

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 658

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C12C 11/11 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-292**
(22) Přihlášeno: **18.04.2013**
(40) Zveřejněno: **20.08.2014**
(Věstník č. 34/2014)
(47) Uděleno: **09.07.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **20.08.2014**
(Věstník č. 34/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

US 4839189 A; US 4340463 A; GB 1364068 A.

(73) Majitel patentu:

Chmelařský institut s. r. o., Žatec, CZ
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a. s.,
Praha 2, CZ

(72) Původce:

Ing. Karel Krofta, Ph.D., Žatec, CZ
Ing. Alexandr Mikyška, Praha 3 - Vinohrady, CZ

(74) Zástupce:

Mgr. Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407,
434 01 Most

(54) Název vynálezu:

**Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele
za studena**

(57) Anotace:

Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena spočívá v tom, že se nejprve připraví hořčící látky z beta kyselin chmele tak, že se roztok obsahující 20 hmotn. dílů beta kyselin chmele a 60 až 120 hmotn. dílů ethanolu smísí se suspenzí obsahující 100 hmotn. dílů inertního nosiče a 200 až 300 hmotn. dílů ethanolu. Pak se vzniklá směs zhomogenizuje, pak se z ní odpaří ethanol za tlaku 60 až 80 kPa a pak se nechá reagovat se vzdušným kyslíkem při teplotě -18 až 25 °C po dobu 20 až 200 hodin. Pak se 8 až 13 hmotn. dílů hořčících látek z beta kyselin chmele smísí s 500 hmotn. díly piva. Vzniklá suspenze se promíchá, pak se přidá 50 000 hmotn. dílů piva a pak se ponechá při teplotě 1 až 3 °C po dobu 5 až 10 dnů.

CZ 304658 B6

Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena

Oblast techniky

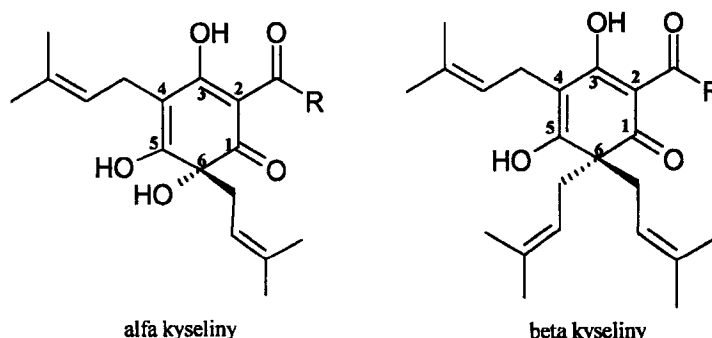
Vynález se týká způsobu hořčení piva beta kyselinami chmele za studena.

Dosavadní stav techniky

Chmelové pryskyřice jsou z pivovarského hlediska nejdůležitějšími složkami chmele. Alfa a beta kyseliny chmele patří ke specifickým složkám chmelových pryskyřic. Jejich transformační produkty, které vznikají při chmelovaru, způsobují typickou hořkost piva, stabilizují pивní pěnu a díky antiseptickým účinkům zvyšují trvanlivost piva.

Nejdůležitější podíl na celkové hořkosti piva tvoří transformační produkty alfa kyselin chmele, které se při chmelovaru izomerují na příslušné cis- a trans-iso-alfa kyseliny chmele (Jaskula, B.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 67, 44–57, 2009). Jejich hořkost, změny v průběhu stárnutí piva, auto-oxidační reakce a další vlastnosti jsou dobře popsány (Hughes, P.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 54, 234–237, 1996). Byly také zpracovány kinetické studie izomerační reakce alfa kyselin chmele za různých podmínek chmelovaru (Malowicki, M. G.: J. Agric. Food Chem. 53, 4434–4439, 2005). Chmelovar jako jedna z klíčových fází výroby piva probíhá nejčastěji při teplotě 100 °C po dobu 90 minut. Konverze alfa kyselin chmele na iso-alfa kyseliny chmele je za podmínek chmelovaru v důsledku nízkého pH mladiny maximálně 40 %.

Chování beta kyselin chmele za stejných podmínek je zcela odlišné. Vzhledem k tomu, že neobsahují terciální alkoholovou skupinu v aromatickém jádru, nemohou izomerovat jako alfa kyseliny chmele.



Beta kyseliny chmele jsou citlivé k oxidačním reakcím na vzduchu (Laws, D. R.: J. Inst. Brew. 74, 178–182, 1968). K oxidaci většího rozsahu dochází během dlouhodobého skladování nezpracovaných hlávek chmele. Nejdéle známými oxidačními produkty rozkladu beta kyselin chmele jsou hulupony (Aitken, R. A.: J. Inst. Brew. 76, 29–36, 1970).

V pivovarnictví se senzorycky uplatňují i další rozkladné a transformační produkty beta kyselin chmele (Haseleu, G.: Food. Chemistry, 116, 71–81, 2009). Ve frakcionovaných chmelových extraktech podrobených modelovým chmelovarům bylo nedávno objeveno několik dosud neznámých degradačních produktů beta kyselin chmele (Haseleu et al.: J. Agric. Food. Chem. 58, 7930–7939, 2010). Kromě již dříve známých huluponů bylo identifikováno několik cyklických izomerů beta kyselin chmele, např. dva epimery hydroxytricyklolupulonu. Všechny nově určené degradační produkty vykazovaly ulpívající hořkost se senzoryckým prahem 38 až 90 $\mu\text{mol/l}$. Naproti tomu hulupony s prahem senzorycké hořkosti 8 až 15 $\mu\text{mol/l}$ vykazovaly krátce doznívající mírnou hořkost podobnou hořkosti iso-alfa-kyselin chmele.

Hořké chuti piva lze docílit i jiným způsobem, a to hořčením za studena. Hořčící preparáty se přidávají až po ukončení kvašení prakticky do hotového piva. K tomuto účelu se používají speciální chmelové extrakty na bázi pre-izomerovaných alfa kyselin chmel ve formě koncentrovaných vodných roztoků. Aby se zvýšila míra využitelnosti alfa kyselin chmele, provádí se jejich izolace v alkalickém prostředí za katalytického působení hořčnatých či vápenatých iontů (Clarke, B.J.: EBC Monograph XIII, Symposium on Hops, Weihenstephan, 1987, s 2130–240). Jako vstupní surovina se používá chmelový extrakt na bázi oxidu uhličitého.

Jiným způsobem hořčení piva za studena je přidavek redukovaných iso-alfa kyselin chmele (Fritsch, A., Shellhammer, T. H.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 66/2/, 88–93, 2008). Tyto preparáty (di, tetra a hexahydro-iso-alfa kyseliny chmele) jsou ve formě 10% vodných roztoků. Nevýhodou tohoto způsobu hořčení je, že na rozdíl od iso-alfa kyselin chmele se jedná o chemicky upravené látky, které přirozenou cestou v pivu nevznikají. Z tohoto důvodu je mnoho pivovarů nepoužívá. Další nevýhodou tohoto způsobu hořčení je drsnější charakter hořkosti, který piva do přídatku získávají. Výhodou je významná stabilizace pивní pěny.

Způsob přípravy hořčících látek z beta kyselin chmele je předmětem přihlášky vynálezu PV 213–76.

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena spočívá v tom, že se nejprve připraví hořčící látky z beta kyselin chmele tak, že se roztok obsahující 20 hmotn. dílů beta kyselin chmele a 60 až 120 hmotn. dílů ethanolu smísí se suspenzí obsahující 100 hmotn. dílů inertního nosiče a 200 až 300 hmotn. dílů ethanolu, pak se vzniklá směs zhomogenizuje, pak se z ní odpaří ethanol za tlaku 60 až 80 kPa a pak se nechá reagovat se vzdušným kyslíkem při teplotě –18 až 25 °C po dobu 20 až 200 hodin. Pak se 8 až 13 hmotn. dílů hořčících látek z beta kyselin chmele smísí s 500 hmotn. díly piva, vzniklá suspenze se promíchá, pak se přidá 50 000 hmotn. dílů piva a pak se ponechá při teplotě 1 až 3 °C po dobu 5 až 10 dnů.

Výhodný způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena je charakterizován tím, že vzniklá suspenze se promíchá v ultrazvukové lázni po dobu alespoň tří minut.

Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena podle vynálezu sestává ze dvou kroků. Prvním krokem je příprava hořčících látek z beta kyselin chmele. Druhým krokem je hořčení piva hořčícími látkami připravenými z beta kyselin chmele v prvním kroku.

Výhodou způsobu hořčení piva beta kyselinami chmele za studena podle vynálezu je maximální využití hořčící vydatnosti hořčících látek z beta kyselin chmele. Ty sice vznikají i při běžném chmelovaru, ale jen ve velmi malém množství a v koncentracích menších než jsou senzorické prahy vnímání hořkosti, takže nemají na celkovou hořkost piva podstatný vliv.

Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena podle vynálezu je založen na využití hořčící schopnosti hořčících látek z beta kyselin chmele. Na rozdíl od redukovaných iso-alfa kyselin chmele se jedná o přirozené složky chmele a piva.

Příklady provedení vynálezu

5 Příklad 1

Prvním krokem je příprava hořčicích látek z beta kyselin chmele:

10 V kádince o objemu 250 ml se rozpustí 20 g beta kyselin chmele v 80 g ethanolu. V kádince o objemu 500 ml se souběžně připraví suspenze 100 g inertního nosiče, kterým je v tomto případě silikagel nebo mikronizovaná celulóza, ve 240 g ethanolu. Ethanolový roztok beta kyselin chmele se poté smísí se suspenzí inertního nosiče v ethanolu. Vzniklá směs se důkladně zhomogenizuje mechanickým třepáním po dobu dvou minut. Po homogenizaci se ethanol odpaří za sníženého tlaku 60 až 80 kPa v rotačním vakuovém odpařováku. Vzniklý sypký poloprodukt se ponechá na Petriho misce v temné místnosti reagovat se vzdušným kyslíkem při teplotě 20 °C po 15 dobu 24 hodin. Alternativně lze sypký poloprodukt vložit do chladničky při teplotě 4 °C, případně do mrazicího boxu při teplotě -18 °C, a ponechat jej reagovat se vzdušným kyslíkem po dobu až 168 hodin.

20 Druhým krokem je hořčení piva hořčicími látkami připravenými z beta kyselin chmele v prvním kroku:

25 Do kádinky o objemu 1000 ml se nalije 500 ml piva a přidá 10 g hořčicích látek z beta kyselin chmele připravených v prvním kroku. Vzniklá suspenze se po důkladném promíchání nalije do sudu o objemu 50 l, který se bezprostředně poté doplní pivem, které je určeno k dohořčení. Pak se umístí do ležáckého sklepa o teplotě 1 až 3 °C. V tomto prostředí se ponechá po dobu jednoho týdne. V průběhu této doby se několikrát promíchá mechanickou manipulací se sudem. Hořčicí 30 látky z beta kyselin chmele se postupně uvolní z inertního nosiče a přejdou do piva. Po týdnu se obsah sudu stočí do spotřebitelských obalů (skleněné láhve, PET láhve). Při dávce 20 g beta kyselin chmele na jeden hektolitr piva lze tímto způsobem nahořčit pivo na úroveň 20 až 25 mezinárodních jednotek hořkosti IBU.

35 Příklad 2

První krok, tedy příprava hořčicích látek z beta kyselin chmele, je stejný jako v příkladu 1.

Druhý krok, tedy hořčení piva hořčicími látkami připravenými z beta kyselin chmele v prvním kroku, je následující:

40 Do kádinky o objemu 1000 ml se nalije 500 ml piva a přidá 10g hořčicích látek z beta kyselin chmele připravených v prvním kroku. Vzniklá suspenze se míchá v ultrazvukové lázni po dobu pěti minut. Během sonikace se obsah kádinky několikrát promíchá. Další postup je stejný jako ve druhém kroku v příkladu 1.

45 Při dávce 20 g beta kyselin chmele na jeden hektolitr piva lze tímto způsobem nahořčit pivo na úroveň 25 až 30 mezinárodních jednotek hořkosti IBU.

Hodnocení:

50 Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena byl ověřován při testech na modelových roztocích. Jako modelová matrice byla použita voda a 5% vodný roztok ethanolu. Při testech bylo navažováno 20 g beta kyselin chmele na jeden hektolitr matrice.

Doba rozpouštění beta kyselin chmele v ethanolu byla šest hodin. Při některých testech byla suspenze promíchána v ultrazvukové lázni. Výsledky testů získané na modelových roztocích ukazují následující tabulky. Tabulka 1 uvádí analytické hořkosti modelových roztoků hořčených hořčicími látkami z beta kyselin chmele při teplotě 20 °C. Tabulka 2 uvádí analytické hořkosti modelových roztoků hořčených hořčicími látkami z beta kyselin chmele při teplotě 4 °C.

Tabulka 1: Analytické hořkosti modelových roztoků hořčených při teplotě 20 °C

Matrice	Analytická hořkost (mezinárodní jednotka hořkosti IBU)			
	test 1	test 2	test 3	průměr
5% vodný roztok ethanolu (<i>ultrazvuk 5 minut</i>)	26,5	25,7	27,4	26,5
5% vodný roztok ethanolu	20,4	16,3	19,5	18,7
voda	15,4	12,8	14,2	14,1

Tabulka 2: Analytické hořkosti modelových roztoků hořčených při teplotě 4 °C

Matrice	Analytická hořkost (mezinárodní jednotka hořkosti IBU)			
	test 1	test 2	test 3	průměr
5% vodný roztok ethanolu (<i>ultrazvuk 5 minut</i>)	29,0	27,3	27,8	28,0
5% vodný roztok ethanolu	18,4	18,3	22,0	19,6
voda	18,0	15,8	17,6	17,1

Průmyslová využitelnost

Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena je průmyslově využitelný při výrobě piva především v malých a restauračních pivovarech.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob hořčení piva beta kyselinami chmele za studena, spočívající v tom, že se nejprve připraví hořčící látky z beta kyselin chmele tak, že se roztok obsahující 20 hmotn. dílů beta kyselin chmele a 60 až 120 hmotn. dílů ethanolu smísí se suspenzí obsahující 100 hmotn. dílů inertního nosiče a 200 až 300 hmotn. dílů ethanolu, pak se vzniklá směs zhomogenizuje, pak se z ní odpaří ethanol za tlaku 60 až 80 kPa a pak se nechá reagovat se vzdušným kyslíkem při teplotě –18 až
10 25 °C po dobu 20 až 200 hodin, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se 8 až 13 hmotn. dílů hořčících látek z beta kyselin chmele smísí s 500 hmotn. díly piva, vzniklá suspenze se promíchá, pak se přidá 50 000 hmotn. dílů piva a pak se ponechá při teplotě 1 až 3 °C po dobu 5 až 10 dnů.
- 15 2. Způsob hořčení podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vzniklá suspenze se promíchá v ultrazvukové lázni po dobu alespoň tří minut.

20

Konec dokumentu
