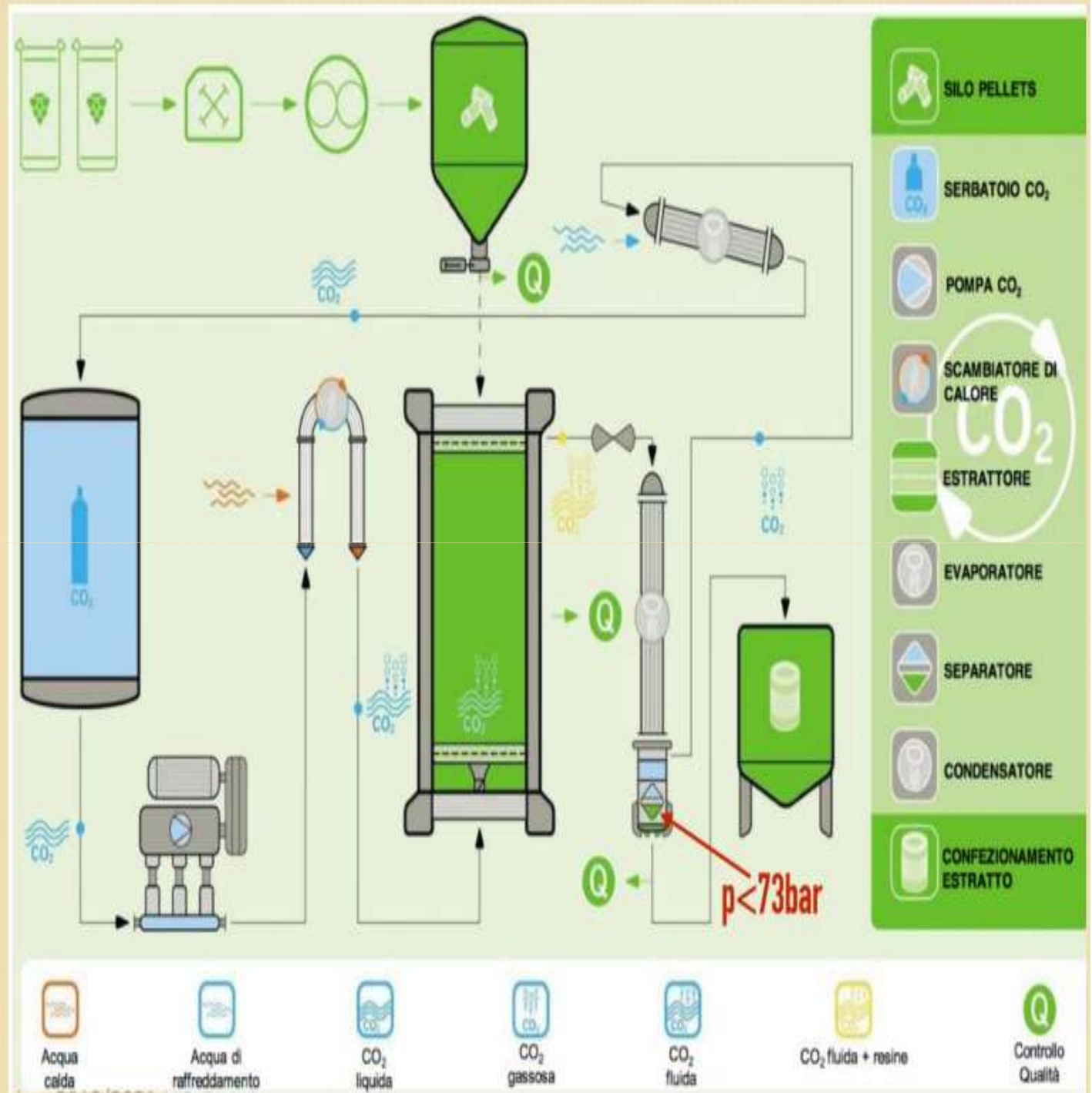


# PRODOTTI- ESTRATTO con CO<sub>2</sub>



# PRODOTTI-ESTRATTO con CO<sub>2</sub>



# PRODOTTI-ESTRATTO con CO<sub>2</sub>

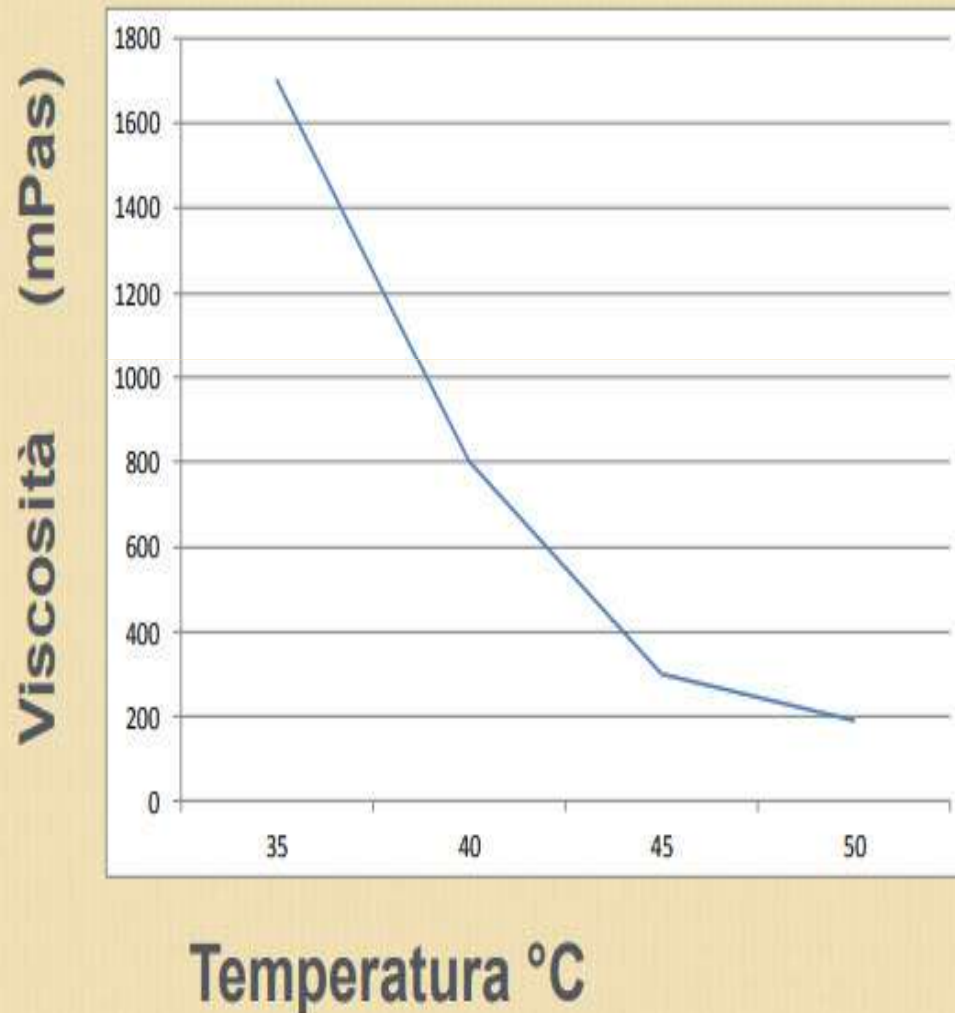
- Tipiche temperature e pressioni d'esercizio per estrazione con CO<sub>2</sub>, entrambe con l'indicazione di effetto sui rendimenti di estrazione degli alfa-acidi

Parametro	Estrazione con CO <sub>2</sub> liquida	Estrazione con CO <sub>2</sub> supercritica minore viscosità (detta mild)	Estrazione con CO <sub>2</sub> supercritica con maggiore viscosità (detta High)
Pressione(bar)	60-65	140-170	250-320
Temperatura (°C)	10-15	35-45	50-80
Resa di alfa-acidi(%)	90-94	92-96	94-98

- A seconda delle condizioni di estrazione possono variare alcune caratteristiche: composizione e % di alcuni composti, colore, viscosità, presenza o meno di prodotti di ossidazione
- Maggiore viscosità (High supercritical) rispetto a «Mild» può dare problemi in sintesi di dosaggio automatico

# PRODOTTI-ESTRATTO con CO<sub>2</sub>

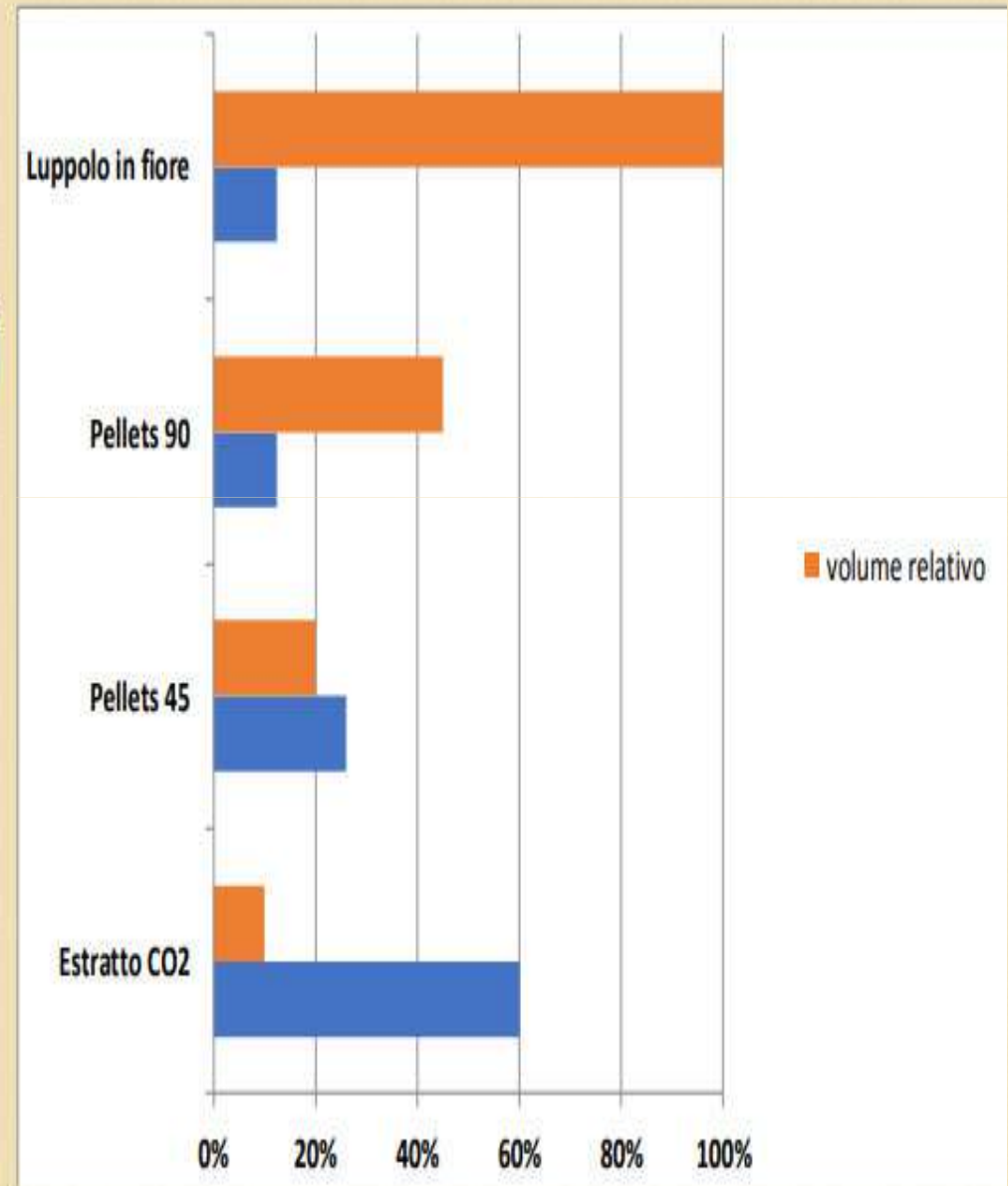
## Viscosità dell'estratto di CO<sub>2</sub>



- Si ottiene una melassa color giallo/ambrato/verde (a seconda dei parametri di estrazione)
- Viscosità elevata a temperatura ambiente

# PRODOTTI-ESTRATTO con CO<sub>2</sub>

- La riduzione di densità volumetrica è elevata negli estratti a CO<sub>2</sub>, comparata con gli altri prodotti di luppolo
- Inoltre aumenta in % il contenuto di alfa-acidi in modo considerevole



# PRODOTTI-ESTRATTO con CO<sub>2</sub>

## • Comparazione tra tipi di Estratti

- Contenuto alfa-acidi: 35-55%
- Contenuto beta-acidi: 15-40%
- Contenuto oli essenziali: 4-12%
- Polifenoli non vengono estratti
- Conservazione a T < 10°C – Scadenza fino a 6 anni
- Esistono anche estratti standardizzati a determinato valore di a.a. mediante aggiunta di sciroppo di glucosio-fruttosio

Parametro	Estratto con Etanolo	Estratto con CO <sub>2</sub>
Iso-alfa-acidi(%)	0,5-2,0	0,0-0,2
Dipende dalla varietà del luppolo e dalla tecnologia d'estrazione		
Alfa-acidi(%)	20-55	35-55
Beta-acidi(%)	15-40	15-40
Oli aromatici(%)	3-9	4-12
Grassi, cere, altre resine molli(%)	15-25	10-20
Resine dure(%)	5-11	0-4
Residui di solvente(%)	<0,3	Nulla
Densità(g/ml)	Ca. 1,0	Ca, 0,9-1,0
Viscosità a 40°C(Pa. sec)	1,3-3,5	0,4-0,9
Metalli pesanti (ppb)	50-150	10-30
Nitrati (mg/100g)	30-70	0-10
Xantumolo(%)	0,4-2,5	0,0
Colore	Verde scuro (clorofilla estratta)	Da giallo a verdognolo-marrone
Nota: Estratti con CO <sub>2</sub> liquida hanno maggiori contenuti di alfa e beta-acidi e minore viscosità e più bassi contenuti di metalli pesanti e nitrati.		

# PRODOTTI-ESTRATTI

- Sommario dei benefici con uso di estratti di luppolo
- Preparazione: resine e oli sono estratti dal luppolo usando solventi
- Maggior uso: dare amaro alla birra
- Metodo d'uso: addizione diretta in bollitura

Composizione	Luppolo in fiore(%)	Estratto in etanolo(%)	CO <sub>2</sub> supercritico(%)	CO <sub>2</sub> liquido(%)
Resine totali	12-20	15-60	75-90	70-95
Alfa-acidi	2-12	8-45	27-55	30-60
Beta-acidi	2-10	8-20	23-33	15-45
Oli essenziali	0,5-2	0-5	1-5	2-10
Resine dure	2-4	2-10	5-11	n.p.
Tannini	4-12	0,5-5	0,1-5	n.p.
Cere	1-5	1-20	4-13	0,1-10
Acqua	8-12	1-15	1-7	1-5

# PRODOTTI-ESTRATTI

- **Vantaggi:**

1. Meno volume di stoccaggio
2. Buona durata di stoccaggio
3. % Utilizzazione aumentata (45-65%)
4. Abbattimento dei residui di pesticidi
5. Minor perdita di mosto/birra

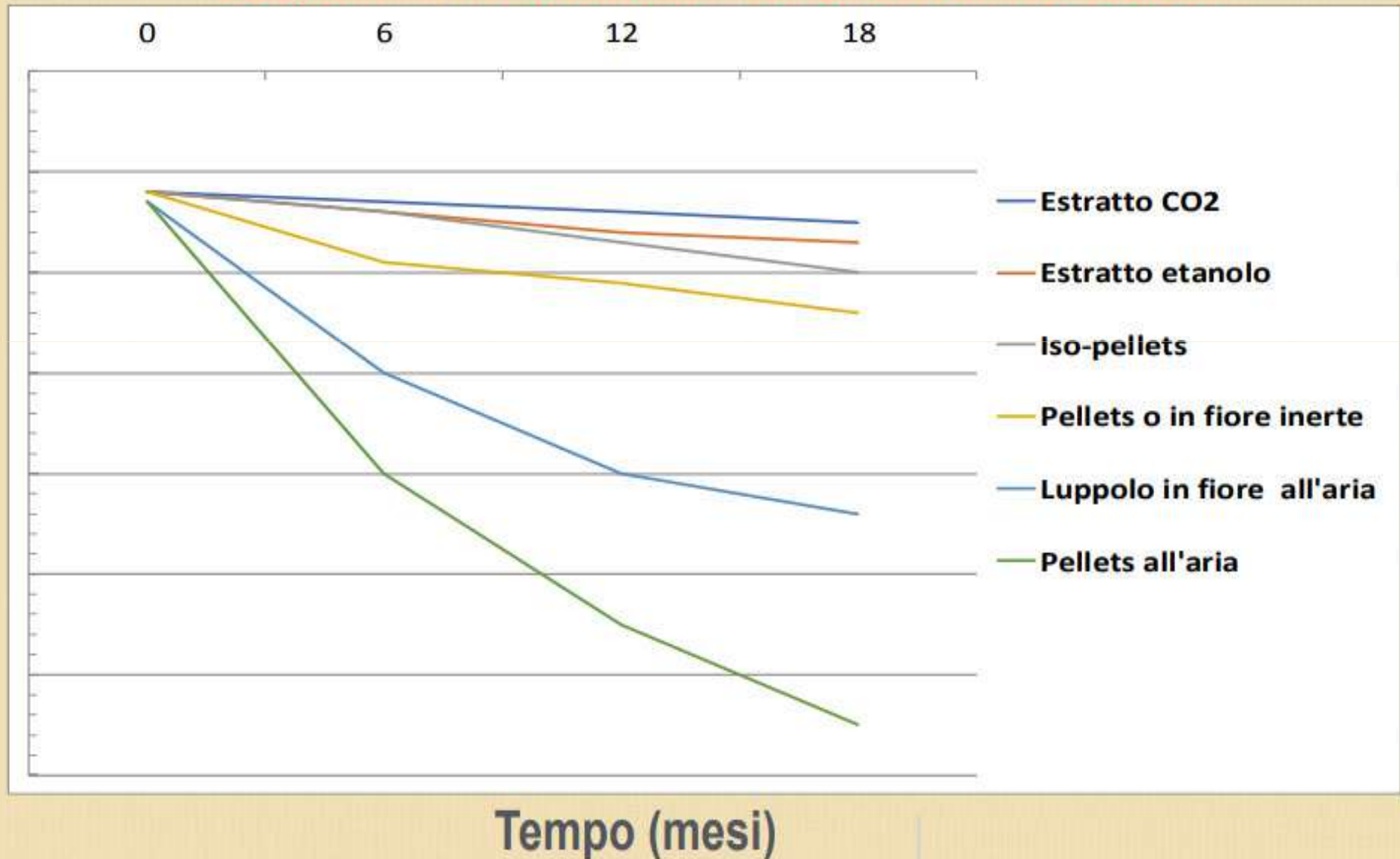
- **Svantaggi:**

1. Diverse operazioni di brassaggio comparato al luppolo in fiore
2. Estratto in Etanolo: residui del solvente-profilo aromatico alterato-presenza di 'chimici'
3. Estratto in CO<sub>2</sub> supercritico: profilo aromatico alterato-possibili impurità-alto costo di estrazione
4. Estratto in CO<sub>2</sub> liquido: minor resa rispetto al supercritico-alto costo per unità alfa rispetto ad altri estratti



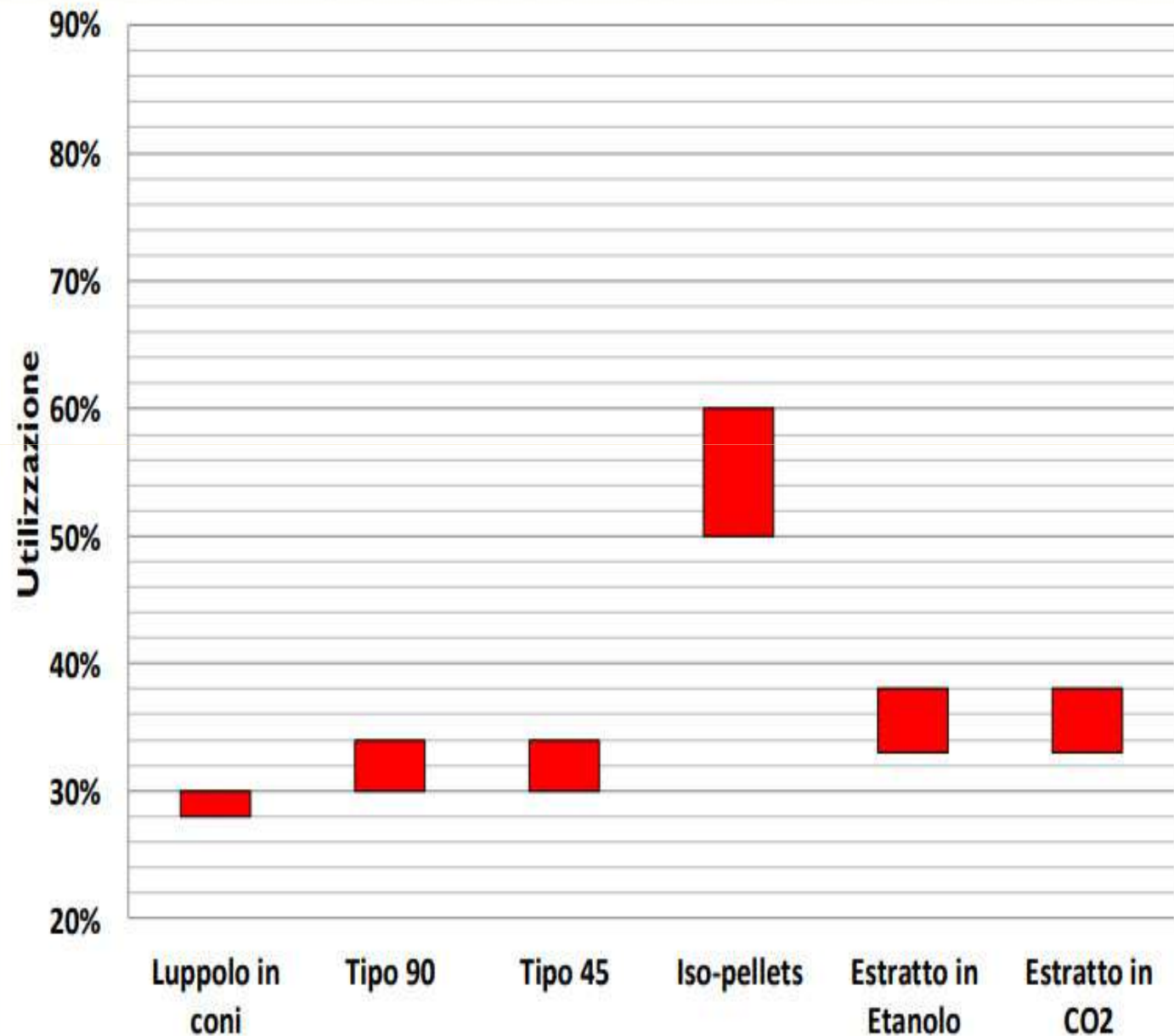
# PRODOTTI-ESTRATTI

- **Degradazione (HSI) dei vari prodotti del luppolo**



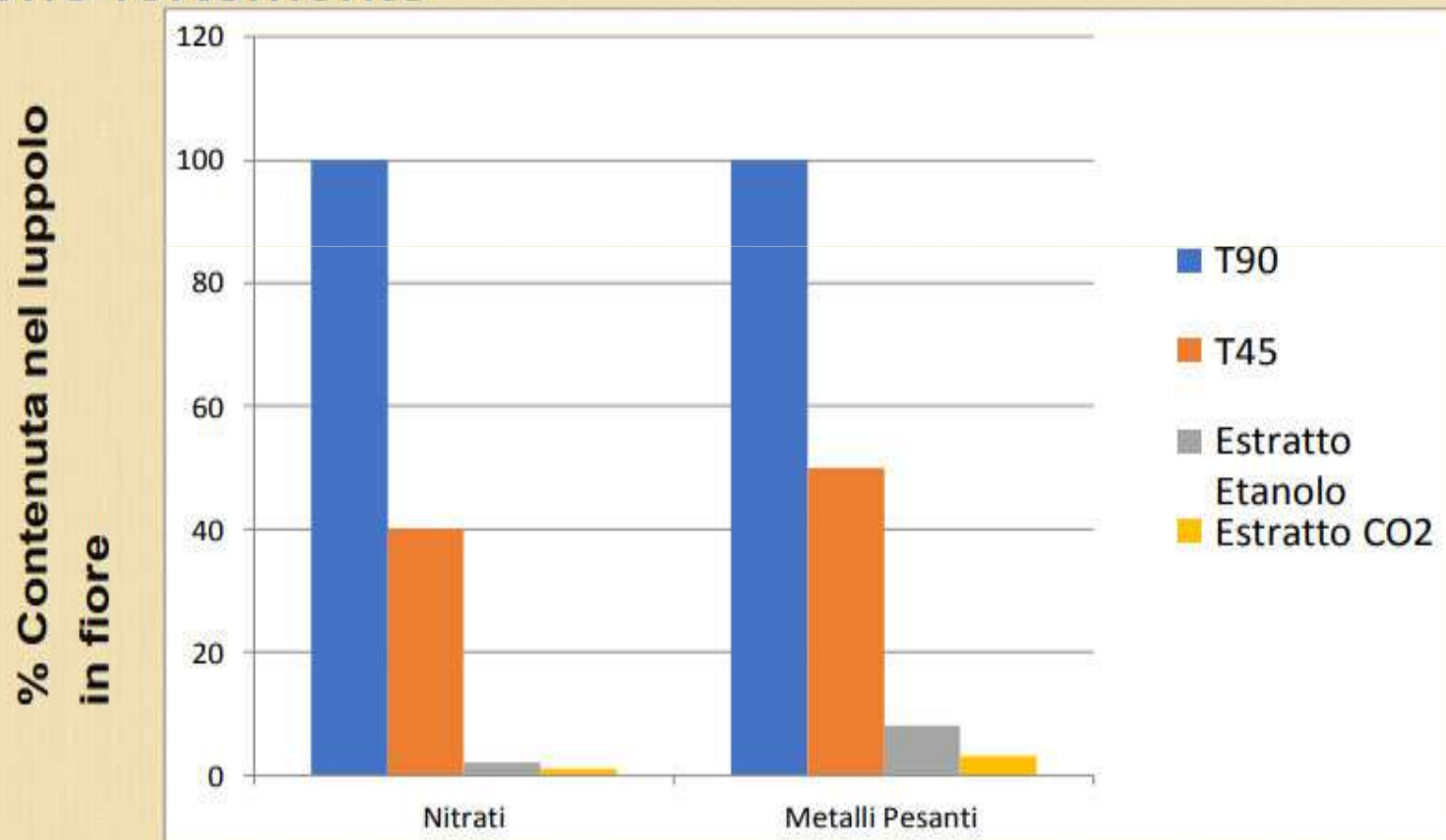
# PRODOTTI-ESTRATTI

- **Comparazione delle % di utilizzazione degli iso-alfa-acidi nella produzione di birra usando differenti prodotti a base luppolo**



# PRODOTTI-ESTRATTI

- La maggior parte dei residui indesiderati si trovano nelle parti vegetali della pianta
- Negli estratti le caratteristiche (polarità) del solvente influiscono fortemente



• **Tipica riduzione di nitrati e metalli pesanti in diversi prodotti di luppolo**

# PRODOTTI-ESTRATTI

- Prodotti storicamente destinati alle industrie
- Oggi iniziano ad essere presenti estratti monovarietali di alta qualità destinati ai birrifici artigianali

BREWING EQUIPMENT	BREWING INGREDIENTS	SANITATION & CLEANING	WHERE TO BUY	CLEARANCE SALE	RESOURCES
-------------------	---------------------	-----------------------	--------------	----------------	-----------

Home > Brewing Ingredients > Hops for Beer Making > Hop Extract > Herkules Hop Extract 150 gma Container



### HERKULES HOP EXTRACT 150 GMA CONTAINER

PRODUCT CODE: 600920

CO<sub>2</sub> extract is an extract of hops produced by extraction of hop pellets using food grade carbon dioxide under liquid or super critical conditions. CO<sub>2</sub> extract contains alpha acids, beta acids and essential oils and is normally used as a partial or complete replacement for kettle hops or hop pellets. CO<sub>2</sub> extract is an extremely stable, convenient and concentrated alternative to the use of hops or hop pellets.

Specification

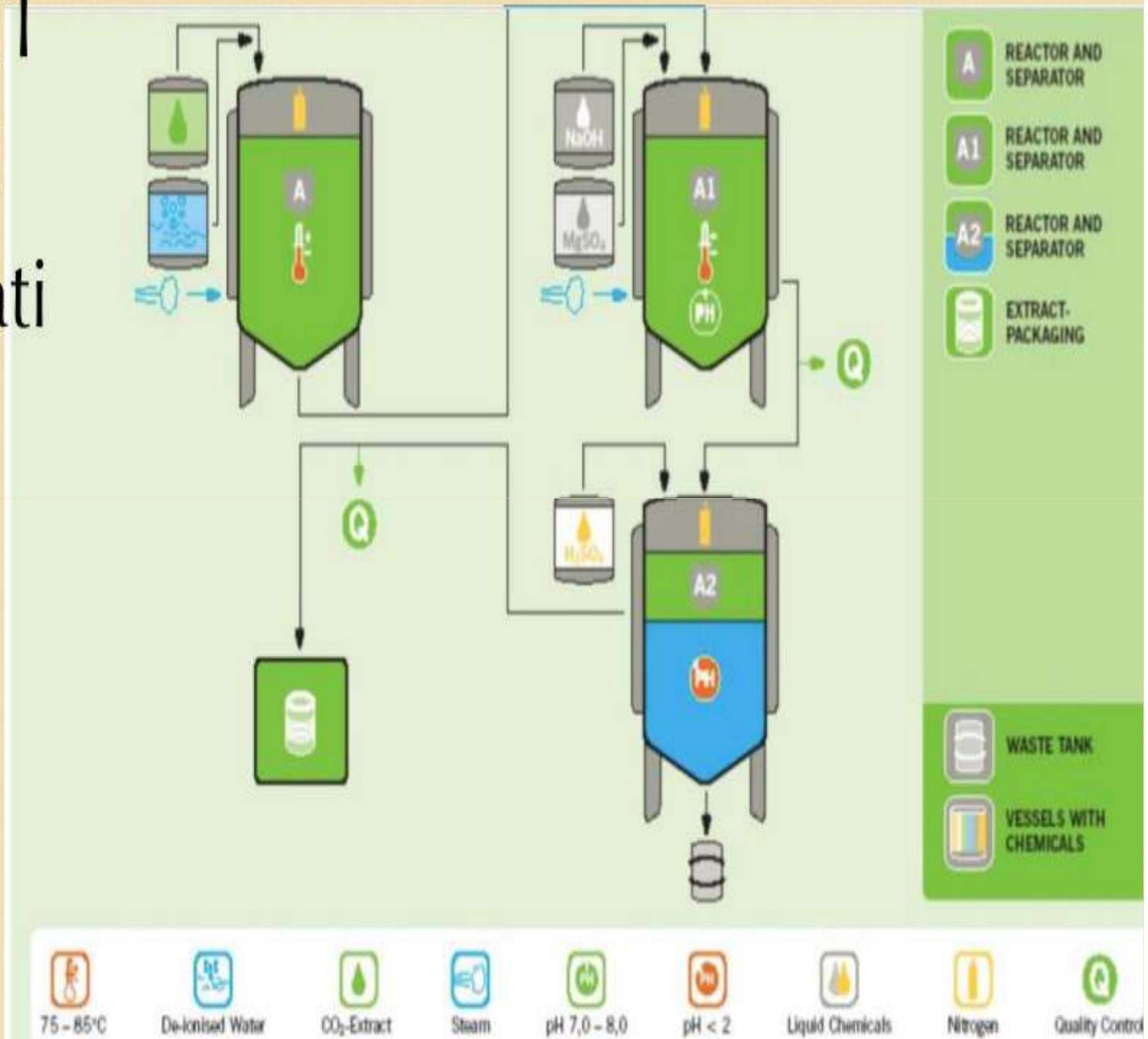
- Description: A golden/amber/green, semi-fluid syrup or paste at room temperature
- Alpha Acids: Variety specific; typically 35% for an aroma hop and >50% for a high alpha hop
- Beta Acids: Variety specific; normally in range 15-40%
- Hop Oils: Variety specific; typically 3-12%
- pH: 4 (+/- 0.5)
- Density: 0.9-1.0 g/ml

# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-

## uso in caldaia

- Come per i pellets anche gli estratti possono essere pre-isomerizzati con analoghi benefici (utilizzo può salire al 65%)
- Il principio è simile alla pre-isomerizzazione dei pellets : temperatura e aggiunta di un catalizzatore
- La materia prima di partenza è l'estratto con  $\text{CO}_2$
- Se catalizzatore sono Sali di magnesio: IKE (pre- Isomerized Kettle Extract)
- Ottenuti IKE se catalizzatore aggiuntivo è idrossido di potassio:  $\text{IKE} + \text{KOH} = \text{PIKE}$

PRODOTTI  
-ESTRATTI  
isomerizzati  
-uso in  
caldaia-  
Kettle Iso-  
Extract



# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

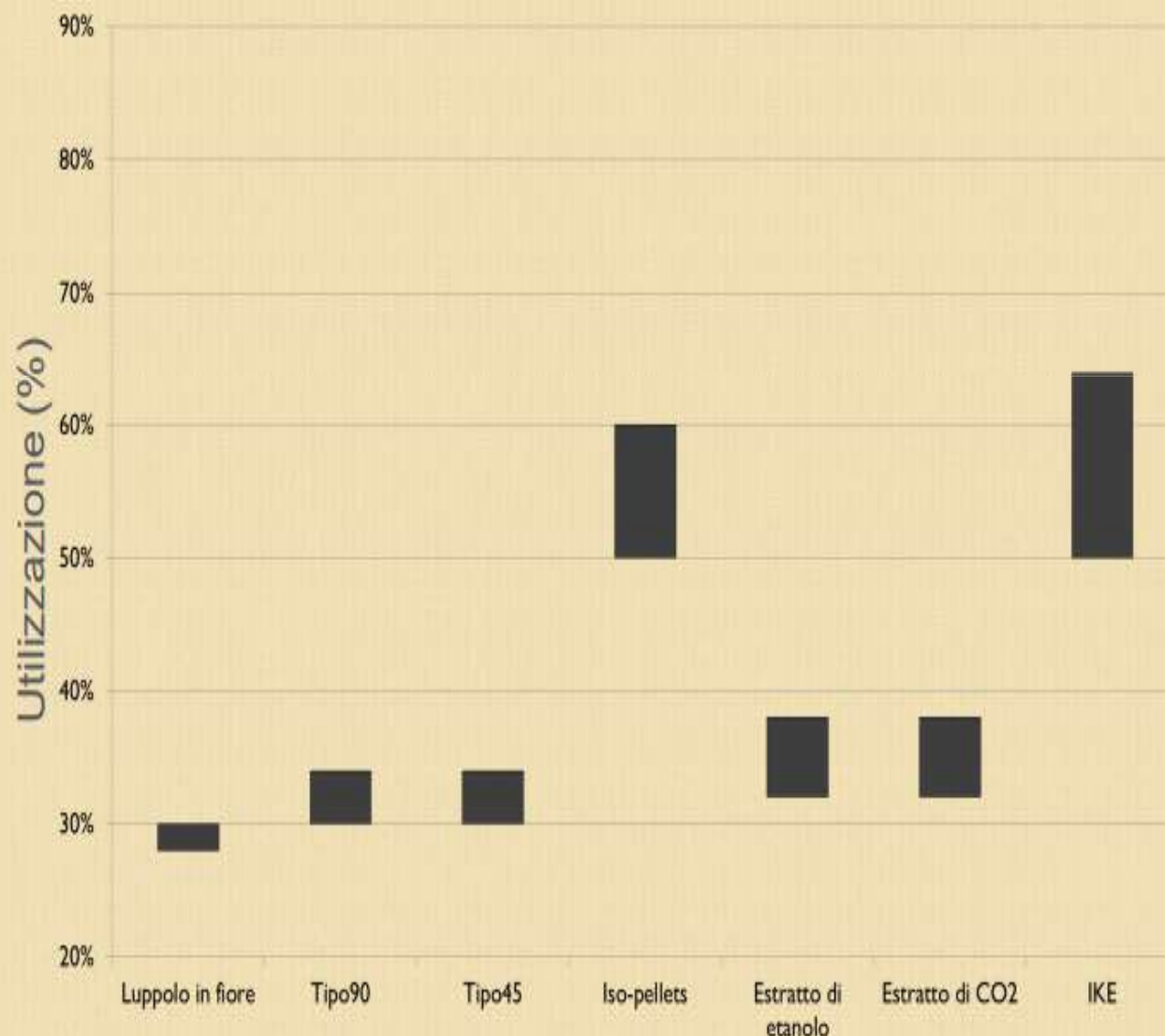
- L'estratto viene mescolato con acqua deionizzata e preriscaldato in atmosfera protetta (azoto)
- Viene quindi mescolato con Sali di magnesio (  $MgSO_4$  ) in ambiente alcalino (pH=7-8)  $T=75-85^{\circ}C$
- Tale situazione è mantenuta per alcune ore – sempre in atmosfera protetta
- In questa fase avviene l'isomerizzazione degli a.a.
- Ad isomerizzazione completata si immette un acido forte (Acido solforico) per portare il pH <2
- Questo comporta precipitazione da una parte delle resine+oli e della frazione acquosa (scarto)
- La frazione resinosa (composta a.a. residui, iso-a.a., beta-acidi, oli, oltre resine molli) viene confezionata

# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- IKE ha viscosità inferiore all'estratto di partenza- maggiore facilità per dosaggio automatico
- pH fortemente acido della soluzione comporta attenzione nella scelta dei contenitori/attrezzatura per evitare corrosioni
- $IKE + KOH = PIKE$
- L'idrossido di potassio reagisce con iso-a.a. presenti ottenendo iso-a.a. in forma di Sali di potassio- % conversione del 90-95%
- Prodotto finale: si può avere riduzione degli oli- presenza di beta-acidi
- Maggiore viscosità(necessita un preriscaldamento)
- Migliore solubilità in acqua (facilità lavaggio attrezzatura)- pH quasi neutro (poco aggressivo)



# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia



- **Comparazione delle % di utilizzazione degli iso-alfa-acidi nella produzione di birra usando differenti prodotti a base luppolo**

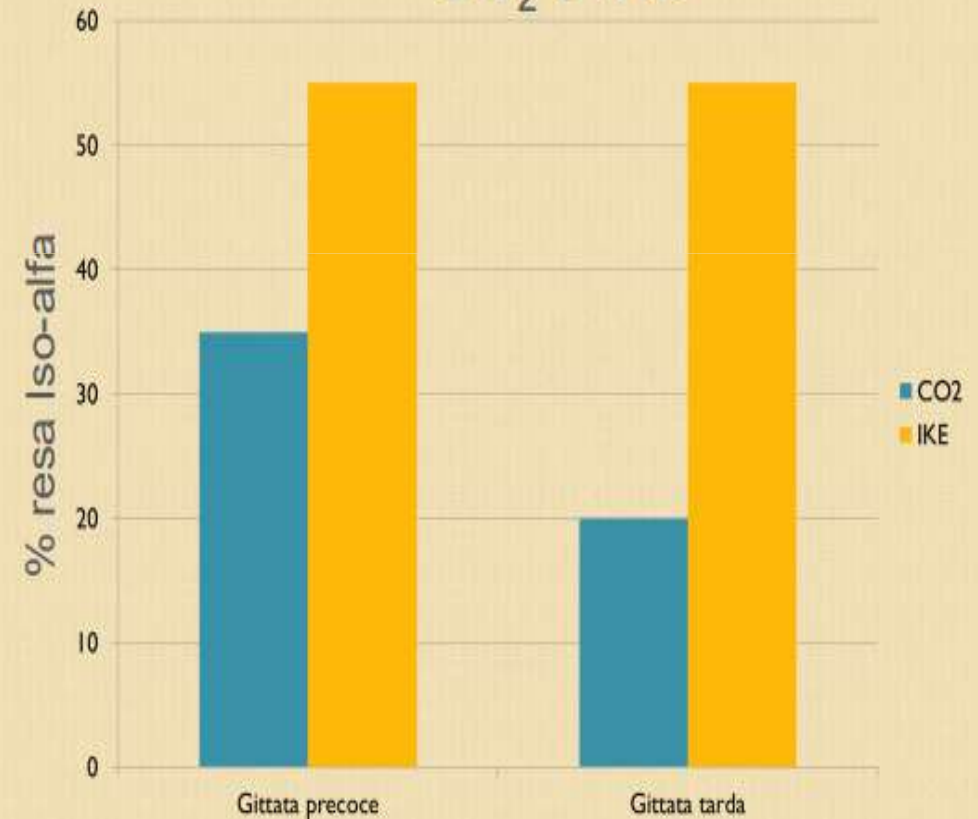
# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- Opportunità di risparmio con IKE



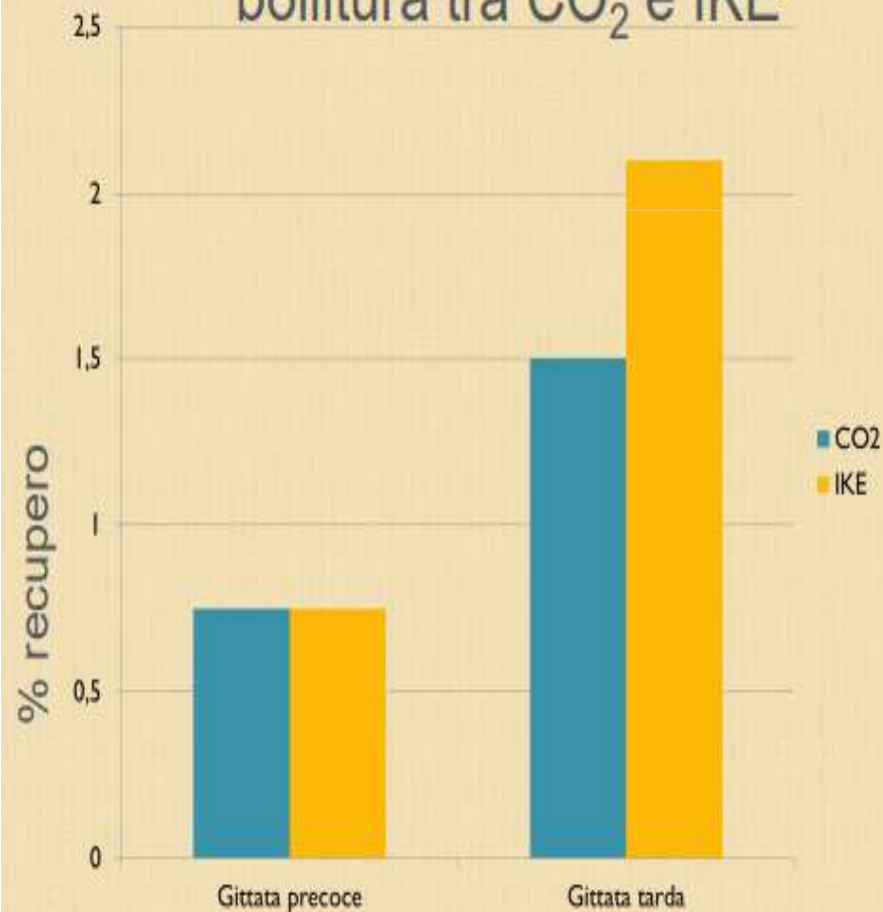
Costo relativo amarcando con IKE o CO<sub>2</sub> estratto

- Comparazione di resa Iso-alfa tra CO<sub>2</sub> e IKE



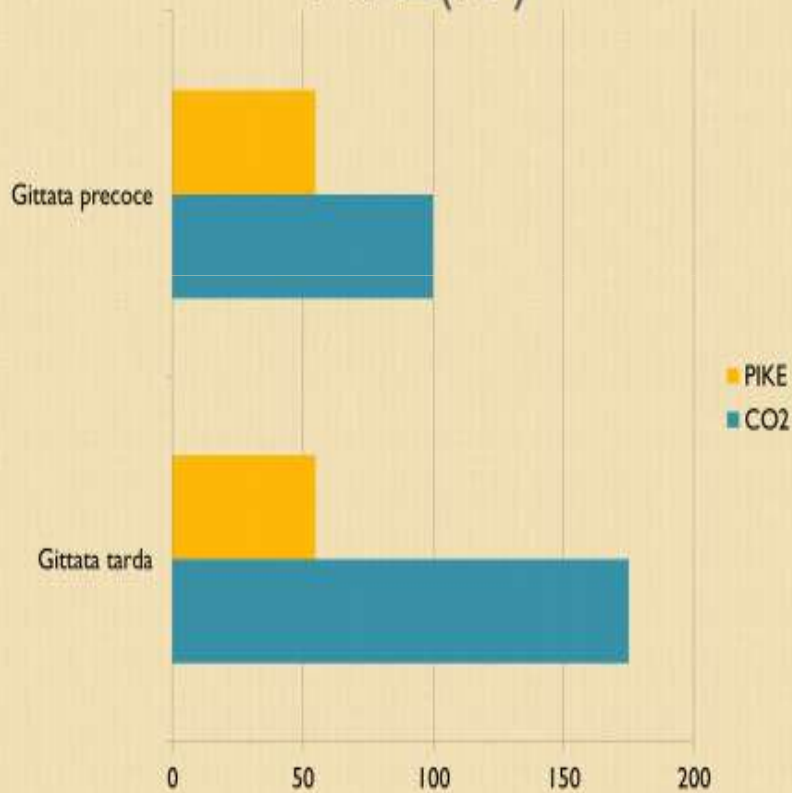
# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- Comparazione recupero oli in bollitura tra CO<sub>2</sub> e IKE



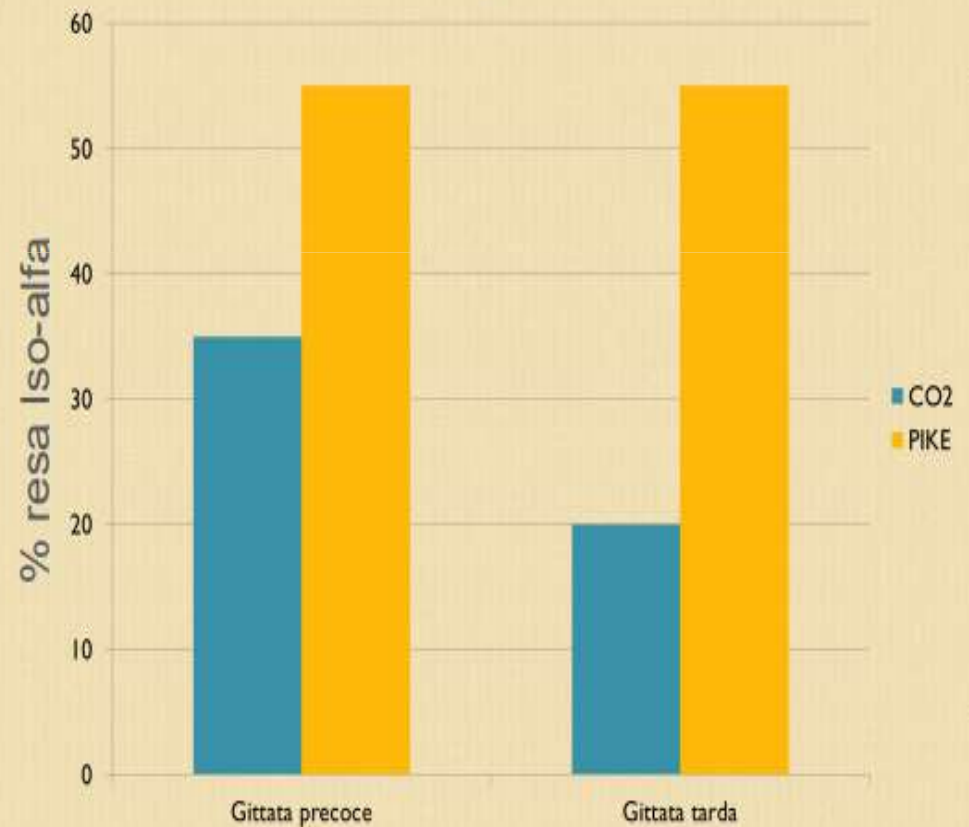
# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- Opportunità di risparmio con PIKE(K<sup>+</sup>)



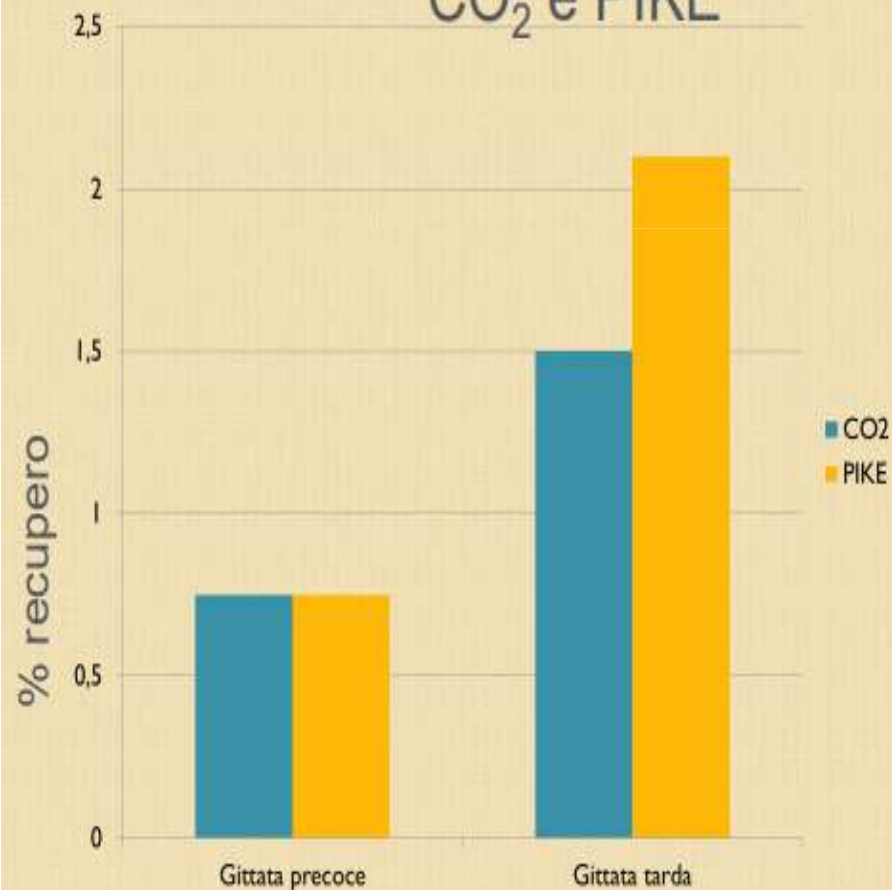
Costo relativo amareicando con PIKE o CO<sub>2</sub>  
estratto

- Comparazione di resa Iso-alfa tra CO<sub>2</sub> e PIKE



# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- Comparazione recupero oli in bollitura tra CO<sub>2</sub> e PIKE



# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- Sommario dei benefici con uso di estratti di luppolo isomerizzati in caldaia (IKE)
- Preparazione: pure resine subiscono riscaldamento controllato con Sali di metallo alcalini i quali isomerizzano la maggior parte degli alfa-acidi
- Maggior uso: dare amaro alla birra e carattere luppolato tardivo
- Metodo d'uso: addizione diretta in bollitura
- Composizione: simile agli estratti in CO<sub>2</sub> ed etanolo, ma il 90% degli alfa-acidi sono isomerizzati
- Negli estratti CO<sub>2</sub> in fase supercritica i componenti degli oli essenziali sono assenti
- Gli estratti CO<sub>2</sub> in fase liquida hanno un alto livello di purezza. Contengono oli essenziali in un quantitativo simile al luppolo in fiore

# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso in caldaia

- **Vantaggi:**

1. Facile da immagazzinare ed usare
2. Prodotto con standard costante
3. Preciso controllo di amaricatura
4. Conserva il contributo in aroma
5. Alta % Utilizzazione (50-75%)
6. Elevata purezza, residui minimi
7. Minor perdita di mosto/birra

- **Svantaggi:**

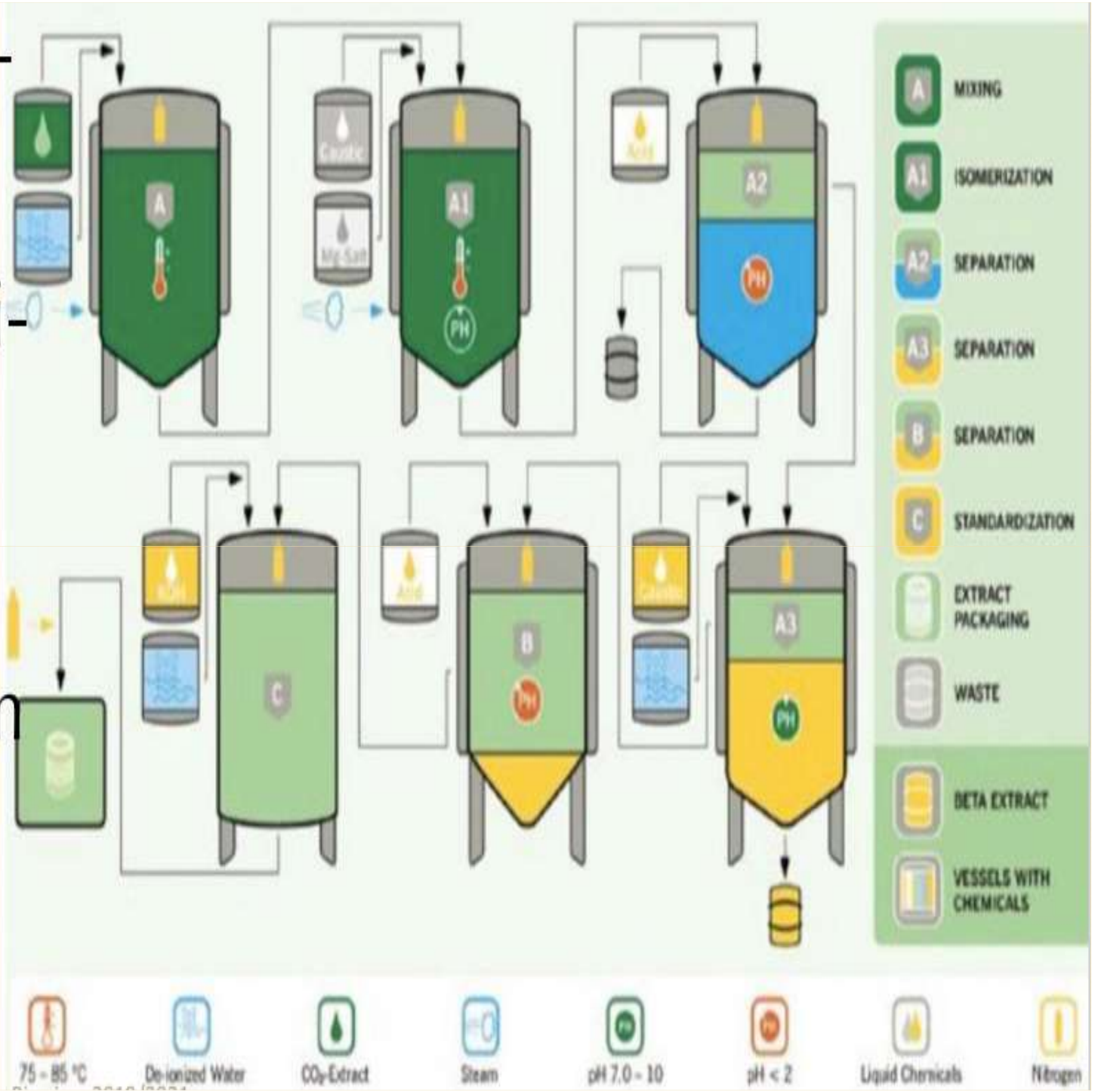
1. Ristretta variabilità di varietà utilizzate
2. Considerato come 'prodotto chimico artificiale'

# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso a «freddo»- Downstream

- Usati direttamente nella birra finita
- Necessitano di elevata purezza e assoluta mancanza di resine residue (insolubili)
- ISO-ESTRATTO (PFB-Post Fermentation Bittering): iso-alfa-acidi in una soluzione acquosa
- ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI: (RHO o TETRA o HEXA)  
ISO-ALFA-ACIDI



PRODOTTI-  
 ESTRATTI  
 isomerizzati-  
 uso a  
 «freddo»-  
 Downstream



# PRODOTTI-ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso a «freddo»- Downstream



# ESTRATTI ISOMERIZZATI-uso a «freddo»-

## Downstream

- ISO-ESTRATTO (PFB- Post Fermentation Bittering): iso-alfa-acidi in soluzione acquosa
  - Prodotto di partenza è l'estratto con CO<sub>2</sub>
  - Nella fase iniziale ripercorre processo produzione Iso-Kettle-Extract (IKE- Fasi A1 e A2)
  - Aggiunta di Sali di magnesio in ambiente con pH alcalino e Temperatura elevata
  - Con interventi successivi sul pH si ottiene la separazione degli a.a. e degli iso-a.a. rispetto ai beta-acidi e agli oli, si riesce a separare selettivamente a.a. e iso-a.a.
- SENZA USO DI SOLVENTI
- Ultima aggiunta di sali di potassio favorisce l'isomerizzazione degli a.a. residui
  - Il prodotto finale è una soluzione di iso-a.a. in Sali di potassio, standardizzata con acqua deionizzata al 20-30%
  - Il «*residuo*» composto da beta-acidi e dagli oli possono essere utilizzati come «estratti d'aroma»

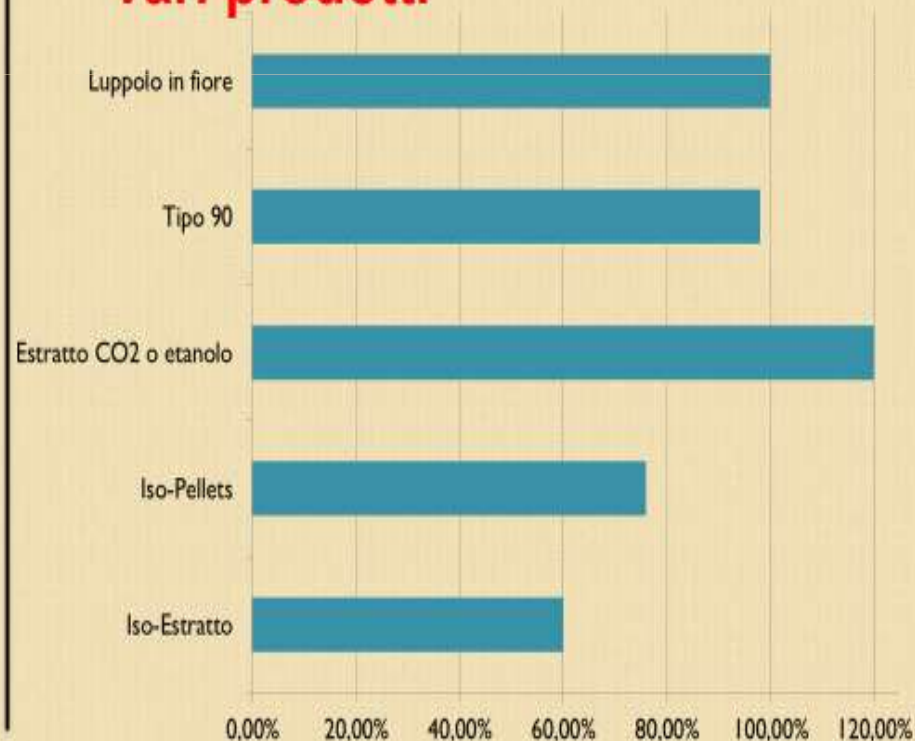
# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»-

## Downstream

- **ISO-ESTRATTO (PFB- Post Fermentation Bittering): iso-alfa-acidi in soluzione acquosa**

- ISO-ESTRATTO 30%
- È prodotto da estratti CO<sub>2</sub> e contiene solo a.a. isomerizzati purificati
- Può essere usato per aumentare l'amaro o come sostituto parziale del luppolo
- È aggiunto post fermentazione, ha un'incredibile % di utilizzazione degli iso-a.a., quindi è la via più economica per amaricare

- **Costi relativi di amaricatura tra i vari prodotti**



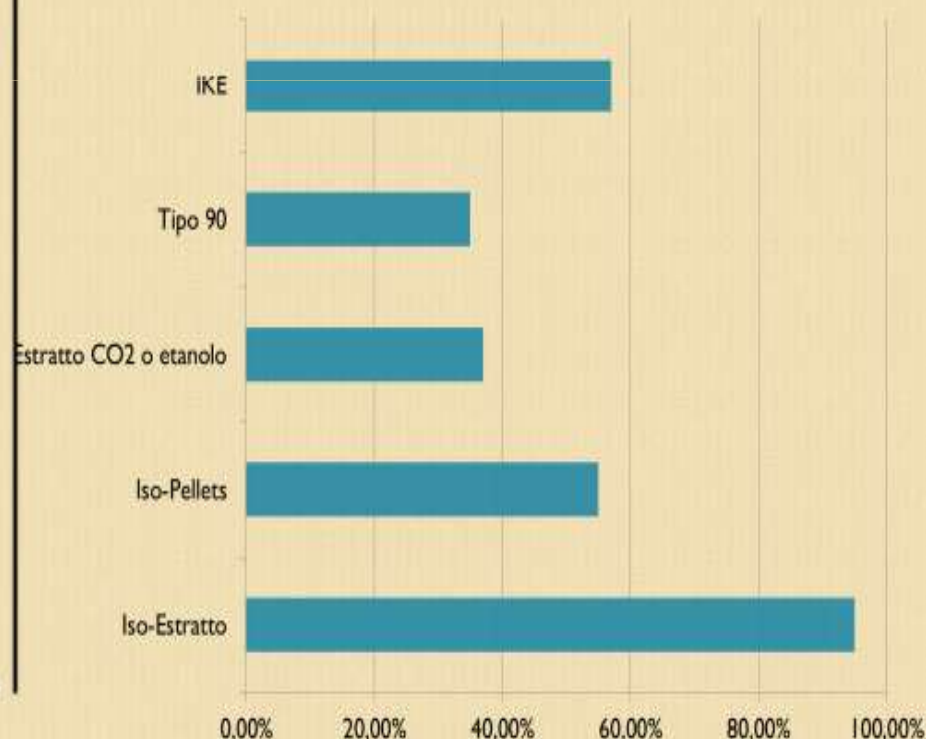
# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»-

## Downstream

### • **ISO-ESTRATTO (PFB- Post Fermentation Bittering): iso-alfa-acidi in soluzione acquosa**

- Descrizione: in soluzione acquosa di Sali di potassio di iso-a.a.
- Iso-alfa-acidi: normalmente fornito di un 30% p/p (+/- 2 %) di concentrazione di iso-a.a.
- Alfa-acidi: <0,6%
- Bea-acidi: <0,2%
- Oli: <0,1%
- pH: 9,0 ( $\pm 1,0$ )
- Viscosità: 15-20 mPas (a 20°C)
- Densità: 1,065 ( $\pm 0,01$ )g/ml
- Torbidità: 2% p/v, la soluzione rimane lucente a T ambiente per 1 ora

### • Comparazione % utilizzazione tra i vari prodotti



# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»-

## Downstream

- Sommario dei benefici con uso di **ISO-ESTRATTI (PFB- Post Fermentation Bittering )**: iso-alfa-acidi in soluzione acquosa
- Preparazione: estratto di a.a. da resine è convertito in sale metallico alcalino di iso-a.a. in soluzione acquosa deionizzata
- Maggior uso: contribuisce con tutti gli elementi amari del luppolo
- Metodo d'uso: addizione in linea post fermentazione

Composizione	Alfa-acidi (HPLC)	Beta-acidi	Componenti aromatiche	Iso-alfa-acidi (soluzione al 30%)	buffer Carbonato di potassio
%	0-0,8	0-0,3	Assenti	29-31	68-70

pH (soluzione 1%)	Torbidità (soluzione 1%)	Test «Gushing»
9,0-9,5	0-5 EBC	Negativo

# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»-

## Downstream

- **Vantaggi:**

1. Facile da immagazzinare ed usare
2. Non contribuisce all'aroma
3. Prodotto standard amaricante
4. Alta % Utilizzazione (70-95%)
5. Facilità di dosaggio

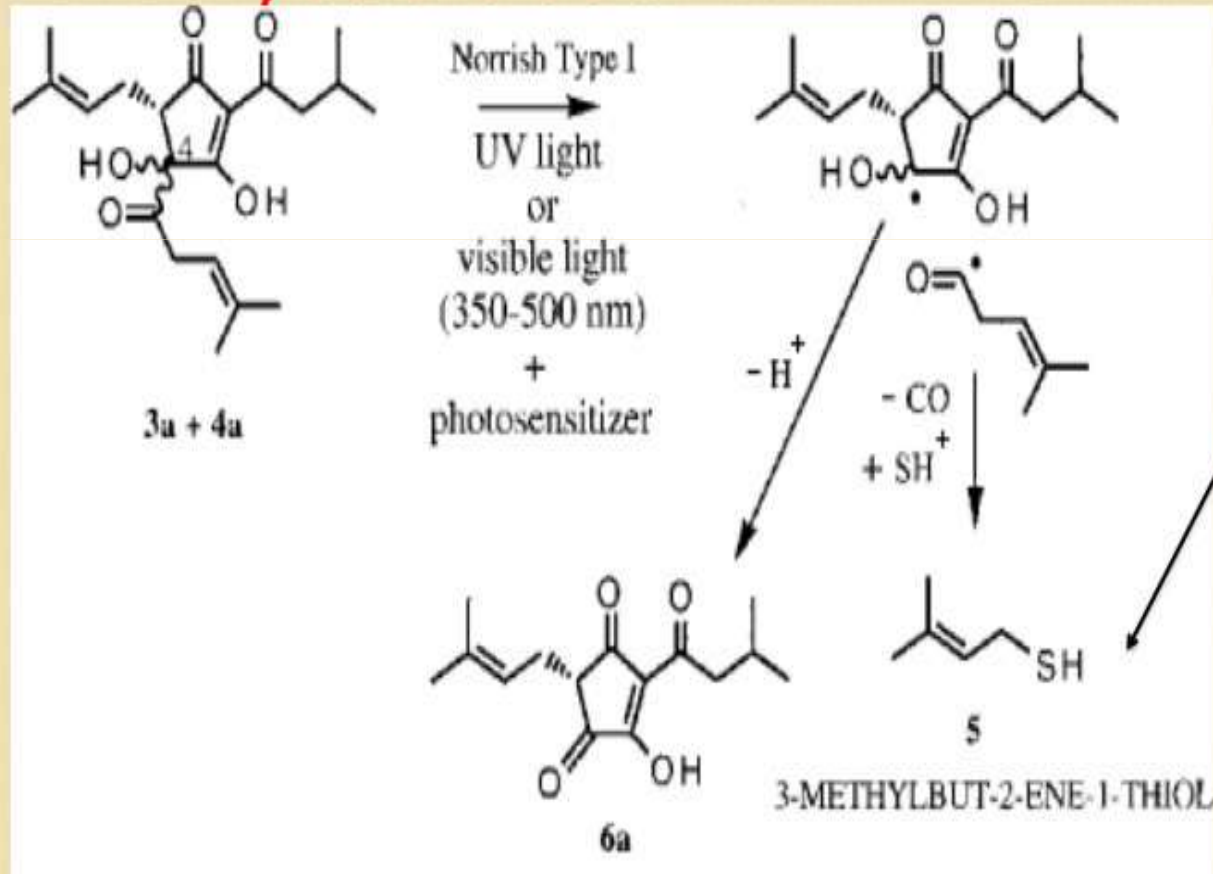
- **Svantaggi:**

1. Nessun aroma luppolato e quindi si riduce questa caratteristica nella birra
2. Costoso
3. Riducendo le aggiunte di luppolo in bollitura non aiuta la formazione dell'«hot break»
4. Considerato come 'prodotto chimico artificiale'

# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»-

## Downstream

### • ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA)iso-alfa-acidi



Scheme 4. Formation of the lightstruck flavour in beer.

- Reazione del «colpo di luce»

- Gli iso-a.a. reagiscono ai raggi UV producendo un aroma estremamente sgradevole anche a basse concentrazioni (ng/l)  $10^{-9}$ g detto 3MBT

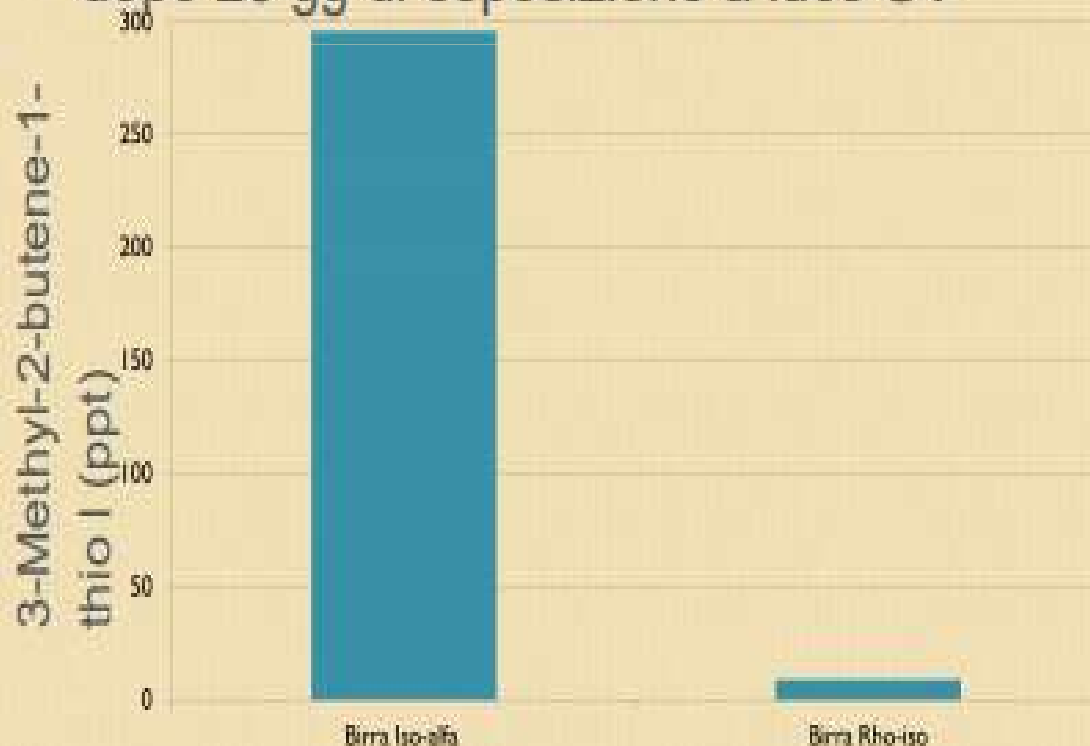


# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»-

## Downstream

- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA)**  
**iso-alfa-acidi**

- Formazione di aroma da colpo di luce in birra contenuta in bottiglia di vetro chiaro dopo 20 gg di esposizione a luce UV



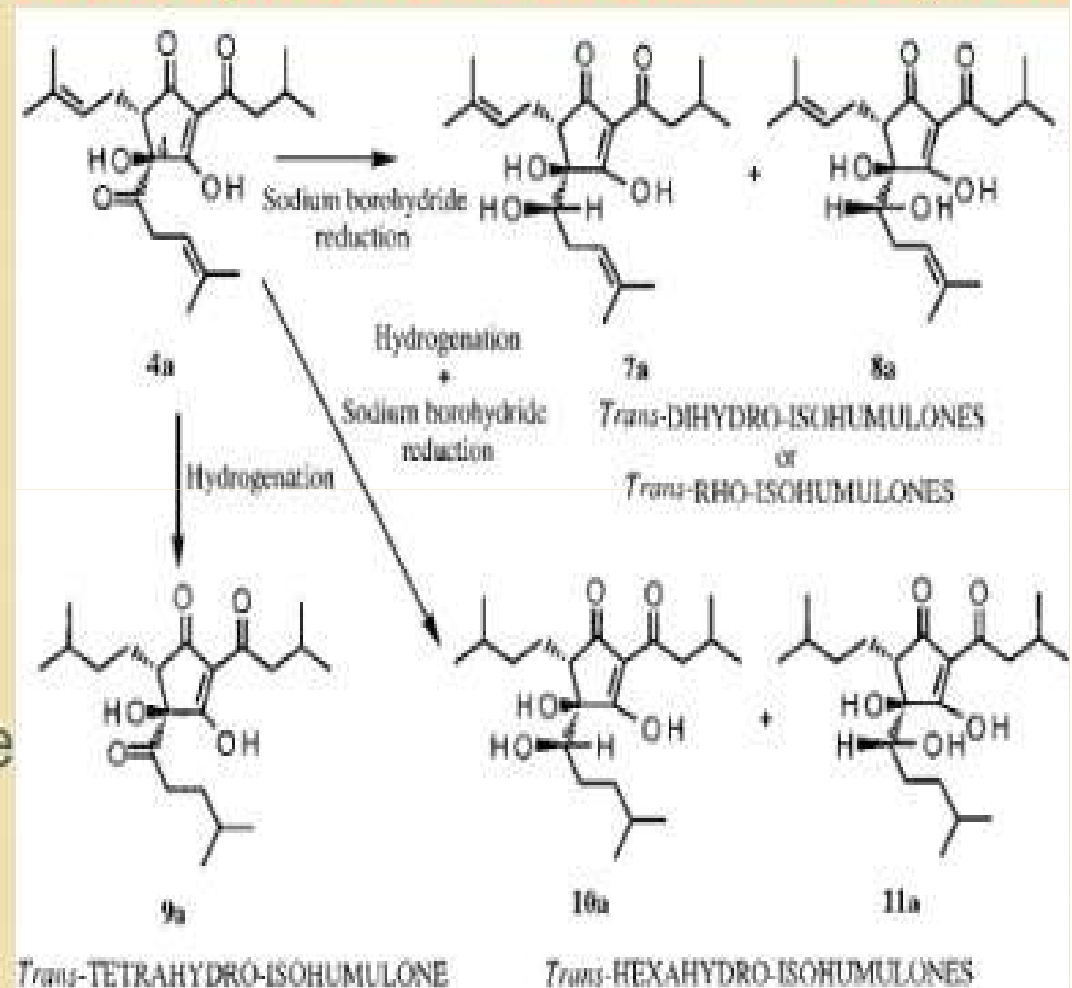
- Bottiglie di vetro verde provvedono solo limitatamente alla resistenza a questa reazione
- Protezione totale solo con uso di bottiglie con vetro marrone o sostituendo gli iso-alfa-acidi con i loro analoghi idrogenati: RHO, TETRA, HEXA

# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA) iso-alfa-acidi**

- Chiamati anche REDUCED ISOMERIZED HOP PRODUCT: la reazione di «riduzione» consiste nell'alterare la struttura del doppio legame C o nel gruppo carbonilico con acquisizione di 2-4-6 atomi di H

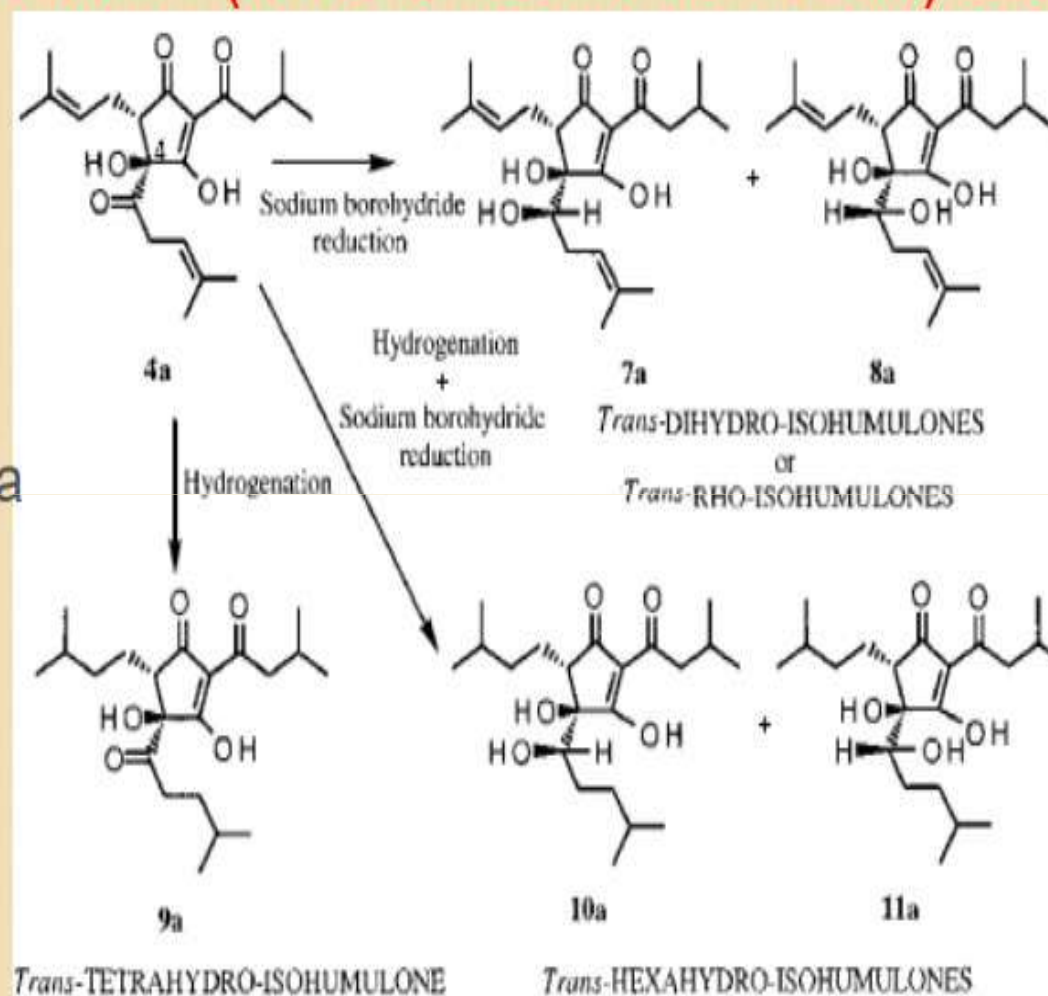
- Si crea un composto più stabile e meno soggetto a influenza della luce (altre reazioni fotochimiche possono comunque avvenire influenzando la qualità finale della bottiglia)



# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

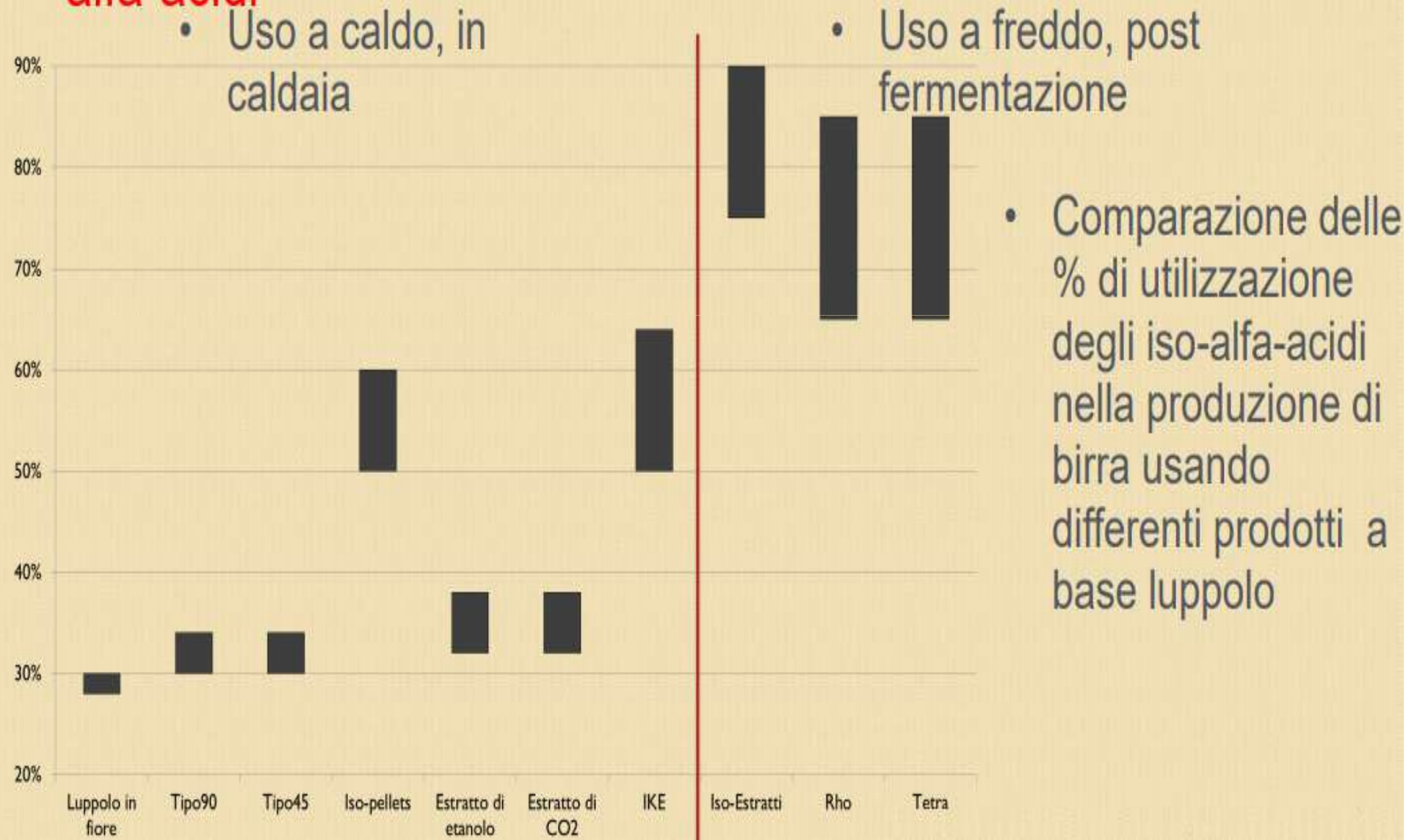
- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA) iso-alfa-acidi**

- Tetrahydro-iso-alfa-acido è:
- più amaro dell'iso-alfa-acido (~1,1-1,7x)
- In quantità uguali di amaro si è riscontrato un miglioramento nella stabilità della schiuma
- La riduzione accresce l'idrofobicità (quindi la stabilità della schiuma)
- Inoltre impedisce la scissione fotolitica della catena laterale e quindi blocca il percorso alla formazione del MBT



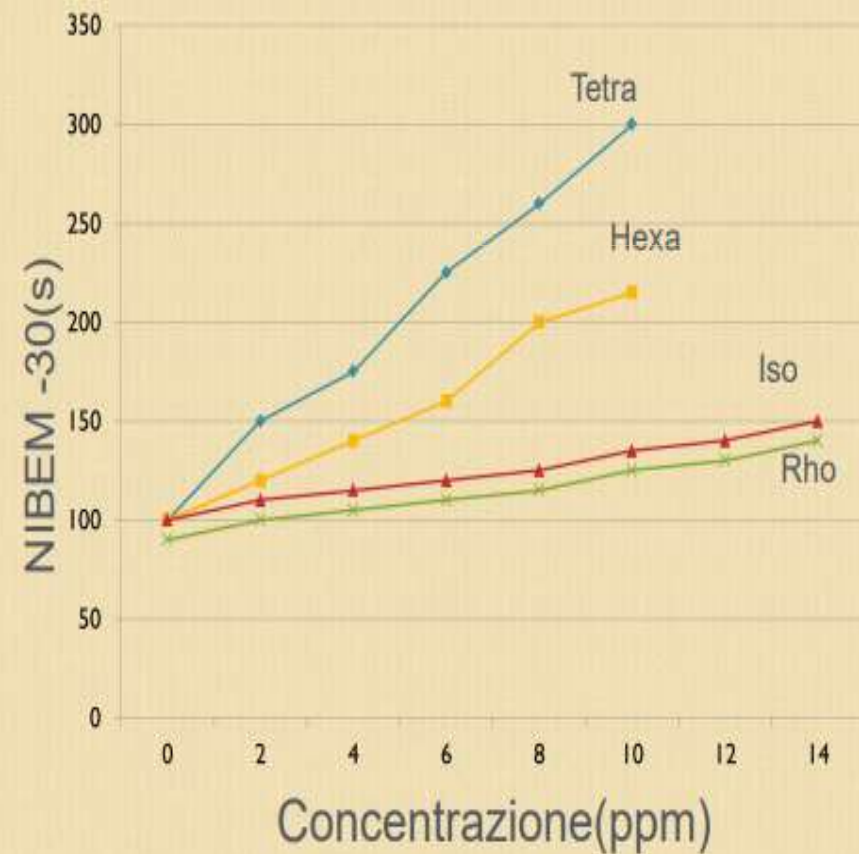
# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA) iso-alfa-acidi**



# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA) iso-alfa-acidi**
- Risultati NIBEM mostrano un miglioramento della schiuma usando i Tetra



# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

## • ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA)

### iso-alfa-acidi

- Misurazione del collasso della schiuma creata con il **metodo NIBEM**
- Il metodo Nibem misura il periodo di collasso della schiuma a tre diverse altezze: dopo 10, 20 e 30 mm
- Si usa il sistema degli elettrodi. La sonda centrale dell'analizzatore di stabilità della schiuma viene immersa nella schiuma e si sposta lentamente nella schiuma. Se uno dei sensori degli elettrodi, ad eccezione di quello centrale, tocca la superficie della schiuma, il movimento verso il basso viene interrotto fino al momento in cui la schiuma collassa



### HAFFMANS NIBEM-CLM NIBEM CLING METER

#### PRODUCT TARGET

#### GENERAL PRODUCT INFORMATION

The quality of beer foam is a determining factor in the appearance of a good beer and the appearance of a beer depends mainly on the behavior of the foam. When a beer glass is empty, foam covers the top of the glass and clings to the sides of the neck to adhere to the glass wall.

The NIBEM Cling Meter, type NIBEM-CLM, automatically measures the area of the foam covered by foam by placing a starting foam down into a rotating beer glass. From the proportion of the area covered by beer foam and the total glass area, the cling meter is calculated and expressed in foam coverage percentage. Equipped with product identification and memory, the NIBEM-CLM allows for the possibility of measuring data and up to nine different product types can be programmed into the instrument.

For the various glass with a rigid reproduction beer foam and allow the foam to collapse. On the glass into the instrument. After the automatic cling measurement, the percentage of cling is displayed and the results can be exported to a PC under steady power.

#### BENEFITS

- Objective foam quality management
- Measurement method according to NIBEM
- Cost saving  
- automated measurement - less labor intensive  
- no maintenance

#### APPLICATIONS

- Laboratory



# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA)**  
**iso-alfa-acidi**

- Misurazione del collasso della schiuma creata con il metodo NIBEM
- Dopodiché gli elettrodi iniziano a spostarsi di nuovo verso il basso e l'intero processo si ripete
- La misurazione inizia quando la schiuma è crollata per 10 mm sotto il labbro della cuvetta
- La misurazione continua fino a quando la schiuma non collassa per altri 30 mm, ovvero 40 mm sotto il labbro della cuvetta
- Si calcolano i secondi di collasso della schiuma



# ESTRATTI ISOMERIZZATI- uso a «freddo»

- **ISO-ALFA-ACIDI IDROGENATI : (RHO o TETRA o HEXA)**  
**iso-alfa-acidi**
- Descrizione sensoriale degli acidi amari
- Iso-alfa-acidi: astringente, gessoso, no medicinale, no metallico, poco fruttato e vegetale
- Tetra-iso-a.a.: medicinale, metallico, tagliente, astringente, non piatta, non noiosa
- Rho-iso-a.a.: poco medicinale, più vegetale e fruttato, piatto, noioso
- Hexa-iso-a.a.: medicinale, metallico, aspirina, vegetale, verde

"Somebody  
still cares about  
quality."

At a recent panel meeting held at Anheuser-Busch, Inc., a panel member asked why the company was not using a clear glass bottle for BUDWEISER and NATURAL LIGHT. It was explained that Anheuser-Busch has given careful consideration to the possibility of using a clear glass bottle because of its possible consumer appeal, but has concluded that the clear glass bottle cannot be used without using a chemically-modified hop extract.

The reason that Budweiser and almost all other beers use a brown bottle rather than a clear bottle is to protect the beer from sunlight. Direct exposure to sunlight or fluorescent light can produce a light-struck or skunky flavor.

The only known method of protecting beer from sunlight, other than by using opaque packaging, is by using a chemically modified hop extract. A detailed explanation was given of the chemical process used to produce this modified hop extract. Essentially it involves extracting natural hops with hexane, then treating this hexane hop extract with such chemicals as sodium borohydride, sodium hydroxide, and sulphuric acid to chemically modify the molecular structure of the hop bitter components.

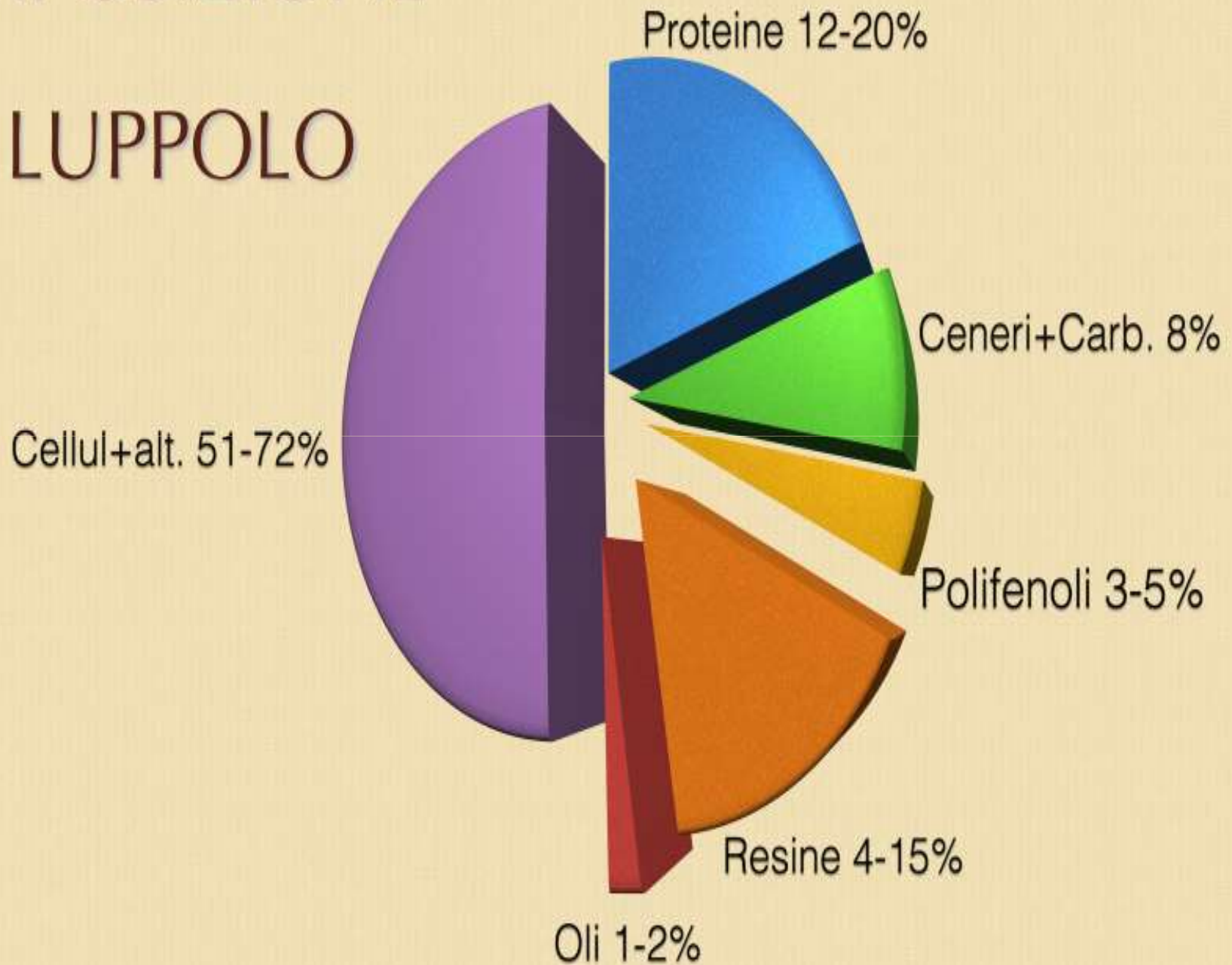
The company has made the conscious decision to continue to use natural hops. The company believes that natural hops, rather than hop extract, give superior flavor characteristics to the beer, and that the company's commitment to natural brewing will be more important to the consumer in the long term than any short term benefits from the possible merchandising appeal of a clear glass bottle.

**BUDWEISER MICHELOB NATURAL LIGHT**

Distributed by Zip Beverage, Inc.



# COMPOSIZIONE DEL LUPPOLO

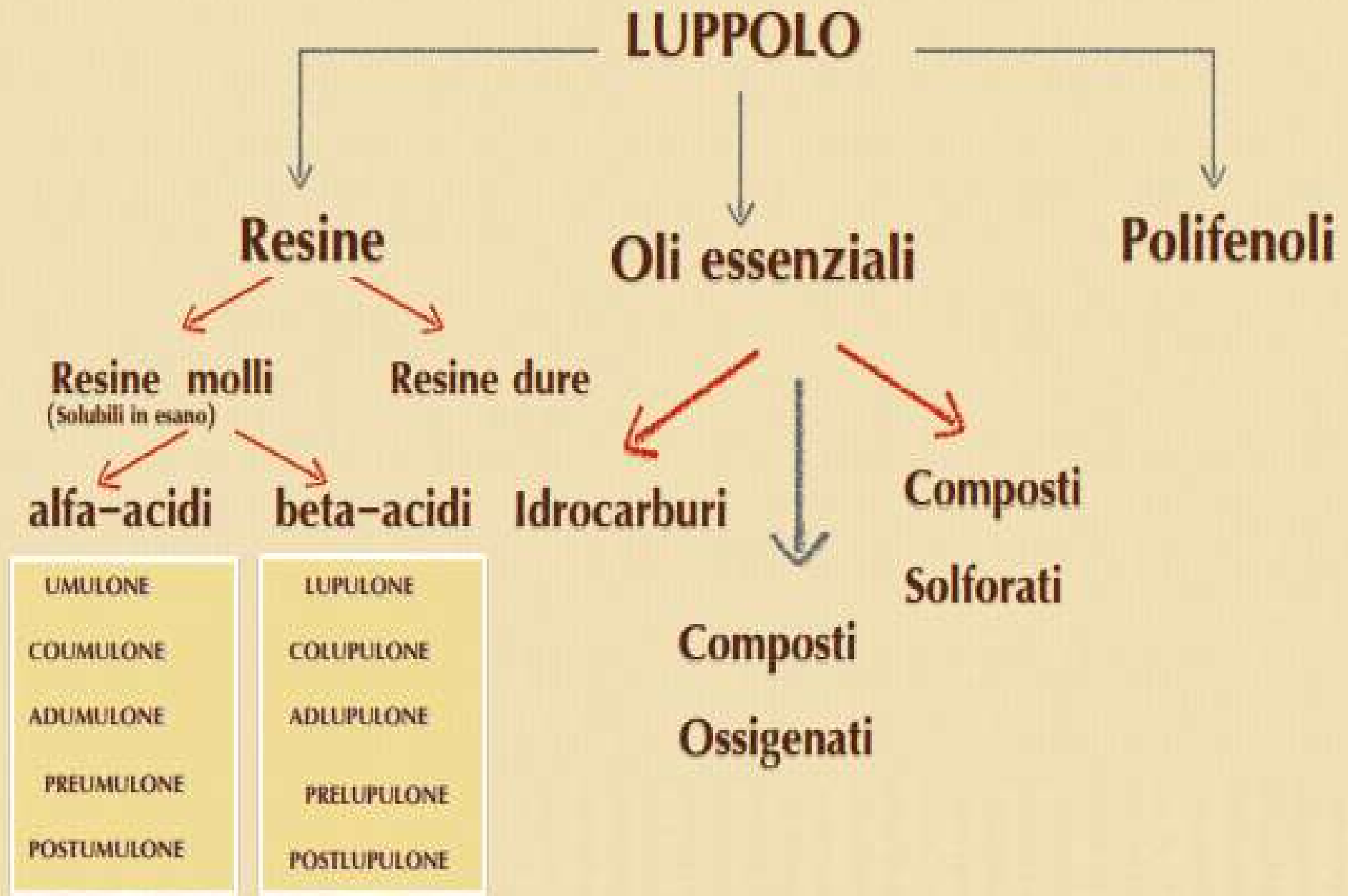


# CHIMICA DEL LUPPOLO

- Il luppolo è caratterizzato dalla presenza di numerosi (centinaia) **METABOLITI SECONDARI**
- **METABOLITA SECONDARIO**: quelle sostanze che si formano all'interno della pianta ma che non partecipano ai processi metabolici primari
- Molti dei metaboliti secondari presenti nel luppolo hanno interesse tecnologico



# CHIMICA DEL LUPPOLO

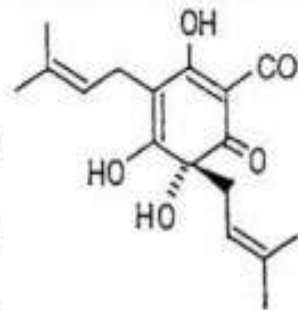


# CHIMICA DEL LUPPOLO

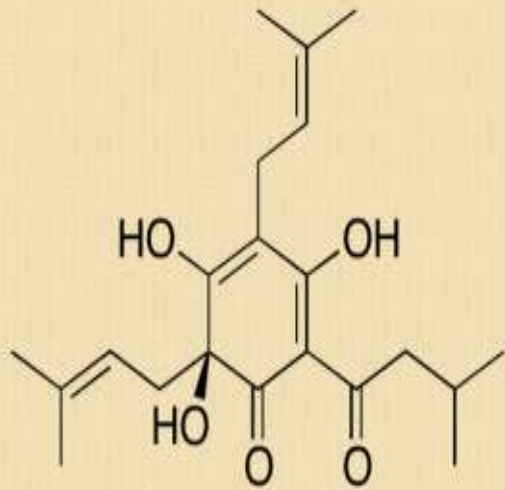
OGNI ALFA O BETA ACIDO HA 5  
DIVERSE FORME:  $\alpha$ , CO, AD, PRE,  
POST.

Table 4. Composition of the hop alpha acids mixture.

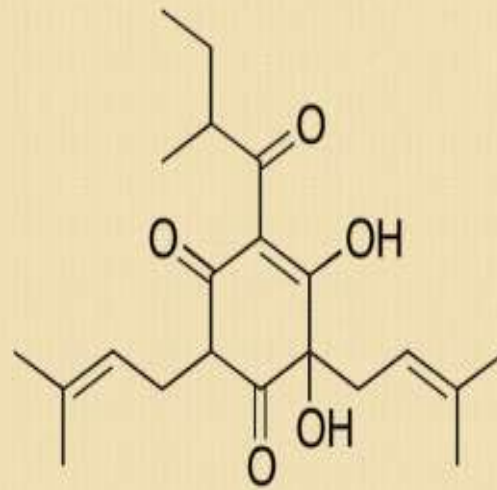
Hop alpha acid (general structure)	Acyl R	%
Humulone	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	35-70
Cohumulone	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20-65
Adhumulone	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	10-15
Prehumulone	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1-10
Posthumulone	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-3



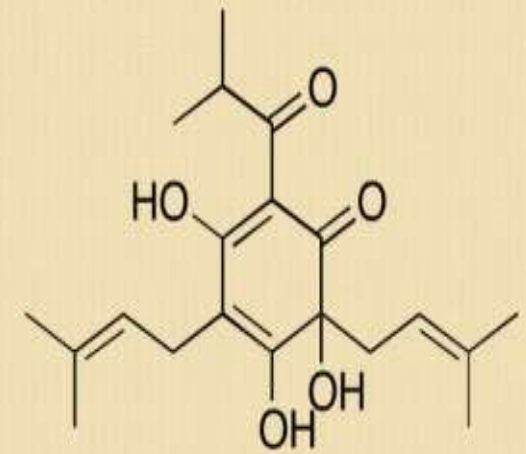
# CHIMICA DEL LUPPOLO



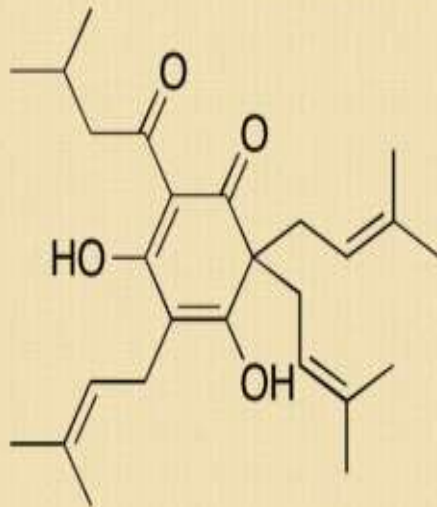
humulone



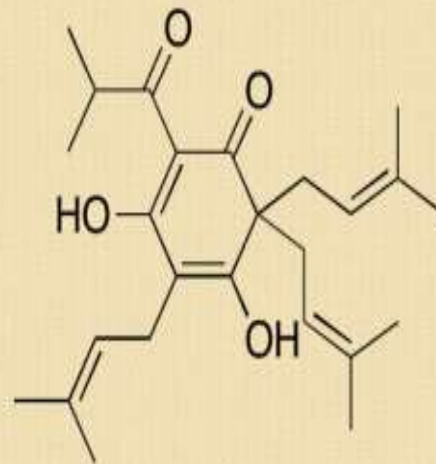
adhumulone



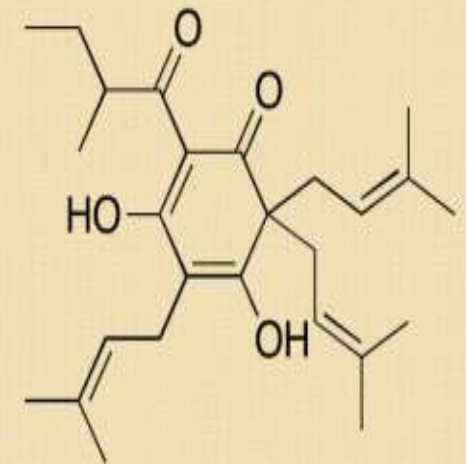
cohumulone



lupulone



colupulone



adlupulone

# CHIMICA DEL LUPPOLO

Analisi delle  
resine

ANALISI  
SPETTROFOTOMETRICA  
ANALISI  
CONDUTTOMETRICA  
HPLC (High Performance  
Liquid Chromatography)

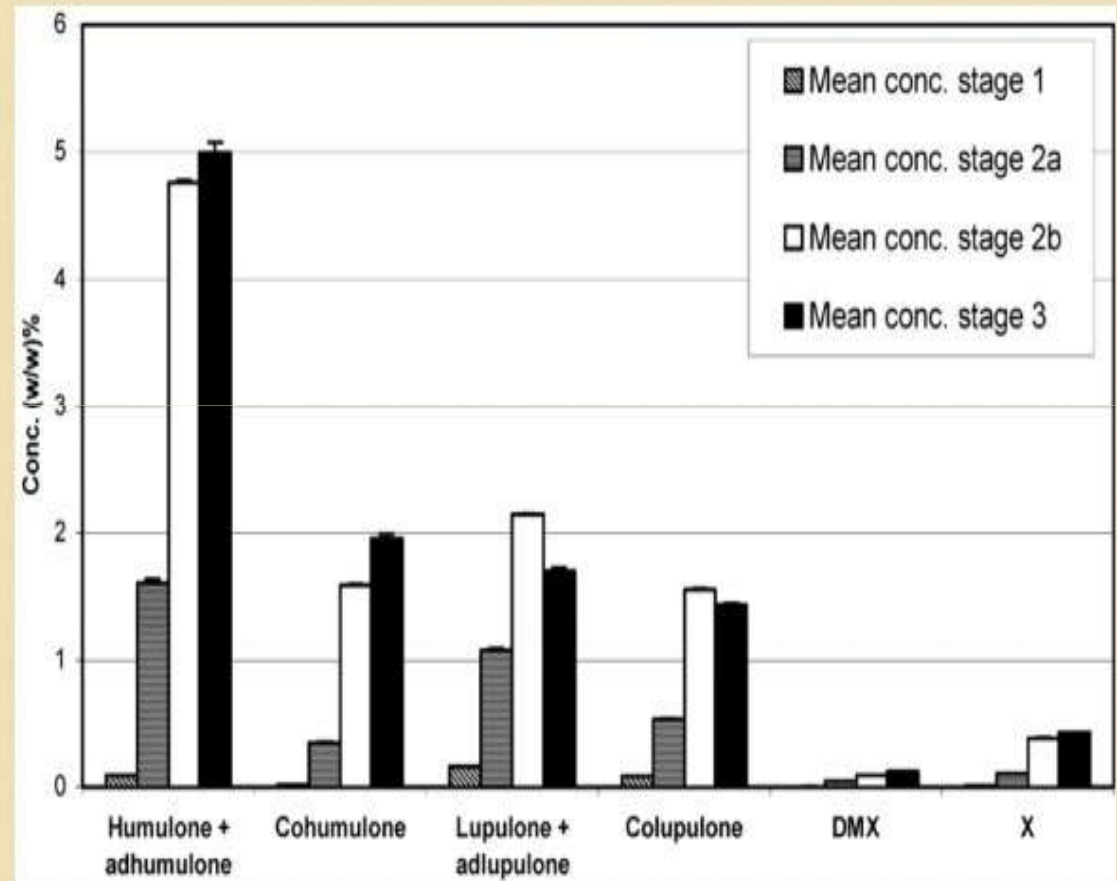


# CHIMICA DEL LUPPOLO

Lo sviluppo degli alfa-acidi inizia sin dai primi stadi di sviluppo del cono

La percentuale di Coumulone nei coni acerbi è più bassa del normale ma verso la fine della maturazione il livello rimane costante e specifico per ogni varietà

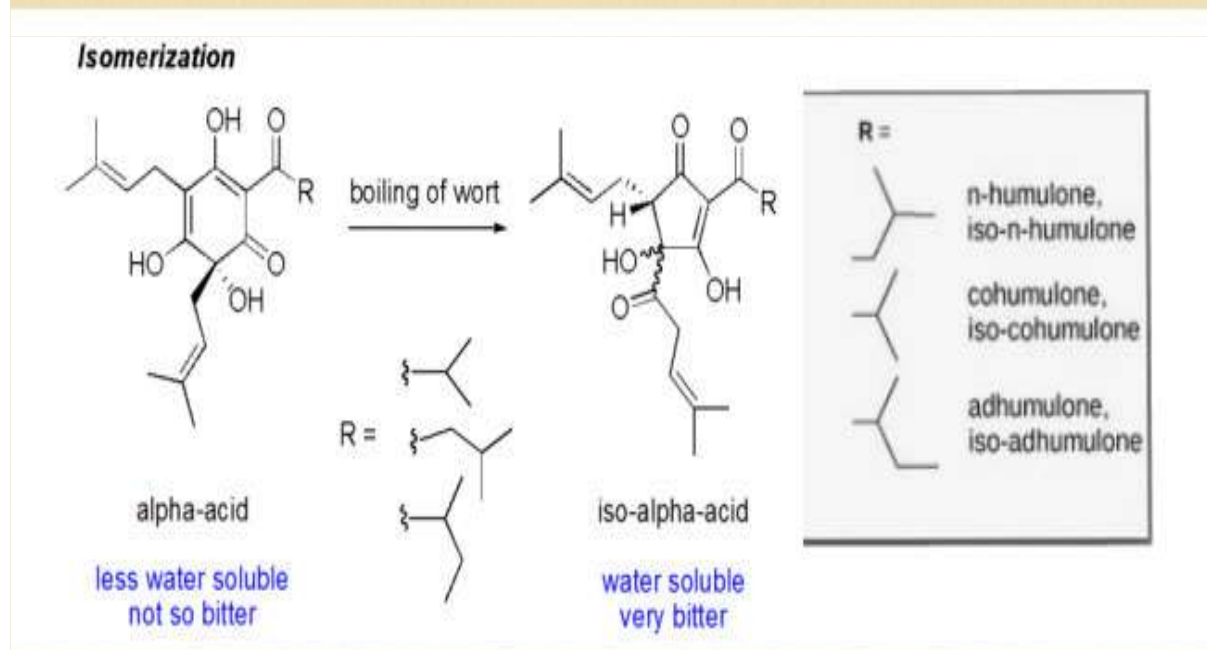
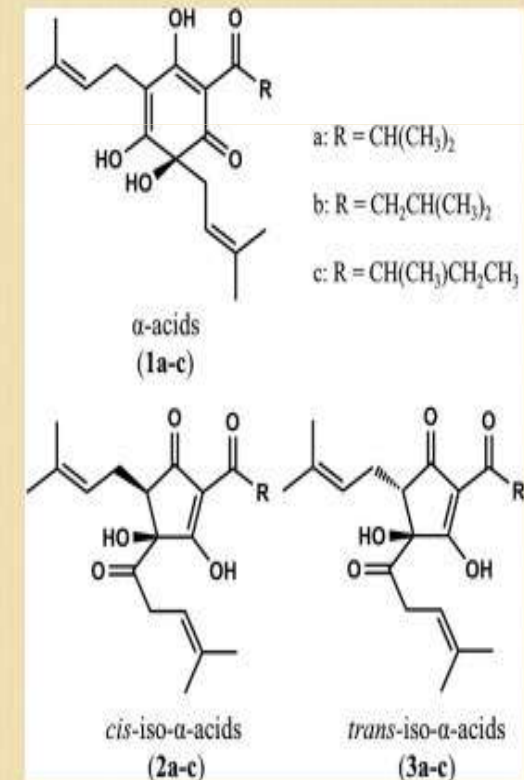
La composizione degli alfa-acidi è caratteristica per ogni varietà ma dipende anche dal momento della raccolta



# CHIMICA DEL LUPPOLO-ISOMERIZZAZIONE

## ISOMERIZZAZIONE

- Il principale contributo al sapore amaro della birra proviene dagli alfa-acidi presenti nel luppolo
- Durante la bollitura l'innalzamento delle T comporta l'ISOMERIZZAZIONE DEGLI ALFA-ACIDI che altrimenti sarebbero insolubili





# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

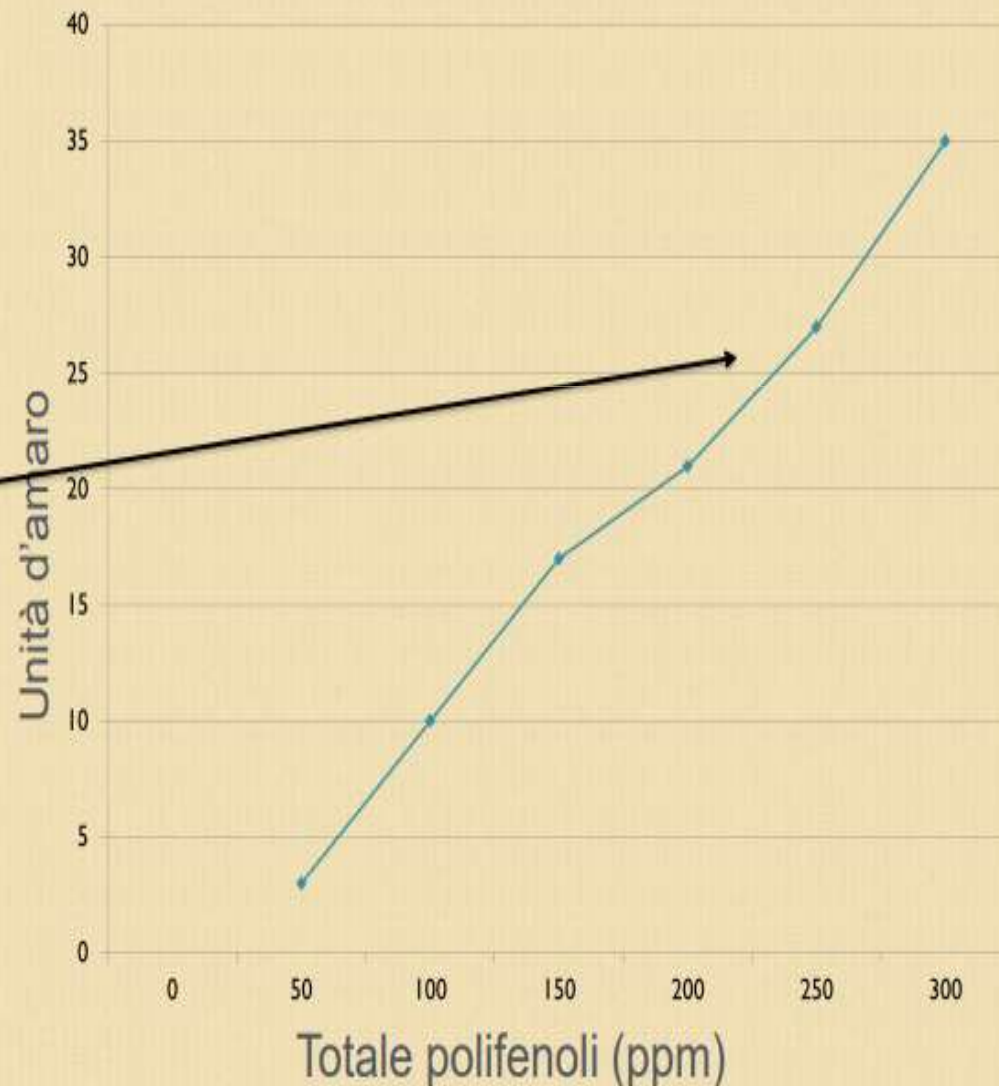
- IBU- International Bitter Units- Unità di Amaro
- Permettono la STIMA del livello di amaro che la birra avrà
- Unico metodo certo di valutazione IBU è l'analisi di laboratorio
- Definizione 1 IBU=1 mg di iso-alfa-acidi per litro di birra
  
- NESSUNA EQUAZIONE, SERIE DI EQUAZIONI O SOFTWARE POSSONO DARE UN VALORE PRECISO DI AMARO OTTENUTO – SERVONO SOLO AD AVERE INDICAZIONI
- Batch test- blend di luppoli, blend di malti, blend di lotti di birra
- Per i birrifici artigianali risulta determinante mettere a punto processo di produzione sufficientemente standardizzato e parametrizzato in base alla tipologia di impianto
- Nella realtà già la stessa definizione di IBU è un'approssimazione: 1 IBU  $\neq$  1 mg/l di iso-alfa-acidi perché:

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- **Perché** l'analisi IBU in laboratorio viene effettuata facendo una estrazione (liquido-liquido) dalla birra mediante iso-ottano (2,2,4-trimetilpentano) che estrae in modo indifferenziato **TUTTE** le sostanze amaricanti della birra (non solo iso-a.a. ma anche alfa e beta acidi, prodotti dovuti ad ossidazione degli alfa e beta, polifenoli)
- Per calcolare gli iso-alfa-acidi si usa la cromatografia liquida ad alta pressione (detta HPLC) o la spettrofotometria, quest'ultima più sensibile e accurata
- L'estratto composto viene passato allo spettrofotometro e viene calcolato l'assorbimento a 275nm
- Assorbimento @275x50=IBU

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- IBU- International Bitter Units- Unità di Amaro
- Le BU aumentano grazie ai polifenoli del luppolo
- Esempio:
  - Iso-a.a.: 0,1 ppm
  - Alfa-acidi: 0,0 ppm
  - Humulinone: 0,7 ppm



# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

## LIVELLI DI AMARO PER ALCUNI DEI PIÙ CLASSICI STILI DI BIRRA

BARLEY WINE	50-100	CLASSIC DRY STOUT	30-40
ENGLISH BROWN ALE	15-25	SWEET STOUT	15-25
AMERICAN BROWN ALE	25-60	BOCK	20-30
MILD ALE	10-24	DOPPLEBOCK	17-27
ENGLISH PALE ALE	20-40	MUNICH DUNKEL	16-25
INDIA PALE ALE	40-60	SCHWARZBIER	22-30
AMERICAN PALE ALE	20-40	DORTMUND/EXPORT	23-29
AMERICAN WHEAT	05-17	MUNICH HELLES	18-25
ENGLISH BITTER	20-35	BOHEMIAN PILSNER	30-40
ENGLISH SPECIAL	28-46	GERMAN PILSNER	35-45
ENGLISH EXTRA SPECIAL	30-55	VIENNA	22-28
SCOTTISH LIGHT	09-20	MARZEN/OKTOBERFEST	22-28
SCOTTISH HEAVY	12-20	ALTBIER	25-48
SCOTTISH EXPORT	15-25	KOLSCH	20-30
PORTER	20-40	CALIFORNIA COMMON	35-45
OLD ALE	24-40	WEIZEN	10-15
STRONG SCOTCH ALE	25-35	FRUIT LAMBIC	0-10
WITBIER	8-20	BELGIAN PALE ALE	20-30
BIERE DE GARDE	18-28	SAISON	20-35
TRAPPIST BLONDE	25-45	DUBBEL	15-25
TRIPEL	20-40	GOSE	5-12

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- IBU- International Bitter Units- Unità di Amaro
- Definizione – 1 IBU=1 mg/l di iso-alfa-acidi

$$\text{IBU} = \frac{\text{Quantità(gr) di luppolo} \times \text{A.A.*} \times \text{Utiliz.**}}{\text{Volume della birra (l)}}$$

$$\text{Utilizzazione\%} = \frac{\text{Iso-alfa-acidi nel mosto}}{\text{Alfa acidi aggiunti al mosto}} \times 100$$

- A.A.\*: percentuale alfa-acidi nel luppolo, nella formula bisogna mettere i punti percentuali, es. AA%=13% bisogna mettere 13
- Utiliz.\*\*: efficacia di estrazione di alfa acidi, anche in questo caso si usano i punti percentuali

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

## Utilizzazione%

- L'utilizzazione dipende da numerosi fattori, non facilmente misurabili
- Efficienza è la quantità di iso-a.a. che si trovano nel mosto e/o birra in rapporto alla quantità di iso-a.a. aggiunti dal birraio
- Dipende da:
  1. Forma (coni, pellet, estratti): i pellets sono dal 10 al 15% più efficienti dei coni
  2. Tempo e vigore di bollitura: il rapporto tra tempo e utilizzazione non è lineare. Dopo 90 min, gli iso-alfa-acidi si scompongono in componenti non identificati che non sono desiderabili
  3. Geometria della pentola: le pentole più larghe sono più efficienti, e le differenze tra vari impianti è sorprendente
  4. Densità del mosto : l'utilizzazione diminuisce all'aumentare della densità del mosto. Tuttavia, all'aumentare dell'alcol e degli zuccheri residui, una birra può contenere più IBU.

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

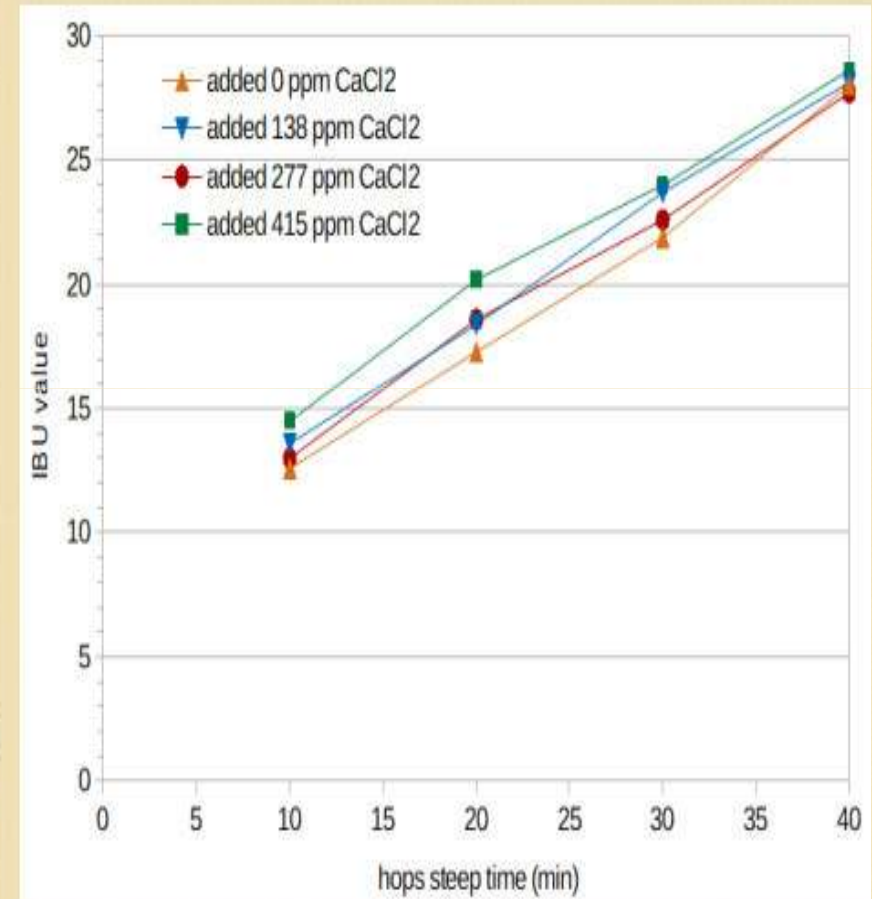
## Utilizzazione%

5. Temperatura di bollitura: in un esperimento presso la Oregon State University, meno del 10% di alfa acidi è stato convertito in iso-alfa-acidi durante una bollitura da 90 min. a 70°C, mentre ci sono voluti solo 30 min. a 120°C per raggiungere il 90 % di conversione, possibile in una soluzione tampone acquosa con pH 5,2, non nella birra. L'acqua bolle a minor temperatura ad altitudini maggiori, il che riduce l'utilizzazione.
6. Il pH e il contenuto minerale dell'acqua: l'efficienza aumenta con il pH. Certamente, un pH troppo alto è dannoso per la formazione dei sedimenti, la composizione delle proteine e la nutrizione del lievito
7. La composizione degli a.a.: sono più efficienti se più ricchi di cohumulone
8. Numero di luppolature: in base al tempo di bollitura del luppolo varia l'utilizzazione
9. Tipologia e quantità di lievito: alcuni ceppi di lievito sequestrano maggiormente gli iso-a.a. durante la flocculazione

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

## Utilizzazione%

10. Tipologia di filtrazione: sia la filtrazione del mosto che della birra potrebbe eliminare buona parte degli iso-a.a. disciolti (hop bag, filtri a cartoni, ecc.)
11. Corretta conservazione del luppolo: gli a.a. contenuti nel luppolo diminuiscono se il suddetto viene immagazzinato in condizioni sfavorevoli (T alte e in presenza di ossigeno)
12. Tipo di prodotto del luppolo utilizzato: come già accennato nell'elencazione dei prodotti, alcuni estratti, specialmente quelli già isomerizzati, hanno % maggiori di utilizzazione





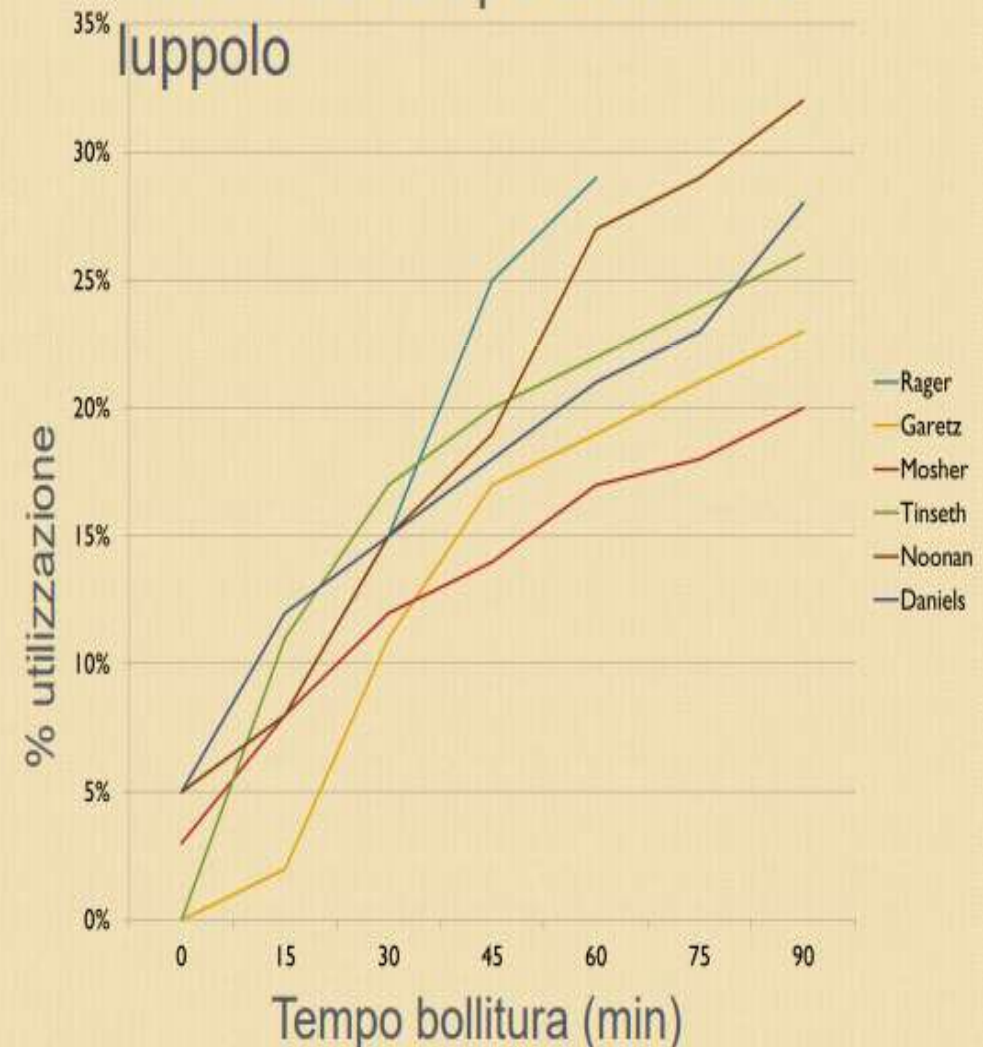
# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- IBU- International Bitter Units- Unità di Amaro- **Utilizzazione%**

In questo grafico vediamo la comparazione delle varie funzioni di calcolo IBU, in un mosto con densità 1,050, effettuato al livello del mare, usando luppoli in fiore con basso contenuto di a.a. senza sacchetti di luppolo(hop bag), utilizzando un lievito con flocculazione media, birra non filtrata.

Una bella differenza!

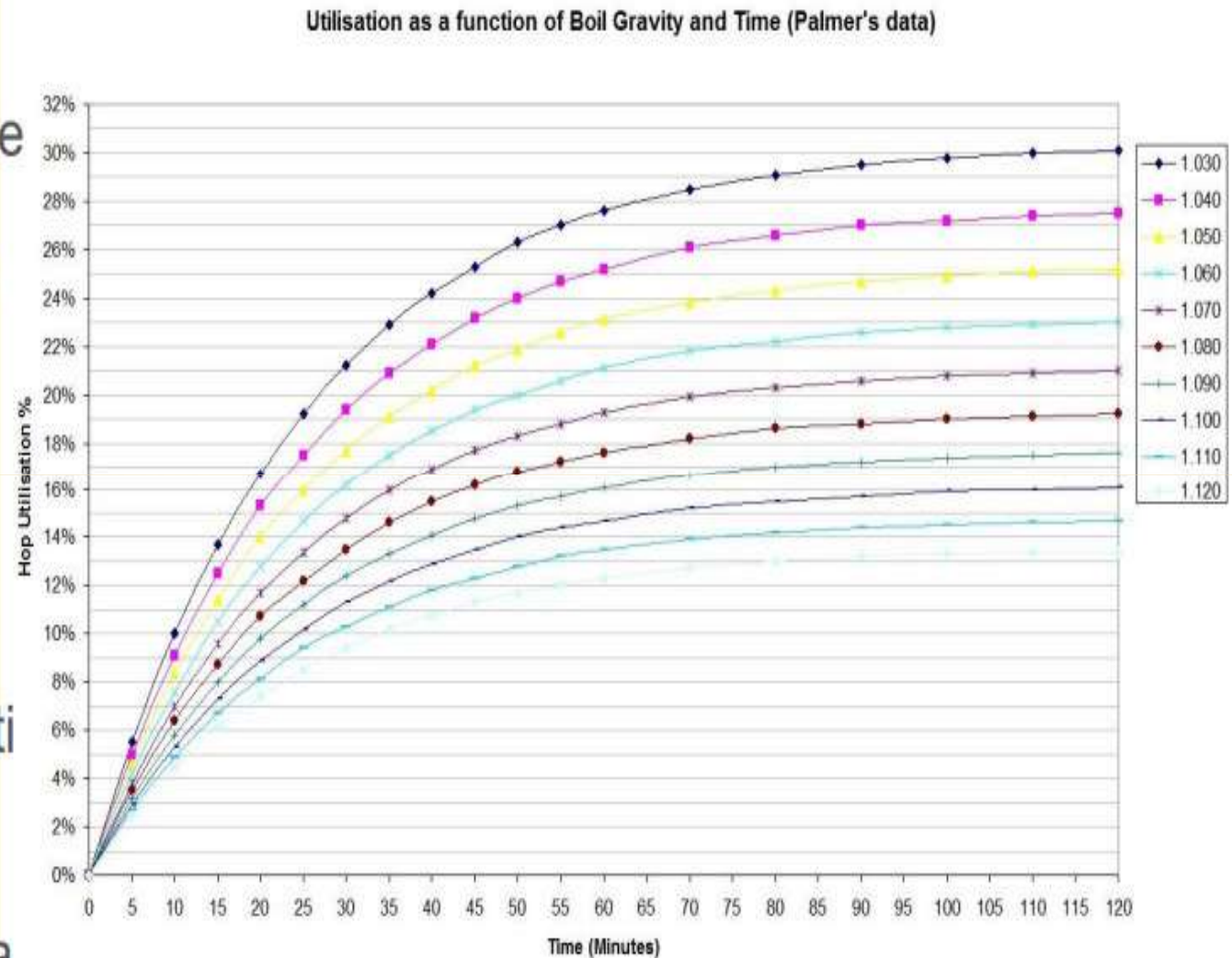
- Comparazione varie funzioni calcolo del tempo di bollitura luppolo



# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

Utilizzazione%

Qui possiamo vedere come all'aumentare della densità diminuisce la % di utilizzazione. Inoltre questa variabile è collegata alle altre. Qui vediamo la correlazione con il tempo di bollitura e densità. Conoscendo questi dati possiamo conoscere il fattore di correzione delle IBU desiderate da applicare con diverse densità.



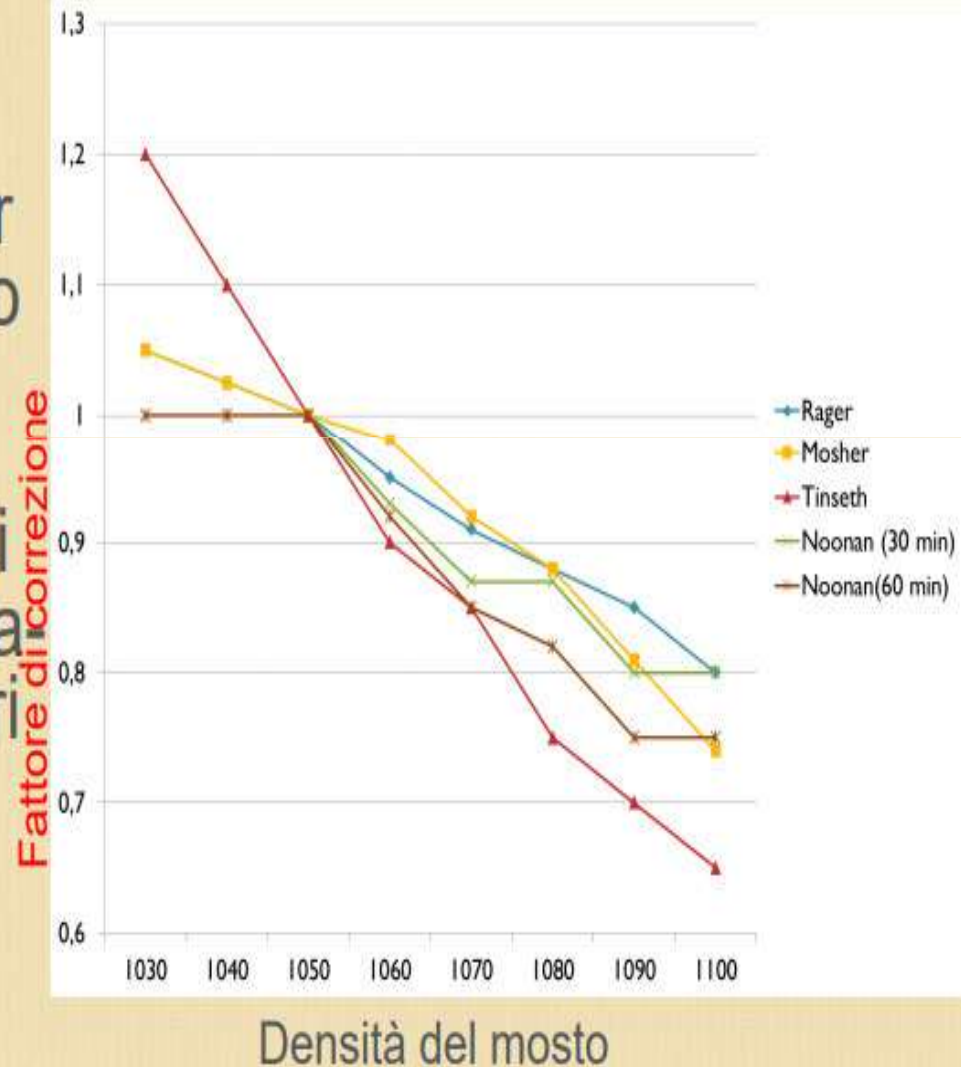
# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

## Utilizzazione%

- Vari scienziati hanno sviluppato diverse funzioni di calcolo delle IBU, che purtroppo sono difficilmente intercambiabili, ottenendo risultati differenti per via delle variabili di cui tengono conto

Comparazione: fattore di correzione-densità del mosto

- Inoltre l'amaro percepito non si limita alla quantità degli iso-alfa acidi disciolti, ma anche ad altri elementi come humulinone, polifenoli (tannini), minerali disciolti (che aumentano o ammorbidiscono l'amaro), l'ossidazione di molecole, ecc...



# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- Vari scienziati hanno sviluppato diverse funzioni di calcolo delle IBU, che purtroppo sono difficilmente intercambiabili, per le differenze delle variabili

$$\text{IBU} = 130 \times \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{\sum_i \frac{\text{UTILIZ.}\%_i * \text{AA}\%_i * P_i}{\text{PF}_i}}{650 * \text{VB} * \text{GF} * \text{TF} * \text{YF} * \text{BF} * \text{FF}}}}{\text{VF} / \text{VB}}$$

- Formula di Garetz
- YF=fattore lievito—PF=fattore pellets—BF=fattore hop bag—  
FF=fattore filtro—VF=volume finale del mosto—VB=volume del mosto utilizzato per bollitura luppolo—GF=fattore correzione densità—P=peso luppoli in gr.

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- IBU- International Bitter Units
- Vari scienziati hanno sviluppato diverse funzioni di calcolo delle IBU, che purtroppo sono difficilmente intercambiabili, per le differenze delle variabili

- $$IBU = \frac{10 * P * AA\%}{V} \times \frac{1 - e^{-0,04 * t}}{4,15} \times 1,65 \times e^{-\frac{(BG-1)}{0,111}}$$

- Formula di Tinseth

- BG= densità mosto bollitura—t=tempo in minuti

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

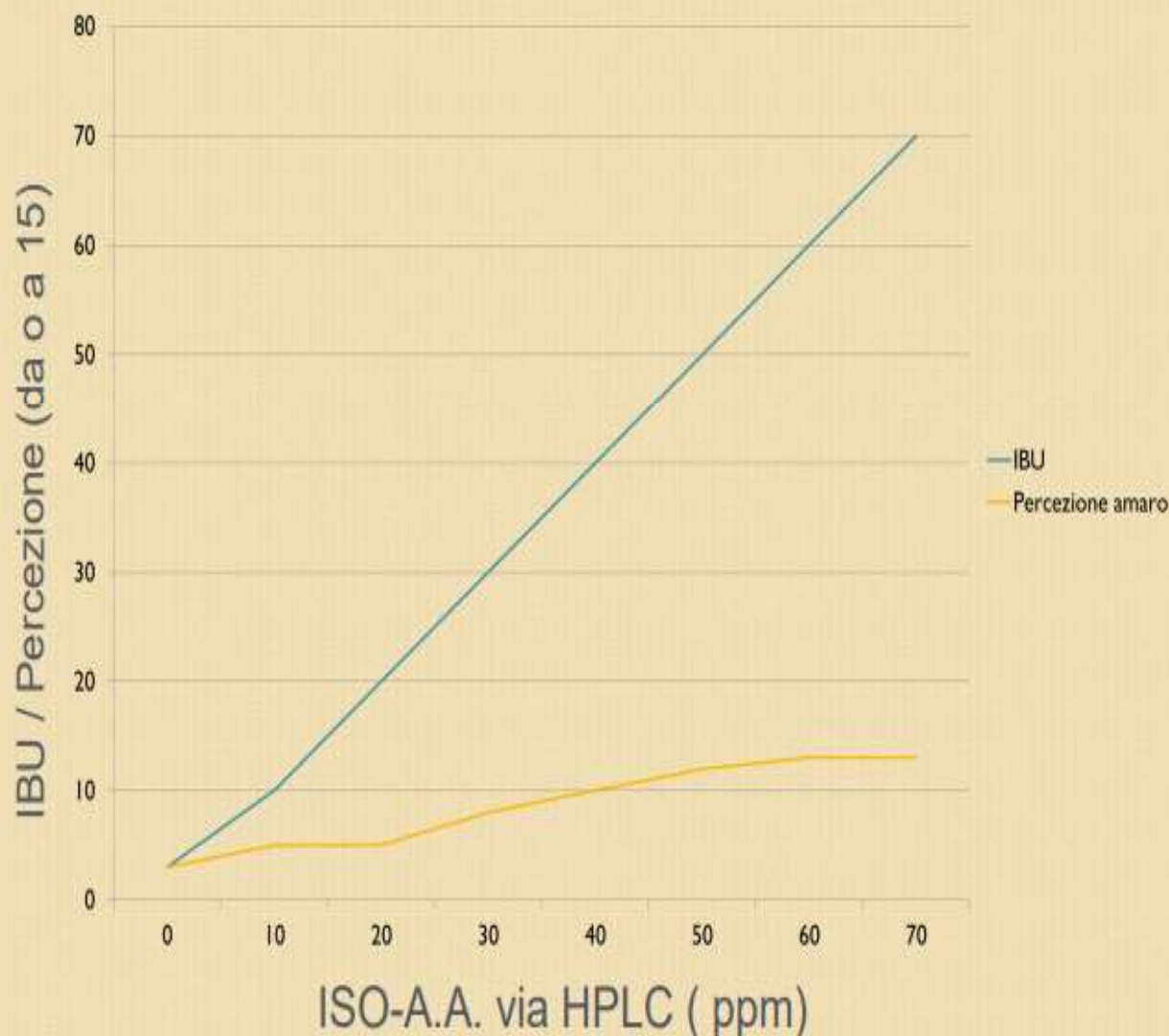
- IBU- International Bitter Units
- La IBU misurata non è praticamente mai quella percepita
- L'amaro percepito è funzione anche della composizione degli oli presenti nel luppolo
- Solamente variazioni di 5 IBU vengono percepiti dal consumatore
- L'isomerizzazione non è mai completa (max 35-40%)
- Processi di fermentazione, filtrazione, affinamento, centrifugazione, ecc...possono abbassare l'IBU di partenza
- Indicativamente per avere 20 mg/l nel prodotto finito possono essere necessari 60-80 mg/l di A.A. nel mosto
- Bisogna calcolare l'amaro per ogni aggiunta di luppolo

$$\text{Quantità di luppolo} = \frac{\text{Volume della birra (l)} \times \text{IBU}}{\text{A.A.*} \times \text{Utiliz.*}}$$

# CHIMICA DEL LUPPOLO-IBU

- Correlazione tra Iso-A.A., IBU e Percezione

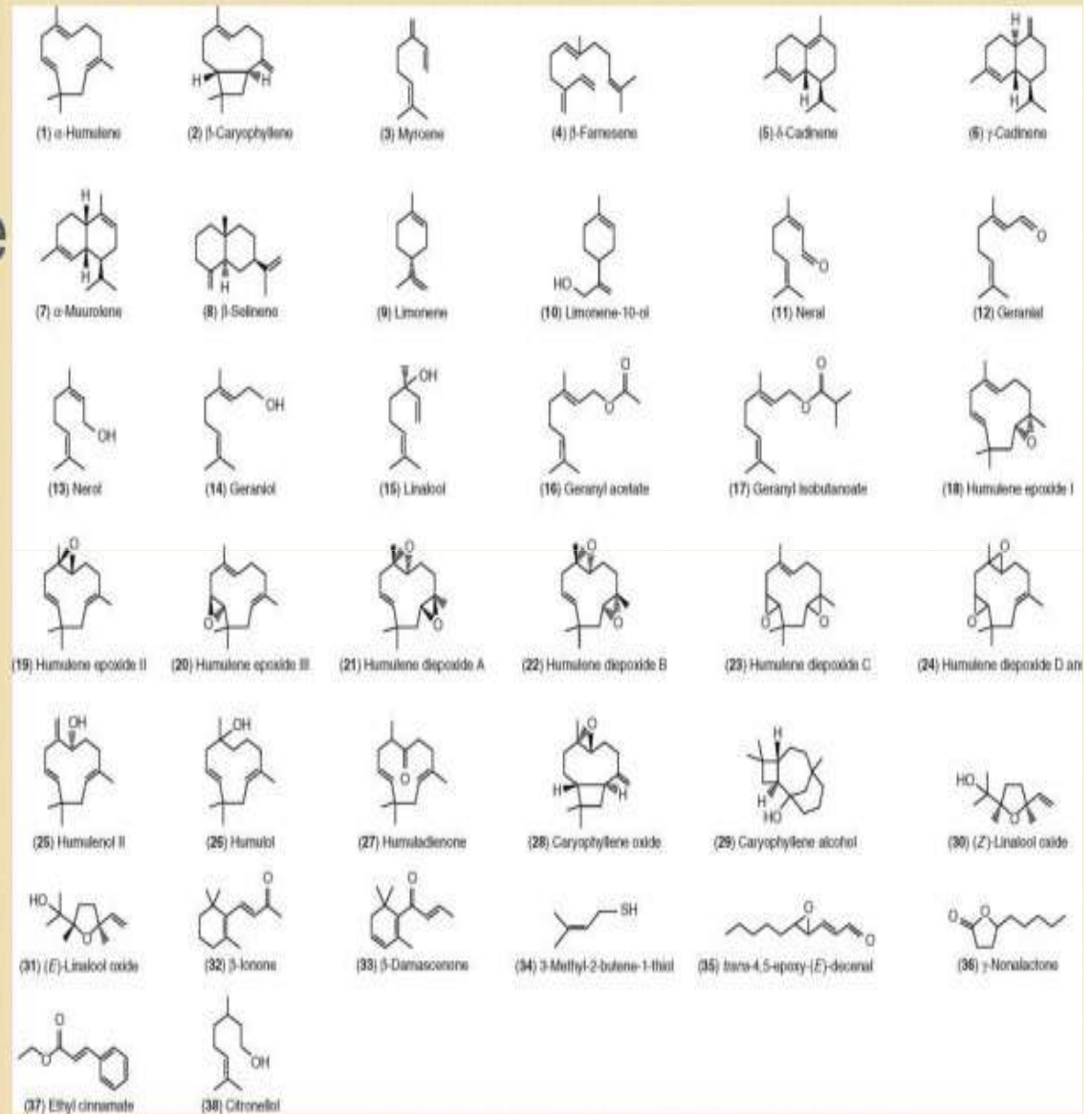
- Test sulla percezione d'amaro in birre con IBU nota. Il test prevedeva di appuntare l'amaro percepito da 0 a 15
- Possiamo evincere che nella percezione media non c'è molta differenza anche in campioni con più di 20 IBU di scarto



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Gli oli essenziali sono miscele complesse di composti volatili, liquidi e solidi che si ritrovano nelle strutture vegetali cui conferiscono l'odore caratteristico

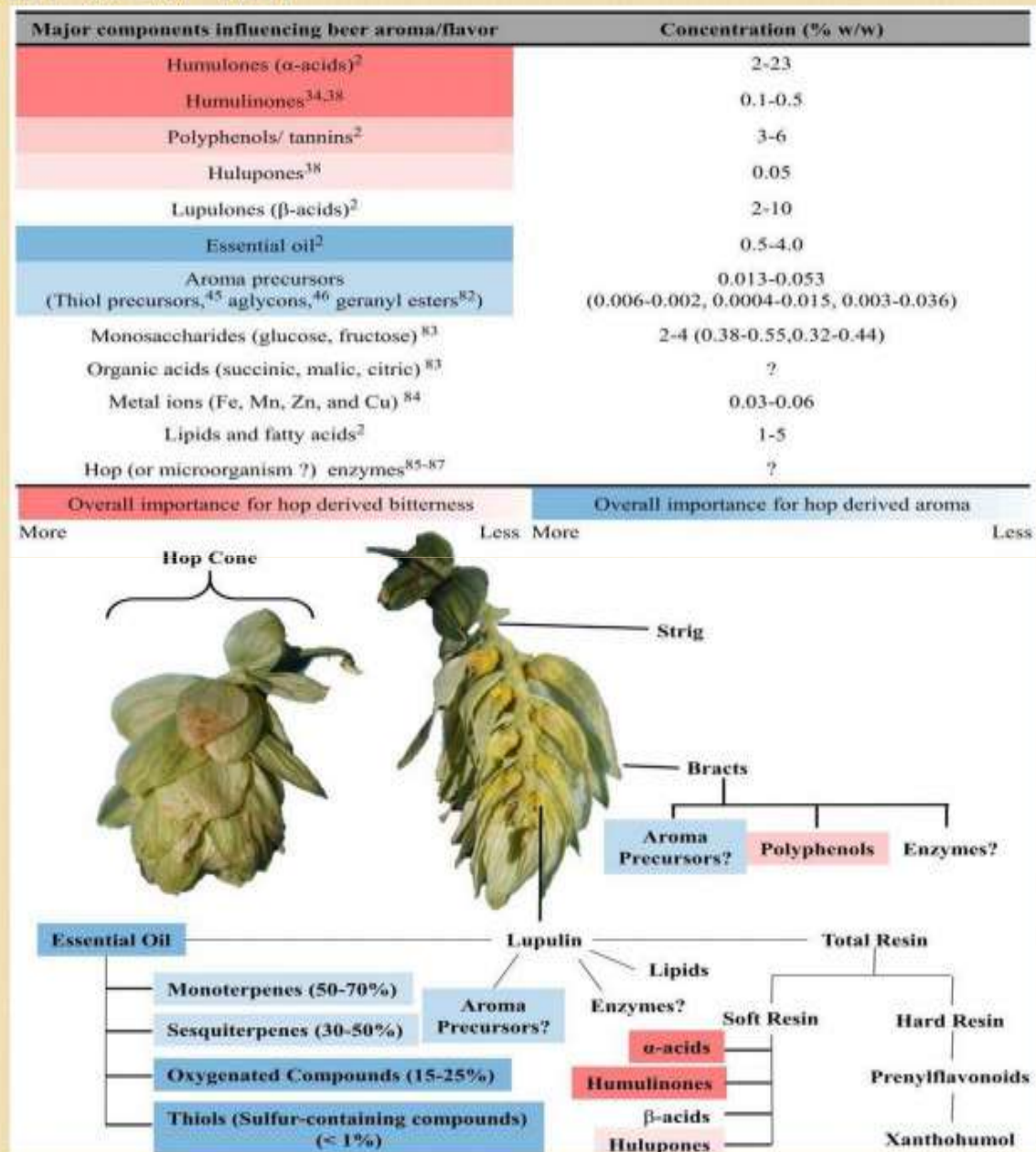
- Durante il ciclo vitale della pianta le essenze mutano di continuo la propria composizione chimica in base alla stagione, alle condizioni climatiche e all'annata





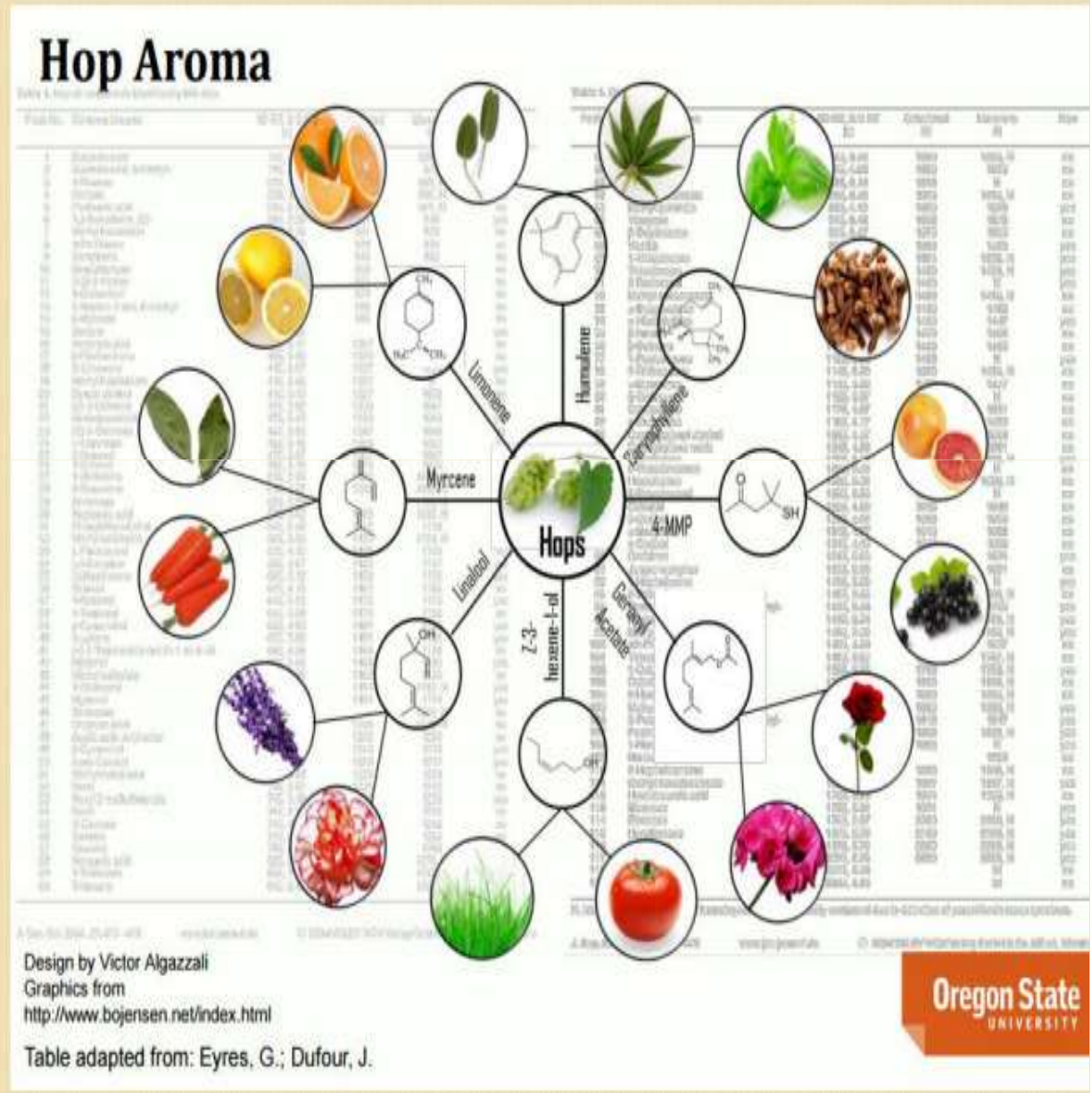
# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Sono dei METABOLITI SECONDARI: l'ipotesi sulla funzione biologica degli oli essenziali è ancora oggi una questione controversa: in quanto contrasta con l'opinione diffusa tra i botanici, secondo la quale gli oli essenziali sono scorie fisiologiche



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

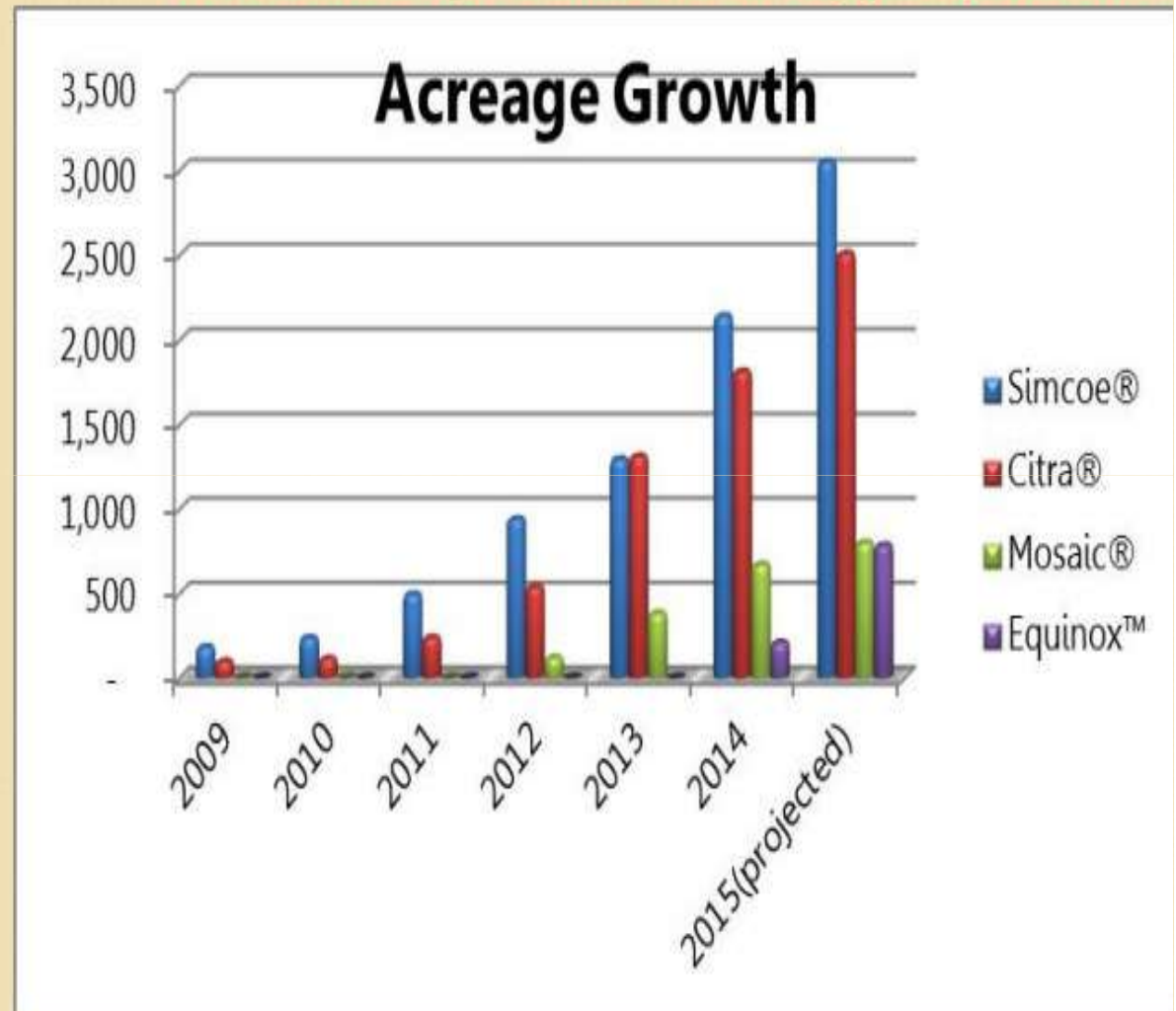
- Data la loro larga diffusione nei vegetali è molto probabile che gli oli essenziali rivestano importanti funzioni nella vita vegetale, quali la protezione contro piante o animali nocivi



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

## •Aumento di produzione di luppoli patentati

- Importantissimi nella produzione contemporanea di birra, soprattutto artigianale, la ricerca di luppoli con oli essenziali unici e stravaganti ha portato molto movimento nella selezione di nuove varietà in tutto il globo





# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

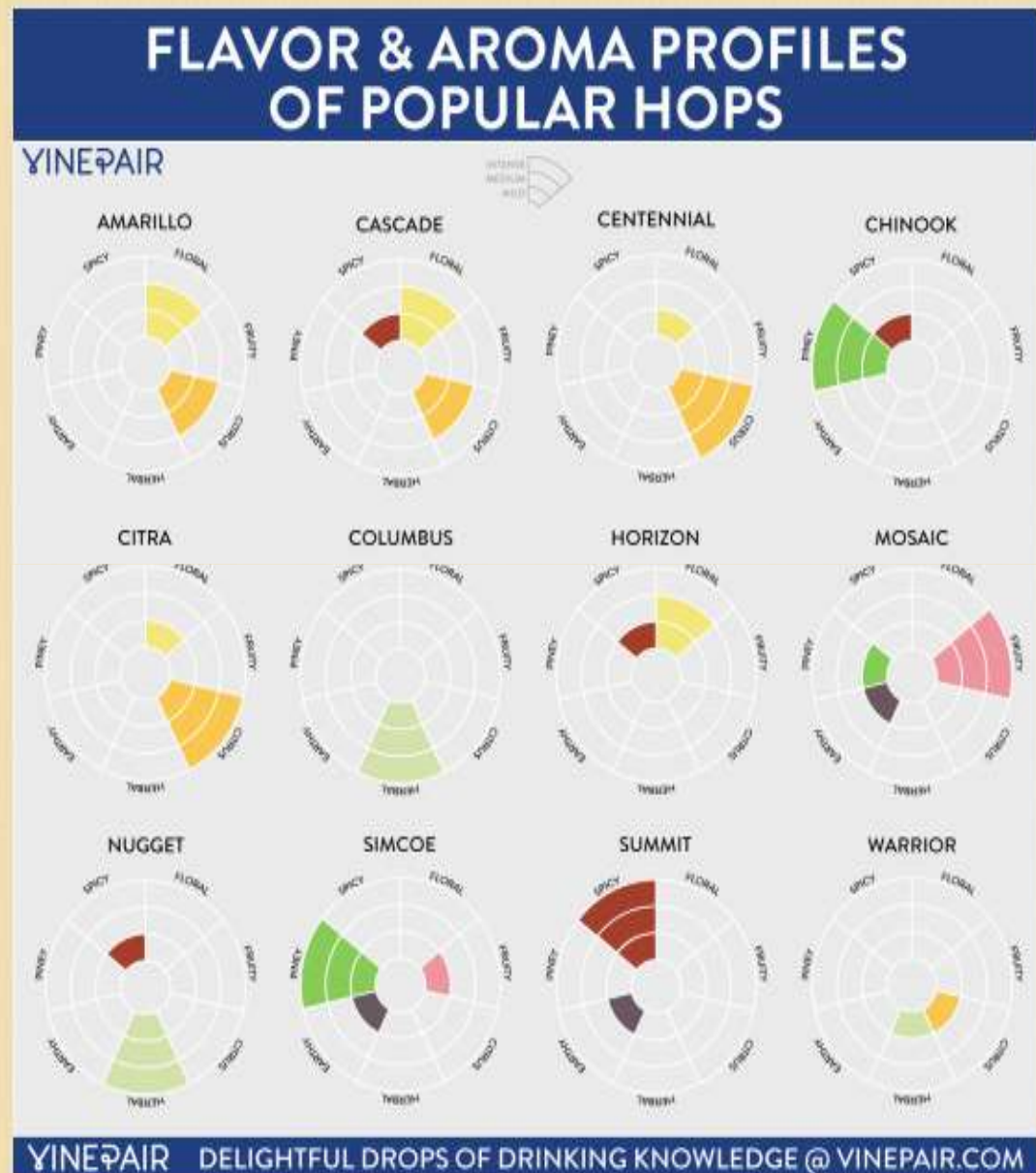
- Importantissimi nella produzione contemporanea di birra, soprattutto artigianale, la ricerca di luppoli con oli essenziali unici e stravaganti ha portato molto movimento nella selezione di nuove varietà in tutto il globo



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Importantissimi nella produzione contemporanea di birra, soprattutto artigianale, la ricerca di luppoli con oli essenziali unici e stravaganti ha portato molto movimento nella selezione di nuove varietà in tutto il globo

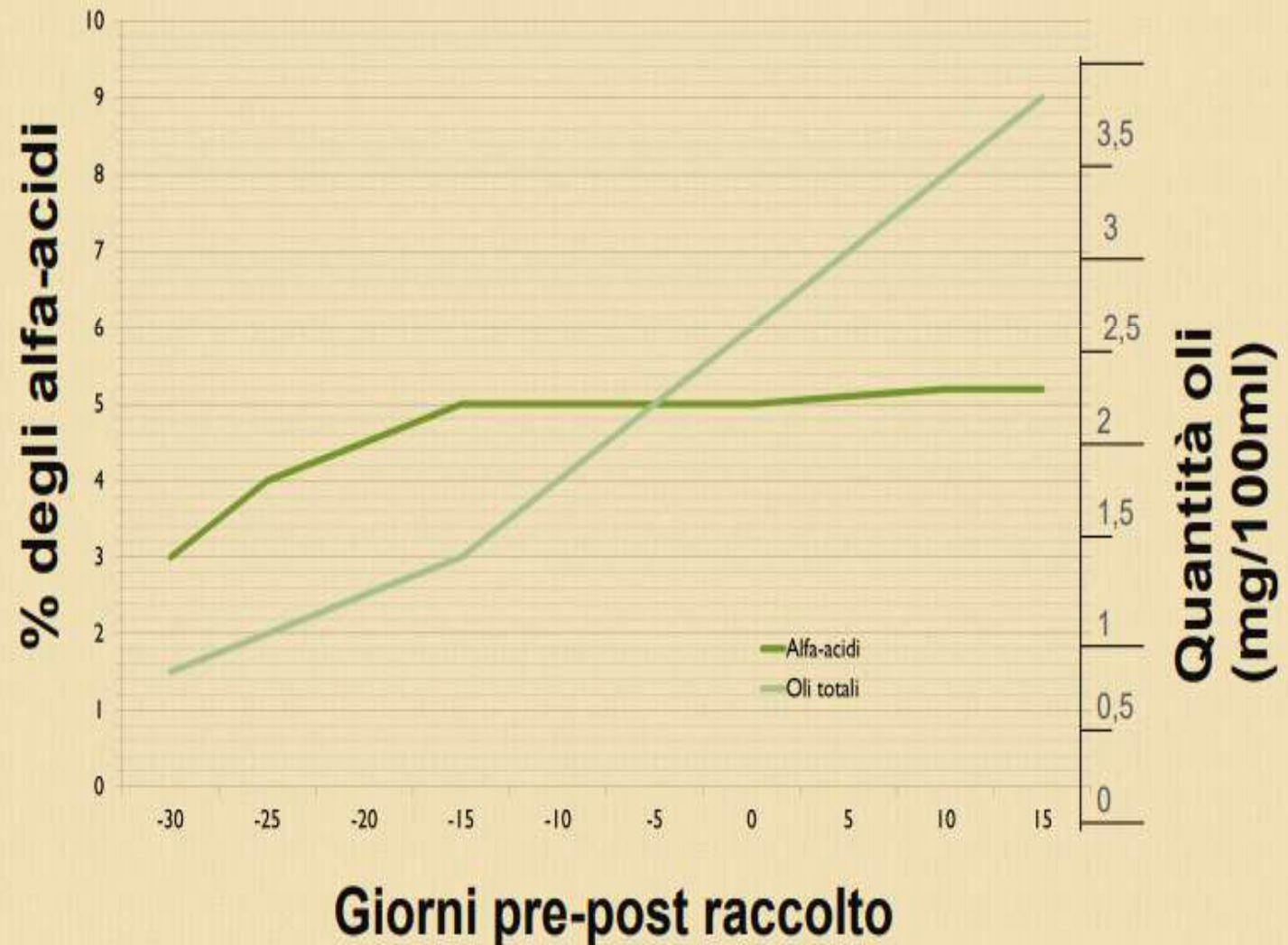
<https://shop.yakimachief.com/>



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

**Contenuto resine e oli nel periodo pre-post raccolto in varietà Mt. Hood**

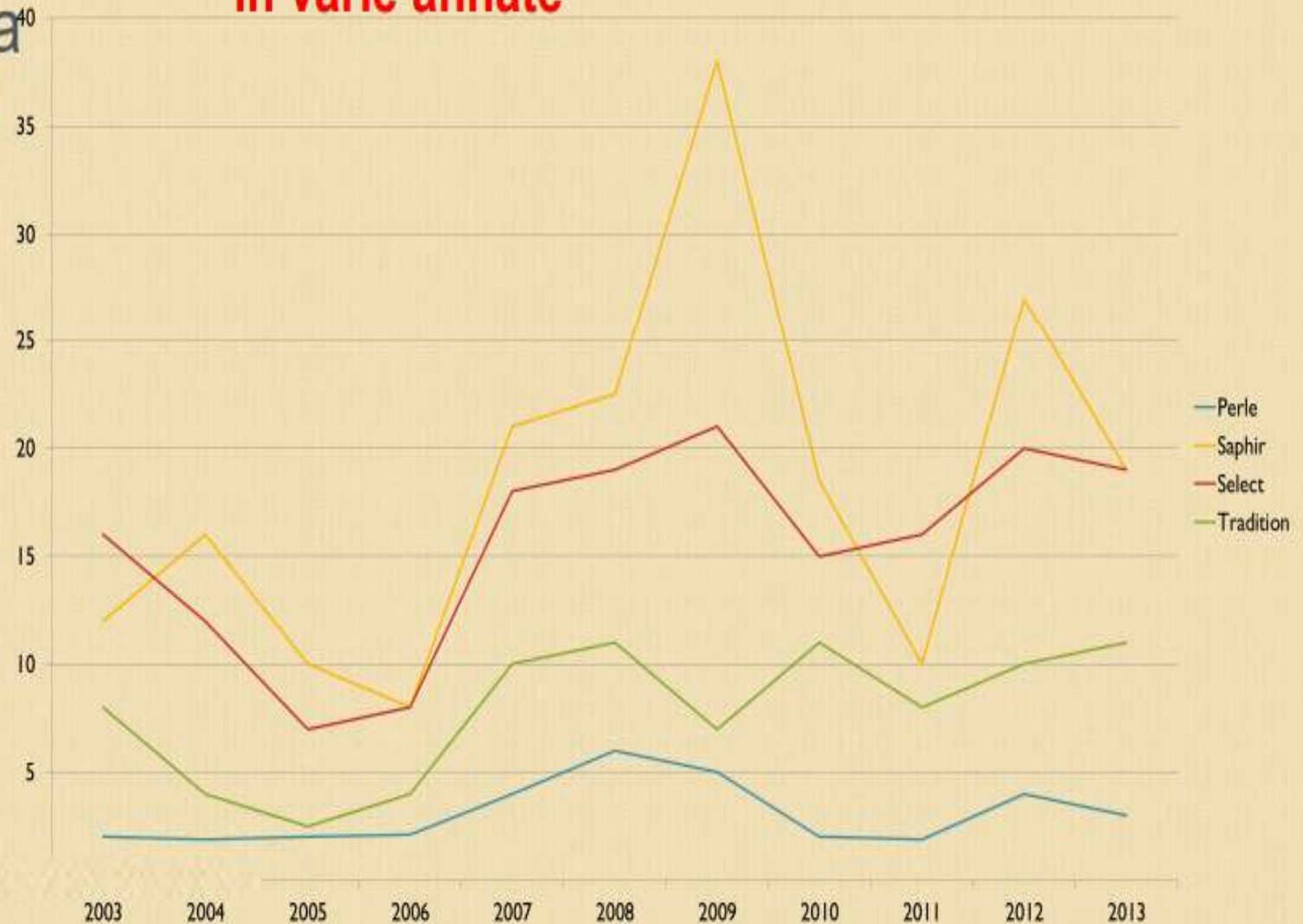
- Il contenuto degli oli essenziali varia durante la stagione, fino a raggiungere il suo massimo poco dopo la raccolta



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

## Contenuto di linalolo in % in diverse varietà in varie annate

- Inoltre varia da anno in anno





## Flavors & Aromas

From the percent of essential oil content in hops

How are sensory impressions of aromas in the distillate from the process of hops and water when the hop oil is added to the process or when they respect the process.

Essence of citrus oils

Orange

Lemon

Lime

Ylang-ylang

Stearic

Vanilla

Almonds

Apple

Pine

Tea

## Bitterness

From the percent of polyphenolic content in hops

The polyphenolic content represents the amount of the hop oil, which is composed of alpha acids. The alpha acids are the main bitter compounds, multiple chemicals which do not cause their own bitterness. The bitterness is not determined solely by the amount of polyphenolic content, but also by the amount of polyphenolic content, which is determined by the amount of polyphenolic content and a chemical structure.

Estimated  
Average percentage of the polyphenolic content in hops

When the hop oil is processed, the bitterness is determined by the amount of polyphenolic content and the amount of polyphenolic content. The amount of polyphenolic content is determined by the following equation:

$$BU = \frac{W_p \times 100 - 100 \times 1000}{C_p \times 100}$$

Where:

$W_p$  = Weight of hop oil in grams

$100$  = Weight of hop oil in the hop sample

$1000$  = Dilution of the sample of the alpha acids and the amount of the hop oil in grams in the hop sample



$C_p$  = Concentration of polyphenolic content in hops

$1000$  = Dilution of the sample of the alpha acids and the amount of the hop oil in grams in the hop sample

$$C_p = 11 \times \frac{W_p - 1000}{100}$$

$11$  = Dilution of the sample of the polyphenolic content

**Hops**   
Bitterness Flavors & Aromas

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Soglie di percezione: la minor concentrazione di un composto tale per cui vi è una risposta dei sensi (variabile a seconda del soggetto)
- Elevatissimo numero di composti (400)
- Da oltre 150 anni i ricercatori provano a capire i meccanismi dietro all'aroma del luppolo nella birra (EUROPEAN BREWER CONVENTION- EBC 2015)
- Non esiste un solo composto che può essere considerato responsabile
- La complessa interazione tra luppolo e processo di birrificazione determina le caratteristiche uniche di ogni birra
- Il dosaggio del luppolo da aroma non può essere fatto basandosi su % di alfa-acidi

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

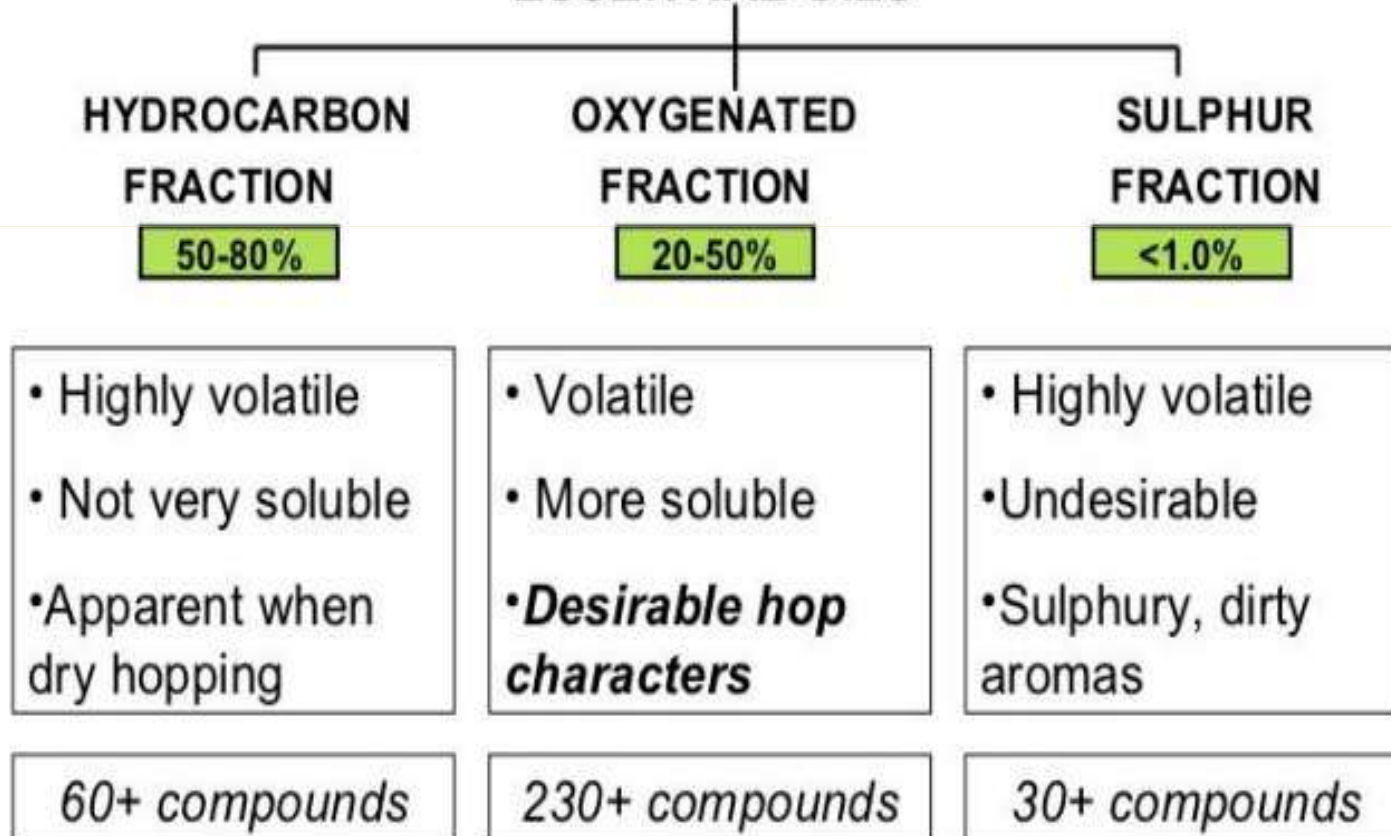
- Dal punto di vista chimico-fisico, gli oli essenziali presentano spesso caratteristiche simili
- Sono solubili in quasi tutti i solventi organici
- Generalmente poco solubili in acqua
- Sono volatili a temperatura ambiente (ebollizione vs evaporazione)
- Sono miscele complesse di composti organici volatili (nel luppolo oltre 1000-isolati 400)
- **IDROCARBURI:** contengono solo C ed H- alifatici, aromatici, terpenici (monoterpeni=10 atomi di C-sesquiterpeni=15 atomi di C)
- **COMPOSTI OSSIGENATI:** contengono anche O oltre a C ed H-alifatici, aromatici, terpenici
- I composti ossigenati sono responsabili delle notevoli differenze riscontrabili tra le varie essenze e di solito sono contenuti nelle frazioni più solubili

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

Hopsteiner

## Principal Constituents of *Hop Oils*

### ESSENTIAL OILS



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

## Classificazione degli oli essenziali del luppolo di Sharpe e Laws

### OLI DEL LUPPOLO

#### IDROCARBURI

Monoterpeni (mircene)

Sesquiterpeni (umulene/alfa-cariofillene, beta-cariofillene, farnesene)

Idrocarburi alifatici

#### COMPOSTI OSSIGENATI

Alcoli terpenici (linalolo, geraniolo)

Alcoli sequiterpenici (umulenolo I+II, umulolo)

Altri (alcoli, epossidi, chetoni, esteri)

#### COMPOSTI SOLFORATI

Tioesteri

Solfuri (DMS)

Altri composti solforici

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

## Classificazione degli oli essenziali del luppolo per gruppi aromatici maggiori

### Idrocarburi maggiori

- $\beta$ -Pinene
- Mircene
- $\beta$ -Cariofillene
- Farnesene
- $\alpha$ -Humulene

### Composti ossigenati

- Cariofillene Epossido
- Alcolo  $\beta$ -Cariofillene(Caryolan-1-ol)
- Umulene monoepossido I-II-III
- Umulene diepossido A-B-C
- Umulenolo II
- Nerolidolo (peruviolo)

### Composti «floreali»

- Geraniolo
- Linalolo
- Acetato di Geranile
- Isobutirrato di Geranile

### Composti «citrici»

- Limonene
- Citrale
- Cadinene
- Nerolo
- Limonene-10-ol

Il gruppo degli idrocarburi maggiori non resiste alla bollitura o alla fermentazione e perciò sono meno importanti nell'aromatica della birra.

I composti ossigenati danno il contributo associato agli «aromi nobili», erbacei e speziati.

I composti floreali e citrici contribuiscono nella birra con gli aromi caratteristici da cui prendono il nome.

I composti alifatici non fanno parte dei composti aromatici.

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Nella maggior parte dei casi le peculiari caratteristiche di un'essenza sono determinate dalla presenza, in particolari rapporti di concentrazione, di oltre cento componenti

- I TERPENI, costituenti principali degli oli essenziali, sono ampiamente diffusi sia nel regno vegetale sia in quello animale sotto la forma di sostanze all'apparenza differenti ma tutte accumulate dalla stessa struttura di base, tutti riconosciuti come multipli dell'ISOPRENE (2-metil-1,3-butadiene)

Class	Isoprene Units	Carbon Atoms	Formula
Monoterpenoids	2	10	$C_{10}H_{16}$
Sesquiterpenoids	3	15	$C_{15}H_{24}$
Diterpenoids	4	20	$C_{20}H_{32}$
Sesterterpenoids	5	25	$C_{25}H_{40}$
Triterpenoids	6	30	$C_{30}H_{48}$
Tetraterpenoids	8	40	$C_{40}H_{64}$
Polyterpenoids	>8	>40	$(C_5H_8)_n$

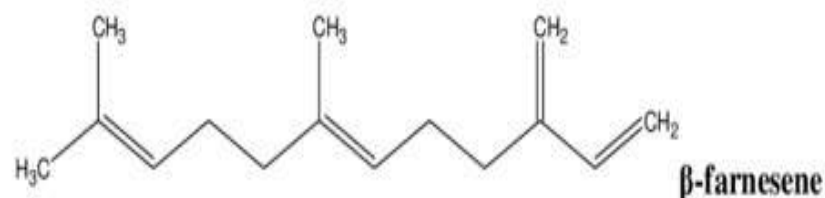
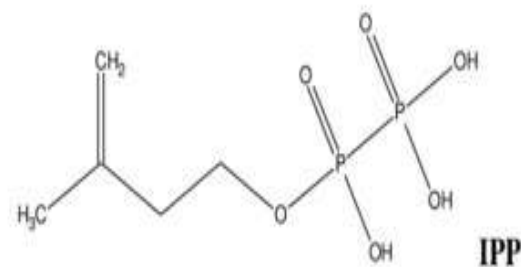
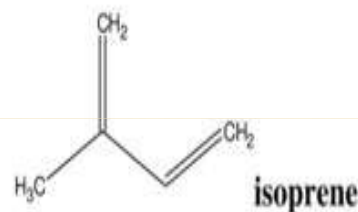


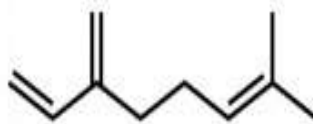
Figure 5. Example Isoprenoids

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

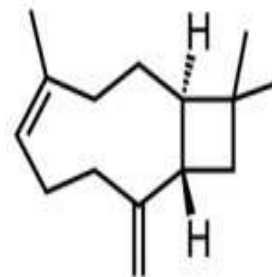
- Data l'elevata volatilità la loro presenza nella birra si ha solo se usati da fine bollitura in avanti
- MIRCENE (monoterpene): il più presente- fino al 50% in Cascade e Simcoe- può notevolmente diminuire se la conservazione non è corretta (volatilizzazione e polimerizzazione). **Aroma: speziato-resinoso**
- UMULENE (sesquiterpene): viene considerato un precursore di composti ossigenati dall'impatto positivo su aromi e sapori della birra. **Aroma: resinoso**



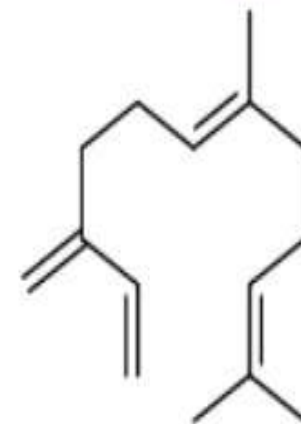
humulene



myrcene



caryophyllene



Farnesene



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

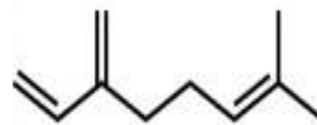
- **CARIOFILLENE** (sesquiterpene): spesso presente in associazione con il suo isomero umulene, possiamo trovarlo anche nella canapa, pepe nero e nel rosmarino.

**Aroma: speziato**

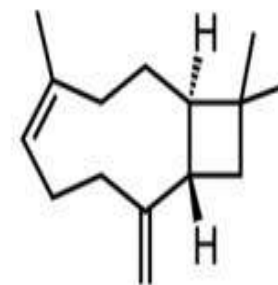
- **FARNESENE** (sesquiterpene): componente vegetale ma anche animale, prodotto da afidi e termiti come repellente. Si trova in abbondanza sulle bucce delle mele dando l'odore caratteristico. **Aroma: fruttato**



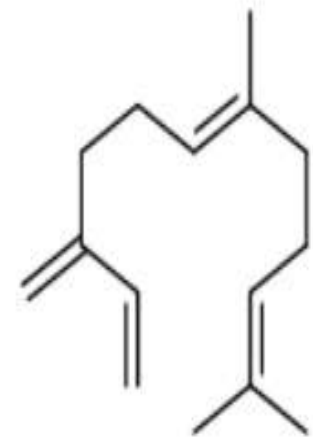
humulene



myrcene



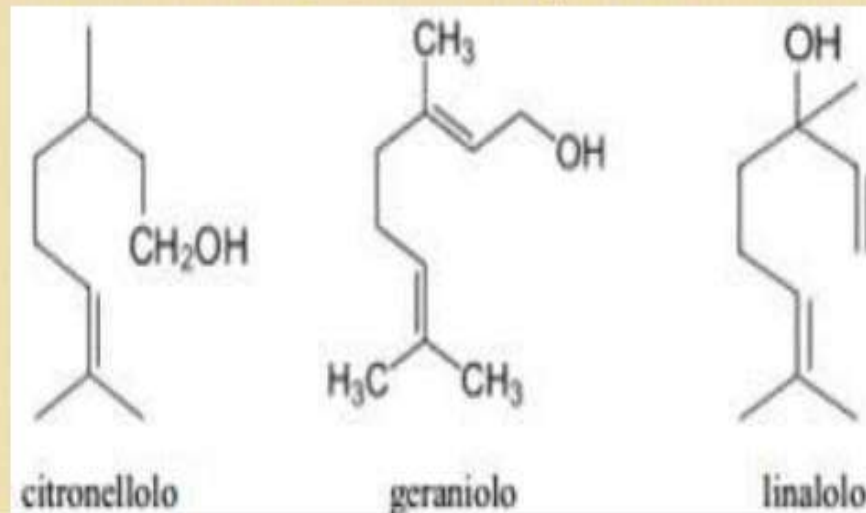
caryophyllene



Farnesene

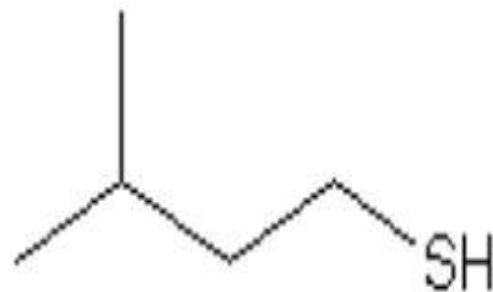
# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- LINALOLO (monoterpene): composto ossigenato con bassa soglia di percezione (10 ppb). **Aroma floreale**
- GERANILOLO (monoterpene): Composto ossigenato con aroma floreale in minor concentrazione percentuale nel luppolo rispetto al linalolo. Importante perché è il precursore del CITRONELLOLO (**aroma agrumato**). Nella birra spesso hanno percentuale inferiore alla soglia di percezione (simile al linalolo) ma è stato dimostrato che una loro presenza anche sotto i 10 ppb esalta la percezione degli aromi connessi al linalolo

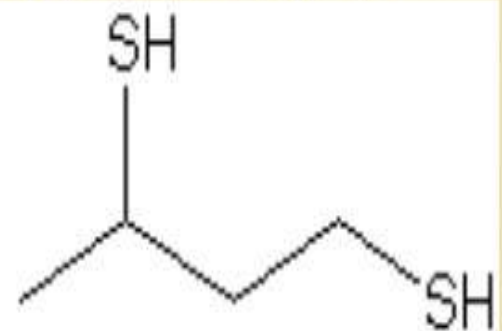


# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- TIOLI (detti anche Mercaptani o Tioesteri): Composti solforati, sono naturalmente presenti ma i trattamenti antifunginei possono innalzare valori (non più usati durante l'essiccazione). Soglia di percezione molto bassa. Possono dare sapori estremamente sgradevoli (Zolfo, GPL), pipi di gatto, cavolo.
- Detto ciò, essi sono importanti perché possono creare composti aromatici gradevoli molto presenti nel luppolo, specialmente esotici. Infatti possono sprigionare aromi di mango e ribes, o di frutta tropicale.



3-metil-1-butantiolo



1,3-butantiolo

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Componenti rilevanti negli aromi identificati in birre fortemente luppolate (Kishimoto et al.; Nielsen, Lermusieau e Collins.)

Carattere sensoriale	Componente	Soglia nella birra
Ribes nero	4-mercapto-4-metilpentano-2-one (4MMP)	15-50 ppb
Ribes nero, uva moscato, pompelmo	3-mercaptoesan-1-olo (3MH)	55 ppb
Resinoso	Mircene	30-1000 ppm
Floreale, citrico	linalolo	80-80 ppm
Floreale, rosa	Geraniolo	1 ppm
	Etil-2-metilbutanoato	
	Etil-4-metilpentanoato	
Fruttato, erbaceo	Cis-rosa ossido	5-50 ppb
Luppolato, ananas	1,3,5- Undecatriene	n.d.
Formaggio	Acido 2-metilbutirrico	n.d.
Tè nero, uva, tabacco	Beta-damascenone/alcole feniletilico	n.d.
Legno di cedro	Cariofilla-3,8-dien-(13)-dien-5-beta-olo	n.d.
Formaggio, cipolla, aglio	Vari composti solforosi	n.d.

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Elenco dei composti aromatici principali nel luppolo per la produzione della birra e aroma collegato

Composti aromatici nel luppolo e nelle birre luppolate	
Acido 2-metil butirrico	Formaggio
Acido 3-metil butirrico (acido isovalerico)	Formaggio
3-mercaptoesan-1-olo (3MH)	Ribes nero, pompelmo
3-mercaptoesil acetato (3MHA)	Ribes nero, pompelmo
3-mercapto-4-metilpentano-1-olo (3M4MP)	Pompelmo, rabarbaro
4-mercapto-4-metilpentano-2-one (4MMP)	Ribes nero
Alfa-pinene	Pino, erbe
Beta-ionone	Fioreale, bacche
Beta-pinene	Pino, speziato
Cariofilla-3,8-dien-(13)-dien-5-beta-olo	Legno di cedro
Cariofillene	Legnoso
Cis-3-esenale	Acerbo, foglie
Cis-rosa ossido	Fruttato, erbe
Citrale	Agrumato dolce, limone
Citronellolo	Agrumato, fruttato
Etil-2-metilbutirrato	Fruttato
Etil-2-metilpropanoato	Ananas
Etil-3-metilbutanoato	Fruttato
Etil-4-metilpentanoato	Fruttato
Eudesmolo	Speziato
Farnesene	Fioreale
Geraniolo	Fioreale, dolce, rosa
Umulene	Legnoso/pino
Isobutirrato di isobutile	Fruttato
Limonene	Citrico, arancia
Linalolo	Fioreale, arancia
Mircene	Acerbo, resinoso
Nerolo	Rosa, agrumato
Terpineolo	Legnoso

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- **SAPORE:** proprietà organolettica percepibile con organo del gusto
- **ODORE:** proprietà organolettica percepibile per via diretta attraverso organo dell'olfatto
- **AROMA:** proprietà organolettica percepibile con organo dell'olfatto per via retronasale durante la degustazione
- **FLAVOUR:** combinazione di sensazioni gustative, olfattive, retroolfattive, chemestetiche durante la degustazione

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- MA QUINDI, SE GLI STESSI COMPONENTI DEGLI OLI ESSENZIALI SI TROVANO IN ALTRE PIANTE, POSSIAMO SOSTITUIRE IL LUPPOLO CITRA CON IL CORIANDOLO??
- Sia il luppolo Citra che il coriandolo contengono quantità significative di geraniolo linalolo, ma non possiamo fare una IPA da primo premio con in ricetta il coriandolo.
- Oggigiorno è generalmente preso per certo che l'aroma luppolato e il suo flavour è il risultato delle intricate interazioni dei diversi composti aromatici. Però, di fatto, il carattere luppolato è difficile da controllare.
- «I birrai vorrebbero una lista di comparazione tra oli e aromatica», dice Peter Darby di Wye Hops in Inghilterra, «Non è così semplice». Per esempio, i birrai chiesero ai selezionatori di luppolo di isolare nuove varietà con livelli di oli essenziali elevati. Ma già dai primi esperimenti sul luppolo Cascade si scoprì che è la qualità dell'olio che influenza la percezione, non tanto la quantità.
- Nessun singolo componente è responsabile di uno specifico aroma luppolato.

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- LA COMPOSIZIONE E LA QUALITA' DEGLI OLI INFLUISCE PIU' DELLA QUANTITA'.
- LA PERCENTUALE ELEVATA DI UN SINGOLO COMPONENTE NON GARANTISCE UN DETERMINATO SAPORE-PROFUMO
- LE SOGLIE DI PERCEZIONE GIOCANO UN RUOLO FONDAMENALE- MENO PUO' ESSERE MEGLIO- TIOLI(mercaptani) IN BASSA %- sapore di ribes- IN ALTA %-sapore di urina di gatto

*Aroma Chemistry*  
**THE AROMA OF CHRISTMAS TREES**

**BORNYL ACETATE**  
FORMULA:  $C_{15}H_{26}O_2$   
CLASS OF COMPOUND: Ester  
ABOUT: Found in various oils of conifers, particularly silver pines and balsam firs, and has a clean pine-like odor. The use of silver pines as Christmas trees has declined, but balsam firs are popular in the United States.

**ALPHA-PINENE**  
FORMULA:  $C_{10}H_{16}$   
CLASS OF COMPOUND: Terpene  
ABOUT: Alpha pinene has a turpentine-like odour, and is found in various oils of many different species of pine trees. It has two enantiomers, one is more common in European pines, the other more common in North American pines.

**BETA-PINENE**  
FORMULA:  $C_{10}H_{16}$   
CLASS OF COMPOUND: Terpene  
ABOUT: An isomer of alpha pinene, beta-pinene is a major component emitted by forest trees. It has a fresh, woody, turpentine-like smell. Both pinene isomers are flammable, hence why pine cones & Christmas trees burn well.

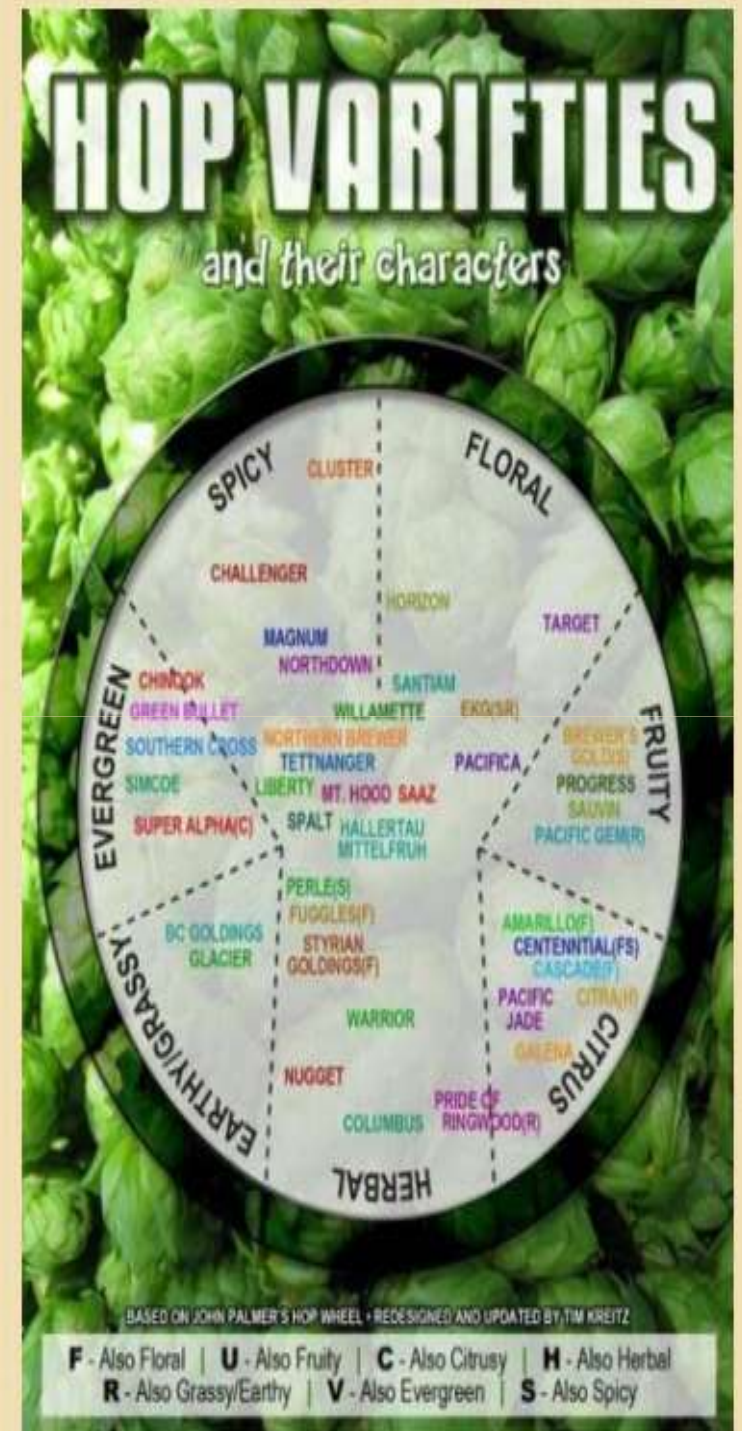
**OTHER COMPOUNDS**  
LIMONENE, MYRCENE, CARPHENE, PHELANDRENE

© COMPOUND INTEREST 2014 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | @COMPOUNDCHEM  
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs license



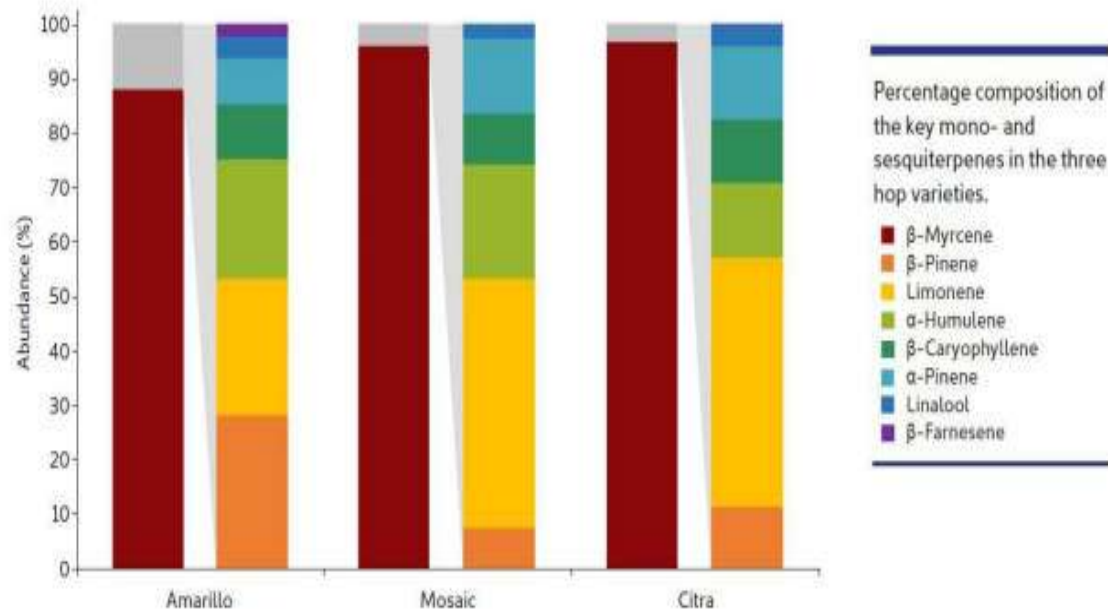
# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- LE SINERGIE TRA I VARI COMPOSTI PRESENTI GIOCANO UN RUOLO FONDAMENTALE
- LA PRESENZA DI UN SINGOLO ELEMENTO PUO' MASCHERARE LE PERCEZIONE DI UN ALTRO (in positivo e negativo)



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- LE TRASFORMAZIONI BIOCHIMICHE CON LIEVITI GIOCANO UN RUOLO FONDAMENTALE
- LE INTERAZIONI CHE AVVENGONO ALL'INTERNO DEL MOSTO TRA LIEVITI E I COMPOSTI DEL LUPPOLO SONO ESTREMAMENTE COMPLICATE E ANCORA PRATICAMENTE SCONOSCIUTE



Hop Oil Composition Analysis by % Area and mg/100g

	Cascade Pellet A		Cascade Pellet B	
	% area	mg/100g	% area	mg/100g
b-Pinene	0.711%	16.0	0.292%	1.92
Myrcene	60.5%	1360	26.0%	171
Linalool	0.548%	12.3	0.584%	3.83
Caryophyllene	5.90%	133	12.2%	80.6
Farnesene	6.15%	138	11.6%	76.0
Humulene	11.9%	268	27.3%	180
Geraniol	0.253%	5.69	0.123%	0.806

## COMPOSTI OLI ESSENZIALI LUPPOLO CLASSIFICATI PER AROMA E STRUTTURA CHIMICA

NOME COMPOSTO	CLASSIFICAZIONE	DESCRIZIONE
Alfa-pinene	Idrocarburo, monoterpene	Pino
Beta- pinene	Idrocarburo, monoterpene	Conifera, legnoso
Beta-mircene	Idrocarburo, monoterpene	Verde, balsamico, leggermente metallico
Limonene	Idrocarburo, monoterpene	Citrico, arancio
Para-cimene(4-isopropiltoluene)	Idrocarburo, monoterpene tipo	Arancio, legnoso, speziato
Cariofillene	Idrocarburo, sesquiterpene	Legnoso, carota
Beta-farnesene	Idrocarburo, sesquiterpene	Verde, legnoso, erbaceo, balsamico, pino, ginepro
Umulene	Idrocarburo, sesquiterpene	Legnoso
Metil pentanoato	Ossigenato, Estere	Dolce, fruttato, pesca, albicocca, verde, bacca
Geraniolo	Ossigenato, alcole monoterpenco	Dolce, floreale
Linalolo	Ossigenato, alcole monoterpenco	Floreale, arancia
Citronellolo	Ossigenato, monoterpene	Floreale, rosa, citrico
Farnesolo	Ossigenato, alcole sequiterpenico	Speziato
Citrolo	Ossigenato, altro	Dolce, citrico
Acetato di geranile	Ossigenato, monoterpene o estere	Floreale, dolce, citrico
Umulene epossido I	Ossigenato, epossido	Paglioso
Umulene epossido II	Ossigenato, epossido	Cedro, lime

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- I produttori di luppolo per aiutare i birrai nella scelta sfruttano le classificazioni dei composti aromatici e delle percentuale degli oli contenute nelle diverse varietà di luppolo

Esempio:

- **Luppoli ricchi di Geraniolo:** Aurora, Bravo, Cascade, ecc...
- **Luppoli ricchi di Linalolo:** Amarillo, Centennial, Citra, Cascade, ecc...

Compound	Aroma	Relative amount of Terpenoids and Non-Sulfur Hop Oils				
		Amarillo	Citra	Hellertau Blanc	Mosaic	Sorachi Ace
myrcene	lime	2225.4	3945.2	3273.6	2370.0	4654
linalool	floral	109.2	18.6	18.6	58.0	57.9
$\beta$ -citronellol	lemon	10.6	7.8	13.0	10.0	33.3
geraniol	floral	105.1	68.9	16.6	83.2	18.9
methylgeranate	greenery	1.7	0.3	1.6	0.9	1.0
$\beta$ -caryophyllene	spicy	753.3	828.0	745.0	365.8	36.1
$\alpha$ -humulene	resin	1273.1	1320.1	1187.6	884.4	1328
bergamotene	tea	1.7	3.1	1.9	1.4	1.2
$\beta$ -farnesen	woody	102.8	32.3	47.1	152.6	2101.0
$\alpha$ -amorphene	woody	5.9	8.4	14.6	3.9	1.9
$\alpha$ -selinene	woody	35.8	11.6	37.3	18.4	126.7
$\beta$ -selinene	herbs	17.7	6.4	36.9	7.7	77.0
3-methylbutyl-sobutyrate	sweet	69	111.9	180.7	125.7	12.9
undecan-2-one	citrus	48.8	113.1	29.9	236.9	72

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI



## CASCADE

Originating from the USDA-ARA breeding program, Cascade is a highly aromatic cultivar bred in 1956 and released in 1972. It was developed by open pollination of a Fuggle seedling. Cascade is one of the most popular varieties in craft brewing and is known for having a unique floral, spicy and citrus character with balanced bittering potential.

COUNTRY  
**UNITED STATES**

AROMA PROFILE  
**GRAPEFRUIT  
FLORAL • PINE**



BEER STYLES  
**AMERICAN PALE ALE • IPA**

[SHOP.YAKIMACHIEF.COM](http://SHOP.YAKIMACHIEF.COM)

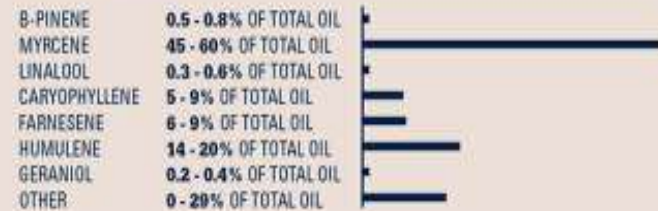


## CASCADE

### BREWING VALUES



### TOTAL OIL BREAKDOWN

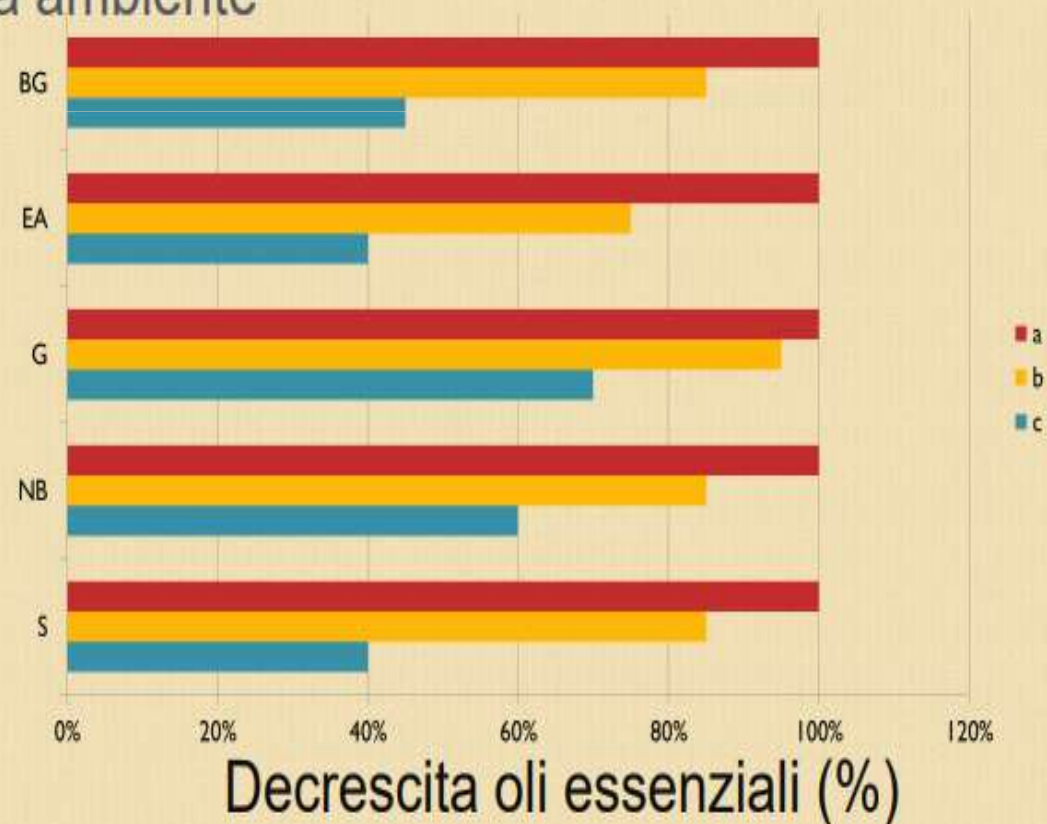


# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

Gli effetti della temperatura di stoccaggio nella composizione chimica del pellets

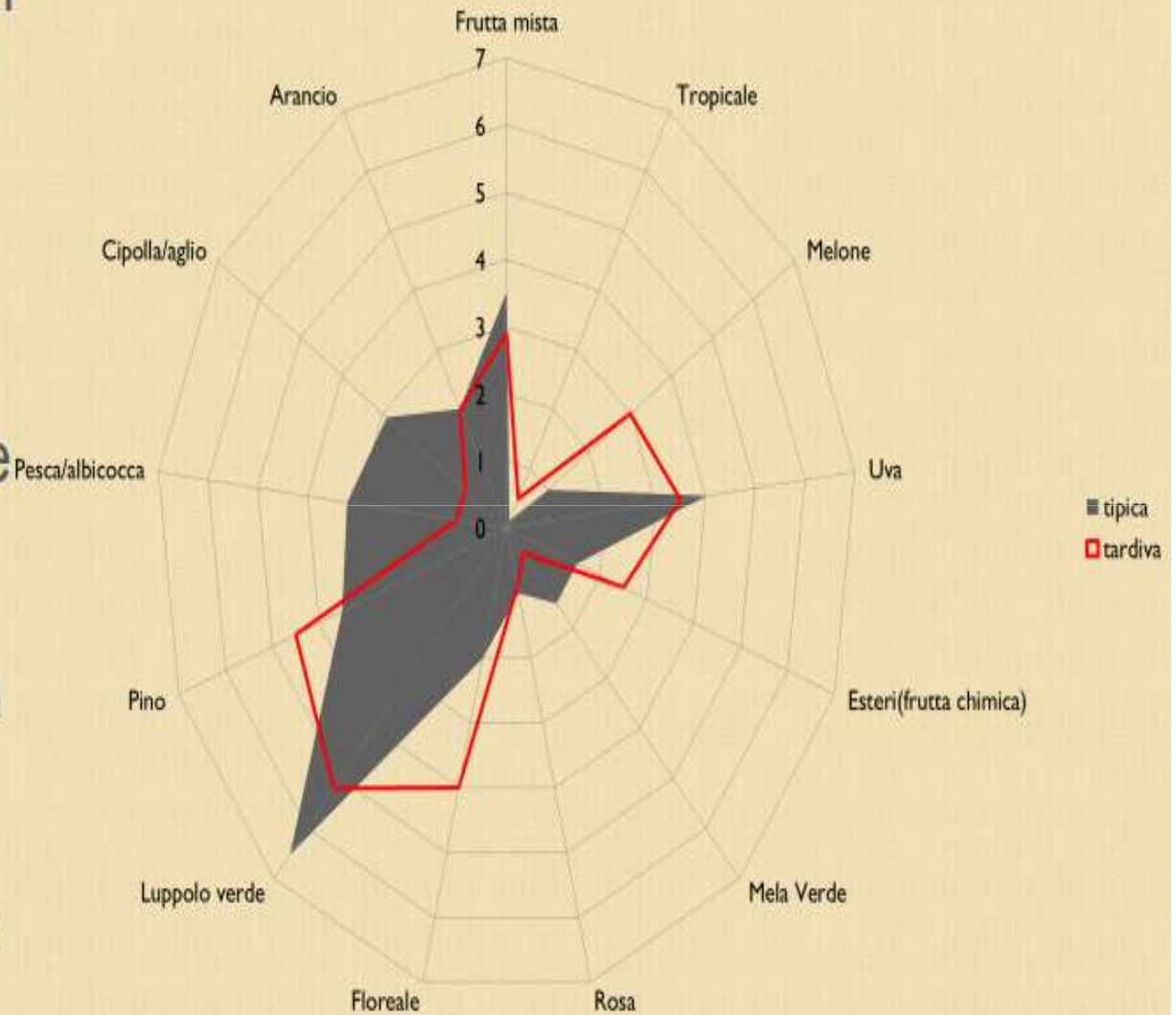
Canbaş, Erten, Özşahim, Process Biochemistry 36 (2001) 1053-1058- effetti di 6 mesi di stoccaggio sugli oli essenziali

G-Galena; BG-Brewers Gold; EA- Efes Aroma; NB-Northern Brewer; S-Saaz  
a-iniziale; b-a 3°C; c-a temperatura ambiente



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- La composizione degli oli cambia anche in base al tempo del raccolto, ad esempio in questo grafico vediamo, dopo analisi percettiva sul luppolo, la comparazione tra le aromatiche del luppolo Cascade al momento di una raccolta tipica e di una raccolta tardiva.
- Raccolto in tempo tipico: mela, pesca, cipolla
- Raccolto tardivo: melone e floreale



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Indicativamente se vogliamo usare i luppoli per i loro oli dobbiamo usarli, possibilmente, alla fine del processo di birrificazione. Più tardi li inseriremo meglio è.

Tempo bollitura, min	Contributo d'amaro	Contributo flavour	Contributo d'aroma
60	Alta	Bassa	Nulla
30	Bassa	Moderata	Moderata
0	Nulla	Bassa	Alta
Dry hop	Nulla	Bassa	Altissima



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Indicativamente se vogliamo usare i luppoli per i loro oli dobbiamo usarli, possibilmente, alla fine del processo di birrificazione. Più tardi li inseriremo e meglio è.
- L'amaro si calcola in funzione all'A.A.% e al tempo di bollitura.
- Il livello aromatico è in funzione della volatilizzazione.

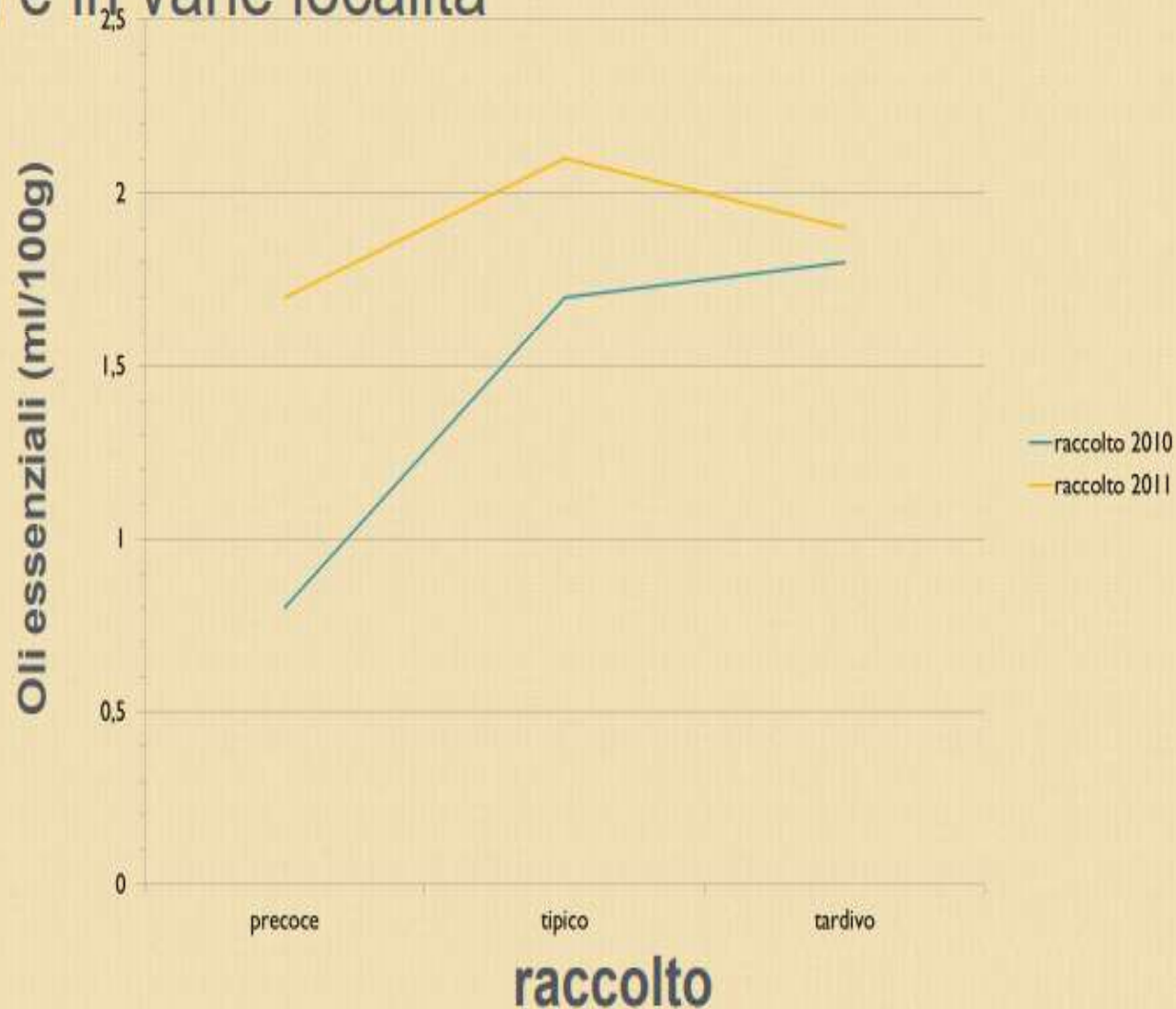
	Floreale	Citrico	Speziato	Resinoso
<b>Kettle hop</b>	+	+		
<b>Late hop</b>	++	++	++	
<b>Hop back</b>	++	++	++	+
<b>Dry hop</b>	+++	+++	+++	+
<b>Randall</b>	++++	+++	+++	++

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Studi dell'Oregon State University e di altre università ultimamente aiutano i birrifici commerciali a fare birre con più aromi e flavour luppolati nitidi, distinguibili e precisi. Ulteriori ricerche hanno analizzato che numerosi lotti di Cascade coltivati in differenti fattorie del Nord-Ovest Pacifico (Stato di Washington) possono avere lo stesso livello di oli essenziali, ma la loro composizione è molto differente, e, senza molte sorprese, un panel sensoriale può confermare questa differenza.
- I birrai devono tenere in considerazione anche questo...
- Inoltre il contenuto degli oli essenziali può variare anche in funzione dell'annata, non solo del luogo. Lo stesso Cascade, nella medesima fattoria, può dare livelli di mircene differenti.

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

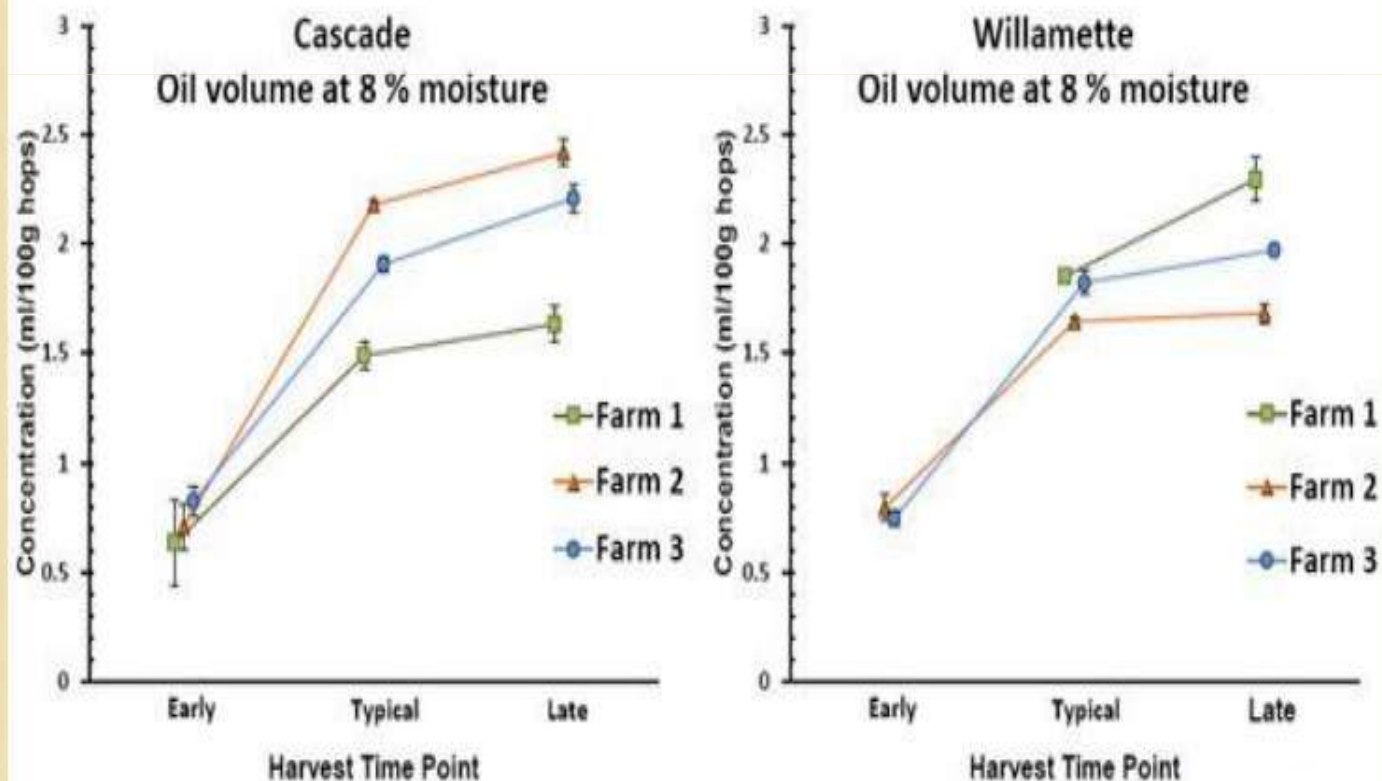
- Studi sul contenuto di oli essenziali in varietà Cascade in vari anni e in varie località



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

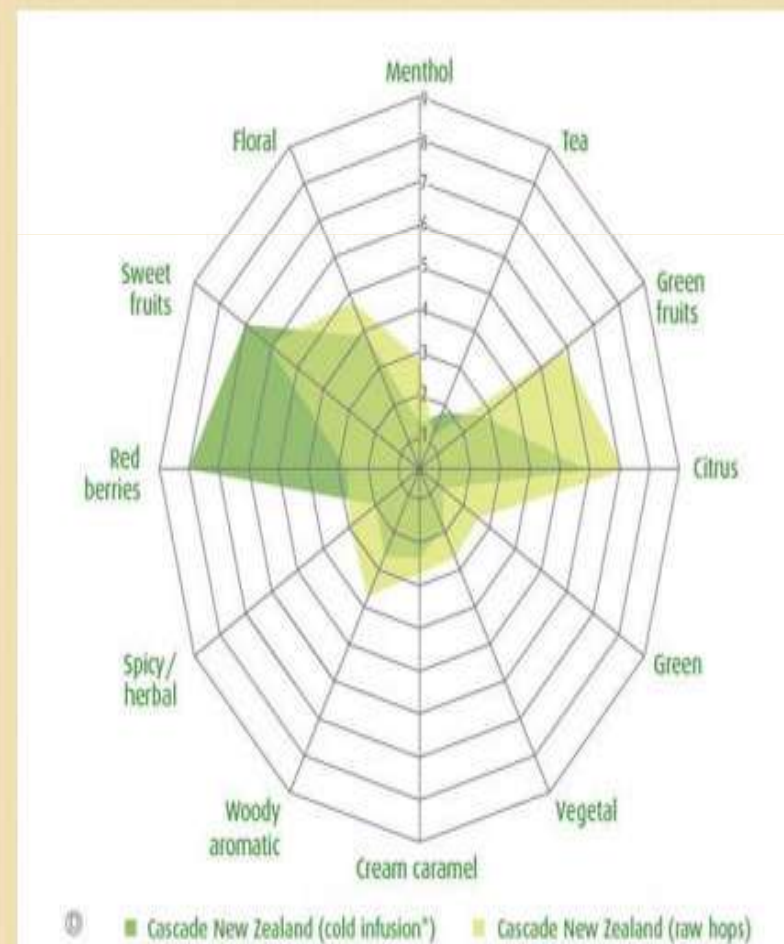
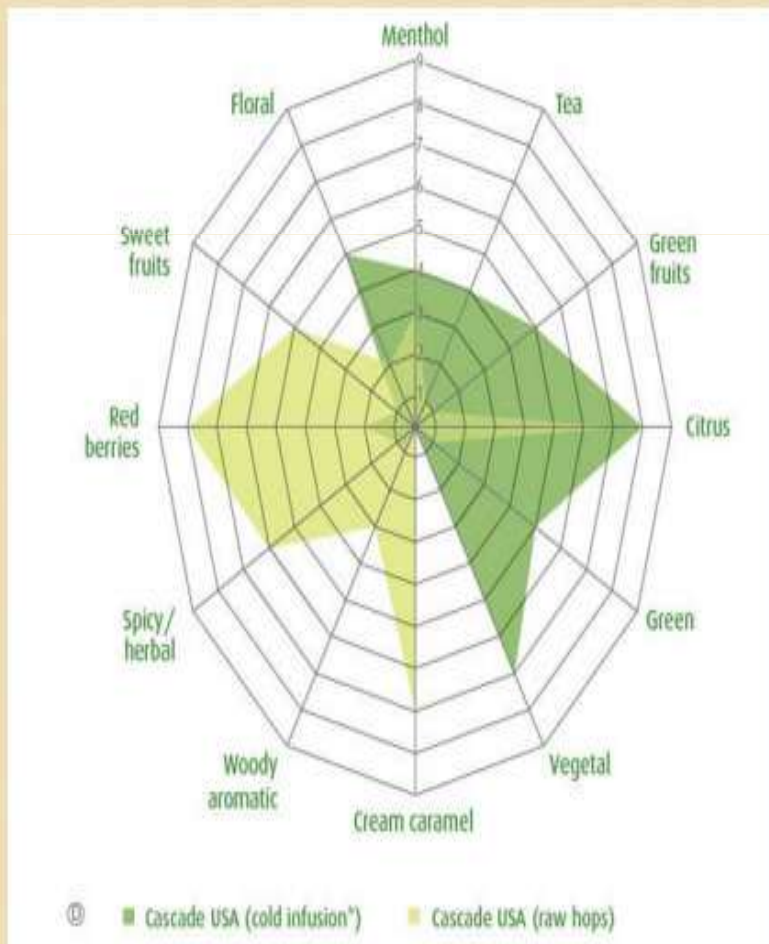
- Studi sul contenuto di oli essenziali in varietà Cascade in varie località

## Harvest Date: Oil Content by Location 2010 Harvest



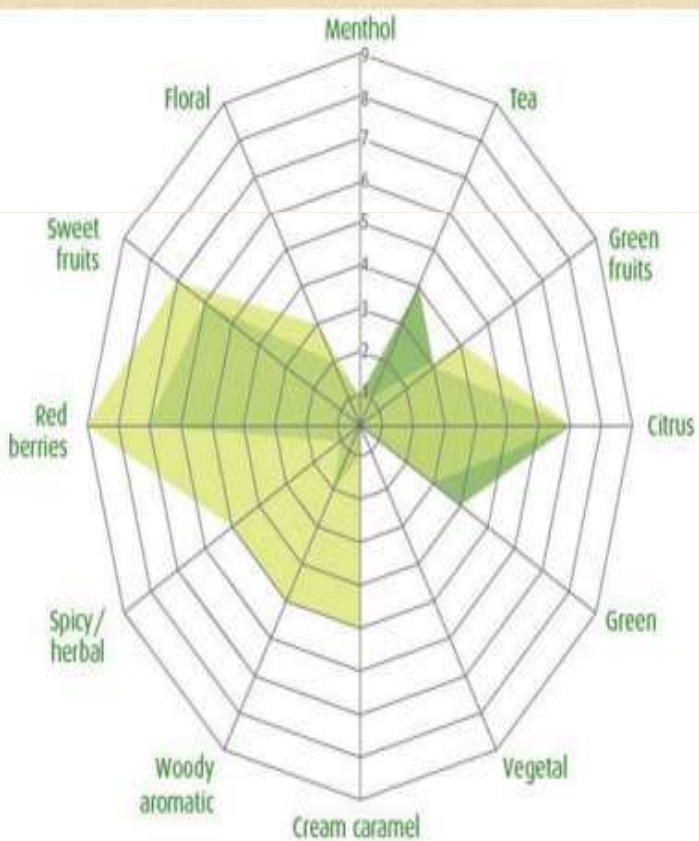
# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Studi sulla percezione aromatica in varietà Cascade di varie località- da questa analisi possiamo individuare la variabile del Terroir



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Studi sulla percezione aromatica in varietà Cascade di varie località- da questa analisi possiamo individuare la variabile del Terroir



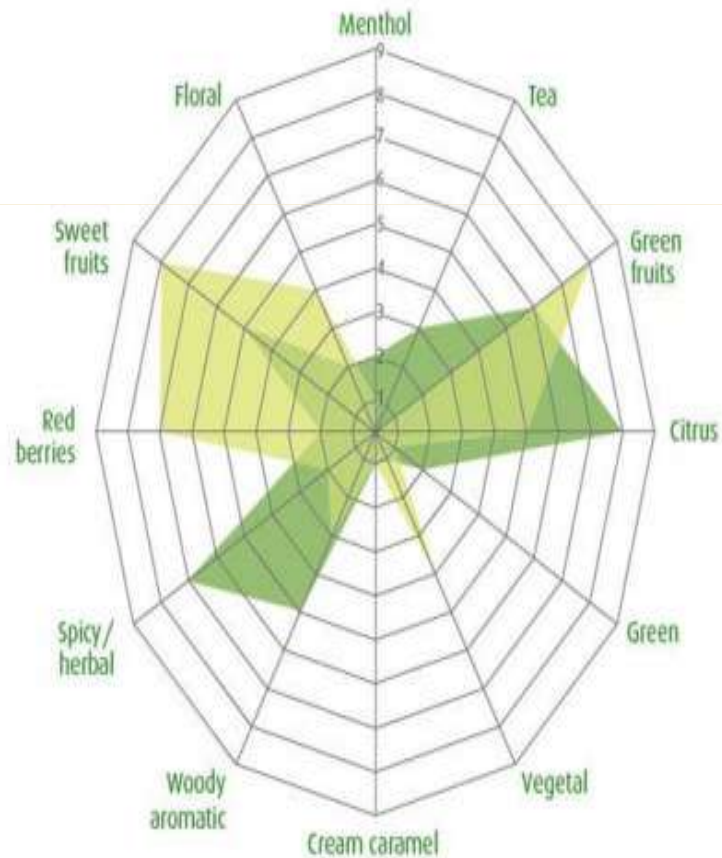
① ■ Cascade Australia (cold infusion\*) ■ Cascade Australia (raw hops)



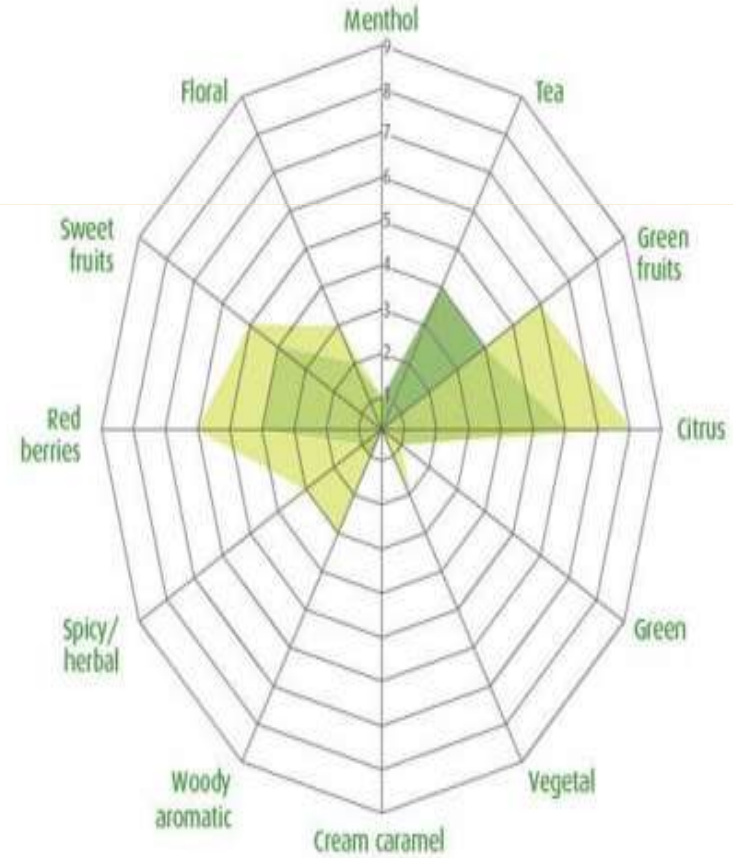
① ■ Cascade UK (cold infusion\*) ■ Cascade UK (raw hops)

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Studi sulla percezione aromatica in varietà Cascade di varie località- da questa analisi possiamo individuare la variabile del Terroir



① ■ Hersbruck Cascade (cold infusion\*) ■ Hersbruck Cascade (raw hops)

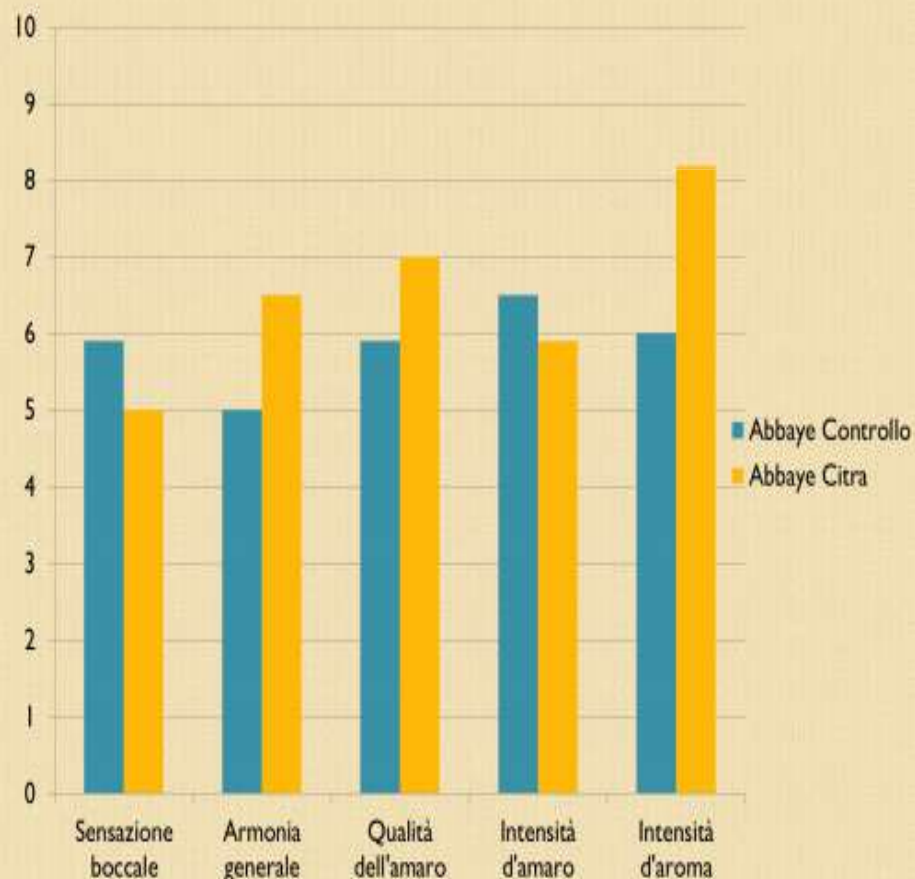
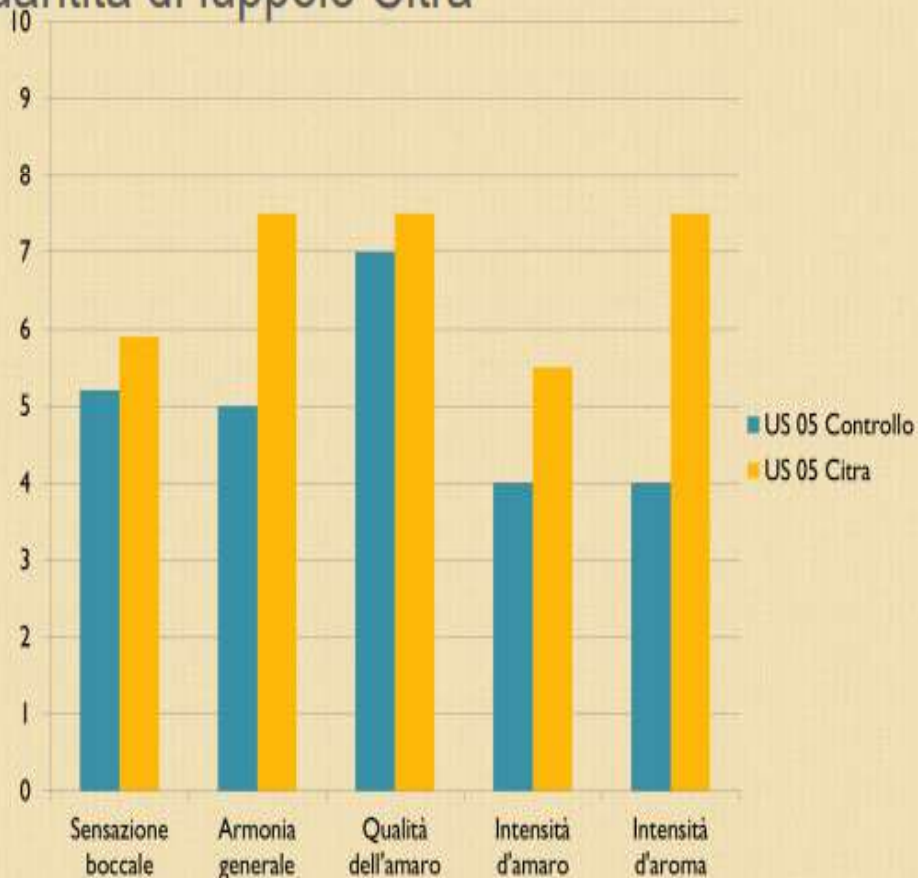


① ■ Hallertau Cascade (cold infusion\*) ■ Hallertau Cascade (raw hops)

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Inoltre, studi condotti da La Fermentis e da Barth Innovations (2015) hanno individuato un'influenza esercitata tra i ceppi di lievito utilizzato e lo sviluppo del profilo aromatico delle birre

Punteggio sensoriale generale (0-10) di birre con US 05 e ABBAYE usando lo stessa quantità di luppolo Citra

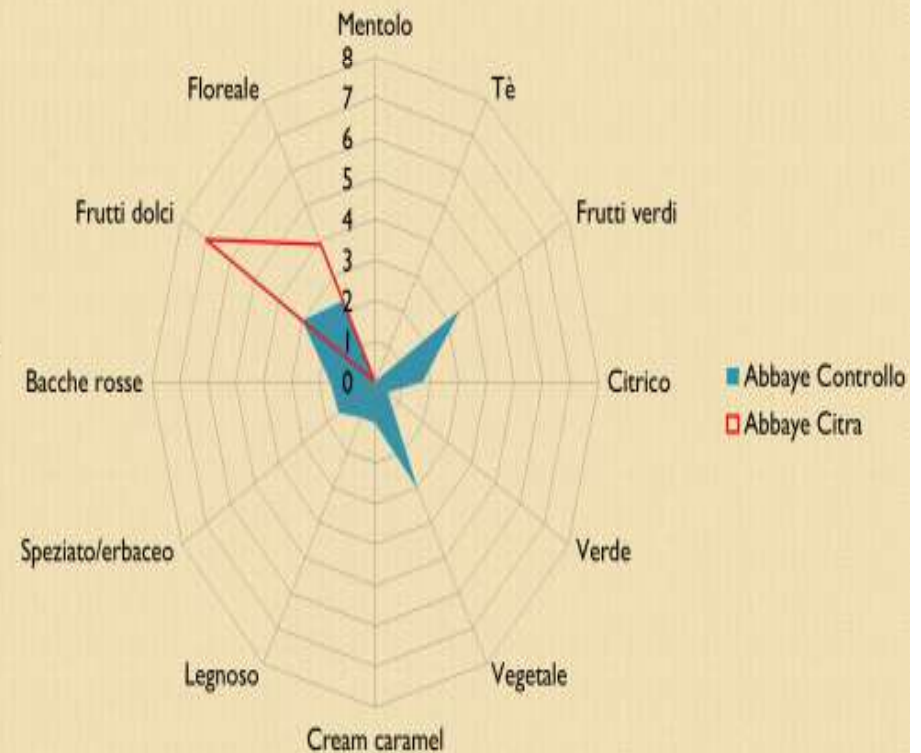
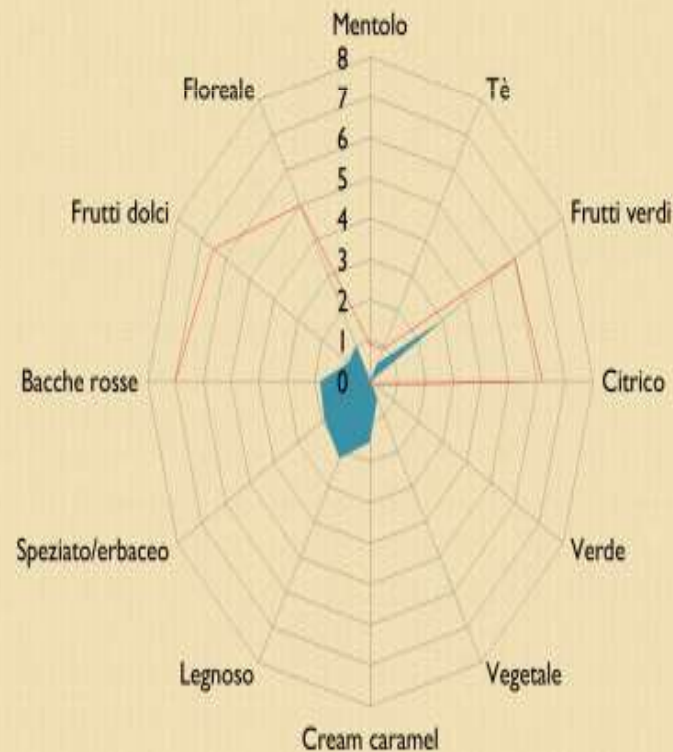




# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Inoltre, studi condotti da La Fermentis e da Barth Innovations (2015) hanno individuato un'influenza esercitata tra i ceppi di lievito utilizzato e lo sviluppo del profilo aromatico delle birre

Profilo aromatico (0-10) di birre con US 05 e ABBAYE usando lo stessa quantità di luppolo Citra



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI

- Con l'incremento di diverse varietà di luppolo e l'abbondanza dell'uso dello stesso più la possibilità di scelta tra una plethora di ceppi di lievito le possibilità per differenti e distinti aromi sono infinite. Future indagini analitiche su tali birre potranno aiutare a capire l'interazione tra gli aromi volatili derivati dal luppolo e dal lievito
- Infine la componente aromatica viene modificata anche dagli effetti ossidativi del tempo e da altri fenomeni chimico fisici, cambiando sensibilmente la birra nei suoi flavours

Analisi del contenuto in oli essenziali di birre invecchiate 100 giorni a 20°C

Substance	fresh [µg/l]	aged [µg/l]	Change [% rel.]
Linalool	76,6	92,4	+21
Geraniol	36,0	69,0	+92
Nerol + Citronellol	40,0	8,6	-78
Myrcene	14,0	3,4	-76
β-Caryophyllene	1,7	0,9	-47
α-Humulene	5,3	2,9	-45
Ocimene	2,8	0,8	-71
Isoamyl propanoate	47,3	15,9	-66
3-Methylbutyl-2-methylpropanoate	42,8	17,7	-59
2-Methylbutyl-2-methylpropanoate	406,2	117,4	-71
Isobutyl isobutyrate	42,3	34,1	-19
2-Undecanon	15,7	4,4	-72
Caryophyllene alcohol	0,8	1,3	+63
Caryophyllenoxide	21,0	10,6	-50
Humulenepoxide I	8,7	4,3	-51

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

## • Classificazione dei prodotti da aroma di luppolo



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

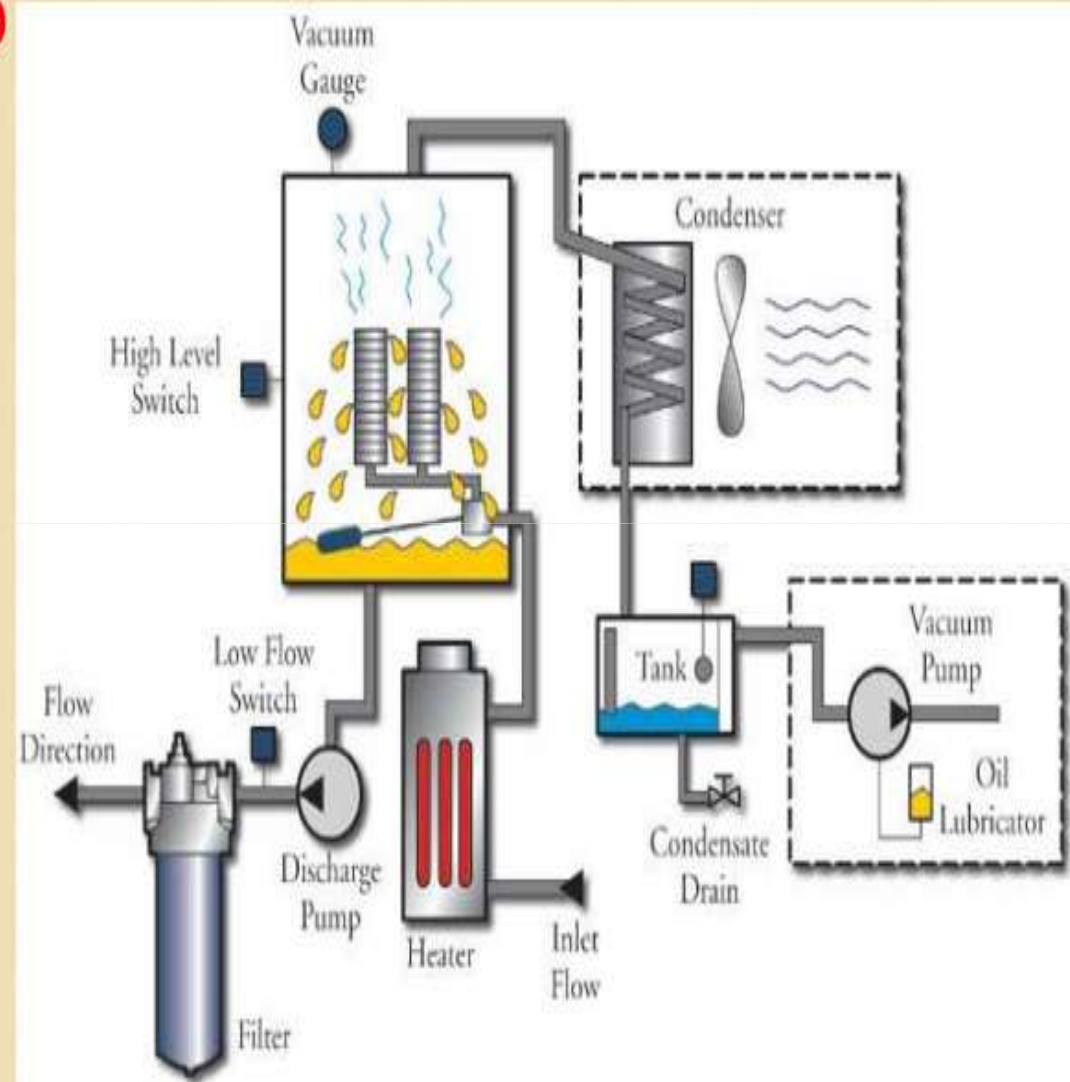
- La distillazione sotto vuoto è una distillazione a pressione inferiore a una atmosfera
- La pressione ridotta consente la vaporizzazione a temperature ridotte
- Ad esempio, a pressione atmosferica l'acqua bolle a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ma questo punto di ebollizione può scendere a  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$  o inferiore.



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

- **La distillazione sotto vuoto**

- Ha due distinti vantaggi:
- 1. Si evitano la decomposizione termica e la degradazione degli oli essenziali
- 2. Il fabbisogno energetico sia per il riscaldamento che per il raffreddamento è ridotto



**Figure 2. Process Circuit for Vacuum Distillation**

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

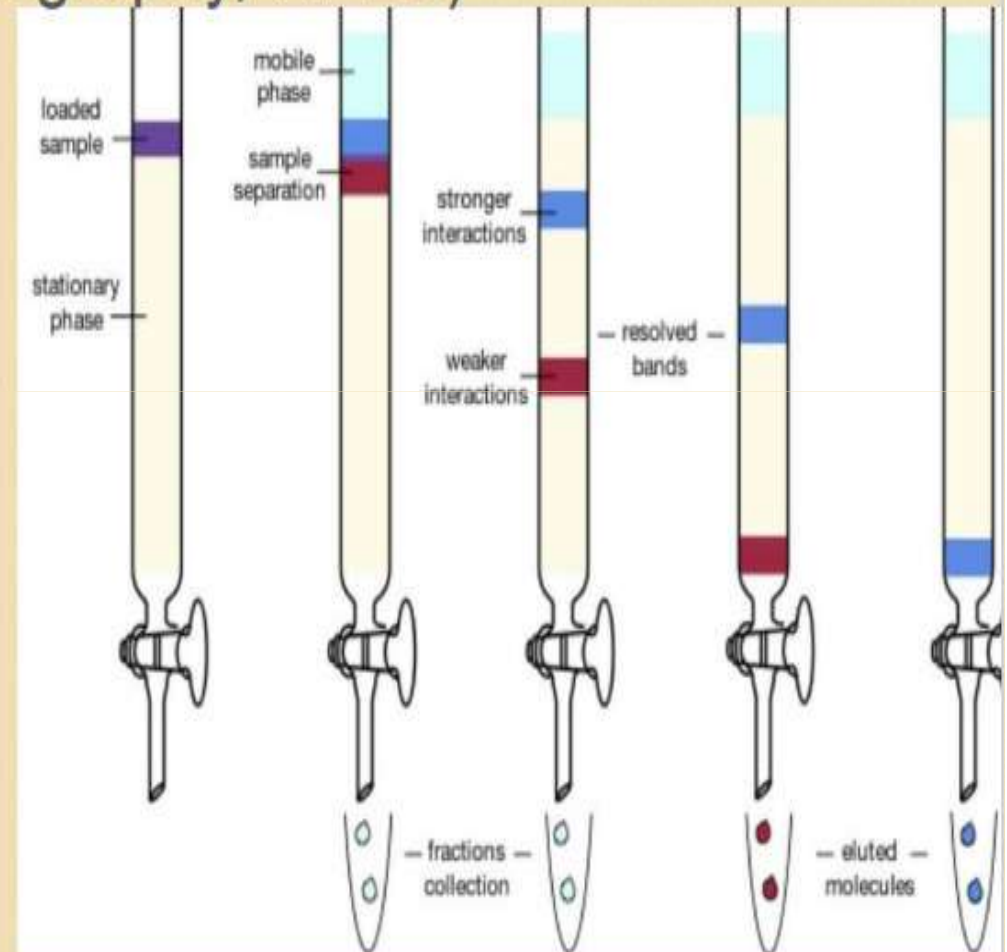
- **La cromatografia liquida ad alta prestazione** (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)
- Si tratta di una tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una 'fase stazionaria' posta all'interno della colonna cromatografica e una 'fase mobile' che fluisce attraverso essa.



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

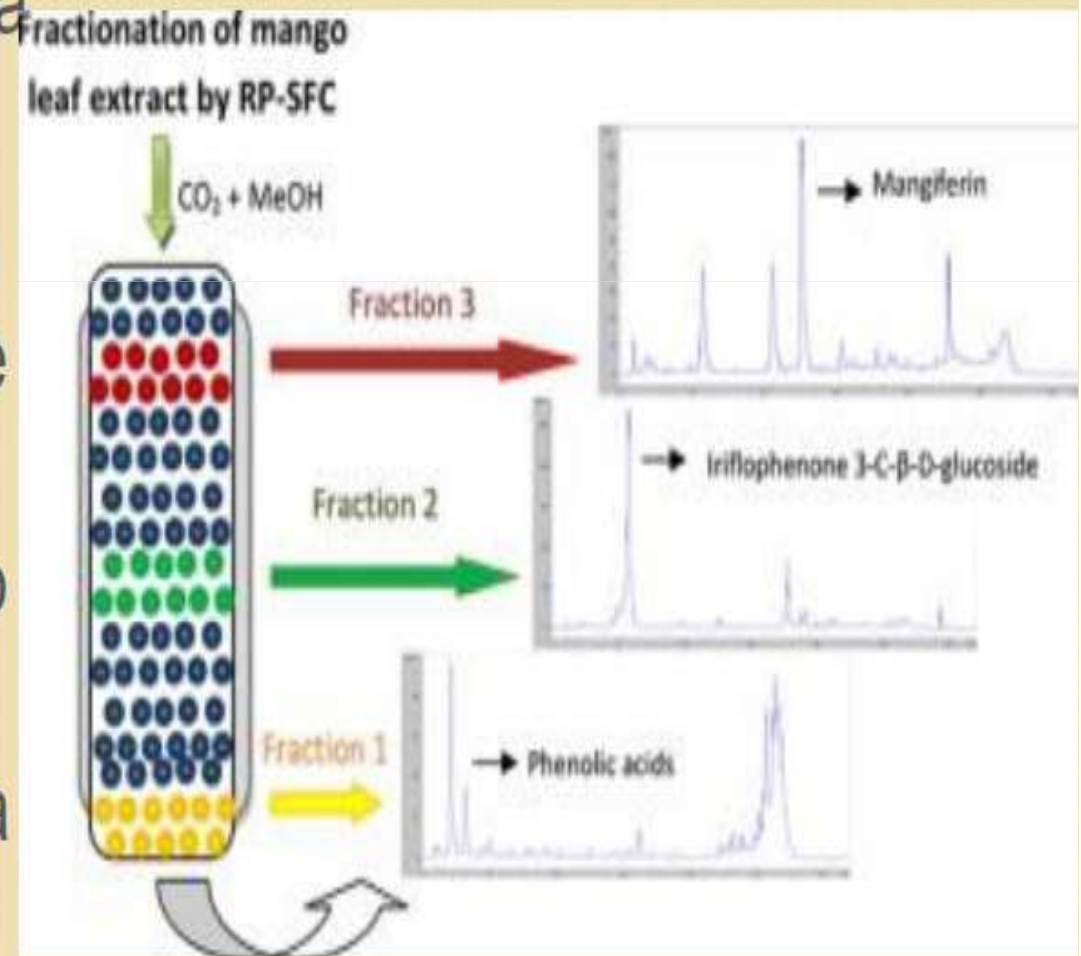
- **La cromatografia liquida ad alta prestazione** (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

- Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto ad una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ed alta per la fase mobile.



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

- **La cromatografia liquida ad alta prestazione** (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)
- Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto ad una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ed alta per la fase mobile.





# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

- **La cromatografia liquida ad alta prestazione** (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

- L'olio di luppolo si trova confezionato in piccoli o grandi contenitori (bottiglie)
- Il colore dipende dal grado di frazionamento (l'intero spettro aromatico di una varietà o solo un elemento purificato), solitamente dal trasparente al giallo/verdognolo.
- Solitamente sono in una soluzione di glicole propilenico stabilizzante
- Dosaggio minimo (alcuni produttori consigliano 5ml per 160 litri) ma si è liberi di sperimentare



# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI- PRODOTTI

- L'olio di luppolo -TYPE DRY- è prodotto dalla distillazione del luppolo e contiene l'intera gamma di oli essenziali principali presenti in essi (mircene, cariofillene, humulene).
- Sviluppato per avere poco linalolo

## GENERAL HOP OIL

An almost colourless, clear liquid, containing the complete range of hop essential oils.

### OVERVIEW

The use of hop oils provides significant advantages with regard to achieving a consistent hop aroma in beer.

There are 3 types of hop oils available: Type Dry, Type Noble and Type Noble Plus with the Type Dry product having the added benefit that it can be produced from specific hop varieties. Our hop oils are produced by distillation and a subsequent fractionation by CO<sub>2</sub>.

Basically, they can be distinguished by their concentration of the main components in the 3 types of hop oils.

TYPE DRY	TYPE NOBLE	TYPE NOBLE PLUS
MYRCENE 25 - 75% (depending on variety)	8 - 15% Specific ratios	15 - 25% Specific ratios
HUMULENE 8 - 25% (depending on variety)	Linalol / Myrcene > 4:1	Linalol / Myrcene > 2
CARIOFILLEN 3 - 10% (depending on variety)	Linalol / Caryophyllene > 4	Linalol / Caryophyllene > 10
	Linalol / Humulene > 4	Linalol / Humulene > 10
	Linalol / Farnesene > 10	Linalol / Farnesene > 15

### FLAVOUR

TIME OF ADDITION	QUANTITY	TYPE DRY	TYPE NOBLE	TYPE NOBLE PLUS
BEER BOTTLE/WHELPHIN	0.5 - 1.0g/ltr	Traditional hoppy character		Less hoppy (required by Type Noble)
BEER IN FERMENTATION	0.5 - 1.0g/ltr	Classic hoppy character		
POST FERMENTATION	0.5g - 1g/ltr	Traditional hoppy character, strong herbal notes		
	1g - 200g/l	Herbal hoppy & full herbal		
POST FERMENTATION	1g - 200g/l	Wild hoppy, herbal and bitter		
	1g - 200g/l	Hoppy, herbal and bitter		
	1g - 200g/l	Wild hoppy character		
POST FERMENTATION	1g - 200g/l	Hoppy and bitter		
	1g - 200g/l	Herbal, bitter and full notes		

VICTORIA HEAD OFFICE  
(03) 9872 6811



WESTERN AUSTRALIA  
(08) 9434 5845

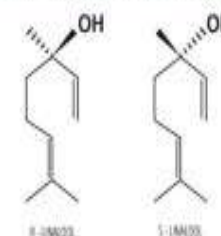
# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI- PRODOTTI

- Con livelli ridotti della frazione degli idrocarburi maggiori (mircene, ecc.) indesiderabile e volatile, l'olio - TYPE NOBLE- produce un aroma di luppolo più sottile e piacevole.
- Inoltre ha una piccola influenza sull'amarezza della birra.
- Contiene quantità maggiori di linalolo in rapporto agli altri composti.



## HOP OIL TYPE NOBLE

CHIRAL DISTRIBUTION OF R- AND S-LINALOL



### OVERVIEW

- Hop Oil - Type NOBLE is produced from leaf hops and contains the complete range of essential oils. However the more volatile, non-polar fraction is significantly reduced by a careful, further processing.
- Hop Oil - Type NOBLE has especially been developed for addition prior to filtration. Hop oil recovery is considerably improved compared to normal hopping techniques.
- Hop Oil - Type NOBLE provides a typical, pleasant flowery aroma in beer due to its special composition of aroma substances.

### QUICK SPECIFICATION

Description	An almost colorless, clear liquid containing the essential hop oils required for achieving 'noble' hop character.	
iso-Alpha Acids	< 0.1%	
Alpha Acids	< 0.1%	
Delta Acids	< 0.1%	
Main Essential Oil	Unalcol	85 - 10%
Specific Rates	Unalcol/Myrcene	> 0.5
	Unalcol/Carophyllene	> 4
	Unalcol/Myrcenol	> 1
	Unalcol/Farnesene	> 10
Chiral Distribution of Unalcol	R - Unalcol	92% (minimum)
	S - Unalcol	8%
Viscosity	2 - 2.5 mPa.s (at 40°C / 102 °F)	
Density	0.82 g/ml	

### PROPERTIES

#### FLAVOR

With reduced levels of the undesirable, volatile hydrocarbon fraction, Hop Oil - Type NOBLE produces a more subtle and pleasant hop aroma. Furthermore Hop Oil - Type NOBLE has a little influence on beer bitterness. It is therefore only suitable for addition to light stable beers in order to enhance the typical hop character.

#### RECOVERY

As Hop Oil - Type NOBLE contains less of the more volatile hop components, it shows better recovery than Hop Oil - Type DRY. Depending on the size of addition, hop oil recovery can range up to 10%. These figures are only valid if Hop Oil - Type NOBLE is used according to the recommendations in section "Product Use".

#### QUALITY

All products are produced in plants accredited to internationally accepted quality standards.

#### PACKAGING

Hop Oil - Type NOBLE is usually packaged in aluminum bottles containing either 0.5 or 1.0kg.

Hop Oil - Type NOBLE can be delivered as pure hop oil or diluted with ethanol, ethanol / water or propylene glycol.

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI- PRODOTTI

- L'olio - TYPE NOBLE PLUS-  
è simile al precedente, ma  
con i livelli di linalolo più  
elevati.



## PRODUCT USE

### ADDITION

Hop Oil - Type NOBLE can be added at different stages during beer production. However our recommendation is:

- Post-fermentation: For best utilization a direct addition into the beer stream prior to filtration is recommended which results in hop oils dissolving unchanged into the beer.

The ideal time for addition of Hop Oil - Type NOBLE is prior to filtration.

### DOSSAGE

Hop Oil - Type NOBLE is offered in pure form. The dosage concentration will be decided by the brewer and the quantity of hop oil to be added depends on the time and method of addition (utilization of pure hop oil in food grade propylene glycol 1:100 is recommended).

- The hop oil dosage should be based on Unalcol:
  - up to 20 µg/l for mainly hoppy, a bit herbal
  - up to 60 µg/l for hoppy, herbal and flowery
  - up to 100 µg/l for hoppy, herbal and flowery

The above figures are an indication only; actual additions will depend on the quality and strength of aroma required. Dosage experiments, using a syringe to inject oil into bright beer, will give useful indications of the target quantity.

### Formula for hop oil dosage:

Desired Unalcol concentration in beer:	D [µg/l]
Already available Unalcol concentration in beer:	A [µg/l]
Unalcol concentration in Type Noble:	L [%]
Utilization of Unalcol:	U [%]
Quantity (Q) of beer:	B [l]
Quantity of hop oil:	H [g]

$$H = \frac{B \times (D - A)}{U \times L \times 1,000,000 \text{ µg/g}}$$

UNALCOL		
100 µg/l	0.100%	100 µg/l = 0.100%
10 µg/l	0.010%	10 µg/l = 0.010%
1 µg/l	0.001%	1 µg/l = 0.001%

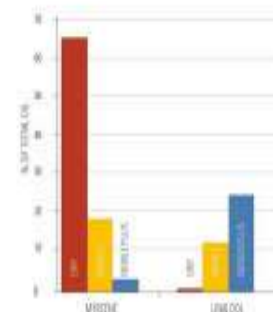
### STORAGE

Hop Oil - Type NOBLE should be stored -5°C (23°F) in screw top bottles. If aluminum bottles are not used, exposure to light must be avoided.

### BEST BEFORE DATE

Hop Oil - Type NOBLE is stable 1 year from date of production under the recommended storage conditions.

## COMPARISON OF HOP OIL PRODUCTS



## ANALYTICAL METHODS

### COMPOSITION OF HOP OIL

For the analysis of individual hop oil components, gas chromatography techniques are used according to the method EN17.12.

### TECHNICAL SUPPORT

We will be pleased to offer help and advice on the full range of products:

- Copies of all relevant analytical procedures
- Material Safety Data Sheets (MSDS)
- Assistance with pilot or full brewery trials
- Specialist analytical services



### SAFETY

If material comes into contact with the skin, wash off with soap and water. If material gets into the eyes, irrigate with excess water and seek medical attention.

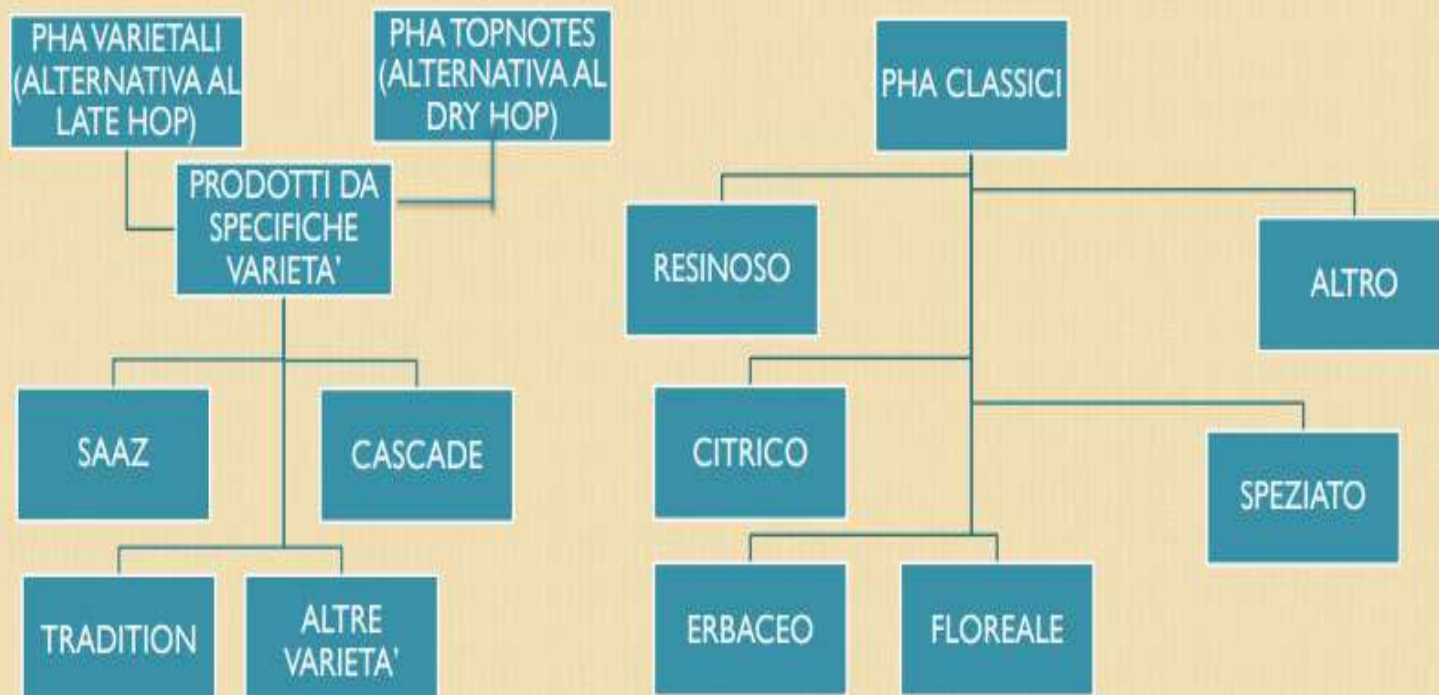


- In generale, ma dipende dai vari produttori di oli e dal tipo di

<b>distillazione:</b>	<b>Type Dry</b>	<b>Type Noble</b>	<b>Type Noble Plus</b>	<b>Type Dry (CO<sub>2</sub>)</b>
<b>Sostanze amaricanti</b>	<b>&lt;0,1%</b>	<b>/</b>	<b>/</b>	<b>&lt;0,1%</b>
<b>Iso-alfa-acidi</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>
<b>Alfa-acidi</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>
<b>Beta acidi</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>	<b>&lt; 0.1%</b>
<b>Viscosità</b>	<b>10 mPas a 25 °C</b>	<b>2 – 6 mPas a 40°C</b>	<b>46 mPas a 25 °C</b>	<b>10 mPas a 25 °C</b>
<b>Densità</b>	<b>0.85 g/ml a 20 °C 1.0 g/ml a 20 °C se diluito 1:100 in PG(glicole propilenico)</b>	<b>0.8 g/ml a 20°C</b>	<b>1.0 g/ml a 20 °C</b>	<b>0.85 g/ml a 20 °C 1.0 g/ml a 20 °C se diluito 1:100 in PG(glicole propilenico)</b>
<b>Linalolo</b>	<b>1-2%</b>	<b>8-15%</b>	<b>16-24%</b>	<b>1-2%</b>
<b>Linalolo/Mircene</b>	<b>/</b>	<b>&gt;0,5</b>	<b>&gt;5</b>	<b>/</b>
<b>Linalolo/Cariofillene</b>	<b>/</b>	<b>&gt;4</b>	<b>&gt;30</b>	<b>/</b>
<b>Linalolo/Umulene</b>	<b>/</b>	<b>&gt;1</b>	<b>&gt;15</b>	<b>/</b>

# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI-PRODOTTI

- PHA<sup>®</sup> è un brevetto della Barth-Haas Group
- Sono preparati da coni di luppolo con metodi di distillazione ed estrazione come sopra descritti.
- Gli oli estratti sono disciolti in glicole propilenico.
- Sono molto comuni gli estratti mono varietali di luppolo (es. di Saaz, di Citra, ecc)





# LUPPOLO-OLI ESSENZIALI- PRODOTTI

- PHA<sup>®</sup> è un brevetto della Barth-Haas Group
- Stabili alla luce: possono essere usati con qualsiasi tipo di vetro
- Totalmente solubili, al 100 %
- Naturale: dichiarato dal produttore, il prodotto è di derivazione totalmente naturale

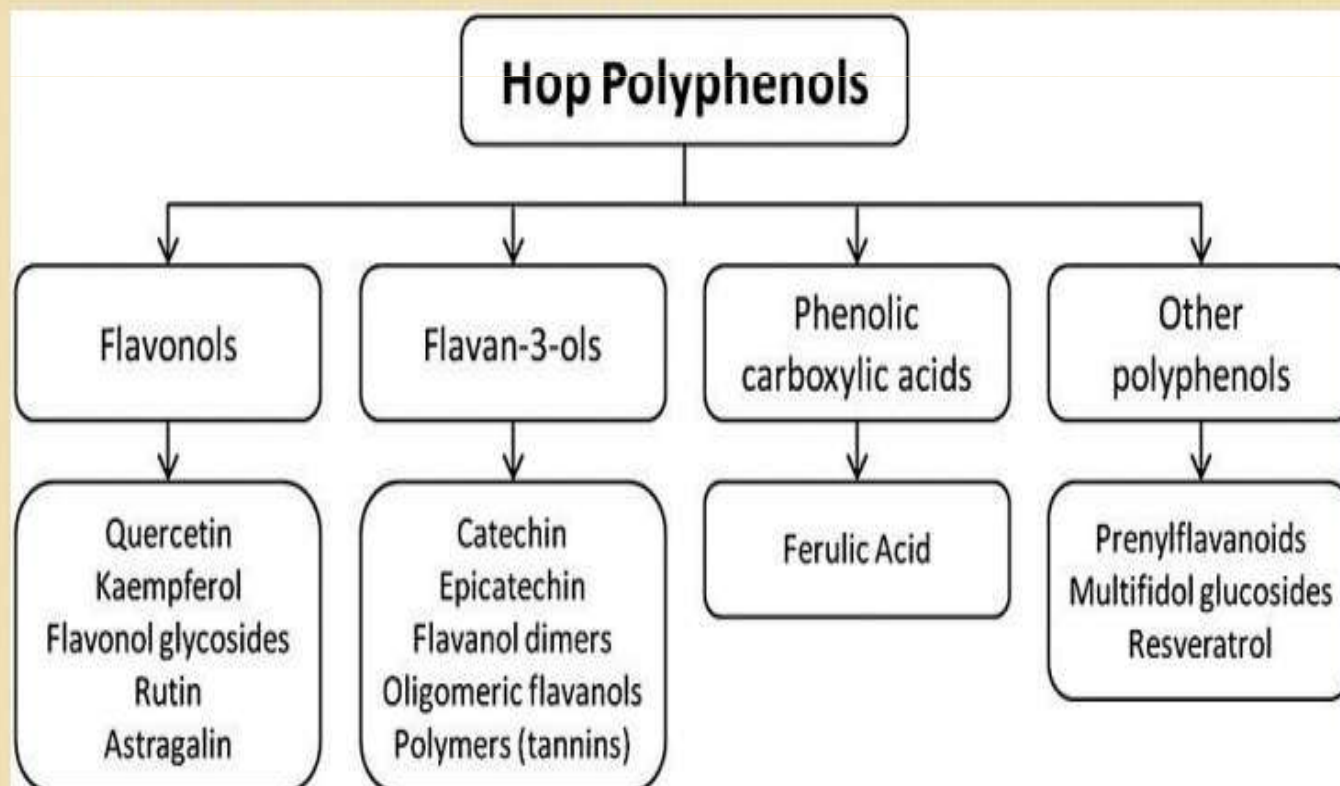


# LUPPOLO- POLIFENOLI

- Possono essere composti di elevata complessità (molteplici gruppi fenolici ripetuti)
- Articolata famiglia di composti (acidi carbossilici, flavonoidi, glicosidi) con elevate caratteristiche antiossidanti e benefiche per l'uomo (vino e soia)
- Spesso associati ai soli tannini (caratteristico effetto astringente)
- Cos'è un antiossidante ? Sono composti capaci di:  
Ritardare, prevenire e ridurre gli effetti indesiderabili dell'ossidazione
- I polifenoli del luppolo hanno una buona attività antiossidante e possono perciò avere dei benefici nel prevenire i processi ossidativi, implicando anche una stabilità nell'aroma.
- La stabilità aromatica delle birre prodotte con pellets (i quali contengono polifenoli) si è dimostrata migliore rispetto alle birre prodotte con estratti CO<sub>2</sub> (in cui sono assenti)

# LUPPOLO- POLIFENOLI

- I polifenoli riscontrati nella birra possono provenire anche dal luppolo (max 30%)
- Sono principalmente localizzati nella parte vegetale, in particolare nelle brattee



# LUPPOLO- POLIFENOLI

- Influenza nel *flavour*
- Alcuni polifenoli aggiungono un *flavour* amaro (spesso descritto come astringente)
- È stato dimostrato da numerosi test d'assaggio che essi aggiungono «corpo», «pienezza» e «sensazioni vellutate » alla birra
- Comparando diverse birre prodotte con la stessa quantità di IBU ma usando:
  1. Luppoli aromatici a basso A.A.% (più quantità usata quindi in proporzione più polifenoli aggiunti)
  2. Luppoli da amaro con alto A.A.% (meno quantità usata quindi in proporzione meno polifenoli aggiunti)
- Il campione ha preferito le birre luppolate con i luppoli da aroma a bassi alfa-acidi

# LUPPOLO- POLIFENOLI

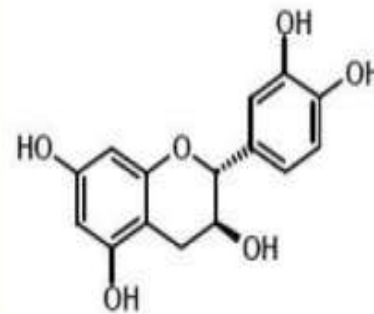
- Lo Xantumolo (prenilflavonoide) è caratteristico del luppolo, ha elevate proprietà antiossidanti e oggetto di ricerche in campo terapeutico
- Lo Xantumolo è l'unico polifenolo presente nella luppolina e non nelle brattee (in quanto l'enzima necessario alla reazione di prenilazione è presente solamente nelle ghiandole di luppolina)
- Esattamente come gli alfa-acidi subisce una isomerizzazione durante la bollitura con incremento della solubilità
- Nelle birre solitamente abbiamo lo 0.1 mg/l di Xan- 3 mg/l iso-xan (tranne nelle birre scure, per l'interazione con i malti tostati)

Xantumolo	1,2%
Co-multifidol glucoside	0,3%
Isoquercitina(quercitina glucoside)	0,2%
Astragalina(kaempferolo glucoside)	0,2%
Catechina	0,2%
Procianidina B3	0,1%
Desmetilxantumolo	0,1%
6-prenilnaringerina(6-PN)	0,03%
8-prenilnaringerina(8-PN)	0,01%
Acido ferulico	0,01%
Resveratrolo	<0,01%

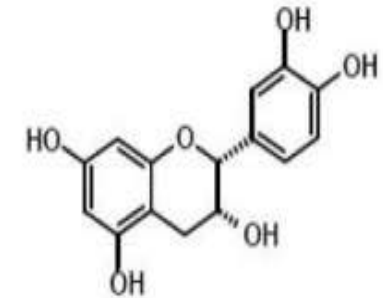
- **Massime concentrazioni dei singoli polifenoli nel luppolo (appena raccolto, umidità 10%)**

# LUPPOLO- POLIFENOLI

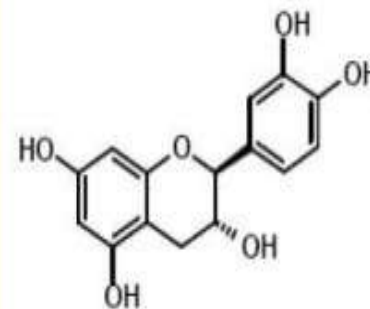
- Catechine e Epicatechine
- Sono dei polifenoli solubili in acqua
- Se i monomeri hanno elevata capacità antiossidante con benefici sulla birra, i polimeri (proantocianidine) hanno tendenza invece ad interagire con proteine FORMANDO COMPOSTI INSOLUBILI con ripercussioni sulla TORBIDITA'



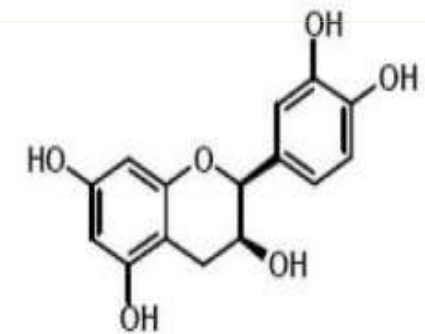
(+)-Catechin (2R, 3S)



(-)-Epicatechin (2R, 3R)



(-)-Catechin (2S, 3R)



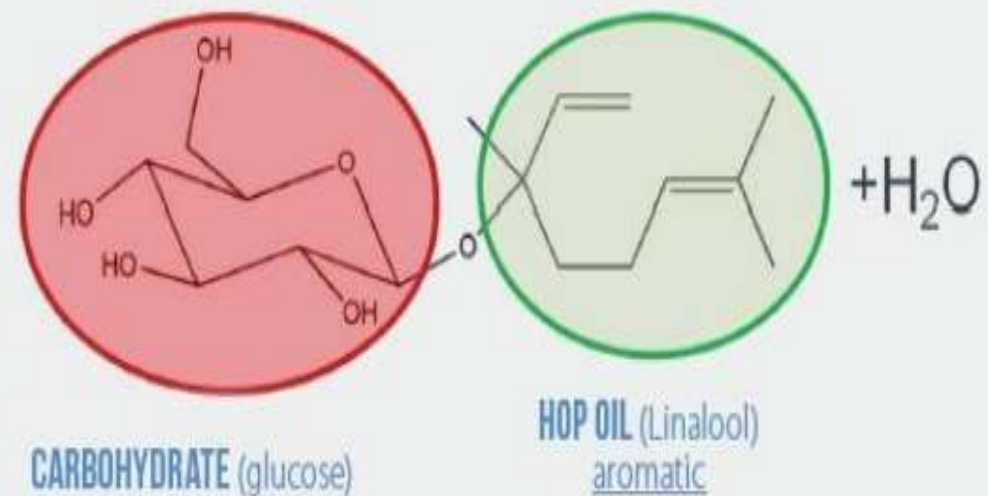
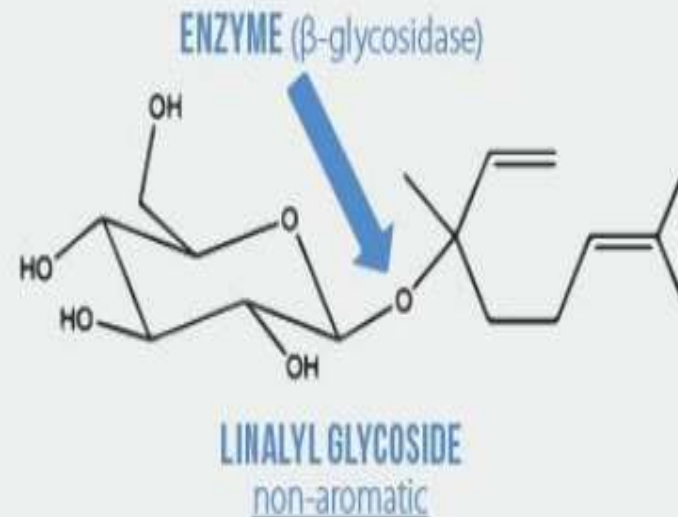
(+)-Epicatechin (2S, 3S)

# LUPPOLO- GLICOSIDI

- Molecole molto presenti nel mondo vegetale con funzione di immagazzinamento degli zuccheri
- Molecole composte da due parti: CARBOIDRATO (parte zuccherina detta glicone) più una non zuccherina di VARIA NATURA (detta aglicone)- GLUCOSIDI se sono Glucosio+Aglicone
- Nel luppolo un aglicone molto presente è il linalolo (monoterpene – composto ossigenato con bassa soglia di percezione- 10 ppb- Aroma floreale)
- Quando l'aglicone (in questo caso il linalolo) è legato nel glicoside non risulta più percettibile

# LUPPOLO- GLICOSIDI

- I glicosidi sono stabili in soluzioni acquose con pH neutro o basico
- Se sottoposti a CALORE, pH ACIDO oppure ad AZIONE ENZIMATICA vengono facilmente scissi





# LUPPOLO- GLICOSIDI

- Gli studi si sono maggiormente concentrati su effetti dell'azione enzimatica dei vari ceppi di lievito
- La beta-glucosidasi è l'enzima necessario per la scissione dei glicosidi
- Solamente alcune selezioni di alcuni ceppi di *Brettanomyces* e di *Saccharomyces* evidenziano produzione delle beta-glucosidasi
- Esistono preparati con beta-glucosidasi utilizzati nel mondo del vino che possono essere utilizzati anche in campo brassicolo, ponendo particolare attenzione ai parametri di lavorazione quali pH, temperatura e gradazione alcolica

# LUPPOLO- cenni di tecnologia

- Ripercorrendo le tre macro-categorie di composti caratteristici del luppolo (sostanze amare, sostanze aromatiche, polifenoli)
- NON EMERGE UN MOMENTO IDEALE PER LA LUPPOLATURA DEL MOSTO

