

Intensyfikacja wykorzystania ekstraktu chmielowego do produkcji piwa

Urszula SKOREK, Zbigniew HUBICKI – Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin; Edward RÓJ – Instytut Nawozów Sztucznych; Puławy

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 3, 160-163

Wstęp

W 2000 r. w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach uruchomiono – w oparciu o własną technologię i własny projekt – pierwszą w Europie Środkowo-Wschodniej i jedną z nielicznych w świecie, instalację ekstrakcji chmielu ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym, o zdolności przerobowej 13 t chmielu na dobę [1]. Produkowany ekstrakt jest wysokiej jakości i spełnia wymagania browarów. Zawiera on głównie α -kwas, β -kwas i olejki.

Chmiel jest nadzwyczaj interesującym surowcem do zastosowań zarówno w przemyśle piwowarskim jak również w innych dziedzinach przemysłu [2, 3]. W przemyśle piwowarskim służy do wytwarzania całej gamy produktów goryczkowych niezbędnych w procesie produkcji piwa, produktów poprawiających stabilność piany oraz produktów antypeniących, a także olejków aromatycznych.

W tradycyjnym procesie produkcji piwa, na etapie warzenia brzezki, α -kwas tylko częściowo (35–45%) izomeryzują do izo- α -kwasów, które nadają piwu charakterystyczną goryczkę [4–6]. Reszta α -kwasów jest odfiltrowywana i bezpowrotnie tracona. W celu zwiększenia stopnia wykorzystania α -kwasów zawartych w ekstrakcie można przeprowadzić ich izomeryzację. Zizomeryzowane ekstrakty chmielowe można wprowadzać do gotującej się brzezki lub do innego kolejnego węzła produkcji piwa. Stosowanie zizomeryzowanych ekstraktów chmielowych w krajowych wytwórniach piwa jest celowe także ze względu na możliwość zwiększenia konkurencyjności i utrzymania upraw polskich odmian chmielu, charakteryzujących się znacznie niższą zawartością α -kwasów niż odmiany uprawiane w innych krajach, głównie w USA i w Niemczech.

Mechanizm izomeryzacji α -kwasów zawartych w ekstraktach lub szyszkach chmielowych, chociaż szeroko opisywany w literaturze oraz w wielu zgłoszeniach patentowych, jest ciągle przedmiotem badań i nie został dotychczas w pełni wyjaśniony. Technologie izomeryzacji nie są przedmiotem ofert.

Z przeglądu literatury (patentów i dostępnych publikacji) wynika, że znanych jest wiele metod izomeryzacji ekstraktów chmielowych, ale tylko kilka z nich znalazło zastosowanie w skali przemysłowej [7–10]. Ogólnie wiadomo, że czynnikami sprzyjającymi procesowi izomeryzacji są:

- podwyższona temperatura: 50–140°C
- alkaliczne środowisko z wysokim pH: 8–13
- promieniowanie UVA: 320 – 400 nm.

Reakcja ta może być katalizowana różnego rodzaju związkami metali alkalicznych (sole lub tlenki), a także ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym [22].

Metody wytwarzania izomerów

Izo- α -kwas, zwane inaczej izohumulonami, stanowią główny czynnik nadający piwu charakterystyczną goryczkę [11–13]. Mimo że warzenie piwa z chmielu ma długą historię, aż do drugiej połowy ubiegłego wieku, pozostawało ono bardziej sztuką niż nauką. Tradycyjnie piwo „chmielono”, dodając suszonych szyszek chmielowych (kwiaty żeńskie z gatunku *Humulus lupulus L.*) do kotła brzezkowego podczas gotowania – jednego z etapów warzenia piwa. Poprzez dodanie chmielu uzyskuje się poprawę jakości piwa, a także charakterystyczny gorzki smak. Goryczka jest wynikiem izomeryzacji α -kwasów znajdujących się w szyszkach chmielowych. W nowoczesnym procesie warzenia piwa coraz bardziej rozpowszechnione jest stosowanie ekstraktów chmielo-

wych uzyskanych zwłaszcza metodą ekstrakcji nadkrytycznej [14, 20]. Przy tradycyjnej metodzie wytwarzania piwa z użyciem szyszek chmielowych wykorzystywanych jest tylko ok. 25-35% α -kwasów zawartych w chmielu. Dzięki zastosowaniu izomerów α -kwasów do produkcji piwa można podwyższyć stopień wykorzystania α -kwasów do poziomu 60-85%. Izomery redukowane pozwalają uzyskać jeszcze wyższe stopnie wykorzystania α -kwasów, nawet do poziomu 90-95%.

Pod względem chemicznym izomeryzacja polega na przekształceniu w strukturze cząsteczkowej sześciowęglowego pierścienia w pięciowęglowy oraz na zmianie pozycji i liczby grup hydroksylowych, z trzech na dwie, oraz liczby atomów tlenu, z dwóch na trzy (rys. 1).

Znane są różne metody izomeryzacji α -kwasów zawartych w chmielu i w ekstraktach chmielowych. Można je podzielić na cztery główne grupy:

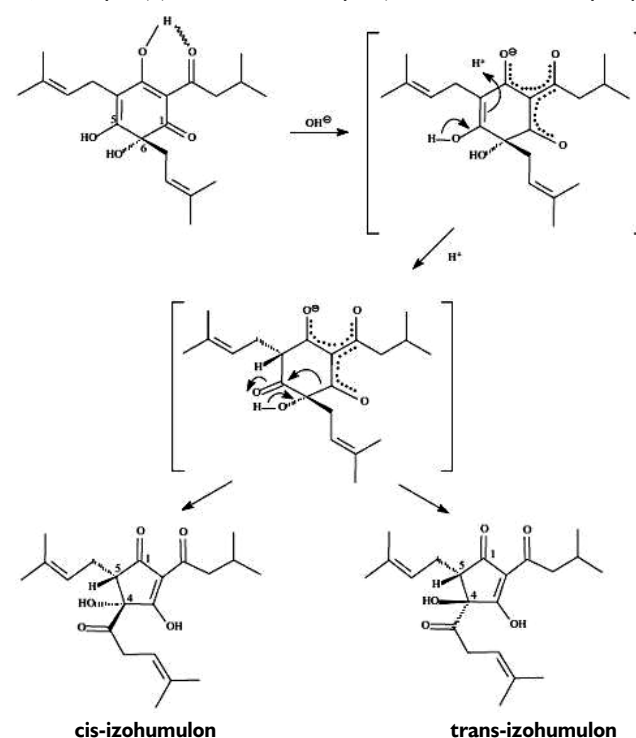
- izomeryzację w alkalicznych roztworach wodnych
- izomeryzację „na sucho”
- izomeryzację termiczną
- izomeryzację w ciekłym lub nadkrytycznym ditlenku węgla.

Optymalne stężenia izo- α -kwasów w piwie, które zapewnia najlepszy jego smak, wynosi 25–35 mg/l.

Ekstrakty chmielowe złożone są z wielu związków chemicznych, ale głównymi składnikami ekstraktów są α -kwas i β -kwas. Spośród α -kwasów wyróżnia się trzy najważniejsze: n-humulon, adhumulon oraz kohumulon (rys. 2). W wyniku reakcji izomeryzacji powstają odpowiednio: izohumulon, izoadhumulon oraz izokohumulon (rys. 3). Każdy z izomerów występuje w postaci par stereo-izomerów cis- i trans- (rys. 4).

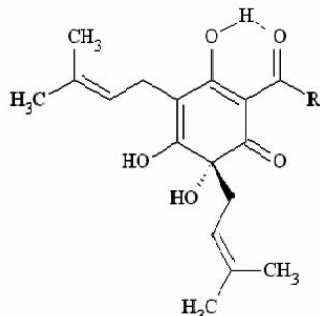
Izomeryzacja w alkalicznych roztworach wodnych

Najbardziej znaną i często stosowaną na skalę przemysłową metodą izomeryzacji jest metoda izomeryzacji w środowisku wodnym, przy



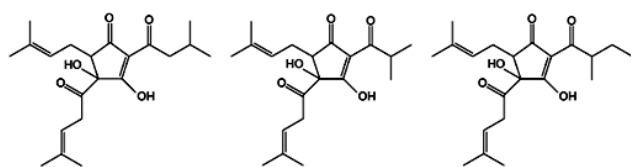
Rys. 1. Mechanizm izomeryzacji α -kwasów do izo- α -kwasów (Verzele & De Keukeleire, 1991)

temperaturze 100°C, [15, 16, 21]. Według tych opisów patentowych, ekstrakt jest najpierw mieszany z odgazowaną wodą i podgrzewany do ok. 90°C w atmosferze azotu. Następnie do tego roztworu dodaje się tak zwany „katalizator”, w postaci tlenku lub węgla magnezu lub potasu i mieszaninę ogrzewa się do ok. 100°C. Z roztworu oddziela się żywice miękkie i woski, następnie obniża się pH z 7–8 do 5–6 i oddziela warstwę β-kwasów. Pozostałą warstwę α-kwasów zakwasza się do pH równego 2 i rozcieńcza wodą do zawartości 20 lub 30% izo-α-kwasów.

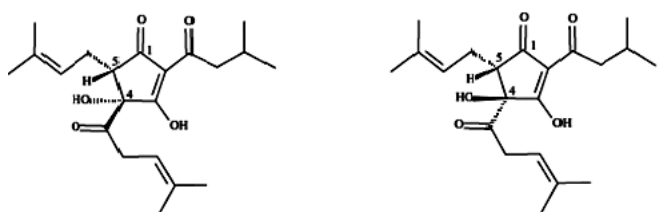


1 – R = CH₂CH(CH₃)₂ – n-humulon
2 – R = CH(CH₃)₂ – kohumulon
3 – R = CH(CH₃)CH₂CH₃ – adhumulon

Rys. 2. Struktury α-kwasów: 1 – n-humulon, 2 – kohumulon, 3 – adhumulon



izo-humulon izo-kohumulon izo-adhumulon
Rys. 3. Struktura izo-α-kwasów



cis-izo-humulon trans-izo-humulon
Rys. 4. Struktura stereo-izomerów cis- i trans- izo-α-kwasów na przykładzie izohumulonu

Inny sposób izomeryzacji α-kwasów polega na ich ogrzewaniu w wodnym roztworze NaOH i MgSO₄, z utrzymaniem temperatury poniżej punktu wrzenia. Po oddzieleniu warstwy wodnej pozostaje warstwa organiczna, którą stanowi tak zwany izomeryzowany ekstrakt kotłowy, który po zalkalizowaniu za pomocą KOH nosi nazwę handlową PIKE (ang. *Potassium-Form Isomerized Kettle Extract*). Wytwarzanie izomerów według tego sposobu jest skomplikowane; obserwuje się ponadto duże straty olejków. Metody izomeryzacji w środowisku wodnym mają szereg wad, do których należą między innymi duży stopień złożoności metody, duże koszty wytwarzania, a także znaczne straty olejków.

Izomeryzacja metodą na „sucho”

Inną znaną metodą izomeryzacji jest tzw. izomeryzacja „na sucho” [17, 18]. Metoda ta polega na dodaniu „katalizatora” w postaci CaO lub MgO, lub ich mieszaniny, do młwa chmielu przed jego granulacją. Granulat chmielu po zmieszaniu z katalizatorem przetrzymuje się w temperaturze otoczenia lub podwyższonej, w zakresie 40 – 100°C, przez okres około dwóch tygodni. Wadami tej metody są: duże straty

olejków i duża energochłonność. Granulaty uzyskane według tej metody mogą być wykorzystywane tylko przez browary stosujące granulaty chmielowy w procesie produkcji piwa.

Izomeryzacja metodą termiczną

Metoda termiczna izomeryzacji ekstraktu chmielowego polega na ogrzewaniu ekstraktu w podwyższonej temperaturze (80–140°C, zalecana 120–140°C) ze stałym tzw. katalizatorem, tj. tlenkami, wodorotlenkami lub solami metali alkalicznych (głównie potasu) lub metali ziem alkalicznych (głównie wapnia lub magnezu). Produktem są izomery α-kwasów w postaci suchej lub kleistej masy. Według opisu [14], ekstrakt chmielowy można izomeryzować poprzez jego zmieszanie ze stałym związkami (dwuwęglan, węglan, tlenek, wodorotlenek) metalu alkalicznego Na, K, Mg, Ca i ogrzanie mieszaniny do temperatury minimum 80°C, korzystnie 120–140°C. Wadami tego sposobu są: produkt w postaci stałej, prawie bez olejków, duże zużycie energii, specjalistyczna droga aparatura, niebezpieczeństwo przypalenia mieszaniny oraz termiczny rozkład niektórych związków zawartych w ekstrakcie.

Metoda izomeryzacji w ciekłym lub nadkrytycznym ditlenku węgla

Kolejną metodą izomeryzacji jest izomeryzacja w ciekłym lub nadkrytycznym dwutlenku węgla. Wg. opisu [19] do ekstraktu dodaje się czynniki adsorbujące, takie jak żel krzemionkowy, bentonit, ziemia okrzemkowa, sole i tlenki metali alkalicznych. Dodatek adsorbenta wynosi zwykle 0,01–10 w stosunku do masy α-kwasów. Izomeryzacja w nadkrytycznym CO₂ jest efektywna już przy ciśnieniu 7,38 MPa, jednakże preferowane jest ciśnienie na poziomie 20–30 MPa. Dobre wyniki uzyskuje się również przy ciśnieniach powyżej 60 MPa, ale wtedy proces staje się bardziej energochłonny i wymaga droższej aparatury ciśnieniowej. Minimalna temperatura procesu powinna wynosić powyżej 33°C. Natomiast izomeryzacja zachodzi znacznie szybciej w temperaturze powyżej 80°C. Czas procesu izomeryzacji zależy od parametrów CO₂ oraz postaci produktu chmielowego, i wynosi od kilku minut do kilku godzin. Wadami tej metody jest przede wszystkim droga wysokociśnieniowa aparatura oraz duża energochłonność procesu. Według opisu [20], proces prowadzi się dwustopniowo. Najpierw uzyskuje się ekstrakt chmielowy drogą ekstrakcji chmielu z użyciem ciekłego ditlenku węgla, przepływającego przez kolumnę wypełnioną młwem chmielowym, przy podwyższonym ciśnieniu i w temperaturach od 5 do 15°C. Następnie z mieszaniny odparowuje się ciekły ditlenek węgla i otrzymuje się w ten sposób ekstrakt pierwotny, stanowiący mieszaninę α-kwasów, β-kwasów oraz olejku chmielowego, jako głównych składników do dalszego przerobu.

Zgodnie z opisem patentowym [21], z pierwotnego ekstraktu chmielowego można łatwo wydzielić β-kwasy, a następnie α-kwasy zawarte w pierwotnym ekstrakcie poddaje się izomeryzacji przez gotowanie w alkalicznym wodnym roztworze. Otrzymany w ten sposób wygotowany roztwór poddaje się zakwaszeniu, w celu wytrącenia β-kwasów, które wydziela się przez odfiltrowanie.

W Instytucie Nawozów Sztucznych opracowano metodę izomeryzacji [22] ekstraktów chmielowych w ditlenku węgla, charakteryzującą się tym, że do ekstraktu chmielowego dodaje się rozcieńczalnik, w postaci wodnego roztworu alkoholu etylowego o stężeniu co najmniej 40% objętościowych, w ilości 0,5–1,5 w stosunku do objętości ekstraktu, miesza się i dodaje katalizatora, będącego węglanem magnezu albo wapnia lub potasu lub wodorowęglanem potasu lub dowolną ich mieszaniną, w ilości 0,1–1 kg w stosunku do masy ekstraktu, i miesza się. Uzyskaną w ten sposób mieszaninę reakcyjną umieszcza się w reaktorze, który zamyka się szczelnie, ewentualnie podgrzewa do uzyskania temperatury mieszaniny reakcyjnej poniżej 80°C, wprowadza się do niego ditlenek węgla, aż do osiągnięcia stanu ciekłego lub nadkrytycznego, przetrzymuje 30–300 min., po czym wypuszcza się ditlenek węgla, otwiera reaktor i wyjmuje zizomeryzowaną mieszaninę reakcyjną.

Izomery dostępne na rynku

Znane firmy światowe, np. Barth-Haas [4], Hopsteiner [5], Hopunion LLC, zajmujące się przerobem chmielu, posiadają w swojej ofercie kilka różnych izomerów α -kwasów, które mogą być dodawane na różnych etapach produkcji piwa. Najpowszechniej stosowanymi izomerami w przemyśle piwowarskim są tzw. izomery kotłowe, dodawane na etapie warzenia brzeczki. Wytwarza się je z wykorzystaniem ekstraktów chmielowych, uzyskanych w wyniku ekstrakcji chmielu nadkrytycznym CO_2 . Izomery te zawierają izo- α -kwasy, β -kwasy, olejki oraz inne związki pochodzące z ekstraktu chmielowego. Na poszczególnych etapach produkcji piwa można wykorzystywać inne odpowiednie dostępne ekstrakty, także wytwarzane w oparciu o ekstrakty chmielowe z użyciem CO_2 w warunkach nadkrytycznych. Izomery te mogą być dodawane zarówno na etapie fermentacji piwa, jak również na etapie pofermentacyjnym. W celu poprawy odporności piwa na promieniowanie słoneczne, poprawy jakości i stabilności piany, a także uzyskania produktów o różnej goryczce, opracowano ziomeryzowane ekstrakty chmielowe w oparciu o zredukowane izo- α -kwasy. Wytwarza się je w oparciu o ekstrakty chmielowe poddane odpowiednim reakcjom chemicznym, z udziałem katalizatorów na bazie palladu na nośniku węglowym. Piwo z użyciem tych izomerów można przechowywać w bezbarwnych butelkach, w przeciwieństwie do piwa wytwarzanego z udziałem nieprzetworzonych izo- α -kwasów. W tabelicy I zestawiono ważniejsze ekstrakty i ich własności.

Tabela I

Wykaz izomerów dostępnych na rynku

L.p.	Izomer	Producent	Uwagi
1	IKE – ziomeryzowany ekstrakt kotłowy – zawartość izo- α -kwasów ok. 40-60%, zawartość α -kwasów <5%, zawartość β -kwasów – ok. 15-30%	Barth-HaasGroup, Hopsteiner, Hopunion	Dostarczany w postaci lepkiej lub półpłynnej pasty w kolorze złotym lub jasno-brązowym; może być dodawany na etapie warzenia brzeczki
2	PIKE – ziomeryzowany ekstrakt, zawiera sole potasowe izo- α -kwasów, zawartość izo- α -kwasów ok. 30-50%, zawartość α -kwasów <2%, zawartość β -kwasów – ok. 12-35%	Hopsteiner	Dostarczany w postaci gęstego syropu lub pasty w kolorze złotym lub jasno-brązowym; może być dodawany na etapie warzenia brzeczki
3	Isohop – ziomeryzowany ekstrakt, zawiera standaryzowany wodny roztwór soli potasowych izo- α -kwasów, zawartość izo- α -kwasów ok. 30% \pm 0,5%, zawartość α -kwasów <0,7%, zawartość β -kwasów – <0,3%	Barth-HaasGroup, Hopunion	Dostarczany w postaci złotego lub bursztynowego wodnego roztworu; może być dodawany po fermentacji lub przed końcową filtracją
4	Redihop – wodny alkaliczny roztwór soli potasowych rho-izo- α - kwasów o barwie czerwonej lub bursztynowo-brązowej; stężenie rho-izo- α -kwasów standardowo 30% \pm 0,5, pH= 10-11, zawartość izo- α -kwasów <0,2%	Barth-HaasGroup	Zapewnia odporność piwa w kontakcie ze światłem, poprawia stabilność piany, zapewnia łagodną goryczkę, RBU=0,7
5	RHO concentrate – stężony produkt zawierający oczyszczone rho- izo- α -kwasy o zawartości 50-60%, zawartość izo- α -kwasów <0,5%, zawartość α -kwasów <0,2%, zawartość β -kwasów <0,5%	Hopsteiner	Dostarczany w postaci półpłynnej żywicy, zapewnia odporność piwa w kontakcie ze światłem, poprawia stabilność piany, zapewnia łagodną goryczkę, RBU=0,7

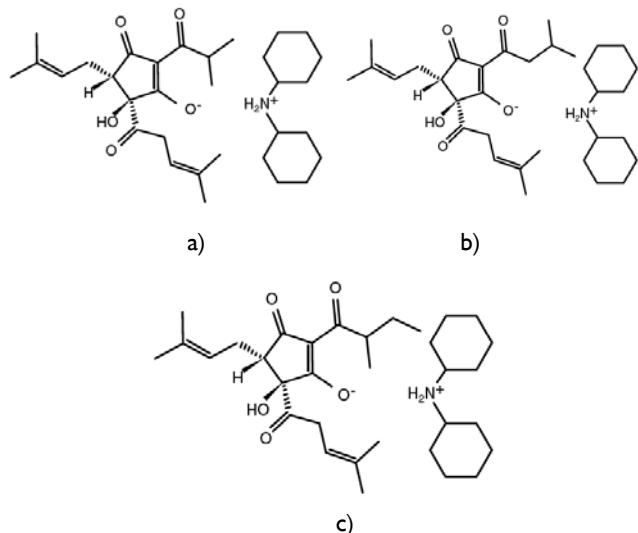
L.p.	Izomer	Producent	Uwagi
6	Tetrahop Gold – wodny roztwór soli potasowych tetra-hydro-izo- α -kwasów, standardowa zawartość tetra-hydro-izo- α -kwasów-9% \pm 0,5, zawartość izo- α -kwasów <0,1%	Barth-HaasGroup	Dostarczany jako wodny roztwór w kolorze złotym lub bursztynowym, zapewnia odporność piwa w kontakcie ze światłem, poprawia stabilność piany, zapewnia wzmocnioną goryczkę; RBU= 1,7
7	Tetra Concentrate – zawiera oczyszczone tetra-hydro-izo- α -kwasy w postaci ich soli potasowych, standardowa zawartość tetra-hydro-izo- α -kwasów-65-70%, zawartość izo- α -kwasów <0,5%, zawartość α -kwasów <0,2%, zawartość β -kwasów <0,5%	Hopsteiner	Dostarczany w postaci brązowej półpłynnej żywicy, zapewnia odporność piwa w kontakcie ze światłem, poprawia stabilność piany, zapewnia wzmocnioną goryczkę; RBU= 1,7
8	Hexahop Gold – zawiera standaryzowaną mieszaninę heksa-hydro- izo- α -kwasów i tetra-hydro-izo- α -kwasów w postaci ich soli potasowych o zawartości 10,0% \pm 0,5, zawartość izo- α -kwasów <0,1%, pH-8,5-11	Barth-HaasGroup	Dostarczany jako wodny roztwór w kolorze złotym lub bursztynowym, zapewnia odporność piwa w kontakcie ze światłem, poprawia stabilność piany, zapewnia nieco wzmocnioną goryczkę; RBU= 1,3
9	Hexahop 95 – zawiera standaryzowaną mieszaninę heksa-hydro- izo- α -kwasów i tetra-hydro-izo- α -kwasów w postaci ich soli potasowych o zawartości 20,0% \pm 0,5, o stosunku heksa-hydro-izo- α -kwasów i tetra-hydro-izo- α -kwasów – 95:5, zawartość izo- α -kwasów <0,1%, pH-8,5-11	Barth-HaasGroup	Dostarczany jako wodny roztwór w kolorze bursztynowym, poprawia odporność piwa w kontakcie ze światłem, poprawia stabilność piany, zapewnia nieco wzmocnioną goryczkę; RBU= 1,1

*RBU-Relative Bitterness Unit – względna miara goryczki w odniesieniu do izo- α -kwasów

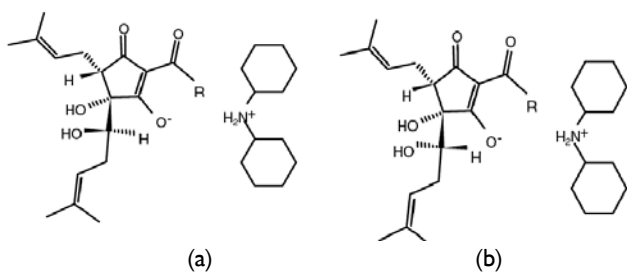
Nowe Międzynarodowe Normy do analizy ilościowej ziomeryzowanych α -kwasów metodą chromatografii HPLC

W miarę postępu technik analitycznych, organizacje ASBC, EBC, IBD oraz BCOJ pod koniec lat 90. ub.w. doszły do wniosku, że należy opracować nowe międzynarodowe normy do analizy ilościowej ziomeryzowanych oraz zredukowanych ziomeryzowanych α -kwasów z użyciem chromatografii HPLC. W 2001 r. opublikowano pierwszą wersję dokumentu pod nazwą International Calibration Standards (ICS). W latach późniejszych dokonywano kolejnych zmian norm, w miarę rozwoju technik analitycznych oraz wprowadzania nowych produktów. Dla poszczególnych ekstraktów, produkowanych już wcześniej, opracowano zweryfikowane normy oznaczone odpowiednio: DCHA-Iso, ICS-I3, DCHA-Rho, ICS-R2 oraz Tetra, ICS-T2. Opracowano także nową normę do analizy hexa-hydro-izo- α -kwasów, DCHA-Hexa, ICS-H1, wprowadzonych na rynek. Ekstrakty DCHA-Iso, ICS-I3 są oczyszczonymi solami dwucykloheksyloaminy trans-izo- α -kwasów. Norma zakłada, że całkowita zawartość izo- α -kwasów wynosi 62,3%, chociaż uwzględnia się tu tylko główne formy izo- α -kwasów w postaci trans-izo-cohumulononu, trans-izo-humulonu oraz trans-izo-adhumulononu. Ekstrakty DCHA-Rho, ICS-R2 są oczyszczonymi solami dwucykloheksyloaminy cis- ρ -izo- α -kwasów. Norma zakłada, że całkowita zawartość ρ -izo- α -kwasów wynosi 65,3%, chociaż uwzględnia się tu tylko główne formy ρ -izo- α -kwasów w postaci dwóch cis- ρ -izo-kohumulonów, dwóch cis- ρ -izo-humulonów oraz dwóch cis- ρ -izo-adhumulonów. Ekstrakty Tetra, ICS-T2 są oczyszczonymi związkami zawierającymi zarówno izomery cis- oraz trans- tetrahydro-izo-kohumulonów, tetrahydro-izo-humulonów jak i tetrahydro-izo-adhumulonów. W odniesieniu do tych sześciu izomerów zakłada się, że całkowita zawartość tetrahydro-izo- α -kwasów wynosi 99,4%. Ekstrakty DCHA-Hexa, ICS-H1 są oczyszczonymi solami dwucykloheksyloaminy cis-hexahydro-izo- α -kwasów. Norma zakłada, że całkowita zawartość hexahydro-izo- α -kwasów wynosi 65,7%, chociaż uwzględnia się tu tylko główne

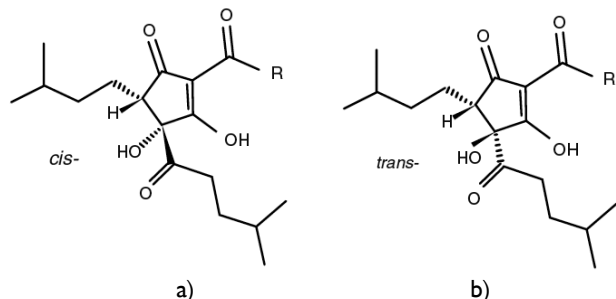
formy hexahydro-izo- α -kwasów w postaci dwóch cis-hexahydro-izo-cohumulonów, dwóch cis-hexahydro-izo-humulonów oraz dwóch cis-hexahydro-izo-adhumulonów.



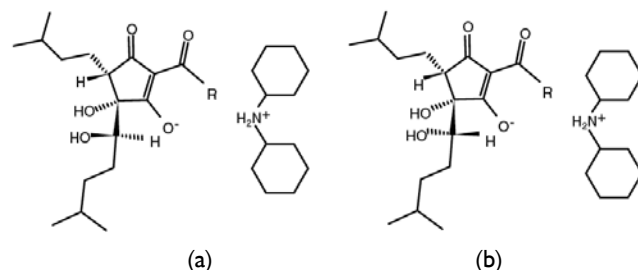
Rys. 5. Struktury DHCA-izo- α -kwasów; a) trans-izo-kohumulon, b) trans-izo-humulon, c) trans-izo-adhumulon



Rys. 6. Struktury DHCA- ρ -izo- α -kwasów; a) ρ -izokohumulony, b) ρ -izo-humulony & Izo-adhumulony



Rys. 7. Struktury cis/trans tetra-hydro-izo- α -kwasów; a) tetrahydroizo-cohumulony, b) tetrahydroizohumulony & tetrahydroizo-adhumulony



Rys. 8. Struktury DCHA cis-hexahydroizo- α -kwasów; a) hexahydroizo-cohumulony, b) hexahydroizohumulony & hexahydroizo-adhumulony

Podsumowanie

Chmiel należy do unikalnych roślin pod względem zawartości związków możliwych do wykorzystania w wielu dziedzinach przemysłu. Niestety, wiele związków wciąż pozostaje niewykorzystanych. Najpowszechniej, chmiel i jego związki, są używane w przemyśle piwowarskim. Piwo należy chyba do najbardziej złożonych napojów na świecie, w którym zidentyfikowano dotychczas kilkaset różnych związków, ale nadal nie wszystkie związki, ani ich działanie zostały

rozpoznane. Izomeryzacja pozwala zintensyfikować oraz zredukować zużycie α -kwasów. Może to wpływać z jednej strony na mniejsze zapotrzebowanie ekstraktów chmielowych przez przemysł piwowarski, a z drugiej – może być korzystne dla producentów polskich odmian chmielu, które posiadają mniejsze zawartości α -kwasów w porównaniu do odmian amerykańskich lub niemieckich, lecz są cenione za niezwykle walory smakowe i aromatyczne.

Literatura

- Skowroński B., Mordecka Z.: *Polska instalacja ekstrakcji nadkrytycznej chmielu*. Przemysł Chemiczny 2001, **80/11**, 521 – 523.
- Liska DeAnn, Darland G., Tripp M., Lukaczer D., Lerman R.H., Bland J.S.: *Summary of effects of a reduced iso-alpha acids (RIAA), rosemary extract, and oleanolic acid supplement on parameters of cardiovascular health and kidney function*. Functional Medicine Research Center SM, Gig Harbor, WA, <http://www.metaproteomicslabs.com/casestudies/MET1120%20META050%20Safety.pdf>.
- Weiss A., Schönberger Ch., Mitter W., Biendl M., Back W., Krottenthaler M.: *Sensory and analytical characterization of reduced, isomerized hop extracts and their influence and use in beer*. J. Inst. Brew. 2002, **108(2)**, 236–242.
- www.barthhaasgroup.com.
- www.hopsteiner.com.
- Bolibok M.: *Użyteczne składniki chmiel*. Biuletyn Chmielarski 2003, nr 12 (27).
- Jaskula B., Aerts G., De Cooman L.: *Potential impact of medium characteristics on the isomerisation of hop α -acids in wort and buffer model systems*. Food Chemistry 2010, s. 1 – 7.
- Malowicki M.G., Shellhammer T.H.: *Isomerization and Degradation Kinetics of Hop (Humulus lupulus) Acids in a Model Wort-Boiling System*. Journal of Agricultural And Food Chemistry 2005, **53**, 4434 – 4439.
- Vanhoenacker G., Sandra P.: *Chapter 99 – Methods for the Assay of Iso- α -acids and Reduced Iso- α -acids in Beer*. Beer in Health and Disease Prevention 2009, 1015 – 1029.
- Vanhoenacker G., De Keukeleire D., Sandra P.: *Analysis of iso- α -acids and reduced iso- α -acids in beer by direct injection and liquid chromatography with ultraviolet absorbance detection or with mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2004, **1035**, 53 – 61.
- Royle L., Ames J.M., Hill C.A., Gardner D.S.: *Analysis of hop acids by capillary electrophoresis*. Food Chemistry 2001, **74**, 225–231.
- Blanco C.A., Rojas A., Caballero P.A., Ronda F., Gomez M., Caballero I.: *A better control of beer properties by predicting acidity of hop iso- α -acids*. Trends in Food Science & Technology 2006, **17**, 373–377.
- Khatib A., Wilson E.G., Supardi M., Verpoorte R.: *Isolation of individual hop iso- α -acids stereoisomers by β -cyclodextrin*. Food Chemistry 2010, **119**, 354–357.
- P 5015491.
- P 4247483.
- P 5370897.
- P4123561.
- P 4154865.
- P 4338348.
- P 4218491.
- P 4212895.
- P 390010.

Urszula SKOREK jest studentką V roku na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Zainteresowania: chemia analityczna.

Prof. dr hab. Zbigniew HUBICKI ukończył studia na Wydziale Matematyczno-Chemicznym Uniwersytetu Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie (1969). Jest kierownikiem Zakładu Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii. Specjalność – chemia i technologia pierwiastków rzadkich, metody separacji związków nieorganicznych i organicznych oraz ochrona środowiska.

Dr hab. inż. Edward RÓJ, prof. nadzw. ukończył Politechnikę Śląską, Wydział Automatyki i Informatyki (1974). Pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach pełniąc jednocześnie funkcję sekretarza naukowego oraz kierownika Zakładu Ekstrakcji Nadkrytycznej. Specjalność naukowa: automatyka przemysłowa oraz technologia chemiczna.