## **ABSTRACT**

Beer is a widespread, sparkling, low alcohol, bitter taste and hop aromatic drink. Hops (*Humulus lupulus L.*) are used primarily in brewing as a spice, giving the beer its bitterness and characteristic hop aroma. Hops is a perennial climbing plant whose cones are used directly, or after processing into pellets or other products, in the process of wort production. In order to achieve certain product quality parameters, hops extract is also used in the late stages of beer production for the purpose of adjusting /stabilizing its bitterness and taste. Hop products have certain technological advantages, such as accelerated beer clarification, protein deposition, pleasant bitterness and slowing down the growth of harmful microorganisms. Determination of hop utilisation is an important parameter that is determined during the production of wort, the process of alcoholic fermentation, ageing and maturation of beer. Due to the high prices of hops and hop products and the ability to produce high quality beer, a well-established and recognizable bitter taste and aroma, it is imperative that throughout the complete beer production process the best hop utilization is achieved.

**Key words:** bitter taste, beer, hops, hop product, wort

## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| <b>1. UVOD</b> .....  | 1  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....   | 3  |
| 2.1. Povijest hmeljarstva i uporabe hmelja u proizvodnji piva .....                               | 3  |
| 2.2. Struktura šišarice hmelja .....  | 5  |
| 2.3. Uzgoj i obrada hmelja .....  | 7  |
| 2.4. Procjena kvalitete šišarice hmelja .....   | 11 |
| 2.5. Proizvodi od hmelja .....  | 14 |
| 2.5.1 Hmeljni peleti .....  | 14 |
| 2.6. Kemijski sastav šišarice hmelja.....   | 18 |
| 2.7. Dodavanje hmeljnih proizvoda tokom kuhanja sladovine i izomerizacija $\alpha$ -kiselina..... | 22 |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....   | 26 |
| 3.1. Materijali rada .....  | 26 |
| 3.2. Metode rada.....   | 28 |
| <b>4. REZULTATI</b> .....   | 31 |
| <b>5. RASPRAVA</b> .....  | 33 |
| <b>6. ZAKLJUČAK</b> .....   | 34 |
| <b>7. LITERATURA</b> .....  | 35 |
| <b>8. POPIS PRILOGA</b> .....   | 36 |

## 1. Uvod

Hmelj (*Humulus lupulus L.*) je biljka penjačica iz porodice konoplje i pripada redu *Urticales* koji također uključuje porodicu koprive. Hmelj se uzgaja u regijama sa povoljnim uvjetima za uspješan rast biljke. Najbolje uspijeva u područjima sa srednjom godišnjom temperaturom od 11°C, odnosno tamo gdje srednja dnevna temperatura tijekom vegetacije iznosi 15°C do 18°C. Optimalna količina oborina za hmelj iznosi 500 do 600 mm tijekom vegetacije. Najveći svjetski proizvođači hmelja su Njemačka i Sjedinjene Američke Države, dok se velike količine također uzgajaju u Češkoj, Sloveniji i u posljednje vrijeme Republici Kini. ( Savić, 2015. <https://p-portal.net/uzgoj-hmelja/>, pristupljeno 16.03.2020.)

Većina šišarica hmelja se obrađuje u peletni oblik, dok neke pivovare, naročito zanatske “craft” pivovare koriste prirodni oblik šišarice hmelja tokom kuhanja sladovine. Da bi se šišarice zaštitile od kvarenja i spriječilo brzo smanjenje njihove kvalitete, odmah nakon branja potrebno ih je osušiti i obraditi. Postupak obrade šišarica hmelja započinje sušenjem šišarica vrućim zrakom. Osušene šišarice se samelju u prah, te nakon toga se prešaju/oblikuju u pelete uz pomoć uređaja za peletiziranje i nakon toga hlade i pakiraju. Osim obrade šišarica u peletni oblik, hmeljne šišarice možemo obraditi postupkom ekstrakcije uz pomoć otapala poput tekućeg  $CO_2$  ili etanola.

U proizvodnji piva se koriste cvatovi ženske biljke koji sadrže gorke smole i eterična ulja, a koja pivu daju gorčinu i svojstvenu aromu. Sastav šišarice hmelja pruža važne informacije za procjenu vrijednosti i iskoristivosti šišarice tokom procesa proizvodnje sladovine i piva. U počecima korištenja šišarica hmelja za proizvodnju piva, one su se najviše koristile zbog svoje konzervacijske vrijednosti, ali su ujedno i doprinjele gorčini i ugodnom okusu, što se ljudima svidjelo, a to je razlog njihovog daljnjeg korištenja. Za proizvodnju piva na raspolaganju su gorke i aromatične sorte hmelja koje možemo koristiti pri dobivanju piva željenog okusa i arome. Sa stajališta proizvodnje piva, najvažniji sastojci hmeljnih smola su alfa kiseline i eterična ulja. Hmelj se dodaje tijekom kuhanja sladovine, procesa koji traje oko 1 sat tijekom čega se netopive alfa kiseline, uslijed djelovanja visoke temperature, izomeriziraju u topive izo-alfa kiseline, a koje su glavni sastojak piva zaduženi za njegovu gorčinu. Gorki sastojci hmelja

su površinski aktivne tvari koje pozitivno utječu na stabilnost pjene piva te mogu sprječiti razvoj štetnih mikroorganizama. Bez obzira na to, pozitivni učinak tih spojeva nije dovoljno snažan pa stoga većina komercijalnih pivovara pribjegava drugim načinima koloidne i biološke stabilizacije.

Tijekom kuhanja sladovine, većina eteričnih ulja zbog svoje niske temperature vrelišta, ispari pa se aromatične sorte hmelja najčešće dodaju na kraju tog procesa. U proizvodnji nekih stilova jako zahmeljenih piva (kao što su npr. India Pale Ale, Imperial India Pale Ale, American Imperial Stout) često se pribjegava tzv. “dry hopping” metodi – postupak gdje se hmeljni peleti stavljaju u već fermentirano pivo koje je u fazi odležavanja, čime se postiže bolja ekstrakcija aromatičnih spojeva uz relativno male gubitke.

Pošto hmeljni proizvod kao bitan sastojak proizvodnje piva, daje gotovom proizvodu prepoznatljiva svojstva, kao okus i aromu, bitno je dobro poznavati svojstva i način korištenja hmeljnih proizvoda tokom proizvodnje piva, te time i povećati iskorištenje hmeljnih proizvoda, što je tema ovog završnog rada. Iskorištenje hmeljnih proizvoda je postotak izomeriziranih alfa kiselina koje ostaju prisutne u gotovom pivu.

Iskorištenje hmeljnih proizvoda može se prikazati formulom:

$$\text{Iskorištenje hmeljnih proizvoda (\%)} = \frac{\text{Količina alfa kiselina prisutnih u gotovom pivu}}{\text{Količina alfa kiselina doziranih tokom proizvodnje piva}} \times 100$$

Gubici koji utječu na konačni postotak iskorištenja hmeljnih proizvoda su: količina i tip hmeljnog proizvoda, intenzitet i vrijeme kuhanja sladovine, pH sladovine, sastav sladovine i postupci naknade obrade piva tokom fermentacije i odležavanja. (Lewis i Young, 2002.)

## **2. Teorijski dio**

### **2.1. Povijest hmeljarstva i uporabe hmelja u proizvodnji piva**

Još uvijek ne možemo sa sigurnošću utvrditi podrijetlo biljke hmelja. Do nedavno se smatralo da potječe s ravničarskih površina između Kavkaza i Crnog mora, dok neki istraživači smatraju da mu je postojbina mediteranska regija. Najviše divljih srodnika pronađeno je na dalekom istoku- korejskom poluotoku i području Japana.

U 12.st. redovnica Abbess Hildegard od Bingena prva je opisala korisne osobine hmelja poput ljekovitih, kozmetičkih i umirujućih svojstva koja djeluju na središnji živčani sustav. Uzgoj hmelja u Europi počinje 768.g na području Bavarske. Tada se uzgajao hmelj na imanju biskupije Freising, pokraj današnjeg Odjela za tehnologiju piva Minhenskog tehničkog sveučilišta u Winhenstephanu. Iako je postupak proizvodnje piva bio poznat još u doba Sumera, Feničana i starog Egipta, hmelj se počeo koristiti tek u srednjem vijeku. Do tada, pivo je imalo vrlo kratak rok trajanja koji se početkom upotrebe hmelja ipak nešto produljio, zahvaljujući njegovima antimikrobnim svojstvima. Pretpostavlja se da su to povoljno svojstvo hmelja prvi otkrili redovnici iz reda pavlina ili trapista na području Njemačke ili Češke. Uzgojem hmelja i proizvodnjom piva su se u srednjem vijeku skoro pa isključivo bavili redovnici u samostanima, a ponekad i vlastelini. (Slaćanin, 2016.)

#### Povijest hmeljarstva u Europi

U finskoj sagi “Kalevala” nalazi se rani zapis o korištenju hmelja u pivarstvu. Ova saga, iako se smatra da postoji unazad nekih 3000 godina, nije napisana do 19. stoljeća, a kako se saga prenosila usmenom predajom, mogla je biti podvrgnuta značajnim izmjenama ili dopunama, stoga je nemoguće prosuditi koliko je stara ova referenca na hmelj. Najraniji pisani dokaz o uzgoju hmelja iz 736. godine, povezuje se s hmeljarskim vrtom Lužičkog zatvorenika u blizini Geisenfelda u Hallertau okrugu Njemačke. Lužički Srbi su bili Slaveni, a misli se da slavenska riječ za hmelj - “hmelj”, može imati finsko podrijetlo, stoga reference u “Kalevali” mogu zaista

naznačiti podrijetlo uporabe hmelja u pivarstvu. Daljnje su dokumentarni dokazi iz 9. – 12. stoljeća o uzgoju hmelja u Bohemiji, Sloveniji i Bavarskoj, tako da je to područje bilo središte iz kojeg se praksa širila u ostatku Europe i na kraju ostatku svijeta. (Neve, 1991.)

23. travnja 1516. g. u Ingolstadtu održan je godišnj skup trgovaca gdje je obznanjena Povelja bavarskog kneza Wilhelma IV kojom donosi “Zakon o čistoći piva”. Povelja sadrži i odredbu da se u pivu ne smiju nalaziti nikakvi dodaci osim ječma, hmelja i vode. U vrijeme Austro - Ugarske vlasti hmeljarstvo se počelo razvijati u Češkoj, u pokrajini Saaz, u gradu Žatec, gdje je najpoznatiji kultivar bio istoimeni Saaz, nastao pažljivim i planskim uzgojem. (Slaćanin, 2016.)

1853. prvi Slovenski pivar i vlasnik pivovare u Žalcu, Franc Žuža posadio je prve sadnice hmelja u Savinjskoj dolini, gdje je započeta sadnja Württenberškog kultivara. Savinjska dolina i grad Žalec sve do danas ostaju centar slovenskog hmeljarstva. (Slaćanin, 2016.)

### Povijest hmeljarstva u Hrvatskoj

Hmelj se u Hrvatskoj počeo uzgajati početkom dvadesetog stoljeća, a jedino područje uzgoja hmelja bio je Ilok. Uslijed migracije stanovništva, u Ilok se doseljavaju Slovaci koji sa sobom donose hmelj i postupke uzgoja hmelja. Sve do 1990. hmelj se uzgajao i prerađivao u Iloku, a 1991. protjerivanjem stanovništva i okupacijom Istočne Slavonije, Hrvatska gotovo ostaje bez vlastite proizvodnje hmelja. Hmelj postaje vrlo deficitaran proizvod, pa se počinje uvoziti, te se logično javlja ideja o uzgoju hmelja u drugim dijelovima zemlje. (Slaćanin, 2016.)

Sredinom devedesetih na inicijativu Dragutina Tršćeka, počinje projekt zasnivanja proizvodnje hmelja na području Kalničkog prigorja. Pokusni hmeljarnik podiže se na imanju Stjepana Habijanca u Gregurovcu. Projekt je trajao 4 vegetacijske godine i u njega su bila uključena 4 kultivara: Savinjski Golding, Aurora, Bobek i Hallertau Magnum. Rezultati su pokazali da je uzgoj u uvjetima tog podneblja moguć te je paralelno s projektom osnovana Prva hmeljarska zadruga sa sjedištem u Sv. Petru Orehovcu. Temeljna djelatnost je bila proizvodnja, prerada i prodaja hmelja. Predsjednik hmeljarske zadruge bio je Stjepan Habijanec. U sklopu projekta, na području sela Gregurovec, podignut je nasad od 5 hektara s kultivarom Aurora, te je u blizini sagrađen objekt za spremanje i čuvanje šišarica hmelja. S obzirom na tlo i klimu kultivar Aurora pokazao se kao najstabilniji i najadaptabilniji kultivar po urodu i kvaliteti. Prva

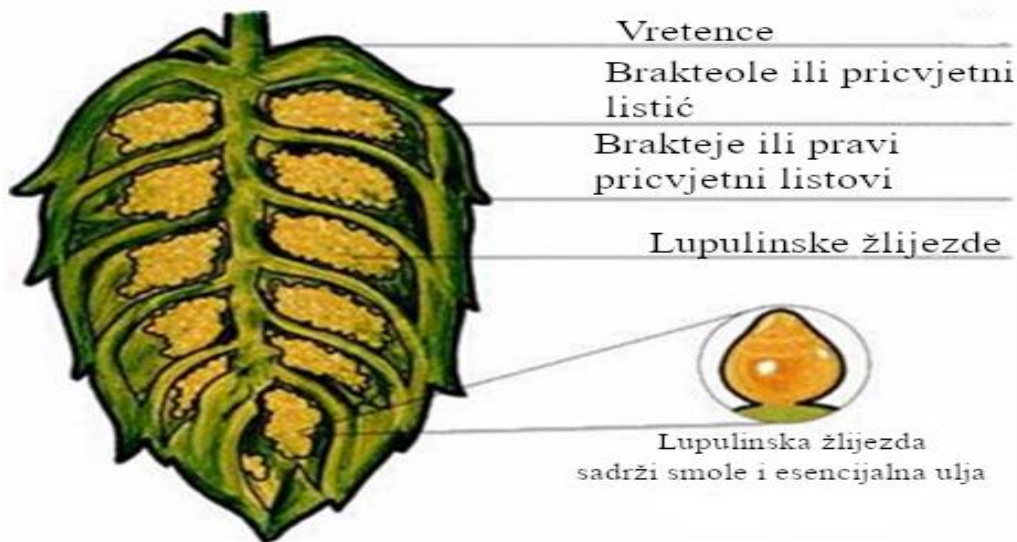
berba uslijedila je 2000. godine. U drugoj berbi ubralo se 7,5 tona hmelja. Do 2008. godine raspolažu s 16 hektara nasada hmelja, s budućim planovima postupnog širenja nasada. Nažalost, 2012. godine prestaje djelatnost Prve hmeljarske zadruge te time i uzgoj hmelja u Hrvatskoj. (Lesički, 2008. <https://pivnica.net/i-mi-hmelj-za-trku-imamo/255/> , pristupljeno 16.03.2020.)

## 2.2. Struktura šišarice hmelja

Poznavanjem strukture šišarice hmelja, поближе smo upoznati sa sastojcima šišarice koji su bitni pri proizvodnji piva, te ujedno i koji sastojci su nam prioritetni tokom obrade šišarice hmelja u jedan od hmeljnih proizvoda. Poznate su tri vrste hmelja: *H. lupulus*, *H. japonicus* i *H. yunnanensis*. *H. lupulus* se uzgaja u većem dijelu na sjevernoj polutki Zemlje, ali se također uzgaja i na južnom dijelu polutke Zemlje u Australiji, Novom Zelandu i Južnoj Africi. *H. japonicus* je široko rasprostranjen u Kini i Japanu, ali mu nedostaju lupulinske žlijezde i time nema iskoristivosti kod proizvodnje piva. *H. japonicus* se ponekad uzgaja kao ukrasna vrtna biljka. Malo se zna o *H. yunnanensis* iz južne Kine. (Briggs i sur., 2004.)

Hmelj je višegodišnja biljka penjačica koja spada u porodicu konoplji (*Cannabinaceae*), gdje se također nalazi i indijska konoplja (*Cannabis sativa*). Postoje određene sličnosti hmelja i indijske konoplje, s time da su najveće razlike u kemijskom sastavu njihovih smola – u hmelju se nalaze samo gorke smole koje ne sadrže psihoaktivne spojeve (THC – tetrahidrokanabinol). (Briggs i sur., 2004.)

**Hmelj** se često može naći u divljini, nalazi se u živicama. U proljeće se u gornjem dijelu korijena stvaraju brojni pupoljci iz kojih se razvijaju izdanci. Uzgajivač bira najjače izdanke i veže ih za žicu u smjeru kazaljke na satu. Kako se biljka uspinje, u bazi lista razvijaju se mladi cvjetni izdanci takozvani “pin” stadij – koji zatim formiraju mladi ženski cvat s papiliranim stigmama. Iz toga se razvijaju šišarice hmelja. (Briggs i sur., 2004.)



**Slika 1.** Struktura šišarice hmelja ( Anonymus, <https://sixpoint.com/introducing-our-latest-year-round-can-resin/> pristupljeno 25.11.2019.)

**Šišarica hmelja** sastoji se od središnje peteljke sa pricvjetnim listićima i pravim pricvjetnim listovima. Većina žlijezda lupulina formirana je u osnovi pricvjetnih listića, ali se lako odvajaju i pranjažu uz pricvjetni list, peteljku i sjemenke. Hmelj je dvodomna biljka, što znači da se muški i ženski cvjetovi nalaze na odvojenim biljkama. Muški cvjetovi imaju pet grlića i pet prašnika, ali s obzirom na to da cvjetovi otpadnu nakon cvatnje, gubi se svaka vrijednost za proizvodnju piva. Međutim, muški cvjetovi stvaraju pelud kojeg vjetar može prenijeti na velike udaljenosti, tako da će bilo koja ženska biljka u blizini biti oplodena i proizvesti sjeme u podnožju pricvjetnih listova. Unatoč mnogim primjerima izvrsnih lagera proizvedenih s šišaricama koje sadrže sjemenke, velike komercijalne pivovare koje proizvode lager piva ne preferiraju hmeljne šišarice s sjemenkama pa se većina sorti uzgaja bez sjemena. U Europi to znači da sušena šišarica hmelja sadrži manje od 2% w/w sjemena, u SAD-u je ograničenje 3% w/w. (Briggs i sur., 2004.)

**Lupulinske žlijezde** mogu sadržavati čak 57%  $\alpha$ - kiselina, a zbroj  $\alpha$  i  $\beta$  kiselina može iznositi do  $75 \pm 6\%$  mase žlijezde. Sorte sa visokim udjelom alfa kiselina sadrže mnogo više žlijezda od sorti sa niskim udjelom alfa kiselina. Pretpostavlja se da je maksimalni sadržaj lupulina u šišarici, koji se može dobiti uzgojem oko 32% w/w, što odgovara sadržaju  $\alpha$  i  $\beta$  kiselina od oko 23%. Vrlo mali broj lupulinskih žlijezda se također nalazi na donjoj strani listova hmelja, ali nedovoljno da ih učini korisnim za proizvodnju piva. (Briggs i sur., 2004.)



## 2.3. Uzgoj i obrada hmelja

**Sadnja hmelja** obavlja se u jesen ili proljeće, ali ipak se najviše preferira proljetna sadnja. Sadnja treba završiti tijekom prvih 10 dana travnja, da se izbjegnu problemi kod sušnih perioda, s obzirom da je navodnjavanje hmeljarnika otežano. (Slaćanin, 2016.)

Na **rast biljke hmelja** znatno utječe količina dnevne svjetlosti. Za vegetativni rast potrebno je najmanje 13 sati dnevnog svjetla. Ako ga nema dovoljno biljci se usporava rast i razvoj te posljedično dobivene šišarice nemaju zadovoljavajuću kvalitetu. Biljka mora proizvesti  $20 \pm 25$  "čvorova" svoje loze koji su upućeni na žičanu užad nasada hmelja prije nego što bude spremna za cvatnju. Međutim, cvatnja će biti spriječena ako su dani predugi. (Briggs i sur., 2004.)

Za **postavljanje vrta** za uzgoj hmelja potreban je značajni kapital, a potrebni žičani stupovi nisu lako prilagodljivi niti jednoj drugoj kulturi. Poljoprivrednici će nastaviti s uzgojem hmelja, čak i ako je to jedva isplativo jednom kada se podigne hmeljarnik. Žica mora podržavati težinu usjeva u nepovoljnim vremenskim uvjetima, tako da kutni stupovi moraju biti promjera najmanje 15 cm. Posredni stupovi, svaki treći ili četvrti, ne moraju biti toliko čvrsti. Obično se koriste drveni stupovi, dok ponekad mogu biti betonski ili čelični. Prije nego što se počeo koristiti mehanički način branja hmelja, žice su u engleskim vrtovima bile visine 3,75 m - 4,25 m. U današnje vrijeme visina žica je 8 – 10 m. Ovisno o regiji gdje se hmelj uzgaja, izgled, visina, razmak između žica mogu dosta varirati. Danas se hmelj sadi sa razmakom između redova od 2,8 m do 3,2 m kako bi traktori mogli slobodno prolaziti. U Njemačkoj i kontinentalnoj Europi često se može naći i puno manji razmak od 1,5 m između redova biljaka. U SAD-u je razmak između redova biljaka oko 2,25 m s time da je jedna biljka privezana za dvije potporne žice. (Briggs i sur., 2004.)

**Hmeljovod** je više užadi koji se vežu na žičanu armaturu hmeljarnika. Kada se postavlja hmeljovod, pripremljeni hmeljovodi postavljaju se u snopovima na pokretnu platformu. Radnici s platforme vežu hmeljovode na žičanu užad armature hmeljarnika. Donji dio armature se ubada u tlo u blizini mlade biljčice. Nakon nicanja mlada biljka se upućuje na hmeljovod u smjeru

kazaljke na satu. Postavljanje hmeljovoda obavlja se svake godine. Na prvogodišnjem nasadu postavlja se jedan hmeljovod po jednom sadnom mjestu. U višegodišnjim nasadima postavljaju se dva hmeljovoda u obliku slova “V”, po svakom sadnom mjestu. Na svaki hmeljovod se mogu uputiti 3, a najviše 4 biljke. (Slaćanin, 2016.)



**Slika 2.** Primjer hmeljarnika (Anonymus, <https://crosbyhops.com/> pristupljeno 25.11.2019.)

**Rezidba hmelja** se provodi već od druge godine uzgoja, prije postavljanja najlonskih hmeljovoda. Cilj rezidbe je sprječavanje rasta krune podzemnog drva preblizu površine tla. Njome se postiže nicanje, rast i razvoj nadzemnih pupova iz donjih pupova na starom podzemnom drvu.

Prije same rezidbe vrši se **odgrtanje redova**. Stroj se sastoji od okomitih konkavnih čeličnih diskova koji svaki prolazi s jedne strane reda i odgrće zemlju. Nakon prolaska ostaje tanki pojas tla u kojem se nalaze krune prošlogodišnjeg starog drva. Kod rezidbe, koristimo stroj koji je nošenog tipa. Radni organi su mu oštri diskovi koji pogon dobivaju od priključnog vratila traktora. Ti diskovi se okreću jedan prema drugome i iza njih se nalazi dvostruka odgrnjača koja služi za odgrtanje tla. Danas se koriste univerzalni strojevi za rezidbu hmelja s ravnim diskovima. Oni mogu vršiti rezidbu u redovima sa ili bez stupova. Sa takvim tipom strojeva je puno bolja kvaliteta rada i tako se postiže pravilniji rez i bolja čistoća rezidbe. Stroj rastresa uski

prolaz zemlje i nakon prolaska ostaje ravna površina. Rokovi rezidbe ovise o klimatskim prilikama, uzgojnom podneblju i vrsti kultivara. Optimalan rok za rane i srednje kultivare je od 20.03. do 15.04. Kasni kultivari se režu od 10.04. do 30.04. (Slaćanin, 2016.)

Nakon rezidbe postavlja se **najlonski hmeljovod**. Mlade biljčice se upućuju na hmeljovod kad postignu potrebnu veličinu, a to je 10-15cm. Pri samoj kultivaciji, bitno je održavati površinu rahlom i čistom od korova. To je posebno važno u periodu intenzivnog vegetativnog rasta i u sušnom periodu. Kultivacija se provodi plošnim kultivatorima. Odmah nakon prve kultivacije provodimo ogrtanje hmelja. Ogrtanje se provodi s tanjuračama gdje su obavezna dva ogrtanja, kada visina biljaka prijeđe 1,5 m i pred cvatnju, kada je biljka na 2/3 hmeljovoda. (Slaćanin, 2016.)

**Njega hmelja** je također bitan faktor. Jedna od mjera zaštite koje moramo poduzeti je tretiranje nasada protiv bolesti i štetnika. Broj tretiranja ovisi o mnogo faktora, a kreće se od 5 do 10 puta. Provodi se raspršivačima nošenog ili vučenog tipa.

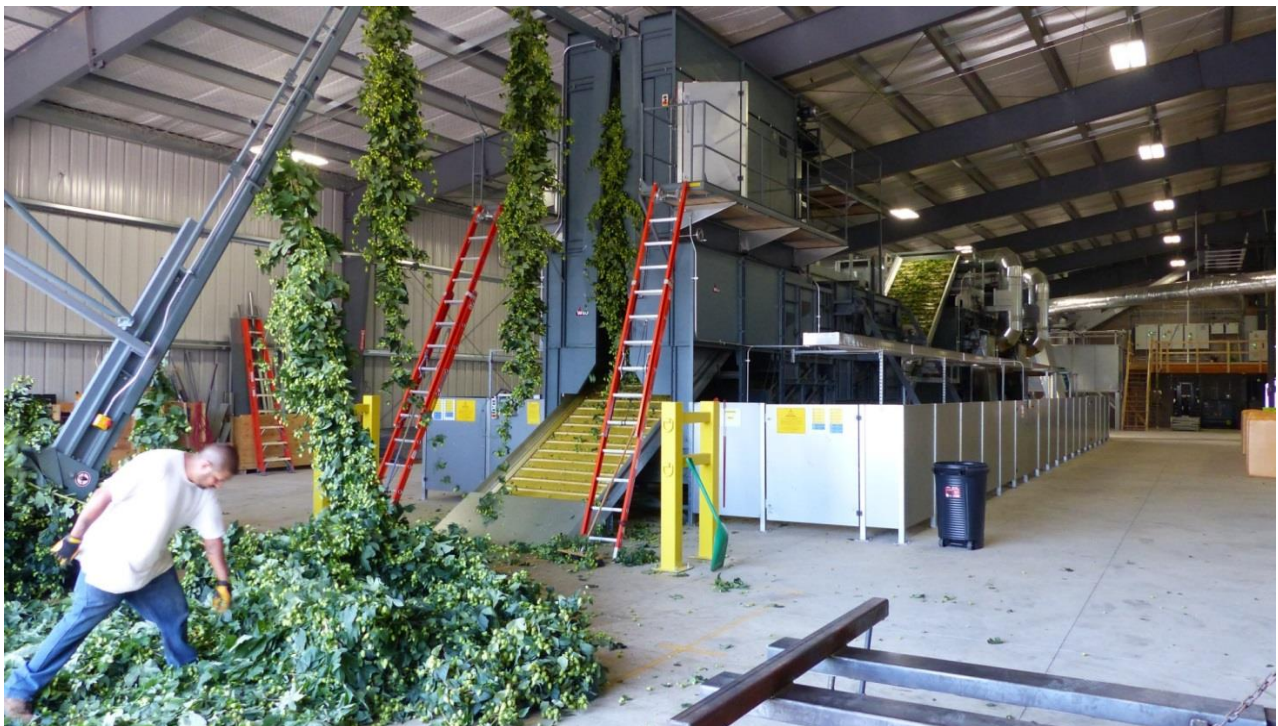
Kod njege hmelja bitno je i **odstranjivanje donjih nerodnih zaperaka**. Oni utječu na slabu diferencijaciju cvjetova koji su loše kvalitete, pa umanjuju ukupnu kvalitetu proizvoda. Zaperci se odstranjuju do visine od 1 do 1,5 m. Odstranjivanje se najčešće obavlja ručno i pritom se obavi popravno upućivanje biljaka na hmeljovod.

Za uspješan uzgoj biljke hmelja od velike važnosti je **gnojidba hmelja**. Za pravilnu gnojidbu važno je poznavati ukupnu količinu hranjivih tvari koje biljka uzima iz tla i granične vrijednosti opskrbljenosti tla hranjivim tvarima. Jedna biljka hmelja tijekom vegetacije iz tla uzima oko 139 kg čistog dušika, 34 kg fosfora i 103 kg kalija. Na osnovu ovih parametara i stvarne opskrbljenosti tla hranjivima potrebno je izračunati potrebnu količinu mineralnih gnojiva. Gnojidba kompleksnim dušično - fosforno – kalijevim (NPK) gnojivima provodi se prije jesenskog oranja i u rano proljeće prije kretanja vegetacije. Dušična mineralna gnojiva (KAN -kalcijev amonijev nitrat) dodaje se u tlo u dvije prihrane i to prije prve kultivacije kada je visina biljaka oko 1,5m i prije druge kultivacije na 2/3 visine hmeljovoda. (Slaćanin, 2016.)

Biljka hmelja tijekom svojeg rasta mnogo ovisi o količini vode koju ima na raspolaganju. Dnevna potrošnja vode ovisi o fenofazama rasta, pa je zato važno odrediti trenutak početka **natapanja hmelja** kao i potrebne količine vode. Za natapanje hmelja koriste se dva osnovna

načina natapanja: nadzemno i podzemno natapanje. Za nadzemno natapanje koristi se rolomat uređaj, tifon uređaj, samokretni sektorski raspršivač i uređaj “kap po kap”. Kod podzemnog natapanja koristi se uređaj “kap po kap”, koji je gotovo identičan nadzemnom samo što se postavlja prije sadnje tako da mu se cijevi ukopaju u tlo.

Završni proces na kraju uspješnog uzgoja hmelja je **berba hmelja**. Hmelj dozrijeva u drugoj polovici kolovoza. Berba hmelja je težak i dugotrajan proces koji se nekada obavljao ručno, a danas je više ili manje mehaniziran. Berba hmelja provodi se u dvije etape. Prvo se cijele biljke odsjecaju na visini od 1,5 m, a zatim slijedi obiranje šišarica. Koristi se stacionarni stroj za obiranje šišarica kojim se biljke pričvršćuju na lance mehanizmom za uvlačenje, a zatim se obrane šišarice upućuju u sušaru. (Slaćanin, 2016.)



**Slika 3.** Stacionarni stroj za obiranje šišarica hmelja (Anonymus, <https://milocalhops.com/about/> pristupljeno 25.11.2019.)

Za **sušenje hmelja** se najčešće koriste sušare sa tri etaže. Na gornjoj etaži se s površine šišarica uklanja slobodna voda, a na srednjoj i donjoj se vrši sušenje. Hmelj iz sušare izlazi sa

oko 7% vlage, s time da pri hlađenju iz okolnog zraka može navući dodatnih 2-3% vlage. Šišarice hmelja se pakiraju u vreće veličine 1 Zentner-a (1 Ztr = 50kg) koje se nazivaju hmeljne bale. U hmeljnim balama odlazi do kupaca ili se prerađuje u hmeljne proizvode kao pelete ili ekstrakt. (Slaćanin, 2016.)

## 2.4. Procjena kvalitete šišarice hmelja

Kvaliteta hmelja ocjenjuje se pomoću dvije metode:

### 1. Ručna procjena šišarice hmelja

Iako standardne metode analize daju vrlo točne podatke o sadržaju šišarice hmelja, procjena rukom, kao i prije, i dalje igra značajnu ulogu i pruža dobar opći dojam o šišarici. Prema standardnim metodama Europske komisije za proizvođače hmelja do 100 pozitivnih bodova dodjeljuje se za svojstva koja se odnose na povećanje vrijednosti, a do 30 minus bodova oduzima se za svojstva koja utječu na smanjenje vrijednosti. (Kunze, 2010.)

### Ručna procjena uključuje ove metode:

**a) Čistoća usjeva:** (od 1 do 5 pozitivnih bodova) Šišarica hmelja trebala bi biti bez kontaminanata, stabljika i lišća biljaka. Stabljika dužine do 2,5 cm može se smatrati dijelom šišarice. Prihvatljivo je do 3% frakcije lišća i stabljike.

**b) Suhoća:** (od 1 do 5 pozitivnih bodova) Pri ispitivanju, ručnim pritiskom same šišarice, ona se ne smije lijepiti i izgubiti lišće, a vretence se ne smije raspadati. Ako je previše vlažna, šišarica hmelja postaje tamno smeđa, te se plijesni lako razvijaju, a miris postaje ustajao.

**c) Boja i sjaj:** (od 1 do 15 pozitivnih bodova). Boja bi trebala biti žućkastozelena, a šišarice trebaju imati svilenkasti sjaj. Zimzelene šišarice ukazuju na nezrelost, žutosmeđe do bakreno smeđe šišarice, pokazuju na prekomjernu zrelost, što je rezultat oksidacije. Tamno smeđe šišarice ukazuju na pretjerani sadržaj vlage, a mrlje od crvenkaste do smeđe boje ukazuju na

oštećenje od crvenog pauka ili oštećenje od tuče. Bijeli tragovi na zaglavljanim ili osušenim šišaricama ukazuju na područje plijesni, dok pocrnjele šišarice ukazuju na područje crne plijesni. Svijetlo žute šišarice sa zelenom stabljikom ukazuju na intenzivnu prisutnost sumpora.

**d) Oblik šišarice:** (od 1 do 15 pozitivnih bodova) Poželjne su jednoliko velike zatvorene šišarice. Kod aromatičnog hmelja, grančica treba biti dobro razgranata i prekrivena mnogim dlačicama. Ako su šišarice čvrsto zatvorene, može se zaključiti da su dovoljno zrele i pažljivo sušene, pa tako zrna lupulina neće moći ispadati.

**e) Lupulin:** (od 1 do 30 pozitivnih bodova) Treba imati što više zrna lupulina, a oni trebaju biti limun žute, do zlatno žute, te sjajni i ljepljivi. Crvenkasto-žuti do crvenkastoplavi i ujedno suhi lupulin, ukazuje na previsoku temperaturu sušenja šišarice ili ostarjeli hmelj (opet 1 do 15 pozitivnih bodova). Lupulin je prirodno najvažnija značajka hmelja za proizvodnju piva.

**f) Aromu:** (od 1 do 30 pozitivnih bodova) Aroma bi trebala biti svježija i postojana. U senzorskom ocjenjivanju šišarica koje se trljaju između ruku, raspoznaje se razlika između čistoće, finoće i intenziteta. Čistoća se može ocijeniti čistom, promjenjivom ili nečistom. Finoća je vrlo fina, prilično fina, umjereno fina, nije fina, slamnasta, pljesniva ili oštećena. Intenzitet je vrlo postojan, postojan, prilično jak, slab, prolazan, vrlo jak, nametljiv ili oštar. Svaka vrsta ima svoju odgovarajuću aromu. Neugodni mirisi uključuju dimljeni, spaljeni, luk, češnjak, sijeno, travnato, slamnasto i sumporno.

**g) Bolesti, oštećenja, sjeme:** (od 0 do 15 minus bodova) To uključuje oštećenja zbog hmeljne peronosporne, kovrčanje listova (lisne uši), smeđe obojenje (crveni pauk), smrt šišarice i gubitak brakteja i brateola, te stvaranje sjemena.

**h) Rukovanje s defektima** (od 0 do 15 minus bodova) To uključuje smeđi ili spaljeni lupulin kao rezultat previsoke temperature sušenja, propadanje zbog prevelike vlage, ekstenzivan gubitak brakteja i brakteola i neugodni mirisi. (Kunze, 2010.)

### **Konačna procjena:**

< 60 bodova = loše

60 – 66 bodova = prosječno

67 – 73 bodova = dobro

74 – 79 bodova = vrlo dobro

> 80 bodova = prva klasa

### 2. Određivanje $\alpha$ -kiselina u hmeljnim proizvodima

Najvažnija informacija za proizvodnju piva je, naravno, ona koja se odnosi na sadržaj gorkih spojeva u šišarici hmelja. To se može točno odrediti u laboratoriju, a na raspolaganju su i koriste se tri različite metode.:

**a) Konduktometrijska metoda** se koristi za određivanje udjela  $\alpha$ -kiselina.

**b) Spektrofotometrijsku metodu** koristimo za određivanje udjela  $\alpha$  i  $\beta$ -kiselina i indeks starenja hmelja.

**c) Visokotlačna tekućinska kromatografija** koristi se za određivanje cjelokupnog kemijskog sastava hmelja.

Da bi se u pivovari moglo provesti točno doziranje hmelja, na vakumiranom pakiranju peleta se uvijek označava ukupna količina  $\alpha$ -kiselina, prikazana u gramima. Na primjer, na ambalaži od 1350 g je pored drugih oznaka koje označavaju porijeklo, sortu i godinu, navedena i oznaka 196 G a, što znači da 1350 g peleta u pakiranju sadrži 196 g  $\alpha$ -kiseline. (Kunze, 2010.)

## 2.5. Proizvodi od hmelja

Šišarice hmelja su se stoljećima koristile u proizvodnji piva bez prethodne obrade. Bio je potreban relativno veliki prostor za njihov prijevoz i čuvanje, te su takvi proizvodi bili relativno nestabilni i tijekom skladištenja su brzo gubili na kvaliteti. Idealni uvjeti za čuvanje hmeljnih šišarica je temperatura od 5 do maksimalno -20 °C, vlaga zraka 55 – 65% i udjel vlage šišarica od 11%. Hmeljni proizvodi, u odnosu na šišarice, imaju povećan udio gorkih i aromatskih sastojaka, manji volumen i manju masu. Hmeljni proizvodi koji se koriste u proizvodnji piva su: hmeljni peleti tipa 90, hmeljni peleti tipa 45, hmeljni ekstrakt, izomerizirani hmeljni ekstrakt i ekstrakt hmeljnih ulja. (Kunze, 2010.)

### 2.5.1 Hmeljni peleti

Jedan od najzastupljenijih hmeljnih proizvoda su **hmeljni peleti**. Oni su se počeli proizvoditi s ciljem smanjenja troškova transporta, skladištenja i doziranja u procesu proizvodnje piva.

#### Peleti tipa 90

U proizvodnji peleta tipa 90, od 100 kg, proizvodi se 90 kg praha, koji sadrži sve važne sastojke originalne šišarice hmelja. Peleti tipa 90 se proizvode tako da se najprije hmeljne šišarice pažljivo suše na temperature od 20 do 25 °C, a zatim vrućim zrakom temperature od 40 do 50 °C, do završnog udjela vode od 7 do 9%. Nakon toga prolaze postupak mljevenja do veličine čestica od 1 do 5 mm. Dobivena smjesa se tada miješa i oblikuje u pelete uz pomoć uređaja za peletiziranje koji ima kalup za oblikovanje sa cilindričnim rupama. Na taj se način mljeveni material preša i pretvara u tipičan cilindrični oblik peleta. Tijekom ovog procesa šišarica hmelja se ugrije što može dovesti do smanjenja kvalitete pa je, stoga važno ne dopustiti



da temperatura poraste iznad 50 °C. U daljnjem procesu pelete se hlade, čuvaju u silosu i pakiraju bez prisustva zraka, a paket se napuni sa  $CO_2$  ili dušikom kao zaštitnim plinom. Pelete treba čuvati na niskoj temperaturi od 1 do 3 °C jer pri višim temperaturama može doći stvaranja tvrdih smola koje uzrokuju generalno smanjenje njihove kvalitete. (Kunze, 2010.)



**Slika 4.** Hmeljne pelete tipa 90 (Anonymus, <https://www.brewps.com/el-dorado-hop-pellets-1-oz-usa.html>, pristupljeno 13.02.2020.)

#### **Peleti tipa 45**

Za proizvodnju peleta obogaćenih lupulinom (tip 45) koristi se činjenica da se sva smola i ulje nalaze u lupulinskim žljezdama koje imaju promjer od oko 0,15mm. Tijekom proizvodnje peleta, cilj je ukloniti lupulinske žlijezde iz šišarice i odvojiti dio vretenca i pricvjetne frakcije. Za to se koriste glodalice i sita, ali da bi se lupulinska žlijezda mogla mehanički obraditi, ona mora biti tvrda i ne smije biti ljepljiva. Usitnjavanje i prosijavanje se izvodi na vrlo niskim temperaturama, po mogućnosti na -35 °C. Fino mljeveni materijal sadrži lupulinske žlijezde i pola osušene mase šišarice. Gruba frakcija sastoji se od pravih pricvjetnih listova i vretenca pa se smatra otpadom. Za proizvodnju obogaćenih peleta, lupulinske žlijezde moraju biti netaknute i bez oštećenja, a da bi se to postiglo lupulinske žlijezde se moraju odvajati u nekoliko faza

prosijavanja. Izbor tehnike drobljenja i veličina otvora na sitima (150 do 500  $\mu\text{m}$ ) su presudni za dobro i efikasno odvajanje. Nakon peletiranja hmelj se isporučuje u jediničnim pakovanjima, najčešće mase od 8 ili 10 kg. Ambalaža za pakiranje sastoji se od unutarnjeg i vanjskog sloja od polietilenske folije, te središnjeg sloja od aluminijske folije. Tako zapakirani hmelj u vrećicama se stavlja u kartonske kutije i čuva u specijalnim skladištima kontrolirane temperature od oko 5°C. (Kunze, 2010.)

Posljednjih godina je u porastu trend korištenja obogaćenih peleta. Važan razlog je taj što se upotrebom obogaćenih peleta, kao rezultat smanjenja količine otpadnog materijala uklanjanjem dijela pricvjetnih listića i vretenca, smanjuje i količina polifenola u peletama. Peleti daju oko 10% više iskorištenja gorčine u odnosu na šišarice hmelja. To je uglavnom zbog brže raspodjele sadržaja u sladovini i posljedičnog povećanja njihove površine, što rezultira bržom ekstrakcijom i izomerizacijom. (Kunze, 2010.)

### **Izomerizirani peleti**

Osim hmeljnih peleta tipa 45 i 90, postoje i izomerizirani hmeljni peleti. Izomerizacija  $\alpha$ -kiselina se ubrzava dodatkom katalizatora za što se najčešće koristi magnezijev oksid. Takvi proizvodi imaju prednost pred standardnim hmeljnim peletima, jer se oni ne trebaju kuhati dulje vrijeme da bi se postigla izomerizacija. Prednosti izomeriziranih hmeljnih peleta su sljedeće: poboljšani prinos izo- $\alpha$ -kiselina, skraćeno vrijeme kuhanja čime se smanjuju troškovi za energiju i posljedično smanjene troškova hmeljnih proizvoda.

Takvi peleti se proizvode na sličan način kao peleti obogaćeni lupulinom. Razlike su: prije peletiranja se u samljevenu hmeljnu smjesu dodaje magnezijev oksid koji katalizira izomerizaciju  $\alpha$ -kiselina. Peleti zapakirani u zrako-nepropusne folije se, stavljaju u toplu komoru na temperature od 50 °C pri čemu dolazi do izomerizacije  $\alpha$ -kiselina. Dobiveni peleti se moraju držati na temperature od 1 do 3 °C, jer u protivnom u određenom vremenskom period dolazi do smanjenja njihove kvalitete. (Kunze, 2010.)

## Ekstrakti hmelja

Pod ekstrakcijom se podrazumijeva otapanje pojedinih komponenata iz krutine pomoću pogodnog otapala. U prehrambenoj industriji, interes je koncentriranje otopine do željene mjere isparavanjem otapala. Otapalo koje se danas koristi za proizvodnju hmeljnih ekstrakata je ponajprije tekući  $CO_2$  ili etanol, jer je ekstrakcija s metilen kloridom, što je dugo bila uobičajena metoda, prekinuta zbog očuvanja okoliša. Dva navedena otapala su posebno pogodna za ekstrakciju hmelja, jer potpuno otapaju smole i ulja hmelja. Upotreba drugih otapala uzrokovala je problem, zato što ekstrakti proizvedeni uz njih mogu sadržavati polifenole i nitrata koji nisu poželjni u pivu. (Kunze, 2010.)

**Ekstrakcija hmelja s etanolom:** Ekstrakcija hmelja etanolom je proces u kojem se šišarica hmelja provodi kroz uređaje za uklanjanje grubih predmeta i metala, a zatim se miješa u vijčanom transporteru s 90% -tnim etanolom. Smjesa šišarice hmelja i etanola se pumpa kroz vlažni mlin u kontinuirani ekstraktor s višestrukim strujama. Alkohol neprekidno teče u suprotnom smjeru od šišarice hmelja pri čemu se postiže bolja i efikasnija ekstrakcija njenih sastojaka. Gotovo potpuno ekstrahirana šišarica hmelja uklanja se iz ekstraktora i suši. Dobivena alkoholna smjesa sadrži sve korisne sastojke te se mora koncentrirati kako bi se dobio gotovi proizvod. To se vrši u višeslojnom isparivaču s koncentratorom. U sljedećem koraku obrade pomoću centrifuge dolazi do smanjenja sadržaja alkohola i razdvajanja u dvije faze – ekstrakt smole i ekstrakt tople vode. Nakon toga se pod vakuumom ( od oko 120 mbar) na 60 °C alkohol se kondenzira i potpuno odvodi parom. Na taj način se osigurava da više hmeljnog ulja ostaje u ekstraktu te se izomerizira manje alfa kiselina. Izdvojeni etanol se tada može ponovno vratiti u postupak. (Kunze, 2010.)

**Ekstrakcija hmelja s tekućim ugljičnim dioksidom :** Sadržaj šišarice hmelja je moguće otopiti pomoću tekućeg  $CO_2$ . Kako je  $CO_2$  u normalnim uvjetima plinovit, potrebno ga je određenim postupcima kondenzirati u tekuću fazu. Međutim, pod normalnim tlakom  $CO_2$  se ne može ukapiti. Tekuća faza  $CO_2$  postoji samo iznad trostruke točke na 5,1 bar i 217 Kelvina. Za ekstrakciju s tekućim  $CO_2$  koriste se temperature od oko 20 °C i pritisak oko 70 bara. Tada tekući  $CO_2$  postaje zasićen supstancama šišarice hmelja u ekstrakcijskoj posudi. U drugoj posudi  $CO_2$  isparava i ostavlja iza sebe nehlapljivi ekstrakt šišarice hmelja. Ispareni  $CO_2$  se ponovo komprimira i ukapljuje i vraća se u krug za ekstrakciju. Po kilogramu šišarice hmelja je potrebno

približno 20 kg tekućeg  $CO_2$  . Potrošnja energije je veća pa su korištenjem ove metode veći i troškovi. Međutim, dobiveni proizvod je vrlo čist pa se stoga čak jedna trećina žetve šišarica hmelja ekstrahira ovom metodom. (Kunze, 2010.)

## 2.6. Kemijski sastav šišarice hmelja

Prosječan kemijski sastav šišarica ovisi o genotipu kultivara i djelovanju ekoloških čimbenika. Za proizvodnju piva je najvažniji udjel hmeljnih smola i eteričnih, aromatičnih ulja. Ukupne hmeljne smole se dijele na tvrde smole i meke smole. Tvrde smole su netopive u heksanu, dok su meke smole topive u heksanu i dijele se na  $\alpha$ -kiseline i  $\beta$ -kiseline. (Slaćanin, 2016.)

**Tablica 1.** Prosječni kemijski sastav šišarice hmelja (Verzele 1986. , Lewis i Young 1995.)

| Sastojak             | Udjel % (Verzele, 1986.) | Udjel % (Lewis i Young, 1995.) |
|----------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Celuloza i lignin    | 40-50                    | 40,4                           |
| Proteini             | 15                       | 15                             |
| Voda                 | 8-12                     | 10                             |
| Pektin               | 2                        | 2                              |
| Pepeo                | 10                       | 8                              |
| Ulja,masti i voskovi | 0-25                     | 3,0                            |
| Eterična ulja        | 0,5-1,5                  | 0,5                            |
| Tanini               | /                        | 4,0                            |
| Polifenoli           | 2-5                      | /                              |
| Ukupne smole         | /                        | 15,0                           |
| Aminokiseline        | /                        | 0,1                            |
| $\alpha$ -kiseline   | 2-12                     | /                              |
| $\beta$ -kiseline    | 1-10                     | /                              |

Najvažniji sastojci šišarice hmelja su  $\alpha$ -kiseline,  $\beta$ -kiseline i eterična ulja. U ranoj fazi razvoja, biljka hmelja proizvodi samo blago gorke  $\beta$ -kiseline, koje izlučuje lupulinska žlijezda. Tijekom sazrijevanja dio tih  $\beta$ -kiselina pretvara se u puno gorče  $\alpha$ -kiseline. Ova konverzija, koja se odnosi samo na dio  $\beta$ -kiselina, jako ovisi o vremenskim uvjetima. Na primjer, vruća i suha razdoblja sazrijevanja ometaju ovaj postupak pretvorbe više nego hladna, vlažna ljeta.

**$\alpha$ -kiseline** su gorke supstance šišarice hmelja i jedne su od njenih najvažnijih sastojaka. U šišarici hmelja se pojavljuju 3 glavna homologa  $\alpha$ -kiselina: **humulon, kohumulon i adhumulon**. Humulon je najvažnija komponenta  $\alpha$ -kiselina, pošto daje najveći prinos gorkih svojstava pivu tokom kuhanja sladovine. Postupkom izomerizacije nastaje izohumulon koji je topljiv u sladovini i u najvećoj mjeri uzrokuje gorčinu piva. (Kunze, 2010.)

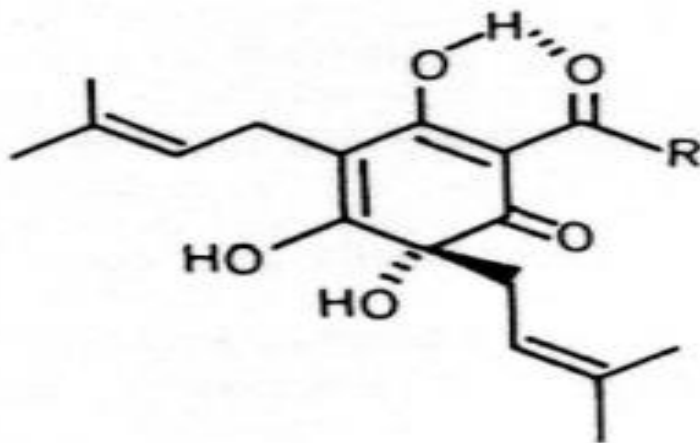
Udjel kohumulona važan je za kvalitetu gorčine piva. Mala količina kohumulona daje finu, harmoničnu i homogenu gorčinu, dok njegovi veći udjeli pivu daju neugodnu, grubu gorčinu. Udjel kohumulona je sortna osobina svakog hmelja. Sadržaj  $\alpha$ -kiselina u aromatičnim sortama hmelja u prosjeku iznosi 4 do 5%. Neke sorte hmelja, na primjer Northern Brewer, imaju veći udio  $\alpha$ -kiselina od 6 do 9%, ali često imaju i veći udio kohumulona koji iznosi preko 30% od ukupne frakcije  $\alpha$ -kiselina. Kao rezultat toga te sorte su gorče, ali zbog većeg udjela kohumulona nisu uvijek kvalitativno dobre kao druge sorte s malim udjelom kohumulona. (Kunze, 2010.)

Zbog prije spomenutih činjenica, uzgajivači hmelja danas uglavnom pokušavaju uzgajati sorte s malim udjelom kohumulona. Cilj je da udio kohumulona u ukupnom sadržaju  $\alpha$ -kiselina bude manji od 20 do 25%. Na osnovu kvantitativnog udjela  $\alpha$ -kiselina u suhoj tvari određuje se i potrebna količina hmeljnih proizvoda za proizvodnju piva. (Kunze, 2010.)

Zbog visoke tržišne vrijednosti  $\alpha$ -kiselina, posljednjih se desetljeća sve više uzgajaju sorte hmelja sa visokim udjelom tih sastojaka. U novije vrijeme na tržištu se nalaze visokokvalitetne sorte sa sadržajem  $\alpha$ -kiselina od 12 do 16% i istovremeno s udjelom kohumulona manjim od 25%. Primjeri takvih " $\alpha$ -sorti" su: Nugget, Target, Hallertauer Magnum i Hallertauer Taurus, s time da se udio takvih sorti neprestano povećava. U početku netopljive  $\alpha$ -kiseline se tijekom kuhanja sladovine pretvaraju u topljive izo- $\alpha$ -kiseline postupkom izomerizacije. One se dijelom

talože tijekom hlađenja i fermentacije piva, ali ipak veliki udio izo- $\alpha$ -kiselina pronalazi svoj put u pivu gdje su primarno zadužene za svojstvenu gorčinu gotovog proizvoda. (Kunze, 2010.)

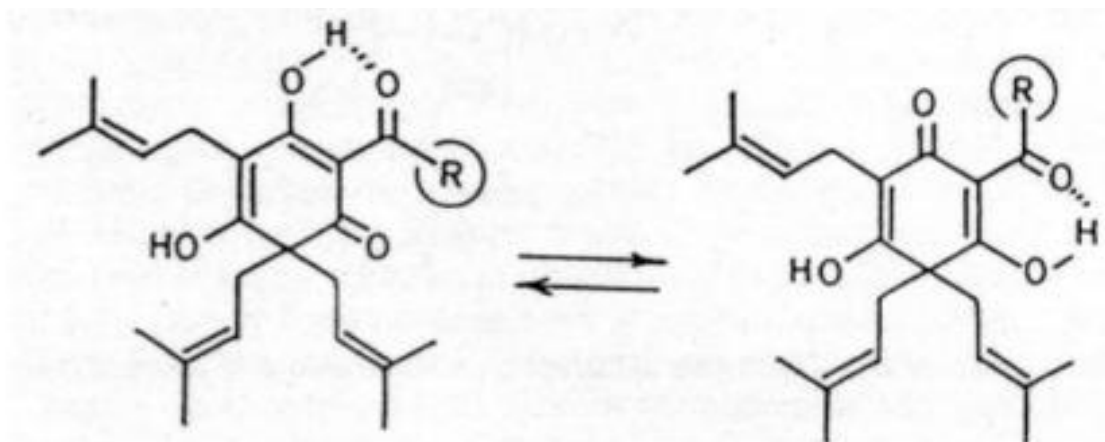
Gorke tvari su vrlo površinski aktivne i na taj način poboljšavaju stabilnost pjene piva te, također sprječavaju razvoj mikroorganizama u pivu. Ta bakteriostatska snaga nije osobito velika i ne zamjenjuje potrebne mjere za postizanje mikrobiološke stabilnosti piva. Zbog poroznosti membrane na lupulinskoj žlijezdi ona pruža samo malu zaštitu svom sadržaju. Zbog utjecaja kisika, viših temperatura i veće vlažnosti,  $\alpha$ -kiseline se sve više razgrađuju i stoga se može izračunati da će se pri temperaturi skladištenja od 18 ° C u dva mjeseca razgraditi do 25%  $\alpha$ -kiselina. To znači da postupak razgradnje  $\alpha$ -kiselina započinje odmah nakon njihove sinteze u lupulinskim žlijezdama što traje skroz do njihovog sazrijevanja. Iz toga proizlazi potreba da se hmeljne šišarice do trenutka njihove prerade skladište na hladnom, suhom i u atmosferi bez zraka. S obzirom da se  $\alpha$ -kiseline lako oksidiraju, najbolji način očuvanja njihovih svojstava je prerada hmelja u različite proizvode kao što su ekstrakti, peleti i prah od hmelja. Hmeljni ekstrakt koristi se za prilagođavanje gorčine piva prije punjenja u ambalažu. Prednosti upotrebe ekstrakta  $\alpha$ -kiselina su u tome što je masa manja za 80%, smanjen je volumen za 95% i 6 puta je veća gorčina od šišarica. (Kunze, 2010.)



**Slika 5.** Osnovna strukturna formula  $\alpha$ -kiselina (Košir, 1996.)

Drugi bitan sastojak šišarice hmelja su  **$\beta$ -kiseline**, a njihov utjecaj na kvalitetu piva još uvijek nije razjašnjen.  $\beta$ -kiseline su tvari poznatog kemijskog sastava, ali nepoznatog djelovanja. Slabo su topive u pivskoj sladovini, te se izlučuju u obliku taloga sa hmeljnim tropom.  $\beta$ -kiseline

su tvari koje teže podliježu oksidaciji i smjesa su homologa i analoga. Aromatski i gorki kultivari hmelja imaju različit omjer  $\alpha$  i  $\beta$  kiselina. (Kunze, 2010.)



**Slika 6.** Strukturna formula  $\beta$ -kiselina (Košir, 1996.)

Osim  $\alpha$ - i  $\beta$ -kiselina, spojevi koji imaju značajan utjecaj na konačni proizvod su **aromatske tvari ili eterična ulja**. Njihov udio u suhoj tvari šišarica iznosi između 0,5-1%, a po nekim istraživanjima do 3%. Eterična ulja su terpeniski ugljikovodici, a najzastupljeniji su mircen, humuleni i kariofileni. U pivu ih gotovo nema, jer ispare tijekom kuhanja sladovine, a nositelji arome su njihovi oksidacijski produkti. (Kunze, 2010.)

Plinska kromatografija je trenutno jedna od najčešće korištenih metoda za određivanje udjela pojedinih sastojaka eteričnih ulja šišarice hmelja. Međutim, na taj način se ne mogu izvući zaključci o interakciji pojedinih sastojaka koji određuju ukupnu aromu piva. Različiti sastav hmeljnog ulja specifičan je ovisno o sorti – razlikuju se oni koji su više cvjetni i oni koji imaju više izražene voćne arome.

**Aroma aktivne tvari** u eteričnom ulju hmelja su niz malo poznatih spojeva. Međutim, osobiti spojevi su **mirceni, linalol i nonanal**. Mircen daje aromi piva izvjesnu oštrinu i grubi

okus, pa je mircen nepoželjan, dok linalool, koji se u hmelju nalazi u dva izomera (R (-) linalol i S (+) linalol) pivu daje sasvim drugačije karakteristike. U šišaricama hmelja oko 90% otpada na R (-) linalol, međutim, omjer se mijenja tijekom postupka kuhanja sladovine u korist S (+) linalola. R (-) linalol je u više navrata potvrđen kao izrazito aktivna tvar okusa i mirisa, koja pivu daje karakterističnu aromu naranče i borovih iglica. Kao rezultat djelomičnog prijelaza R (-) linalola u manje karakterističan S (+) linalol, vrijedne komponente arome gube se u procesu kuhanja sladovine. Da bi se povećala aroma šišarice hmelja u pivu, uzgajaju se aromatične sorte hmelja koji pivu daju finu i karakterističnu aromu. Takve sorte hmelja imaju udjel  $\alpha$ -kiselina od 4 do 5%, s ciljanim udjelom kohumulona manjim od 20% i najvećim mogućim udjelom humulena u eteričnom ulju. Tijekom kuhanja sladovine, eterično ulje iz hmelja brzo isparava, a kako bi se zadržao što veći udjel tih spojeva, dio hmelja se dodaje pri kraju kuhanja sladovine ili za vrijeme obrade sladovine u vrtložnom taložniku. (Kunze, 2010.)

Ostali kemijski sastojci hmelja su **polifenoli i proteini**. **Proteini** uglavnom ne predstavljaju problem zbog male količine prisutne u hmelju i zato jer se istalože u vrtložnom taložniku. (Slaćanin, 2016.) U sastav **polifenola** ulaze tanini, flavonili, katehini i antocijanogeni od kojih su kvantitativno i kvalitativno najvažniji ovi posljednji (oko 80% ukupnih polifenola otpada na antocijanogene). Polifenoli mogu imati negativan i pozitivan utjecaj na kvalitetu piva. Negativan jer sudjeluju u stvaranju hladnog taloga i posljedično uzrokuju zamućenje piva, dok s druge strane njihovo antioksidacijsko djelovanje pozitivno utječe na stabilnost okusa piva. Šišarica hmelja sadrži 2 do 5% polifenola u suhoj tvari koji se gotovo u cijelosti nalaze u vretencu i pricvatnim listovima. (Kunze, 2010.)

## **2.7. Dodavanje hmeljnih proizvoda tokom kuhanja sladovine i izomerizacija $\alpha$ -kiselina**

Proces kuhanja sladovine traje od 50 do 60 minuta tijekom kojeg se dodaju hmeljni proizvodi. Važni procesi koji se događaju tijekom kuhanja sladovine su: ekstrakcija i transformacija spojeva iz hmelja, stvaranje i taloženje proteinsko-polifenolnih spojeva,



isparavanje vode, sterilizacija sladovine, uništavanje svih enzima, termička izloženost sladovine, snižavanje pH vrijednosti sladovine, stvaranje reducirajućih tvari i isparavanje nepoželjnih aroma.

Zbog svoje niske temperature vrelišta, eterična ulja vrlo brzo i lako ispare tijekom dugotrajnog kuhanja sladovine. Da se spriječi veliki gubitak tih aromatičnih spojeva i osigura da ih što više ostane u gotovom pivu, hmeljni peleti se najčešće dodaju 15 do 20 minuta prije kraja kuhanja. Ako se aromatični hmeljni peleti dodaju tijekom obrade sladovine u taložnjaku, to kasnije može prouzročiti nastajanje nepoželjne mutnoće u pivu. Uzrok tome je formiranje proteinsko-polifenolog taloga koji nastaje pri povišenim temperaturama. (Kunze, 2010.)

Prije je spomenuto da su  $\alpha$ -kislina netopive u vodi te da djelovanjem visoke temperature prelaze u topive izo- $\alpha$ -kislina. Pri tome treba imati na umu da se samo trećina dodane količine  $\alpha$ -kislina prevede u topivi oblik (izomerizira) tijekom kuhanja sladovine. Također, u naknadnom procesu proizvodnje piva dolazi do znatnog smanjenja djela tih spojeva, zbog čega se tijekom cijelog proizvodnog procesa prati iskorištenje  $\alpha$ -kislina. (Kunze, 2010.)

Iskorištenje izohumulona tijekom kuhanja sladovine i posljedično gorčina piva u velikoj mjeri ovise o sljedećim faktorima:

Priroda izokohumulona: Kohumulon daje najbolji prinos izokohumulona pa se korištenjem sorti hmelja s većim udjelom te frakcije (npr. Northern Brewer) dobiva pivo jače gorčine.

Trajanje kuhanja sladovine: produljenjem vremena kuhanja sladovine povećava se prinos izohumulona. Većina  $\alpha$ -kislina se izomerizira na početku kuhanja, a brzina izomerizacije progresivno opada kako se kuhanje nastavlja. Nakon jednosatnog kuhanja sladovine, trećina  $\alpha$ -kislina se izomerizira.

pH: viši pH uvijek daje bolju izomerizaciju, ali je gorčina dobivena pri nižem pH uravnoteženija i finija.

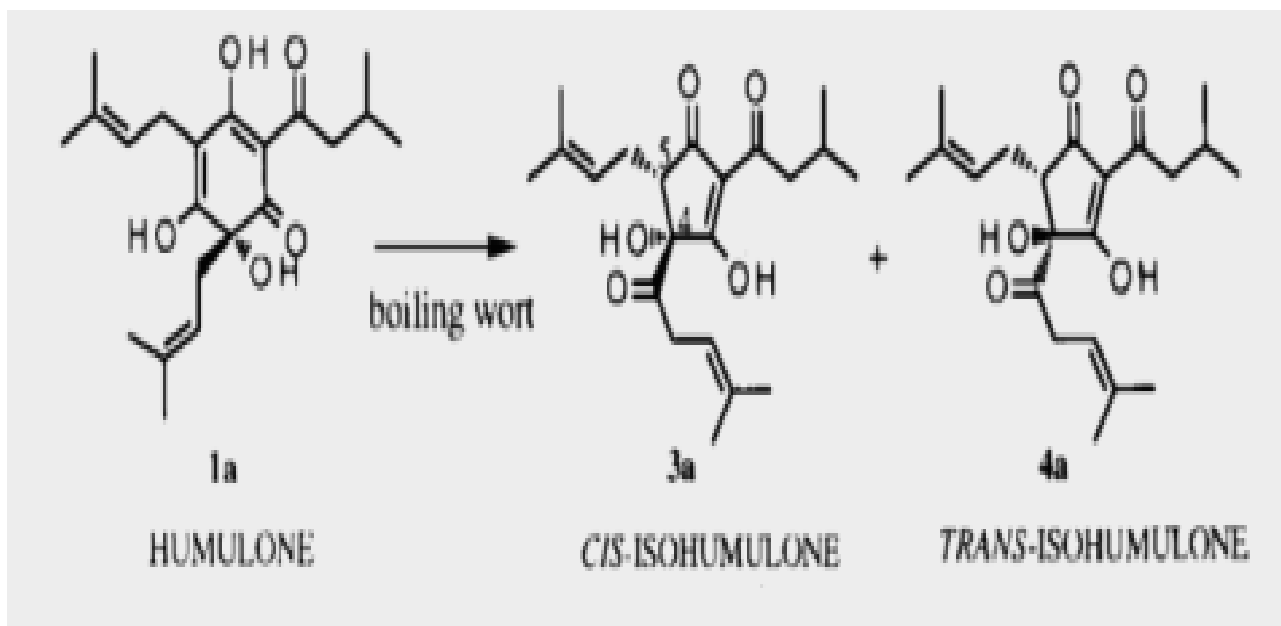
Koncentracija humulona: prinos izohumulona smanjuje se kako se povećava dodana količina hmeljnih proizvoda. Međutim, radi se o smanjenju prinosa do 10%.

Apsorpcija izohumulona na proteinsko-taninski talog: znatna količina izohumulona se apsorbira na proteinsko-taninski talog.

Veličina izdvojenih fragmenata hmelja: mljevenjem hmelja povećava se brzina ekstrakcije, a time i prinos gorkih spojeva. Zbog toga su hmeljni peleti najzastupljeniji u proizvodnji piva. (Kunze, 2010.)

### Izomerizacija $\alpha$ -kiselina

Jedna od bitnih kemijskih pretvorba tijekom kuhanja sladovine je toplinska izomerizacija  $\alpha$ -kiselina. Svaki humulon stvara dva epimerna izohumulona, koja se razlikuju kao cis-izohumulon i trans-izohumulon. Pojmovi trans i cis označavaju da ove skupine se razlikuju u rasporedu atoma s obzirom na određenu ravninu koja je zajednička za obje skupine. Na primjeru cis i trans izohumulona, radi se o razlici prostornog rasporeda tercijarne alkoholne skupine i prenilnog bočnog lanca, što je prikazano na slici 7. (Keukeleire, 1999.)



**Slika 7.** Pretvorba humulona u izohumulone (Keukeleire, 1999.)

Tokom kuhanja sladovine, te posljedično izomerizacijom triju glavnih  $\alpha$ -kiselina (humulon, kohumulon i adhumulon) nastaje šest glavnih izo- $\alpha$ -kiselina: cis-izohumulon i trans-izohumulon, cis-izokohumulon i trans-izokohumulon, cis-izoadhumulon i trans-izoadhumulon.

Omjer izohumulona ovisi o reakcijskim uvjetima i u pivskom mediju obično iznosi oko 2,5:1 u korist cis-izomera koji su mnogo stabilniji (vrijeme poluraspada > 5 godina) od trans-izomera (vrijeme poluraspada 1 godina). (Keukeleire, 1999.) Tijekom stajanja/čuvanja piva se taj omjer može dosta promijeniti što onda ima značajne posljedice na stabilnost okusa. Zato je važno postići najveći mogući sadržaj cis-izohumulona u mješavini izohumulona. Izo- $\alpha$ -kiseline su intenzivno gorke, gotovo ekvivalentno kininu, koji je referentni spoj za usporedbu gorčine. Prag osjetljivosti za u vodenoj otopini iznosi oko 6 ppm. Koncentracija izo- $\alpha$ -kiselina uvelike varira ovisno o stilu piva, od 15 ppm kod tipičnih američkih lager piva, do gotovo 100 ppm, kod vrlo gorkih engleskih ale piva. (Keukeleire, 1999.)

Iskorištenje kohumulona bolje je nego kod ostalih  $\alpha$ -kiselina, zbog njegovog polarnog karaktera koji mu pruža bolju topljivost u vodi. Međutim, veći udjeli izokohumulona pivu daju neugodnu, grubu gorčinu.

Stupanj izomerizacije  $\alpha$ -kiselina iz hmelja, ograničena topljivost  $\alpha$ -kiselina u sladovini i pH sladovine (5-5,5 pH), su kritični faktori. Bolje iskorištenje hmelja se postiže korištenjem hmeljnih ekstrakata koji sadrže udio  $\alpha$ -kiselina od 40-50% . (Keukeleire, 1999.)

Nove tehnologije usmjerene su na iskorištenje punog potencijala hmeljnih proizvoda. Detaljno poznavanje izomerizacije  $\alpha$ -kiselina omogućuje preciznu kontrolu razine izo- $\alpha$ -kiselina u pivu te time i poželjnu razinu gorčine piva. (Keukeleire, 1999.)

### **3. Eksperimentalni dio**

#### **3.1. Materijali rada**

Za određivanje gorčine u sladovini i gotovom pivu korišten je UV spektrofotometar. Metoda za određivanje je izo-oktan metoda, koja se svakodnevno koristi pri određivanju gorkih tvari, uglavnom izo- $\alpha$ -kiselina. Gorke tvari ekstrahiraju se iz zakiseljenog uzorka sa izo-oktanom. Apsorbancija ekstrakta izo-oktana mjeri se pri 275 nm, prema slijepoj probi – čistom izo-oktanu. Sva ispitivanja provedena u ovome radu su obavljena u kemijskom laboratoriju Zagrebačke pivovare d.o.o.

#### Oprema:

UV spektrofotometar – Hach DR 6000

Kvarcne kivete (10 mm optička dužina)

Centrifuga (operativne brzine 3000 rpm)

Graduirane tikvice (50 ili 100 ml) ili kivete za centrifuge

Rotacijski mješač (shaker)

#### Reagensi:

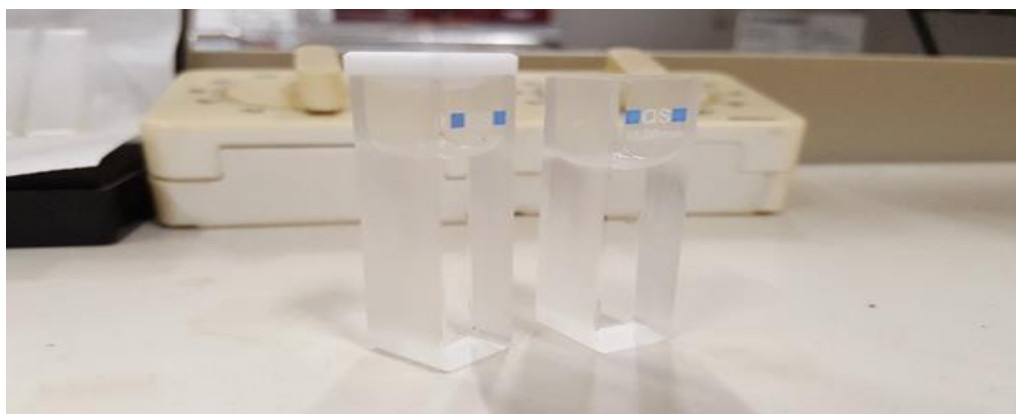
Izo-oktan (apsorbacija mora biti ispod 0,010 kada se mjeri pri 275 nm prema slijepoj probi)

Oktanol

Klorovodična kiselina (HCl 6N)



**Slika 8.** UV Spektrofotometar i menzura za pripremu otopine



**Slika 9.** Kvarcne kivete, 10 mm

### 3.2. Metode rada

Određivanje gorkih tvari provodi se izo-oktan metodom koja se primjenjuje za sve tipove izbistrene sladovine i sve tipove filtriranih piva. Mutni uzorci se prethodno moraju izbistriti centrifugiranjem. Rezultati mjerenja su valjani samo ako uzorak ne sadrži sljedeće komponente: n-heptil-4-hidroksibenzoat, saharin, salicilnu i sorbinsku kiselinu zbog toga jer se ti spojevi također ekstrahiraju sa izo-oktanom i apsorbiraju elektromagnetsko zračenje pri 275 nm. Njihovo prisustvo može se detektirati promatranjem oblika apsorpcijske krivulje, a ta metoda se također primjenjuje za piva koja sadrže reducirane gorke tvari: rho-izohumulon, tetrahidro-izohumulon i heksahidro-izohumulon. Međutim, reducirane gorke tvari ne apsorbiraju elektromagnetsko zračenje isto kao izo-alfa humuloni, pa rezultati neće utjecati na sumu različitih gorkih tvari prisutnih u uzorku. Štoviše, budući da oni ne pokazuju istu gorčinu, neće ni utjecati na konačni rezultat.

Sami **princip rada** je ekstrahiranje gorkih tvari (uglavnom izo- $\alpha$ -kiselina) izo-oktanom iz zakiseljenog uzorka. Apsorpcija ekstrakta izo-oktana mjeri se pri 275nm, prema slijepoj probi- čistom izo-oktanu. Kod određivanja gorkih tvari izo-oktan metodom, mora se pridržavati određenih **mjera opreza**. Prilikom pipetiranja svih kemikalija obvezno je koristiti propipetor ili pipetor. Razlika je da propipetor koristimo kod otrovnih ili korozivnih tekućina. Za rukovanje kloridnom kiselinom i izo-oktanom koriste se rukavice od nitrilne gume, ne udisati pare, izbjegavati dodir sa supstancom, omogućiti ulazak svježeg zraka u zatvorene prostorije. Za rukovanje oktanolom također se koriste rukavice od nitrilne gume.

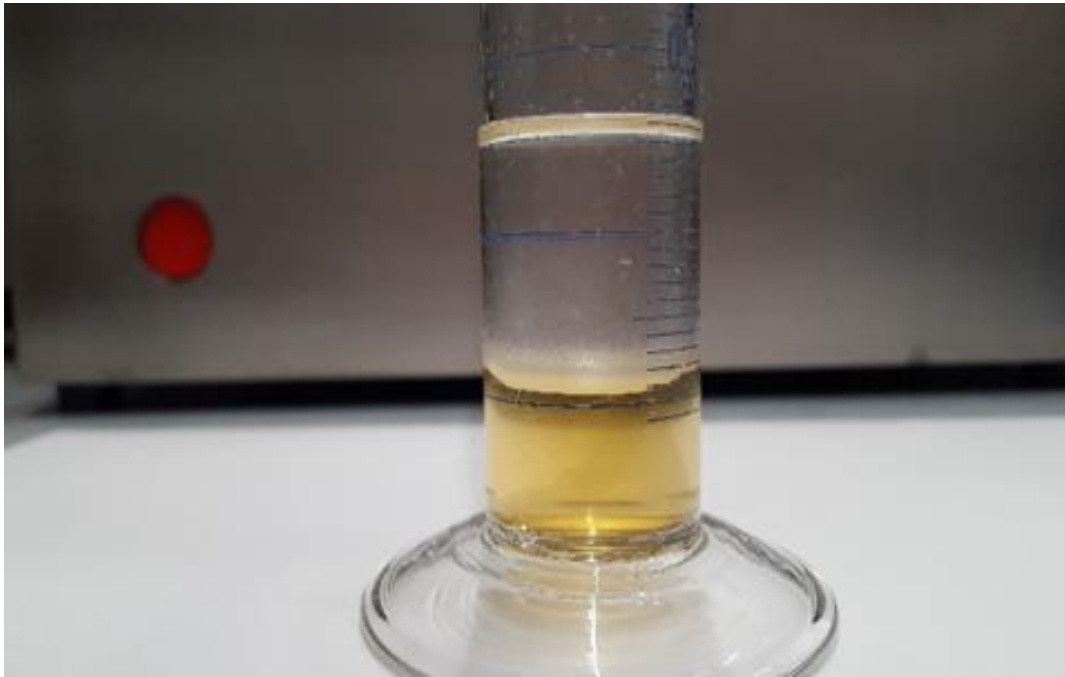
### Priprema uzorka za određivanje gorčine

Budući da se gorke tvari koncentriraju u pjenu, sve mjere trebaju biti poduzete kako bi se izbjeglo pjenjenje uzorka pri samom uzorkovanju. U bocu koja sadrži uzorak se kapne nekoliko kapi oktanola, a preporuča se i korištenje spirale prilikom točenja uzorka. Mutni uzorci se centrifugiraju pri 3000 rpm kroz 15 minuta. S obzirom da je optimalna temperatura uzorka za analizu oko 20 °C, svi oni koji su hladniji se moraju zagrijati u vodenoj kupelji. Sve uzorke piva je bitno degazirati bez gubitka pjene, za što se preporuča lagano miješanje električnom mješalicom. Uzorak ne smije biti mutan i imati miris po pivu, također ne smije na površini sadržavati ni male količine pjene. Dobro pripremljen uzorak bistrog piva ne smije biti mutan, te mora imati miris po oktanolu.

### Procedura određivanja gorkih tvari

Potrebno je točno i bez pjenjenja otpipetirati 10 ml degaziranog piva ili 5 ml sladovine u građiranu tikvicu. Dodaje se 1 ml klorovodične kiseline (HCl 3M) ili 0,5 ml (HCl 6M) i 20 ml izo-oktana. Odmah nakon toga je potrebno tikvicu mućkati u horizontalnom položaju sa amplitudom od oko 20 cm kroz 60 sekundi ili mućkati u rotirajućoj tresilici kroz 15 minuta. Radni uvjeti se moraju uspostaviti za svaku tresilicu posebno mjerenjem apsorbancije u jednakim intervalima tijekom mućkanja, što se radi tako dugo dok se više ne primjećuje daljnje povećanje apsorbancije. Nakon mućkanja je potrebno uzorak ostaviti 20 minuta i pričekati da se razdvoje slojevi. To se može brže postići centrifugiranjem 3000 rpm u trajanju od 3 minute. Odvojeno pivo je žute boje, sloj klorovodične kiseline je bijeli, dok je izo-oktanski sloj proziran. Dio između dva sloja mora biti manji od 5 mm, ako nije tako, ekstrakcija se mora ponoviti na novom uzorku. Postavljanjem vrha pipete otprilike 0,5 cm iznad međufaznog dijela se otpipetira izo-oktanski ekstrakt te se prebaci u kivetu. Izmjeri se apsorbancija pri 275 nm, koristeći izo-oktan kao slijepu probu. Kivete se stave u spektrofotometar gdje na prvo mjesto ide slijepa proba, a na

drugo uzorak. Na ekranu spektrofotometra se prikaže rezultat koji se zaokružuje na jednu decimalu.



**Slika 10.** Slojevi nakon separacije uzorka

( žuti sloj – odvojeno pivo, bijeli sloj – klorovodična kiselina, prozirni sloj – izo-oktan)

Važne napomene:

1. Ukoliko se doda previse oktanola (više od 2 kapi na 100 ml) može doći do nešto nižih rezultata.
2. Ekstrakcija se mora započeti što prije nakon dodavanja kiseline u uzorak
3. Važno je pažljivo pratiti upute o korištenju, kalibraciji i održavanju spektrofotometra.



## 4. Rezultati

Tablica 2. prikazuje rezultate proba iskoristivosti hmeljnih proizvoda u 3 uzorka piva i standard pri određivanju iskorištenja također prikazan kroz 3 uzorka piva. Ujedno, tablica prikazuje u kojem fermentoru se nalazio određeni uzorak te njegovu gorčinu tokom odležavanja.

$BU (57) = 57 \times A_{275}$  – formula izračuna gorčine na spektrofotometru sa faktorom 57

BU – bitterness unit, jedinica gorčine

$A_{275}$  - apsorbancija pri 275 nm mjerenja prema slijepoj probi

**Tablica 2.** Rezultati proba i standard iskoristivosti hmeljnih proizvoda

| PROBA    | Cilindrično konusni fermentor (CCT) | Gorčina tokom odležavanja ( <i>Cold aging</i> ) (BU) | Iskoristivost hmeljnih proizvoda (%) |
|----------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Pivo 1   | CCT-11                              | 32,70 BU   | 45,4%                                |
| Pivo 2   | CCT-15                              | 32,50 BU   | 42,3%                                |
| Pivo 3   | CCT-9                               | 34,60 BU   | 41%                                  |
| STANDARD |                                     |  |                                      |
| Pivo 1   | CCT-10                              | 31,90 BU   | 41,4%                                |
| Pivo 2   | CCT-14                              | 24,60 BU   | 42,6%                                |
| Pivo 3   | CCT-10                              | 34,60 BU   | 41,3%                                |

Za navedene probe iskoristivosti hmeljnih proizvoda, prilikom kuhanja sladovine, u varionici su korišteni hmeljni peleti tipa 90, sorte **Magnum** sa sadržajem  $\alpha$ -kiselina od 12,3%. Tijekom filtracije, za podešavanje gorčine, korištena su dva tipa hmeljnih ekstrakta: **Tetra Hop** hmeljni ekstrakt, koncentracije 3 ppm, sa sadržajem  $\alpha$ -kiselina od 9% i **Izo Alfa**, koncentracije 0,5 ppm, sa sadržajem  $\alpha$ -kiselina od 30%.

**Tablica 3.** Rezultat iskoristivosti hmeljnih proizvoda na ispitivanom uzorku piva

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| Hmeljni proizvodi dodani tokom kuhanja sladovine (kg $\alpha$ -kiselina) | 28,48kg                       |
| Hmeljni ekstrakti dodani tokom filtracije piva                           | 0,42kg (Tetra Hop + Izo Alfa) |
| Tetra Hop (kg $\alpha$ -kiselina)  | 0,27 kg                       |
| Izo Alfa (kg $\alpha$ -kiselina)   | 0,15kg                        |
| Ukupna količina $\alpha$ -kiselina (kg)                                  | 28,9 kg                       |
| Ukupni volumen filtriranog piva (hl)                                     | 5680hl                        |
| Prosječna gorčina ispitivanog piva (BU)                                  | 21BU                          |
| Količina $\alpha$ -kiselina (g) / Volumen filtriranog piva (hl) g AA/hl  | 51g                           |
| Iskoristivost hmeljnih proizvoda (%)                                     | 41,3%                         |

Tablica 3. prikazuje sve podatke potrebne za izračun iskoristivosti hmeljnih proizvoda tokom kuhanja sladovine na jednom od uzoraka ispitivanog piva.

Primjer izračuna iskoristivosti hmeljnih proizvoda:

$$\frac{\text{Prosječna gorčina piva (BU)}}{\text{g AA/hl}} = \frac{21\text{BU}}{51\text{g}} = 0,413 \times 100 = 41,3\%$$

Prosječna gorčina piva – To je gorčina piva nakon doziranja hmeljnih proizvoda tokom kuhanja sladovine i korekcije gorčine tokom filtracije. Prosječna gorčina se određuje UV spektrofotometrom.

AA – Alfa kiseline (*Alfa acids*)

## 5. Rasprava

U proizvodnji sladovine oko 33%  $\alpha$ -kiselina dostupnih u hmeljnim proizvodima prelazi u otopinu. Za vrijeme naknadnih procesa u proizvodnji piva također dolazi do daljnjih gubitaka uzrokovanih adsorpcijom izo- $\alpha$ -kiselina na topli i hladni talog, kvasce tijekom i nakon fermentacije, taloženjem uzrokovanim niskom temperaturom odležavanja i dr. Zbog toga se ukupno iskorištenje hmelja dodatno smanjuje te rijetko prelazi 40%, s time da može biti čak i puno niže – oko 10%. Prilikom kuhanja sladovine s malim postotkom neprevrelog ekstrakta i upotrebe malih količina dodanih hmeljnih proizvoda primjećeno je veće iskorištenje. Također, poznato je da je glavni ograničavajući čimbenik u iskorištenju hmelja upravo topljivost humulona i ostalih  $\alpha$ -kiselina – samo 50 – 60% čistog humulona izomerizira tijekom kuhanja u trajanju od 1,5 h. Iskorištenje se poboljšava doziranjem izomeriziranih ekstrakta nakon fermentacije. S obzirom na relativno malo iskorištenje hmelja, neke pivovare za vrijeme kuhanja sladovine dodaju malu količinu hmeljnih proizvoda (najčešće peleta), a onda željenu gorčinu postižu dodavanjem izomeriziranih ekstrakta nakon fermentacije. Postoje i slučajevi kada pivovare gorčinu svojeg piva podešavaju isključivo dodavanjem izomeriziranih ekstrakta nakon fermentacije. Za razliku od prije spomenutih industrijskih pivovara, zanatske (“craft”) pivovare u Hrvatskoj u pravilu još uvijek za postizanje gorčine i arome svojih piva koriste isključivo hmeljne pelete.

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti, da se dodavanjem adekvatne količine hmeljnih proizvoda (peleta) za vrijeme kuhanja sladovine te kasnijom korekcijom gorčine dodavanjem izomeriziranih ekstrakta tijekom filtracije piva, postiže željena gorčina gotovog proizvoda. Poželjna iskoristivost hmeljnih proizvoda ovisi o mnogo faktora, kao što su: pravilni uzgoj biljke hmelja, način i tehnologija obrade šišarice hmelja u hmeljni proizvod ili ekstrakt, vrijeme kuhanja sladovine, postotak neprevrelog ekstrakta, pH sladovine i dr. Ulaganjem u kvalitetne sirovine i dobrim poznavanjem tehnologije ekstrakcije  $\alpha$ -kiselina iz šišarica hmelja, postiže se dobra iskoristivost hmeljnih proizvoda i u konačnici završni proizvod prepoznatljivog gorkog okusa i hmeljne arome. (Briggs i sur., 2004.)

## 6. Zaključak

Prema navedenim rezultatima proba, može se zaključiti da je iskorištenje hmelja bolje od navedenih rezultata prijašnjih radova i istraživanja. Faktori koji su utjecali na takav pozitivan rezultat su: doziranje hmeljnih peleta s visokim udjelom  $\alpha$ -kiselina i korekcija gorčine piva s dva tipa hmeljnih ekstrakta. Doziranjem hmeljnih peleta tipa 90, sorte Magnum, na početku kuhanja sladovine, postigao se željeni stupanj izomerizacije  $\alpha$ -kiselina. Korekcijom gorčine tokom filtracije, postigla se željena gorčina piva i ujedno pospješila iskoristivost hmeljnih proizvoda. Sva istraživanja i rezultati ovoga rada, pokazuju da bolji rezultati iskoristivosti hmelja od prijašnjih, uvelike ovise o korištenju kvalitetnih sorti hmelja s visokim udjelom  $\alpha$ -kiselina i hmeljnim ekstraktima kojima pospješujemo iskoristivost i podešavamo željenu gorčinu piva.

## 7. Literatura

1. Briggs D. E., Boulton C. A., Brookes P. A., Stevens R. (2004.): Brewing Science and practice, Abington Cambridge, England, str. 4, str. 227-230, str. 270-272
2. Dijana Savić, (2015.) <https://p-portal.net/uzgoj-hmelja/>, pristupljeno 16.03.2020.
3. Interna dokumentacija Zagrebačka pivovara d.o.o. (2017.)
4. Keukeleire D. D., (1999.): Fundamentals of beer and hop chemistry, University of Gent, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Gent, Belgium, str. 109-110
5. Kunze W. (2010.): Technology Brewing and Malting, VLB Berlin, Germany, str. 59-78, str. 324-325, str. 368-370
6. Lesički, (2008.) <https://pivnica.net/i-mi-hmelj-za-trku-imamo/255/> , pristupljeno 16.03.2020.
7. Lewis M. J., Young T. W., (2002.): Brewing Second Edition, Kluwer Academic, New York, str. 266
8. Marić V. (2009.) : Tehnologija piva, Karlovac, str. 18-19
9. Neve R. A., (1991.): Hops, Bury St. Edmunds, Suffolk, str. 25-26
10. Slaćanin F. (2016.) : Sirovine pivarske industrije (interna skripta), Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, str. 2-15, str. 65, str. 106-146, str. 170-173, str. 192-201

## 8. Popis priloga

**Tablica 1.** Prosječni kemijski sastav šišarice hmelja (Verzele 1986. , Lewis i Young 1995.)

**Tablica 2.** Rezultati proba i standard iskoristivosti hmeljnih proizvoda

**Tablica 3.** Rezultat iskoristivosti hmeljnih proizvoda na ispitivanom uzorku piva

**Slika 1.** Struktura šišarice hmelja ( Anonymus, <https://sixpoint.com/introducing-our-latest-year-round-can-resin/> pristupljeno 25.11.2019.)

**Slika 2.** Primjer hmeljarnika (Anonymus, <https://crosbyhops.com/> pristupljeno 25.11.2019.)

**Slika 3.** Stacionarni stroj za obiranje šišarica hmelja (Anonymus, <https://milocalhops.com/about/> pristupljeno 25.11.2019.)

**Slika 4.** Hmeljne pelete tipa 90 (Anonymus, <https://www.brewps.com/el-dorado-hop-pellets-1-oz-usa.html>, pristupljeno 13.02.2020.)

**Slika 5.** Osnovna strukturna formula  $\alpha$ -kiselina (Košir, 1996.)

**Slika 6.** Strukturna formula  $\beta$ -kiselina (Košir, 1996.)

**Slika 7.** Pretvorba humulona u izohumulone (Keukeleire, 1999.)

**Slika 8.** UV Spektrofotometar i menzura za pripremu otopine (Zagrebačka pivovara d.o.o.)

**Slika 9.** Kvarcne kivete, 10 mm (Zagrebačka pivovara d.o.o.)

**Slika 10.** Slojevi nakon separacije uzorka (Zagrebačka pivovara d.o.o.)