

Vliv skladování chmelových pelet na kvalitu piva

Impact of Hop Pellets Storage On Beer Quality

ALEXANDR MIKYŠKA¹, KAREL KROFTA², DANUŠA HAŠKOVÁ¹, JIŘÍ ČULÍK¹, PAVEL ČEJKA¹

¹ Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Lípová 15, 120 44 Praha / Research Institute of Brewing and Malting, Lípová 15, 120 44 Praha 2, Czech Republic

² Chmelářský institut, Kadaňská 2525, 438 46 Žatec, Česká republika / Hop Research Institute, Kadaňská 2525, 438 46 Žatec, Czech Republic
email: mikyska@beerresearch.cz

Mikyška, A. – Krofta, K. – Hašková, D. – Čulík, J. – Čejka, P.: Vliv skladování chmelových pelet na kvalitu piva. Kvasny Prum. 58, 2012, č. 5, s. 148–154.

Pokusné várky (50 l) 12 % celoskladového světlého ležáckého piva byly chmeleny buď čerstvým chmelem, nebo peletami skladovanými jeden rok v originálním balení při teplotě 20 °C. Byly použity odrůdy Žatecký poloraný červeňák a Premiant. Při shodné dávce alfa kyseliny měla piva chmelená starými chmely hořkost o 2 j.h. nižší. Úbytky hořkosti v průběhu skladování byly srovnatelné. Obsah karbonylových látek v čerstvých pivech i po 6 měsících skladování závisel na stáří chmele. V čerstvých pivech ze starých chmelů byl vyšší obsah Streckerových aldehydů a v průběhu skladování byl zjištěn vyšší nárůst obsahu karbonylů z mastných kyselin. Čerstvá i skladovaná piva chmelená čerstvým chmelem byla hodnocena v celkovém dojmu mírně lépe v porovnání s várkami chmelenými starými chmely. Koloidní trvanlivost piv chmelených čerstvým chmelem byla znatelně prodloužena v porovnání s aplikací starých chmelů.

Mikyška, A. – Krofta, K. – Hašková, D. – Čulík, J. – Čejka, P.: Impact of hop pellets storage on beer quality. Kvasny Prum. 58, 2012, No. 5, p. 148–154.

Experimental brews (50 L) of 12% all-malt pale lager beers were hopped either by fresh hops or by hop pellets stored in original packs at 20 °C for one year. Saaz and Premiant varieties were used. At the same dose of alpha acids, the beers hopped by aged hops had 2 B.U lower bitterness. Decreases of bitterness during beer storage were comparable. Carbonyl compounds content in both fresh beers and beers after 6 months storage depended on hop age. Beers from aged hops had higher content of Strecker aldehydes when fresh and higher increase of fatty acid carbonyls during storage. Both fresh and stored beers hopped by fresh hops scored marginally better in overall assessment compared to the beers hopped by old hops. Shelf life of beers hopped by fresh hops was markedly prolonged in comparison to aged hop application.

Mikyška, A. – Krofta, K. – Hašková, D. – Čulík, J. – Čejka, P.: Der Einfluss der Hopfenpelletslagerung auf die Qualität des Bieres. Kvasny Prum. 58, 2012, Nr. 5, S. 148–154.

Die aus der Gesamtmalzschüttung hergestellten Probesude des hellen Lagerbieres (Stammwürze 12%) wurden entweder mit frischem Hopfen oder mit dem ein Jahr in der originellen Verpackung bei der Temperatur 20 °C gelagerte Hopfenpelleten gehopft. Es wurden die Hopfensorten Saaz halbfrüher Rothopfen und Premiant angewandt. Bei der gleichen Hopfenmenge der Alfasäuren wurde die Bitternis des mit ein Jahr altem angewandten Hopfen Bieres um 2 Bittereinheiten niedriger festgestellt. Im Zeitraum der Lagerung wurde bei beiden Sorten die Bitternissabnahme vergleichbar. Auch nach sechs Monaten Lagerung hing der Gehalt an Carbonyl Stoffen im frischen Bier von Hopfenalter ab. Im frischen Bier hergestellten vom alten Hopfen wurde ein höherer Gehalt an Strecker Aldehyden, im Laufe der Lagerung wurde ein höheres Wachstum des Gehalts an Carbonylen aus der fetten Säuren ermittelt. Das mit frischem Hopfen gehopfte frische Bier und gelagertes Bier im gesamten Eindruck wurde ein bißchen besser ausgewertet als die mit altem Hopfen gehopfte Biere. Die kolloidale Stabilität des mit frischem Hopfen gehopften Bieres wurde wesentlich verlängert als das mit altem Hopfen gehopfte Bier.

Klíčová slova: antioxidanty, skladování chmele, polyfenoly, pivo, senzorická stabilita

Keywords: antioxidants, hop storage, polyphenols, beer, flavor stability

1 ÚVOD

Převážná část sušeného chmele se po sklizni zpracovává na chmelové výrobky. Minoritní část se používá v původní hlávkové formě po slisování (2 %). Většina chmele je zpracována na pelety (60 %) a chmelové extrakty (20 %), zbytek je určen pro izomerizované produkty (Biendl 2010). Lisovaný chmel či pelety jsou baleny do nepropustných evakuovaných obalů.

Složení sekundárních metabolitů chmelové hlávky se mění nejen v průběhu zrání na chmelové rostlině, ale i při posklizňovém zpracování, skladování a přepravě k zákazníkům (Forster 2001, Krofta et al. 2003). Rychlost stárnutí chmele je ovlivňována řadou faktorů, z nichž nejdůležitější jsou čas, teplota, přístup vzduchu, případně i světlo, a je rovněž závislá na odrůdě chmele (Wain, Baker 1977). Při skladování dochází ve chmelu k akumulaci oxidačních produktů rozkladu alfa a beta kyselin jako jsou např. humulinová kyselina a hulupony. Tento proces se v pivu projevuje větším množstvím hořkých látek jiných než iso-alfa hořké látky. Kowaka et al. (1983) zjistil, že tyto tak zvané neisohumulonové hořké látky (NIBC) mají pozoruhodný vliv na hořkou chuť piva.

1 INTRODUCTION

Most of dried hops are processed to hop products after crop harvest. Only small amount (2%) is marketed in the form of raw hops. Most of hops are processed to hop pellets (60%) and hop extracts (20%), remaining is allotted to isomerised product (Biendl 2010). Pressed raw hops or pellets are packed in impermeable evacuated containers.

Composition of secondary metabolites of hops changes not only during maturation before harvest, but during post-harvest processing, storage and transport to customers as well (Forster 2001, Krofta et al. 2003). Aging of hops is affected by many factors from which time, temperature, access of oxygen and light are the most relevant, ageing depends on hop variety too (Wain, Baker 1977). Oxidation products of alpha and beta acids like humulinic acid and hulupones accumulate in the course of hops ageing. This process has an impact on greater amount of non iso-alpha bitter substances in beer. Kowaka et al. (1983) found that so-called non-isohumulone bitter compounds (NIBC) have a remarkable effect on bitter flavour of beer. When using old hops, the concentration of NIBC in beer increases.

Při použití starých chmelů se koncentrace NIBC v pivu zvyšuje. Tyto látky byly autory Ono et al. (1985) nazvány S-fractione. Podle těchto autorů piva s vysokou koncentrací S-fractione mají drsnou svrakovou hořkost. Podobnou problematikou se zabývali také Wackerbauer a Balzer (1992). Přidávali NIBC a isohumulony k nechmelenému pivu a porovnávali efekt NIBC na intenzitu a kvalitu hořkosti. Zjistili, že hořčící potenciál NIBC je slabý. Kvalita hořké chuti při použití čistých isohumulonů nebyla v žádném případě lepší.

Studie stárnutí chmele a chmelových výrobků jsou zaměřeny na chmelové pryskyřice a silice. Dalšími pivovarsky významnými látkami chmele jsou polyfenoly. Polyfenolové a volné fenolové látky jsou hlavními antioxidanty ve chmelu (Krofta et al. 2008), redukční schopnost byla prokázána i u hořkých kyselin (Lermusieau et al. 2001, Liu et al. 2007). Obsah celkových polyfenolů ve chmelu je přibližně 2 až 6 %, množství a složení polyfenolových látek závisí na odrůdě chmele (Lermusieau et al. 2001, Mikyška et al. 2008, Forster et al. 2002). Polyfenolové látky chmele ovlivňují antioxidační aktivitu piva, některými autory byl prokázán i jasný vztah k tvorbě aldehydů staré chuti a senzorycké stabilitě piva (Boivin 2008, Dostálek, Karabín 2007, Mikyška et al. 2011, Mikyška et al. 2010, Forster 2007). Použití chmele významně snižuje tvorbu Streckerových aldehydů v průběhu skladování piva v porovnání s pivem uvařeným bez chmele (Methner et al. 2007). Polyfenoly, zejména kondenzované struktury flavanolů a flavonolů, jsou původcem koloidních zákalů tříslobílkovinné povahy v pivu a snižují jeho trvanlivost (Steiner et al. 2010). V neposlední řadě jsou některé polyfenolové látky samy o sobě senzorycky aktivními sloučeninami s vlivem na modifikaci charakteru hořkosti a pravděpodobně i plnost chuti piva (Goiris et al. 2007, McLaughlin et al. 2008).

Cílem provedené studie bylo získat poznatky o vlivu chmelení skladovaným chmelem na senzoryckou kvalitu a stabilitu piv v důsledku změn chmelových pryskyřic, polyfenolů a antiradikálové aktivity při dlouhodobém skladování chmelových pelet. V současném období velké nadprodukce chmele existuje velká pravděpodobnost, že u obchodníků i v pivovarech vzniknou značné zásoby chmelových výrobků. Časový interval mezi sklizní a aplikací chmele ve varně může tak být i několik let. Otázka změny kvality chmele při dlouhodobém skladování je za této situace velmi aktuální.

2 MATERIÁL A METODY

2.1 Pokusné várky

Byla uvařena série čtyř pokusných várek (50 l) 12 % celoskladového světlého ležáckého piva. Várky byly chmeleny buď čerstvým lisovaným chmelem odrůd Žatecký červeňák a Premiant (ŽPČ-F, Premiant-F), nebo peletami stejných odrůd skladovanými jeden rok v originálním balení při teplotě 20 °C (ŽPČ-A, Premiant-A). S ohledem na velké ztráty isohumulonů v malém pokusném pivovaru a průměrnou hořkost českých komerčních ležáckých piv 26 jednotek EBC (Čejka et al. 2004) byla kalkulována kompromisní dávka chmelových surovin na 10 mg alfa-kyselin na 1 litr. Výsledná hořkost piv byla 22 ± 2 jednotek EBC. Pelety nebo lisované chmele byly aplikovány ve třech dávkách, 30 % na začátku, 50 % po 30 min a 20 % 15 min před koncem 90minutového chmelovaru.

Kaly byly separovány v sedimentační nádobě, zchlazená mladina byla provzdušněna na jednotnou úroveň rozpuštěného kyslíku (7 mg/l) a zakvašena lisovanými kvasnicemi kmene č. 95 sbírky pivovarských kvasinek VÚPS. Senzorický profil piva je tvořen především v průběhu kvašení a zrání. Tvorba a rozklad senzorycky aktivních látek závisí na jejich obsahu nebo obsahu jejich prekurzorů v mladině stejně jako na fyziologickém stavu a kmenu kvasinek, závažné dávce a teplotě kvašení. Průkaznost vlivu chemického složení na senzorycké vlastnosti klesá od piva k surovinám použitým pro jeho výrobu. Vliv různého fyziologického stavu kvasnic byl redukován na minimum, pro všechny várky byly použity čerstvé lisované kvasnice po 1. nasazení. Doba zrání piva při teplotě 0–2 °C byla 40 dnů. Piva byla zfiltrována, stočena do lahví, pasterizována na úroveň přibližně 20 pasterizačních jednotek a skladována v laboratoři při teplotě 20 °C.

2.2 Analýzy

Index stárnutí chmele (HSI) byl měřen podle analytiky ASBC (Methods of Analysis ASBC 2002). Analýzy chmelových výrobků, mladiny a piv včetně polyfenolů a flavanoidů byly provedeny podle analytiky EBC (Analytica EBC 1998), anthokyanogeny byly stanoveny podle Pivovarsko-sladařské analytiky (Basařová et al. 1992). Polyfenolové

When using old hops, the concentration of NIBC in beer increases. These substances were termed as S-fraction by Ono et al. (1985). According to their research, beers with a high concentration of S-fraction have a harsh, astringent bitterness. A similar issue was also solved by Wackerbauer and Balzer (1992). They added NIBC and isohumulones to unhopped beer and compared the effect of NIBC on the intensity and quality of bitterness. It was found that the bitterness potential of NIBC is weak. The quality of bitter flavour was by no means better than that provided by pure isohumulones.

Most of studies about ageing of hops and hop products are aimed at hops resins and oils, small interest is devoted to hop polyphenols. Polyphenols and free phenol compounds are the main antioxidants in hops (Krofta et al. 2008). Reduction properties were proved for bitter acids as well (Lermusieau et al. 2001, Liu et al. 2007). Contents of total polyphenols in hops is usually at the range of 2–6 %. Its amount and composition depends on a hop cultivar (Lermusieau et al. 2001, Mikyška et al. 2008, Forster et al. 2002). Hop polyphenols affect antioxidant activity of beer. Apparent relationship between aldehydes formation and sensorial stability of beers was demonstrated by some authors (Boivin 2008, Dostálek, Karabín 2007, Mikyška et al. 2011, Mikyška et al. 2010, Forster 2007). Use of hops significantly reduces formation of Strecker aldehydes during storage of beer compared to a beer brewed without hops (Methner et al. 2007). Polyphenols, especially condensed structures of flavanols and flavonones are initiator of colloidal hazes in beer and shorten its shelf-life (Steiner et al. 2010). Last but not least some polyphenols itself are sensorially active compounds with the effect on bitterness character and probably to mouthfull perception as well (Goiris et al. 2007, McLaughlin et al. 2008).

The aim of the presented study was to obtain knowledge about an influence of aged hops on sensorial quality and stability of beer as a result of hop resins, polyphenols content and antiradical activity changes during long-term storage of hop pellets. There is a high probability that sizeable stocks of processed hops arise by merchants and breweries in current big overproduction of hops. Time period between hops processing and its consumption in breweries could be several years. Under such circumstances the question of change of hops quality during long-term storage is current topic.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Brewing trials

Series of four experimental 50 L brews of 12 °P all malt pale lager beers were brewed. Brews were hopped either by fresh, pressed hops of varieties Saaz and Premiant (Saaz-F, Premiant-F) or by hop pellets of the same varieties stored for one year in original packs at a temperature of 20 °C (Saaz-A, Premiant-A). Considering large losses of iso-humulones in small experimental brewery and average bitterness of Czech commercial lager beers 26 B.U. (Čejka et al. 2004), compromise hop raw material dose was calculated on 10 mg of alpha-acids per 1 L. Resulting bitterness of final beers was 22 ± 2 EBC units. Pellets or pressed hops were applied in three portions, 30 % at a start, 50 % after 30 min. and 20 % 15 min. before the end of wort boiling which took 90 minutes.

Break was separated in a clarifying tank; cooled wort was aerated on the same level of dissolved oxygen (7 mg/l) and inoculated by pressed yeast, strain No 95 of RIBM brewing yeasts collection. Sensorial profile of beer is formed primarily in the course of fermentation and maturation. Formation or decomposition of sensorial active substances depends on its content or content of its precursors in wort as well as on physiological stage and yeast strain, pitching yeast dose and course of fermentation temperature. Detectability of chemical composition effect on beer sensorial properties decreased from beer to raw materials used for its production. Influence of different physiological stage of yeast was reduced to minimum. For all brews fresh pressed yeast after 1st pitching were always used. Maturation period took 40 days at a temperature 0–2 °C. Beers were filtered, bottled, pasteurized at the level approx. 20 PU and stored in laboratory at a temperature of 20 °C.

2.2 Analyses

Hop storage index (HSI) was measured according to the Analytica ASBC (Methods of Analysis ASBC 2002). Analyses of hop products, hopped worts and beers including total polyphenols and flavanoids were made according to Analytica EBC (Analytica EBC 1998), anthocyanogens were determined according to Pivovarsko-sladařská

látky a antioxidační síla chmelových surovin byla analyzována ve vyluzích vroucí vodou (5g/l, 30 min. var pod zpětným chladičem) (Mikyška et al. 2006).

Antioxidační (antiradikálové) vlastnosti chmelových surovin, mladiny, čerstvých a skladovaných piv byly měřeny třemi různými metodami, z nichž každá stanovuje poněkud odlišné spektrum antioxidantů nebo antiradikálových vlastností. Redukční kapacita (2,6 – dichlorfenol indofenol, DCPI) byla měřena podle analytiky MEBAK (Brautechnische Analysenmethoden 1987). Antiradikálová aktivita s použitím stabilního volného radikálu DPPH (1,1-dipyridyl-2-picryl hydrazyl) byla měřena podle postupu ESR-DPPH popsaného dříve (Mikyška et al. 2006, Mikyška et al. 2008). Stanovení endogenní antiradikálové kapacity mladiny (hodnota T150) a piv (hodnota lag-time) bylo provedeno podle původní metody popsané Ushidou (Ushida, Ono 1996, Ushida et al. 1996). Metodou DCPI jsou stanoveny zejména cukerné reduktony a melanoidiny (Kaneda et al. 1995, Maillard, Berset 1995). DPPH redukční aktivita zahrnuje zejména pomalu redukující látky, především polyfenoly (Kaneda et al. 1995, Mikyška et al. 2006). Stanovení endogenní antiradikálové kapacity piv, hodnoty lag-time představuje především vliv SO_2 a zatížení kyslíkem (Andersen et al. 2000, Back et al. 2001).

Senzoricky aktivní vyšší alkoholy a estery obsažené v pivu byly stanoveny metodou GC (Analytica EBC 1998). Karbonylové látky (13 markerů – 2-methylpropanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, benzaldehyd, fenylacetaldehyd, (E)-2-nonenal, (E)-2-oktenal, (E)-butenal, hexanal, heptanal, oktanal, 2-furfural, 3-methyl butan-2-on) byly stanoveny metodou GC/MS (Čulík et al. 1998, Ojala et al. 1994). Senzorická analýza piv čerstvých, piv po 3 a 6 měsících skladování byla provedena komisí osmi školených degustátorů VÚPS (Čejka et al. 2002). S ohledem na potřebu současného vyhodnocení celého souboru karbonylových sloučenin byla použita metoda vícerozměrné analýzy dat, shluková analýza.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky našich předchozích pokusů se skladováním chmele (Krofta et al. 2008) ukázaly, že dlouhodobé skladování má v případě pelet balených do vícevrstvé fólie bez přístupu vzduchu relativně malý vliv na antiradikálovou aktivitu $\text{ESR-RA}_{\text{DPPH}}$, index skladování chmele (HSI) však stoupá v důsledku chemických změn chmelových pryskyřic. Cílem aktuálních pivovarských pokusů bylo hledání dopadu starých chmelových pelet na senzorickou kvalitu a stabilitu piva. Pokusná piva byla chmelena buď čerstvým lisovaným chmelem, nebo peletami skladovanými po dobu 12 měsíců v evakuovaném balení při teplotě cca 20 °C. Takto byly testovány chmele dvou odrůd s odlišným obsahem alfa-kyselin a poměrem alfa-kyselina k polyfenolům, Žatecký červeňák a Premiant. Čerstvé chmele byly vybrány tak, aby obsah alfa-kyselin, polyfenolů a antiradikálové aktivity byl blízký hodnotám u pelet na začátku skladování (A-Original) (tab. 1). V průběhu skladování byl zjištěn úbytek alfa-kyselin 23% pro Žatecký červeňák a 18% pro Premiant. Pokles obsahu polyfenolových látek a antiradikálové aktivity byl do 10%. Hodnota HSI starých chmelů Žatecký červeňák a Premiant byla 0,46 respektive 0,43. Hodnoty HSI nad přibližně 0,50 jsou považovány za výrazné snížení kvality chmele skladováním.

Obsah celkových polyfenolů, hodnota antiradikálové aktivity $\text{ESR-RA}_{\text{DPPH}}$ a hodnota T150 v mladinech chmelových starým chmelem byly vyšší v porovnání s mladinami chmelovými čerstvými chmely. Obsah anthokyanogenů byl vyšší u mladiny chmelových čerstvými chmely (tab. 2). U hotových piv nebyly mezi várkami chmelovými čerstvými a starými chmely zjištěny žádné výrazné rozdíly v obsahu polyfenolových látek stejně jako v hodnotách antioxidačních aktivit (tab. 3). V pivech chmelových starými chmely Žatecký červeňák a Premiant byl stanoven mírně vyšší obsah oxidu siřičitého (o 15 resp. 6%) a mírně vyšší poměr vyšších alkoholů k esterům. Pokusná piva nebyla koloidně stabilizována. Koloidní trvanlivost piv chmelových čerstvým chmelem byla zřetelně prodloužena v porovnání s aplikací starých chmelů.

Mladiny chmelové starými chmely Žatecký červeňák a Premiant měly oproti čerstvým chmelům hořkost vyšší o 2 jednotky hořkosti. Hořké látky ale měly nižší stabilitu, čerstvá piva ze starých chmelů měla hořkost o 1 resp. 2 j.h. nižší. Úbytky hořkosti v průběhu skladování byly srovnatelné (tab. 4).

Byly zjištěny zřetelné rozdíly mezi várkami chmelovými různými odrůdami chmele. U piv chmelových Žateckým červeňákem byl stanoven vyšší obsah polyfenolů a hodnot $\text{ESR-RA}_{\text{DPPH}}$. Ve výsledcích

analytika (Basařová et al. 1992). Polyphenols, free phenolics and antioxidant power of hop materials were analyzed in boiling water extracts (5g/L, 30 min. boil under a reflux cooler) (Mikyška et al. 2006).

Antioxidant (antiradical) properties of hop raw materials, worts, fresh and stored beers were measured by the use of three different methods each of them determinate slightly different spectrum of antioxidants or antiradical features. Reducing capacity (2,6 – dichlorphenol indophenol, DCPI) was measured according to Analytica MEBAK (Brautechnische Analysenmethoden 1987). Antiradical activity by the use of stable free radical DPPH (1,1-dipyridyl-2-picryl hydrazyl) was measured according to ESR-DPPH procedure previously described (Mikyška et al. 2006, Mikyška et al. 2008). Determination of endogenous antiradical capacity of worts (T150 value) and beers (lag-time value) proceeded according to original method described by Ushida (Ushida, Ono 1996, Ushida et al. 1996). Above all sugar reductions and melanoidins are determinate by DCPI method (Kaneda et al. 1995, Maillard, Berset 1995). DPPH reducing activity value concerns namely slow reducing substances, above all polyphenols (Kaneda et al. 1995, Mikyška et al. 2006). Determination of endogenous antiradical capacity of beers, lag-time value represents primarily the influence of SO_2 and oxygen charge (Andersen et al. 2000, Back et al. 2001).

Sensorial active higher alcohols and esters contained in beer were accessed by GC method (Analytica EBC 1998). Carbonyl compounds (13 markers – 2-methylpropanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, benzaldehyde, phenylacetaldehyde, (E)-2-nonenal, (E)-2-octenal, (E)-butenal, hexanal, heptanal, octanal, 2-furfural, 3-methyl butan-2-on) were determinate by GC/MS method (Čulík et al. 1998, Ojala et al. 1994). Sensorial analysis of fresh beer, beer after 3 and 6 months storage was carried out by the panel of eight trained tasters of RIBM (Čejka et al. 2002). With respect to a need of simultaneous evaluation of whole set of as carbonyl compounds multivariate data analyze method, cluster analysis was applied.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Results of our previous hop storage trials (Krofta et al. 2008) showed long term storage had relative low effect on the antioxidant activity $\text{ESR-RA}_{\text{DPPH}}$ of the hop pellets packed in a multi-layer foil without air access but hop storage index (HSI) increased by the reason of hop resins chemical changes. Aim of current brewing trials was to search an impact of aged hop pellets on beer sensorial quality and stability. Experimental beers were hopped either by fresh, pressed hops or by hop pellets stored in evacuated package at a temperature of 20 °C for 12 months. This way Saaz and Premiant, two varieties of hops with a different alpha-acids content and alpha-acids and polyphenols ratio were tested. Fresh hops were chosen so that the alpha-acids, polyphenols and antiradical activity was close to the values of the pellets at the beginning of storage (A-original), (Tab. 1). In the course of storage the decrease of alpha acids content in Saaz and Premiant was 23% and 18% respectively. The decrease of polyphenols content and antiradical activity was up to 10%. HSI value of aged Saaz and Premiant hops was 0.46 and 0.43 respectively. HSI values above the approximately 0.50 are considered significant decrease in the quality of hops during storage.

Total polyphenols content and $\text{ESR-RA}_{\text{DPPH}}$ antiradical activity of worts hopped by aged hops was higher compared with worts hopped by fresh hops. Anthocyanogens content and T150 value was higher in worts hopped by fresh hops (Tab. 2). There were not found out any significant differences in polyphenols content as well as in antioxidant activities between brews hopped either aged or fresh hop materials in final beer (Tab. 3). In the beers hopped by old hops were determined higher levels of sulfur dioxide and a slightly higher ratio of higher alcohols to esters. Beers were not treated by any stabilizer. Shelf life of beers hopped by fresh hops was markedly prolonged in comparison to aged hop application.

Worts hopped by aged Saaz and Premiant hops had compared with fresh hops bitterness increased by 2 B.U. However bitter substances were less stable, fresh beers of aged hops were in 1 or 2 B.U. lower in bitterness. Decreases of bitterness during beer storage were comparable (Tab. 4).

Evident differences between brews hopped by different hop varieties were detected. Higher polyphenols content and $\text{ESR-RA}_{\text{DPPH}}$ values were in beers hopped by Saaz variety. Fresh and aged hops

hodnocení změn antioxidačních aktivit v průběhu výroby a skladování piva se neukázaly žádné významné rozdíly mezi čerstvými a starými chmely (obr. 1, 2).

Obsah karbonylových látek v čerstvých a stejně tak i starých pivech

showed no significant difference in evaluated antioxidant activity changes during beer processing and storage (Fig. 1, 2).

Carbonyl compounds content in fresh as well as in stale beers was more "hop age" dependent than varietal dependent as evi-

Tab. 1 Výsledky rozboru chmelových surovin / Results of hop raw material analyses

	ŽPČ / Saaz			Premiant		
	A	A (original)	F	A	A (original)	F
Alfa-kyseliny / Alpha acids (% w)	2.71	3.51	3.65	7.12	8.7	8.45
HSI	0.46	0.31	0.31	0.43	0.29	0.28
Celkové polyfenoly / Total polyphenols (mg/g)	58.8	65.3	63.5	37.3	41.3	37.5
Anthokyanogeny / Anthocyanogens (mg/g)	22.2	24.4	23.8	18.2	19.6	19.6
ESR RA _{DPPH} (% rel.)	62.2	67.7	67.1	50.2	57.5	58.8
Dávka chmele / Dose of hops (g/hl)	369	–	274	140	–	118

A – starý chmel / aged hops

F – čerstvý chmel / fresh hops

A (original) – chmel na počátku skladování / hops at the beginning of storage

HSI – index skladování chmele / hop storage index

Tab. 2 Výsledky rozboru mladiny / Results of wort analyses

	Saaz-A	Saaz-F	Prem-A	Prem-F
Extrakt / Extract (% w)	12.64	12.44	12.46	12.46
pH	5.74	5.73	5.79	5.76
Celkové polyfenoly / Total polyphenols (mg/l)	425	339	242	213
Anthokyanogeny / Anthocyanogens (mg/l)	110.2	121.5	59.9	69.6
Redox DCPI (% rel.)	61	60	59	64
ESR RA _{DPPH} (% rel.)	85	79	70	73
ESR – T 150	6.33	4.70	7.26	4.88

Tab. 3 Výsledky rozboru pív / Results of beer analyses

	Saaz-A	Saaz-F	Prem-A	Prem-F
Původní extrakt / Original extract (% w.)	12.58	12.42	12.29	12.37
Zdánlivý extrakt / Extract apparent (%)	2.78	2.79	2.80	2.74
Skutečný extrakt / Extract real (%)	4.66	4.64	4.63	4.60
Alkohol / Alcohol (% w.)	4.10	4.02	3.96	4.02
Alkohol / Alcohol (% v.)	5.24	5.14	5.06	5.14
Prokvašení zdánlivé / Attenuation apparent (%)	78.0	77.6	77.2	77.9
Prokvašení skutečné / Attenuation real (%)	64.5	64.2	63.8	64.4
Barva / Colour (EBC)	8.6	7.6	7.7	7.9
pH	4.67	4.73	4.73	4.78
Celkové polyfenoly / Total polyphenols (mg/l)	277	247	165	169
Anthokyanogeny / Anthocyanogens (mg/l)	81.9	77.3	54.1	55.2
Oxid uhličitý / Carbon dioxide (%)	0.41	0.43	0.42	0.43
Oxid siřičitý / Sulphur dioxide (mg/l)	7.1	6.2	7.5	6.8
Redox DCPI (% rel.)	50	51	49	51
ESR Lag-time (min.)	27	30	42	35
ESR RA _{DPPH} (% rel.)	72	71	61	61
Vyšší alkoholy / Higher alcohols (mg/l)	87	81	79	80
Estery / Esters (mg/l)	23	22	22	24
A/E poměr / A/E ratio	3.9	3.6	3.6	3.3
Trvanlivost / Shelf life (dny/days)	155	210	200	21

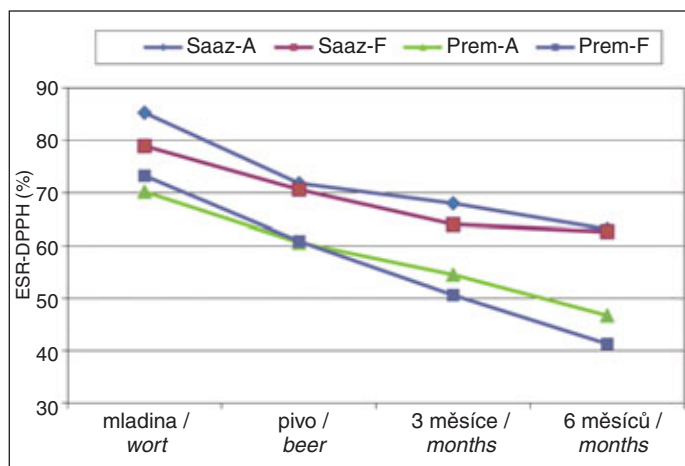
byl více závislý na „stáří chmele“ nežli na odrůdě chmele, jak je zřejmé z vypočtených vzdáleností na dendrogramech zahrnujících všechny analyzované markery (obr. 3, 4). V čerstvých pivech byl pro várky se starými chmely stanoven vyšší obsah Streckerových aldehydů (karbonyly z aminokyselin a vyšších alkoholů) i některých karbonylů z mastných kyselin hexanal a (E)-butenal. Nižší byl naopak obsah (E)-oktenal, (E)-nonenal a 3-methyl butan-2onu, rovněž karbonylů z nenasycených mastných kyselin (tab. 5). V průběhu skladování byl zjištěn vyšší nárůst obsahu karbonylů z mastných kyselin u piv ze starých chmelů. Příčinou ovšem mohl částečně být i vyšší obsah oxidu siřičitého v těchto pivech. Celkově je možno konstatovat, že po 3 a 6 měsících skladování nebyl obsah karbonylových látek v pivech chmelených čerstvým a starým chmelem zásadně odlišný.

Piva chmelená čerstvým chmelem byla hodnocena v celkovém dojmu mírně lépe v porovnání s várkami chmelenými starými chmely. Obdobně tomu bylo u piv skladovaných 3 a 6 měsíců, stará piva z čerstvých chmelů byla mírně lépe hodnocena i v parametrech staré

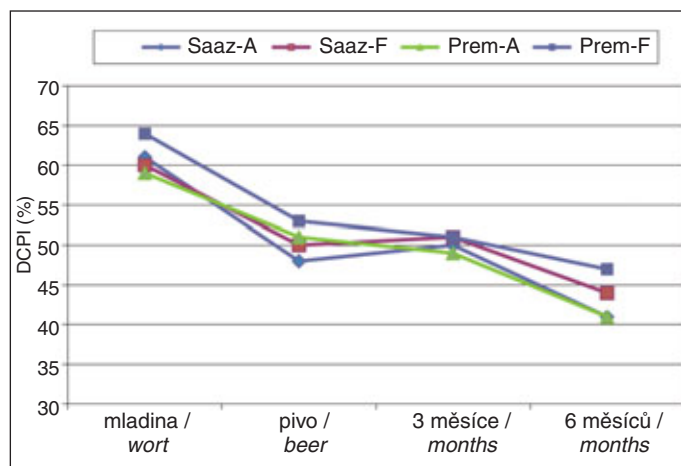
denced by calculated distances in dendrograms concerning all analyzed markers (Fig. 3, 4). In fresh beers was for the brews hopped by aged hops determined higher content of Strecker aldehydes (carbonyls of amino acids and higher alcohols) and some carbonyls of the fatty acids hexanal and (E)-butenal. However the lower was content of (E)-octenal, (E)-nonenal and 3-methyl-butane 2on, also carbonyls of unsaturated fatty acids (Tab. 5). During storage, the higher increase was found for content of fatty acids carbonyls for beers brewed by aged hops. The cause, however, could partly be a sulfur dioxide content in these beers. Overall, it can be stated that after 3 and 6 months of storage was not the content of carbonyl compounds in beers hopped by fresh and aged hops fundamentally different.

Beers hopped by fresh hops were assessed slightly better in sensorial evaluation expressed by overall impression value. Similarly, it was for beers stored 3 and 6 months, stale beers of fresh hops were moderately better evaluated in stale and oxidized off-flavors (Tab. 6).

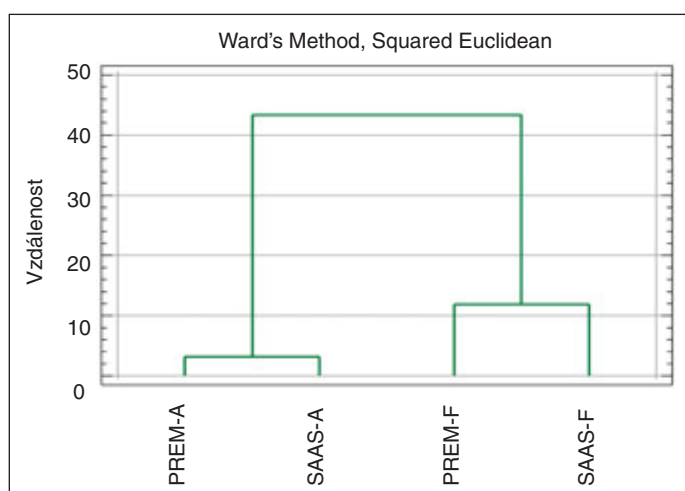
Obr. 1 Antiradikálová aktivita ESR-DPPH mladiny a piv / Fig. 1 Antiradical activity ESR-DPPH of worts and beers



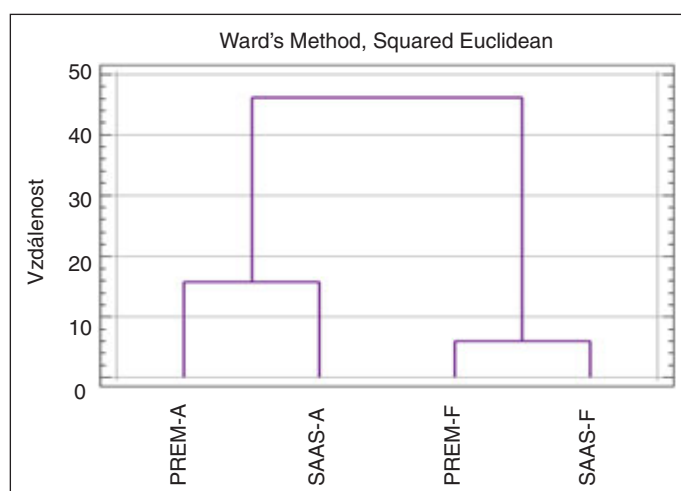
Obr. 2 Redukční kapacita DCPI mladiny a piv / Fig. 2 Reducing capacity DCPI of worts and beers



Obr. 3 Karbonylové látky v čerstvých pivech / Fig. 3 Carbonyl compounds in fresh beer



Obr. 4 Karbonylové látky v pivech po 6 měsících skladování / Fig. 4 Carbonyl compounds in beer after 6 months storage



Tab. 4 Změny hořkosti od mladiny po skladované pivo (j.h. EBC) / Changes of bitterness from worts to stored beer (B.U. EBC)

	Saaz-A	Saaz-F	Prem-A	Prem-F
Mladina / Wort	51	49	56	54
Mladé pivo / Green beer	20	21	22	23
Pivo / Beer	21	22	21	23
3 měsíce / months	19	21	19	21
6 měsíců / months	18	20	19	20

a oxidované cizí chuti (tab. 6). V trojúhelníkových testech (tab. 7) nebyly rozdíly v senzorické kvalitě pív uvařených z čerstvých a skladovaných chmelů potvrzeny, takže je možno hovořit pouze o trendu.

The differences between sensorial quality of beers brewed with fresh and aged hops were not proved by triangle test, so it is possible to speak only about the trend (Tab. 7).

Tab. 5 Obsah karbonylových látek v čerstvých a skladovaných pivech / Carbonyl compounds content in fresh and stored beers

	CARB-AA					CARB-FA1			CARB-FA2				
	2-methylpropanal	2-methylbutanal	3-methylbutanal	phenylacetaldehyde	benzaldehyde	hexanal	heptanal	octanal	(E)-2-butenal	(E)-2-octenal	(E)-2-nonenal	2-furfural	3-methylbutan-2-on
Čerstvé pivo / Fresh beer													
Saaz-A	3.0	2.5	9.6	0.0	7.9	18.3	0.2	0.1	6.9	2.7	1.2	5.0	1.5
Saaz-F	2.4	2.3	7.6	0.0	7.9	10.9	0.3	0.4	5.5	4.9	7.0	3.3	3.8
Prem-A	2.3	2.0	7.1	0.0	6.2	13.1	0.3	0.3	5.9	2.3	1.7	4.1	0.9
Prem-F	2.2	1.7	5.7	0.0	5.3	11.8	0.4	0.5	4.4	3.0	5.4	4.6	1.7
Pivo po 3 měsících / Beer after 3 months													
Saaz-A	14.7	3.2	12.2	0.7	8.9	6.6	2.1	3.0	11.1	1.6	6.7	65.6	0.3
Saaz-F	15.4	3.2	11.0	1.9	10.4	6.6	1.8	4.0	10.6	2.4	6.9	57.0	1.8
Prem-A	15.7	3.2	10.5	0.6	11.5	7.3	2.0	3.5	10.8	2.1	6.1	61.4	0.3
Prem-F	18.0	3.3	11.4	0.5	14.5	7.1	3.2	11.9	11.5	2.9	5.5	63.4	0.8
Pivo po 6 měsících / Beer after 6 months													
Saaz-A	27.0	9.2	14.6	4.6	29.8	12.9	5.9	5.2	5.4	2.6	4.0	82.4	2.6
Saaz-F	25.8	9.0	14.7	4.4	31.2	12.5	6.4	4.6	5.5	3.4	5.5	80.8	4.5
Prem-A	28.9	9.0	14.0	4.6	37.4	12.3	6.4	7.4	5.1	3.2	4.9	62.8	2.2
Prem-F	28.6	9.4	14.7	5.0	33.2	13.0	6.1	5.3	5.6	3.0	4.6	86.5	3.7

Tab. 6 Výsledky senzorické analýzy pív (vybrané deskriptory) / Results of sensorial analyses (selected descriptors)

	Saaz-A	Saaz-F	Prem-A	Prem-F
Čerstvé pivo / Fresh beer				
Celkový dojem / Overall impact	4.4	4.1	4.3	4.2
3 měsíce / months				
Celkový dojem / Overall impact	6.6	6.1	6.1	5.9
Stará / Stale	1.2	1.0	1.0	0.8
Oxidační / Oxidized	1.9	1.1	1.3	1.0
6 měsíců / months				
Celkový dojem / Overall impact	7.2	7.1	7.0	6.9
Stará / Stale	1.4	1.2	1.2	1.1
Oxidační / Oxidized	2.6	2.4	2.5	2.4

Celkový dojem – škála 1 (nejlepší)–9
Overall impact – scale 1 (the best)–9

Stará, oxidační – škála 0–5
Stale, oxidized – scale 0–5

Tab. 7 Výsledky trojúhelníkových testů / Results of triangle tests

	Počet hodnotitelů / Number of evaluators	Určilo / Right	Významné / Significant
Čerstvé pivo / Fresh beer	Saaz-A / Saaz-F	8	5
	Prem-A / Prem-F	8	2
3 měsíce / months	Saaz-A / Saaz-F	10	6
	Prem-A / Prem-F	10	6
6 měsíců / months	Saaz-A / Saaz-F	9	5
	Prem-A / Prem-F	9	4

■ 4 ZÁVĚRY

Provedené varní pokusy ukázaly, že chmelové pelety i po jedno-ročním skladování při pokojové teplotě s výslednou hodnotou indexu skladování chmele pod 0,5 jsou zpracovatelné bez zásadního ovlivnění kvality piva. Při aplikaci takové suroviny je ovšem nutno brát v úvahu možné mírné zhoršení senzorické kvality piva a snížení koloidní stability piva. Proto je nutno při zpracování většího množství chmele skladovaného déle nežli jeden rok v neklimatizovaném skladu doporučit zvýšenou pozornost a citlivý přístup, případně kombinaci s chmelem z nové sklizně.

Poděkování

Tato studie byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy, výzkumný projekt MSM6019369701 a Ministerstvem zemědělství, výzkumný projekt QI91B227.

Literatura / References

- Analytica EBC 1998: Analytica EBC, 5th edition, European Brewery Convention, Carl-Hans Verlag, Nürnberg.
- Andersen M., Outtrop H., Skibsted L., 2000: Potential antioxidants in beer assessed by spin trapping. *J. Agric. Food Chem.* **48**: 3106–3111.
- Back W., Franz O., Nakamura T., 2001: Das Antioxidative Potenzial von Beer. *Brauwelt* **141**: 209–215.
- Basařová G., 1994: Pivovarská sladařská analytika, Merkanta, Praha.
- Biendl M., 2010: Hop growing and usage since 1994. EBC Hop Symposium, September 2010, Wolnzach, Germany. CD-ROM.
- Boivin P., 2008: Relationship between polyphenols and beer flavour stability. *Cerevisia*, **33**: 188–195.
- Brautechnische Analysenmethoden 1987: Brautechnische Analysenmethoden, Band II, Freissing-Weihenstephan 1987, 96–97.
- Čejka P., Kellner V., Čulík J., Horák T. and Jurková M., 2002: Modern methods of sensorial analysis results evaluation. *Kvasny prum.*, **48**: 114–119.
- Čejka P., Kellner V., Čulík J., Horák T., Jurková M., 2004: Characterizing a Czech type beer. *Kvasny Prum.* **50**: 3–11.
- Čulík J., Jurková M., Horák T., Kellner V., 1998: Zkušenosti s využitím nových technik plynové chromatografie při analýze senzoricky aktivních látek. Část II. Stanovení karbonylových sloučenin pomocí derivatizace nebo detekce detektorem GC-ECD a GC-MS. Využití HPLC při stanovení 2-furfuralu. *Kvasny Prum.* **44**: 7–11.
- Dostálek P., Karabín M., 2007: Impact of hop polyphenols and antioxidant properties of wort on formation carbonyl compounds during boiling process and storage of beer. *Proc. Eur. Brew. Conv. Congr.*, Venice 2007, Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, Germany. CD-ROM. 923–930.
- Forster A., Gahr A., Ketterer M., Beck B., Massinger S., 2002: Xanthomulol in Bier – Möglichkeiten und Grenzen einer Anreicherung. *Monatsschr. Brauwiss.*, 9/10: 184–194.
- Forster A., 2007: Influence of hop polyphenols on beer flavour. *Proc. Hop Flavour and Aroma in Beer International Brewing Symposium*, Corvallis, OR. MBAA/Scientific Societies: St. Paul, MN: 123–132.
- Forster A., 2001: The quality chain from hops to hops product. *Proc. Technical Commission IHGC*, Cantenbury, England.
- Goiri K., Syryn E., Jaskula B., Van Opstaele F., De Rouck G., Aerts G., De Cooman L., 2007: Hop polyphenols: potential for beer flavour and flavour stability. *Proc. Eur. Brew. Conv. Congr.*, Venice 2007, 31, CD ROM, Contribution 87.
- Kaneda H., Kobayashi N., Furusho S., Sahara H., Koshino S., 1995: Reducing activity and flavor stability of beer. *Technical Quarterly MBAA* **32**: 90–94.
- Kowaka M., Fukuoka Y., Kawasaki H., Asano K., 1983: The true value of aroma hops in brewing. *Proc. Eur. Brew. Conv. Congr.*, London. 71–78.
- Krofta K., Mikyška A., Hašková D., 2008: Antioxidant characteristics of hops and hop products. *J. Inst. Brew.*, **114**: 160–166.
- Krofta K., Nesvadba V., Ticha J., Urban J., Čepička J., 2003: Qualitative and economic aspects of ageing of Czech hop varieties. *Kvasny Prum.*, **49**(11–12): 326–335.

■ 4 CONCLUSIONS

Carried out brewing experiments showed that hop pellets after one year storage at room temperature resulting in an hop storage index value below 0.5 are processible without significant effects on the quality of beer. When using such materials, however, a possible slight decrease in sensory quality of the beer and reduce the colloidal stability of beer have been taken into account. Therefore it is necessary to recommend increased attention and sensitivity for processing large quantities of hops stored for longer than one year in uncooled warehouse or a combination of hops from the new harvest.

Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports, research project MSM 6019369701 and by the Ministry of Agriculture, research project QI91B227.

- Lermusieau G., Liégeois C., Collin S., 2001: Reducing power of different hop varieties. *Cerevisia* **26**: 33–41.
- Liu Y, et al., 2007: Antioxidant activities of hops (*Humulus Lupulus*) and their products. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **65**: 116–121.
- Maillard M.N., Berset C., 1995: Evolution of antioxidant activity during kilning: Role of insoluble bound phenolic acids of barley and malt. *J. Agric. Food Chem.*, **43**: 1789–1793.
- McLaughlin I. R., Lederer C., Shellhammer T.H., 2008: Bitterness-modifying properties of hop polyphenols extracted from spent hop material. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **66**(3): 174–183.
- Methner F. J., Fritsch H., Stephan A., 2007: Influence of storage conditions, raw materials and brewing technology on the formation of Strecker aldehydes during beer aging. *Proc. Eur. Brew. Conv. Congr.*, Venice 2007, 31, CD ROM, Contribution 68.
- Methods of Analysis of the ASBC, 8th edition, American Society of Brewing Chemists, St. Paul, Minnesota, 1992.
- Mikyška A., Hašková D., Horák T., Jurková M., 2010: Impact of hop raw material type on antioxidant behaviour of beer. *Kvasny Prum.* **56**: 294–302.
- Mikyška A., Krofta K., Hašková D., 2008: Evaluation of antioxidant properties of raw hop and hop products, *Acta Horticulturae* (ISHS) **778**. Leuven, International Society for Horticultural Science (D. Havkin-Frenkel), 97–110.
- Mikyška A., Krofta K., Hašková D., 2006: Evaluation of antioxidant properties of hop and hop products. *Kvasny Prum.* **52**: 214–218.
- Mikyška A., Krofta K., Hašková D., Čulík J., Čejka P., 2011: The influence of hopping on formation of carbonyl compounds during storage of beer. *J. Inst. Brew.* **117**: 47–54.
- Ojala M., Kotiaho T., Siirila J., Sihvonen M-L., 1994: Analysis of aldehydes and ketones from beer as PFBOA derivatives. *Talanta* **41**: 1297–1309.
- Ono M., Kakudo Y., Yamamoto Y., Nagami K., Kumada J., 1985: Simultaneous analysis of hop bittering components by HPLC and its application to the practical brewing. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **43**: 136–144.
- Steiner E., Becker T., Gastl M., 2010: Turbidity and haze formation in beer – Insights and overview. *J. Inst. Brew.* **116**: 360–368.
- Ushida M., Ono M., 1996: Improvement of oxidative flavor stability of beer – Role of OH-radicals in beer oxidation. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **54**: 198–204.
- Ushida M., Suga S., Ono M., 1996: Improvement of oxidative flavor stability of beer – Rapid prediction method for beer flavor stability by electron spin resonance spectroscopy. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **54**: 205–211.
- Wackerbauer K., Balzer U., 1992: Hopfenbitterstoffe in Bier. Teil 3: Der Einfluß der Nicht-Isohumulon-Bitterstoffe auf die Bierqualität. *Bauwelt*, **132**: 734–737.
- Wain J., Baker C.D., Laws D.R.J., 1977: Deterioration of pelleted hop powders during long-term storage. *J. Inst. Brew.* **83**: 235–240.

Recenzovaný článek / Reviewed paper

Do redakce došlo / Manuscript received: 2. 3. 2012

Přijato k publikování / Accepted for publication: 6. 4. 2012