



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ**

**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στην
Επιστήμη Οίνου και Ζύθου
Κατεύθυνση: Ζύθος**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
«Ο λυκίσκος και η τεχνική του Dry-hopping»**

Της

Σουπιώνη Σπυριδούλας- Κωνσταντίνας

Παρουσιάστηκε για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων για την απονομή του
Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών στο Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου & Ποτών
του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Επιβλέπων: Ταταρίδης Παναγιώτης

ΑΘΗΝΑ, 2021



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF FOOD SCIENCES
DEPARTMENT OF WINE, VINE & BEVERAGE SCIENCES**

**Master of Science in
Wine and Beer Science
Option: Beer**

**Master Thesis
Hops & Dry-hopping techniques**

**By
Soupioni Spyridoula - Konstantina**

Presented for the partial fulfillment of the obligations for the award of the
Master's Degree in the Department of Wine, Vine and Beverage Sciences
of the University of West Attica

Supervisor: Dr. Panagiotis Tataridis

Athens, 2021

Διασαφήσεις

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (master thesis) με τίτλο «Ο λυκίσκος και η τεχνική του Dry-hopping» που παρουσιάστηκε από την Σουπιώνη Σπυριδούλα-Κωνσταντίνα και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

The signatories declare that we have examined the postgraduate diploma thesis titled “Hops & Dry-hopping techniques” presented by Soupioni Spyridoula - Konstantina and we affirm that it is accepted.

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 1ου Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 1st Commission Member):**

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 2^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 2nd Commission Member):**

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 3^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 3rd Commission Member):**

Με την υποβολή αυτής της διατριβής, δηλώνω ότι το σύνολο των εργασιών που περιέχονται σε αυτή είναι το δικό μου, πρωτότυπο έργο, ότι εγώ είμαι ο μοναδικός δημιουργός τους (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά), ότι η αναπαραγωγή και η δημοσίευσή της από το Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής δεν θα παραβιάζει οποιαδήποτε δικαιώματα τρίτων και ότι δεν έχω υποβάλει στο παρελθόν το σύνολο ή μέρος αυτής για την απόκτηση οποιουδήποτε τίτλου.

By submitting this thesis, I declare that the entirety of the work contained therein is my own, original work, that I am the sole author thereof (save to the extent explicitly otherwise stated), that reproduction and publication thereof by University of West Attica will not infringe any third party rights and that I have not previously in its entirety or in part submitted it for obtaining any qualification.

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή Υποψηφίου: Σουπιώνη Σπυριδούλα-Κωνσταντίνα
(Surname and first name of the candidate): Soupioni Spyridoula - Konstantina**



Πνευματική ιδιοκτησία © 2021 Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Όλα τα δικαιώματα διατηρούνται

Copyright © 2021 University of West Attica
All rights reserved

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο λυκίσκος είναι το άνθος του φυτού *Humulus lupulus* και χρησιμοποιείται στη ζυθοποιία για να προσδώσει άρωμα και πικρή γεύση στην μύρα, ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει στη μικροβιακή σταθερότητά της. Για την πικρή γεύση της μύρας είναι υπεύθυνα τα iso-α-οξέα του λυκίσκου, τα οποία προκύπτουν από τον ισομερισμό των α-οξέων, όταν ο λυκίσκος προστίθεται κατά τη διάρκεια του βρασμού του γλεύκους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του βρασμού η πλειονότητα των πτητικών αιθέριων ελαίων του λυκίσκου, που συνεισφέρουν στο άρωμα της μύρας, εξατμίζεται. Για αυτό το λόγο, τα τελευταία χρόνια έχει γίνει ιδιαίτερα δημοφιλής η τεχνική του dry-hopping, δηλαδή η προσθήκη του λυκίσκου στο γλεύκος αφού έχει ψυχρανθεί μετά το βρασμό του και βρίσκεται στη διαδικασία ζύμωσης ή ωρίμανσης. Κατά τη διάρκεια του dry-hopping εκχλιζονται και χουμουλινόνες και πολυφαινόλες, οι οποίες συμμετέχουν στην πικράδα στην μύρα, ενώ ταυτόχρονα διατηρούνται οι πτητικές αρωματικές ενώσεις του λυκίσκου που καταλήγουν στην μύρα. Η προσθήκη του λυκίσκου στην μύρα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης μπορεί να οδηγήσει σε επαναζύμωση από τη μαγιά, φαινόμενο που ονομάζεται “hop-creep”. Το hop-creep οφείλεται στην υδρόλυση των μη ζυμώσιμων δεξτρινών του γλεύκους σε ζυμώσιμα σάκχαρα από τα ένζυμα που περιέχει ο λυκίσκος και μπορεί να επιφέρει προβλήματα, καθώς παράγεται θόλωμα και περισσότερο αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα από το επιθυμητό. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η χημική σύσταση του λυκίσκου, οι κατηγορίες, τα προϊόντα του και οι παράγοντες που μεταβάλλουν τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, όπως η οξείδωση και η παλαιώση της μύρας. Επίσης, αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του dry-hopping, οι τεχνικές εφαρμογής του, τα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν και πιθανές λύσεις.

Λέξεις κλειδιά: λυκίσκος, α-οξέα, αιθέρια έλαια, dry-hopping, hop-creep

ABSTRACT

“Hops and the Dry-hopping technique”

Soupioni Spyridoula-Konstantina
Department of Wine, Vine & Beverage Sciences,
University of West Attica, 2021

Hops are the flowers of the *Humulus lupulus* plant and are used in brewing to give aroma and bitter taste to beer, while at the same time contributing to its microbial stability. The iso- α -acids of hops are responsible for the bitter taste of beer and they result from the isomerization of α -acids, when hops are added during the boiling of the wort. However, during boiling most of the volatile hop essential oils, which contribute to the aroma of the beer, evaporate. For this reason, the technique of dry-hopping has become very popular nowadays. Dry-hopping is the addition of hops to the wort post boiling after it has cooled down and is in the process of fermentation or maturation. During dry-hopping, humulinones and polyphenols are extracted, which contribute to beer bitterness, while the volatile hop aromatic compounds are preserved and end up in the beer. Adding hops to beer during fermentation can lead to re-fermentation by yeast, a phenomenon called "hop-creep". Hop-creep results from the hydrolysis of non-fermentable wort dextrins into fermentable sugars by the hop enzymes and can cause various problems, as more alcohol and carbon dioxide than desired are produced. This thesis examines the chemical composition of hops, its categories, products and factors that alter its organoleptic characteristics, such as the oxidation and aging of beer. Also, the advantages and disadvantages of dry-hopping, its application techniques, the problems that may arise and possible solutions are also analyzed.

Keywords: hops, α -acids, essential oils, dry-hopping, hop-creep

Στα παιδιά μου

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τον κύκλο των Μεταπτυχιακών μου σπουδών, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην υλοποίηση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον προσωπικό μου επιβλέποντα, Επίκουρο Καθηγητή Ταταρίδη Παναγιώτη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για τη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγησή του, τις συμβουλές και τη βοήθειά του όποτε την χρειάστηκα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα δύο μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, την κα Κεχαγιά Δέσποινα και τον Επίκουρο Καθηγητή Σεχάντε Αντνάν, Συνεργάτες του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής στο Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών.

Τέλος, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στο σύζυγό μου, Στάθη, και στα παιδιά μου, Βαγγέλη και Ειρήνη, για την υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια των Μεταπτυχιακών μου σπουδών, την υπομονή τους και την αγάπη τους.

Βιβλιογραφικό CV

Πλήρες Ονοματεπώνυμο

Μεταπτυχιακός Τίτλος Σπουδών
«Επιστήμη Οίνου και Ζύθου», κατεύθυνση: Ζύθος

Τίτλος: Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

Επιστημονικό Πεδίο: Επιστήμη Οίνου και Ζύθου, Κατεύθυνση: Ζύθος

Βιογραφικά Στοιχεία: Υπεύθυνη του Τμήματος Αρωμάτων Τροφίμων στη Χημική και Γεωργική Βιομηχανία ΒΙΟΡΥΛ Α.Ε.

Εκπαίδευση: Απόφοιτος του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος (προηγούμενα πτυχία Αθηνών, Τμήμα Οινολογίας και Τεχνολογίας Ποτών ή διπλώματα)

Εκπλήρωσε τις απαιτήσεις για το Μεταπτυχιακό Τίτλο Σπουδών Επιστήμη Οίνου & Ζύθου με κατεύθυνση: Ζύθος στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου & Ποτών, τον Ιούλιο, 2021.

ΕΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΟΣ: Ταταρίδης Παναγιώτης

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
ABSTRACT	ii
Ευχαριστίες.....	iv
Βιβλιογραφικό CV.....	v
Πίνακας περιεχομένων	vi
Κατάλογος Πινάκων.....	viii
Κατάλογος Σχημάτων	viii
Κατάλογος Εικόνων	viii
Συντμήσεις, ακρωνύμια, σύμβολα και ορισμοί	x
1. Εισαγωγή	1
2. Ο λυκίσκος στη ζυθοποιία.....	3
2.1. Προέλευση και ιστορία	3
2.2. Το φυτό του λυκίσκου	5
2.2.1. Ταξινόμηση.....	5
2.2.2. Περιγραφή και ανάπτυξη του φυτού	5
2.2.3. Ωρίμανση και συγκομιδή	7
2.3. Χημική σύσταση των κώνων του λυκίσκου	8
2.3.1. Μαλακές ρητίνες λυκίσκου.....	9
2.3.2. Έλαια λυκίσκου.....	12
2.3.3. Πολυφαινόλες	17
2.3.4. Γλυκοίτες.....	17
2.4. Κατηγορίες λυκίσκου.....	18
2.5. Μορφές λυκίσκου	20
3. Dry-hopping	24
3.1. Γενικά για το dry-hopping	24

3.2. Τεχνικές dry-hopping	26
3.2.1. Στατικό dry-hopping	27
3.2.2. Δυναμικό dry-hopping	30
3.2.3. Dry-hopping κατά την πρωτογενή ζύμωση.....	32
3.2.4. Dry-hopping κατά τη δευτερογενή ζύμωση	37
3.3. Ο λυκίσκος στο dry-hopping	42
3.3.1. Μορφές λυκίσκου	42
3.3.2. Ποσότητες και ποικιλίες λυκίσκου	43
3.3.3. Σταθερότητα αρώματος μύρας μετά από dry-hopping	45
3.3.4. Το φαινόμενο του hop-creep	48
3.4. Το pH στο dry-hopping	51
3.5. Dry-hopping σε μικρότερες δόσεις.....	52
Συμπεράσματα	53
Βιβλιογραφία	55

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χημική σύσταση των κόνων του λυκίσκου	8
--	---

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Η διαδικασία της ζυθοποίησης	1
Σχήμα 2: Ισομερείωση των α-οξέων προς τα iso-α-οξέα κατά το βρασμό του γλεύκους	10
Σχήμα 3: Οξειδωση των β-οξέων προς τις χουλουπόνες	11
Σχήμα 4: Συντακτικός τύπος ισοπρενίου.....	13
Σχήμα 5: (a) μυρκένιο, (b) α-χουμουλένιο, (c) β-καρυοφυλλένιο, (d) β-φαρνεσένιο	13
Σχήμα 6: (a) γερανιόλη, (b) λιναλοόλη	14
Σχήμα 7: (a) εποξειδίο χουμουλενίου II, (b) οξειδίο καρυοφυλλενίου.....	15
Σχήμα 8: 3-μεθυλο-2-βουτενο-1-θειόλη	16
Σχήμα 9: (a) iso-χουμουλόνη και (b) χουμουλινόνη.....	25
Σχήμα 10: Το ισοβουτυρικό γερανύλιο	36
Σχήμα 11: Η χημική δομή των δύο στερεοϊσομερών της λιναλοόλης, S-Linalool και R-Linalool.....	45

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Αρσενικά άνθη λυκίσκου	Εικόνα 2: Θηλυκά άνθη λυκίσκου	6
Εικόνα 3: Φύλλα και βλαστός του λυκίσκου.....		7
Εικόνα 4: Σφαιρίδια (pellets) λυκίσκου		21
Εικόνα 5: Βύσματα (plugs) λυκίσκου		22
Εικόνα 6: Η συσκευή “Hop-Dropper”		28
Εικόνα 7: Έγχυση CO ₂ μέσα στη δεξαμενή ζύμωσης.....		29
Εικόνα 8: Η μέθοδος Dry-hopping- Iso-Mix External Drive (IMXD)		30
Εικόνα 9: Δυναμικό dry hopping με χρήση της συσκευής “Hop Gun”		31
Εικόνα 10: Η κυκλοφορία της μύρας μέσω αντλίας μεταξύ της δεξαμενής ζύμωσης και μίας εξωτερικής μονάδας που περιέχει λυκίσκο.		31

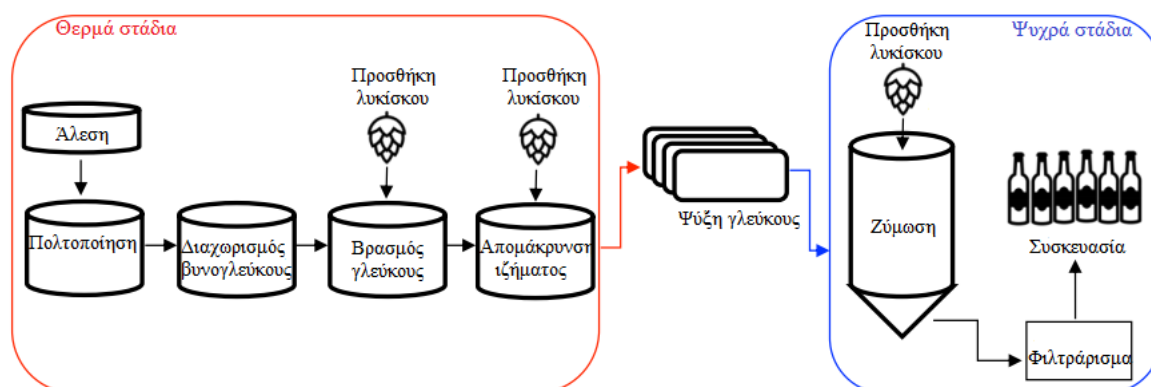
Εικόνα 11: Η μείωση της συγκέντρωσης του β-καρυοφυλλενίου (c) και του α-χουμουλενίου (d) παρουσία του σακχαρομύκητα <i>S. bayanus</i> σε μύρα σε χρονικό διάστημα 15 ημερών, έπειτα από ανάλυση με GC-MS.....	33
Εικόνα 12: Βιομετατροπή της γερανιόλης (a) από το σακχαρομύκητα <i>S. cerevisiae</i> σε κίτρνελλόλη (b), νερόλη (c), λιναλοόλη (d) και α-τερπινεόλη (e) και η συνολική συγκέντρωση των τερπενοειδών (f) σε μύρα σε χρονικό διάστημα 15 ημερών, έπειτα από ανάλυση με GC-MS.	34
Εικόνα 13: Βιομετατροπή της λιναλοόλης (a) από το σακχαρομύκητα <i>S. cerevisiae</i> σε α-τερπινεόλη (b), γερανιόλη (c), νερόλη (d) και η συνολική συγκέντρωση των τερπενοειδών (e) σε μύρα σε χρονικό διάστημα 15 ημερών, έπειτα από ανάλυση με GC-MS.....	35
Εικόνα 14 : Dry-hopping σε γυάλινο δοχείο κατά τη δευτερογενή ζύμωση της μύρας	39
Εικόνα 15: Η τεχνική dry-hopping “The French Press”.....	40
Εικόνα 16: Η τεχνική dry-hopping “Keg-hopping”	40
Εικόνα 17: Μέσες τιμές της συνολικής έντασης του αρώματος λυκίσκου (μαύροι κύκλοι), του χαρακτήρα βοτάνων/τσαγιού (γκρι κύκλοι) και του χαρακτήρα εσπεριδοειδών (άσπροι κύκλοι) συναρτήσει της συγκέντρωσης του λυκίσκου που χρησιμοποιείται στο dry-hopping	44
Εικόνα 18: Οι μεταβολές στη συγκέντρωση της R- και της S-λιναλοόλης σε 6 μύρες, έπειτα από την αποθήκευσή τους για 700 ημέρες στους 20 °C.....	46
Εικόνα 19: Οι μεταβολές στη συγκέντρωση της R-, της S- και της συνολικής λιναλοόλης, έπειτα από αποθήκευση δειγμάτων για 105 ημέρες στους 30 °C	46
Εικόνα 20: Αύξηση του παραγόμενου CO ₂ με αύξηση της συγκέντρωσης του λυκίσκου που προστίθεται κατά τη ζύμωση, καθώς αυξάνονται τα διαθέσιμα σάκχαρα προς ζύμωση.....	49
Εικόνα 21: Το pH της μύρας σε αναλογία με την ποσότητα των σφαιριδίων (pellets) στο βαρέλι κατά τη διάρκεια του dry-hopping	51

Συντμήσεις, ακρωνύμια, σύμβολα και ορισμοί

CO ₂	carbon dioxide (διοξείδιο του άνθρακα)
mm	millimeter (χιλιοστόμετρο)
m	meter (μέτρο)
κ.β.	κατά βάρος
mg	milligram (μιλιγραμμάριο)
ppm	parts per million (μέρη στο εκατομμύριο)
O ₂	dioxygen (ατμοσφαιρικό οξυγόνο)
CCT	Cylindrical Conical Tank (κυλινδρικά κωνική δεξαμενή)
CCV	Cylindrical Conical Vessel (κυλινδρικά κωνικό βαρέλι)
g	gram (γραμμάριο)
L	liter (λίτρο)
°C	degree Celsius (βαθμός Κελσίου)
hL	hectoliter (εκατόλιτρο)
GC-MS	Gas Chromatography- Mass Spectrometry (Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας)

1. Εισαγωγή

Η μύρα, της οποίας η παρασκευή χρονολογείται χιλιάδες χρόνια πίσω, αποτελεί ένα αλκοολούχο ποτό με τεράστια οικονομικά οφέλη για τις χώρες που την παράγουν. Παραδοσιακά, οι τέσσερις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της είναι το νερό, η βύνη κριθαριού, ο λυκίσκος και η μαγιά. Το νερό είναι το κυριότερο σε ποσότητα συστατικό της μύρας, αφού αποτελεί το 90% της σύστασής της, και η σύνθεσή του επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Το κριθάρι είναι η βασική πρώτη ύλη για τη ζυθοποίηση και πρέπει πρώτα να βυνοποιηθεί, ώστε να προκύψουν ένζυμα απαραίτητα για το στάδιο της πολτοποίησης. Ο λυκίσκος προσδίδει πικρή γεύση και πλούσιο άρωμα στην μύρα και παίζει τεράστιο ρόλο στη σύγχρονη ζυθοποιία. Τέλος, η μαγιά είναι ένας ζωντανός οργανισμός που ανήκει στους μύκητες και είναι υπεύθυνη για τη μετατροπή των σακχάρων σε αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα CO₂ κατά τη διαδικασία της ζύμωσης.



Σχήμα 1: Η διαδικασία της ζυθοποίησης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, η διαδικασία της ζυθοποίησης αποτελείται από θερμά και ψυχρά στάδια. Τα θερμά στάδια ξεκινούν με την άλεση της βύνης και έπειτα, με προσθήκη ζεστού νερού, πραγματοποιείται η διαδικασία της πολτοποίησης. Το ζεστό νερό ενεργοποιεί τα ένζυμα που περιέχονται στη βύνη, τα οποία στη συνέχεια διασπούν το άμυλο (αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη) σε ζυμώσιμους μονο- και δι-σακχαρίτες και σύνθετες δεξτρίνες. Μετά την πολτοποίηση, ο πολτός που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα και ονομάζεται γλεύκος, διαχωρίζεται από τα υπολείμματα σιτηρά και βράζεται. Μόλις τελειώσει ο βρασμός, το γλεύκος μεταφέρεται μέσω αντλιών σε

αναδευτήρες, στους οποίους απομακρύνονται τυχόν στερεά υπολείμματα και έπειτα οδηγείται σε εναλλάκτες θερμότητας, όπου ψύχεται σε θερμοκρασίες ζύμωσης (4-20°C) και ξεκινούν οι ψυχρές διαδικασίες της ζυθοποίησης. Το γλεύκος μεταφέρεται στη συνέχεια σε δεξαμενές ζύμωσης με οξυγόνωση (ασηπτικά), όπου προστίθεται μαγιά και ξεκινάει η ζύμωση. Η ζύμωση ολοκληρώνεται όταν η μαγιά μεταβολίσει τα ζυμώσιμα σάκχαρα σε αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και έπειτα η μύρα αφήνεται να ωριμάσει, φιλτράρεται και συσκευάζεται.

Η προσθήκη του λυκίσκου κατά τη διαδικασία παρασκευής της μύρας μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά το βρασμό του γλεύκους, είτε κατά την απομάκρυνση του ιζήματος από το γλεύκος μετά το βρασμό του, είτε κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ή της ωρίμανσης της μύρας. Στην τελευταία περίπτωση, η διαδικασία προσθήκης του λυκίσκου ονομάζεται dry-hopping, καθώς ο λυκίσκος δεν υφίσταται κάποια θερμική επεξεργασία. Έτσι, οι πτητικές ενώσεις που περιέχει δεν εξατμίζονται, όπως συμβαίνει κατά τη διάρκεια των θερμών διαδικασιών της ζυθοποίησης, γεγονός που καθιστά την τεχνική αυτή ανώτερη έναντι των άλλων, καθώς προσδίδει στην μύρα όσο το δυνατόν εντονότερο άρωμα και πλουσιότερη γεύση. (Rubottom, 2020)

Σε αυτή την εργασία μελετάται ο λυκίσκος, η χημική σύστασή του, οι κατηγορίες και τα προϊόντα του και η επίδραση διάφορων παραγόντων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, όπως η οξείδωση και η παλαίωση της μύρας, ώστε να γίνει κατανοητή η συνεισφορά του στη γεύση και το άρωμα της μύρας. Επίσης, εξετάζονται και συγκρίνονται οι τεχνικές του dry-hopping, αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της καθεμίας και μελετώνται οι επιδράσεις τους στον προστεθειμένο λυκίσκο, και κατά συνέπεια στην μύρα. Το ενδιαφέρον της εργασίας έγκειται στην παροχή πληροφοριών σε κάθε ενδιαφερόμενο, ο οποίος ανατρέχοντας σε αυτήν θα μπορεί να την αξιοποιήσει για να επιλέξει ποια ποικιλία και προϊόν λυκίσκου είναι τα ιδανικά για παρασκευή μύρας με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, ποια τεχνική dry-hopping είναι η καταλληλότερη για τα μέσα που διαθέτει, ποια είναι η σωστή στιγμή και οι ιδανικές συνθήκες κατά τη ζυθοποίηση για την προσθήκη του λυκίσκου και ποιος είναι τελικά ο καλύτερος τρόπος συντήρησης της μύρας, ώστε να διατηρήσει αλώβητα τα χαρακτηριστικά της, μέχρι να καταναλωθεί.

2. Ο λυκίσκος στη ζυθοποιία

2.1. Προέλευση και ιστορία

Από όλα τα βότανα που έχουν χρησιμοποιηθεί ανά τους αιώνες για να προσδώσουν γεύση και μικροβιακή σταθερότητα στην μύρα, μόνο ο λυκίσκος (*Humulus lupulus L.*) θεωρείται πλέον βασική πρώτη ύλη στην παρασκευή μύρας σε όλο τον κόσμο. Η επιστήμη της ζυθοποιίας και της προσθήκης λυκίσκου στην μύρα έχει μία πλούσια και καινοτόμο ιστορία. Ο λυκίσκος, μεταξύ άλλων φυτών, χρησιμοποιούταν στην παρασκευή μύρας από τους Σουμέριους και τους Αιγύπτιους πριν 3000 χρόνια. Οι Βαβυλώνιοι και οι Φιλισταίοι παρασκεύαζαν μύρα, αλλά δεν είναι σίγουρο αν χρησιμοποιούσαν λυκίσκο. Ο λυκίσκος έπειτα εξαφανίστηκε από το προσκήνιο και επέστρεψε πολύ αργότερα. Τον 8^ο και τον 9^ο αιώνα στα μοναστήρια υπήρχαν μεγάλοι κήποι λυκίσκου, ο οποίος χρησιμοποιούταν κυρίως για ιατρικούς σκοπούς. Η επόμενη καταγεγραμμένη χρήση λυκίσκου που σχετίζεται άμεσα με τη ζυθοποιία χρονολογείται το 822 μ.Χ. στα μοναστήρια της Βόρειας Γαλλίας, όπου ο Ηγούμενος Άνταλχαρντ του Κορμπί αποφάσισε ότι το 10% όλου του άγριου λυκίσκου που συγκεντρωνόταν έπρεπε να δίνεται στον αχθοφόρο της μονής «για να φτιάχνει μύρα από αυτόν». Η αξία του λυκίσκου για τη γεύση και τη συντήρηση των αλκοολούχων ποτών φαίνεται ότι αναγνωρίστηκε το 12^ο αιώνα, οπότε και ξεκίνησε η προσθήκη του στην μύρα στην Βαυαρία και στις χώρες που βρίσκονται σήμερα χαμηλότερα της Ολλανδίας. Το 13^ο αιώνα ο λυκίσκος άρχισε να αντικαθιστά παραδοσιακά βότανα, όπως το δεντρολίβανο, το μυριόφυλλο, τον κόλιανδρο και τη μυρτιά. Ο βαυαρικός «Νόμος Καθαρότητας» του 1516 όριζε ότι στη Γερμανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο λυκίσκος για να προσδώσει πικράδα στις μύρες. Στην Αγγλία αρχικά δεν εφαρμόστηκε η προσθήκη λυκίσκου στην μύρα και για πολύ καιρό προτιμούνταν γλυκές και δυνατές μύρες, ενώ ο λυκίσκος καταδικάστηκε ως «κακό και επιβλαβές χόρτο». Τελικά, επικράτησε η λογική και ο λυκίσκος καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά στην Αγγλία το 1524, 100 χρόνια πριν ξεκινήσουν οι πρώτες καλλιέργειες στη Βόρεια Αμερική. Οι μύρες με λυκίσκο γίνονταν όλο και πιο δημοφιλείς και μέχρι τον 16^ο αιώνα στις περισσότερες μύρες γινόταν προσθήκη ενός ποσοστού λυκίσκου κατά το βρασμό, αλλά υπήρχε διάκριση ανάμεσα στις μύρες με μικρότερο ποσοστό λυκίσκου και σε αυτές με μεγαλύτερο ποσοστό.

Είναι γνωστό ότι οι ζυθοποιοί του 18^{ου} αιώνα συνειδητοποίησαν ότι η δοσολογία του λυκίσκου επηρέαζε τη μικροβιακή σταθερότητα της μπίρας και στις αρχές του 19^{ου} αιώνα το ποσοστό προσθήκης του αποφασιζόταν με γνώμονα την εποχή του έτους που παρασκευαζόταν η μπίρα ή και το κλίμα της χώρας προορισμού της. Εκείνη την εποχή το dry-hopping πραγματοποιούταν με την προσθήκη ολόκληρων αποξηραμένων κώνων λυκίσκου σε ένα βαρέλι με μπίρα πριν αυτό σφραγιστεί. Η πρακτική αυτή εφαρμοζόταν μόνο σε συγκεκριμένα είδη μπίρας, αλλά έχει διατηρηθεί μέχρι και σήμερα. Δεν έχει καταστεί σαφές από τα ιστορικά κείμενα εάν η προσθήκη λυκίσκου γινόταν αποκλειστικά κατά το στάδιο του βρασμού ή αν εφαρμοζόταν πάντα σε ένα βαθμό και το dry-hopping.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η πρακτική αυτή εξαφανίστηκε μετά την ποτοαπαγόρευση. Η αναβίωση της πρακτικής οφειλόταν εν μέρει σε μία μειονότητα καταναλωτών που απέρριψαν τη συντριπτική εμπορική παρουσία ξανθών μπυρών με μικρό ποσοστό λυκίσκου, οι οποίες παράγονταν κατά το τελευταίο μισό του 20^{ου} αιώνα στις ΗΠΑ. Πολλοί από αυτούς τους καταναλωτές ήταν μέρος του αναπτυσσόμενου κινήματος οικοζυθοποίησης που ξεκίνησε, όταν αυτό νομιμοποιήθηκε από τον Πρόεδρο Κάρτερ το 1978. Αυτοί οι ζυθοποιοί επιθυμούσαν να αναστήσουν την παραδοσιακή αγγλική μπίρα και άλλες παλιές συνταγές και πολλοί από αυτούς έγιναν αργότερα επαγγελματίες ζυθοποιοί. (Wolfe, 2012; Moir, 2000)

Με την πάροδο των χρόνων η χρήση του λυκίσκου στην παρασκευή μπίρας γινόταν όλο και πιο δημοφιλής και σήμερα όλες οι μπίρες περιέχουν λυκίσκο ή προϊόντα που προέρχονται από το λυκίσκο. Εκτιμάται ότι η κατανάλωση μπίρας κατά άτομο το Μεσαίωνα στη Δυτική Ευρώπη ήταν περίπου 5 με 10 φορές υψηλότερη από ό,τι είναι σήμερα. Αυτό πιθανότατα είχε να κάνει με την απουσία φθηνών εναλλακτικών λύσεων και την έλλειψη πόσιμου νερού καλής ποιότητας. Σε αυτό το πλαίσιο πρέπει να σημειωθεί ότι το γάλα και το κρασί ήταν πολυτέλεια και ότι ο καφές και το τσάι δεν ήταν ακόμη γνωστά.

Ο αριθμός των ποτών που έχουν υποστεί ζύμωση και είναι γνωστά σε όλο τον κόσμο είναι πράγματι μεγάλος. Ο λυκίσκος όμως είναι αυτός που κάνει την μπίρα να ξεχωρίζει από τα άλλα ποτά, αφού της προσδίδει χαρακτηριστική γεύση και άρωμα, γεγονός που τον καθιστά την πιο απαραίτητη και σημαντική πρώτη ύλη στη ζυθοποιία. (Verzele & De Keukeleire, 2013)

2.2. Το φυτό του λυκίσκου

2.2.1. Ταξινόμηση

Ο λυκίσκος ανήκει στην οικογένεια των φυτών Cannabinaceae (Κανναβοειδών), που αποτελείται από διάφορα γένη, μεταξύ των οποίων τα *Humulus* και *Cannabis*. Το γένος *Humulus* έχει πολλά είδη όπως, το *Humulus lupulus L.* και το *Humulus japonicus Sieb. & Zucc.* Ο λυκίσκος που καλλιεργείται με σκοπό την αξιοποίησή του στη ζυθοποιία είναι αποκλειστικά ποικιλιών *Humulus lupulus*. Είναι ιθαγενές φυτό της εύκρατης ζώνης του Βόρειου Ημισφαιρίου και βρίσκεται σε αυτοφυή μορφή σε χώρες της Ευρώπης, της Ασίας και της Βόρειας Αμερικής, αλλά και σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Το *Humulus japonicus*, που προέρχεται από την Ιαπωνία, δεν είναι πλούσιο στα πικρά οξέα και τα αιθέρια έλαια που απαιτούνται για τον αρωματισμό της μύρας, επομένως δεν έχει αξία στη ζυθοποιία και καλλιεργείται μόνο ως διακοσμητικό φυτό. (Verzele & De Keukeleire, 2013)

2.2.2. Περιγραφή και ανάπτυξη του φυτού

Ο λυκίσκος είναι φυτό δίοικο, δηλαδή τα αρσενικά και τα θηλυκά άνθη βρίσκονται σε διαφορετικά φυτά. Τα θηλυκά φυτά αναπτύσσουν τα άνθη τους σε ταξιανθία χαλαρής φόβης και τα αρσενικά άνθη παράγουν γύρη για τη γονιμοποίηση. Στα θηλυκά φυτά σχηματίζονται στροβιλοειδείς σφαιρικές ή ωοειδείς ταξιανθίες μήκους 25-65 mm, που ονομάζονται κώνοι ή στρόβιλοι και φέρουν μεμβρανώδη βράκτια φύλλα που αλληλεπικαλύπτονται και φέρουν την ωοθήκη, το στύλο και το στίγμα του θηλυκού άνθους στις μασχάλες τους. Τα βράκτια φύλλα καλύπτονται από αδενώδεις τρίχες, οι οποίες εκκρίνουν α- και β-οξέα, και περιέχουν επίσης πολυφαινοφαινόλες και όλες τις ουσίες που προσδίδουν το χαρακτηριστικό άρωμα στο λυκίσκο και την μύρα και συμβάλλουν στη συντήρηση του προϊόντος. Όταν τα θηλυκά άνθη γονιμοποιούνται, το βάρος τους αυξάνεται κατά 30% περίπου λόγω του περιεχόμενου σπόρου. Ωστόσο, η ποιότητα των μη γονιμοποιημένων ανθέων είναι ανώτερη και οι σπόροι στα άνθη θεωρούνται αρνητικό ποιοτικό χαρακτηριστικό όταν πρόκειται για εμπορικούς σκοπούς, γι' αυτό τα αρσενικά φυτά είναι ανεπιθύμητα, καθώς μειώνουν τις στρεμματικές αποδόσεις και υποβαθμίζουν την ποιότητα της παραγωγής. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο ενώ ο λυκίσκος μπορεί να πολλαπλασιαστεί είτε με σπόρο είτε με μοσχεύματα,

επιλέγεται κυρίως ο πολλαπλασιασμός του με μοσχεύματα, τα οποία λαμβάνονται από παραφυάδες που αναπτύσσονται σε αφθονία από τη βάση των μητρικών φυτών. Ο πολλαπλασιασμός του με σπόρο ενδείκνυται μόνο για τη δημιουργία νέων ποικιλιών,



Εικόνα 1: Αρσενικά άνθη λυκίσκου



Εικόνα 2: Θηλυκά άνθη λυκίσκου

Ο λυκίσκος είναι πολύ απαιτητικό φυτό σε φως, θρεπτικά συστατικά και νερό, καθώς αποτελεί ένα από τα πιο ταχυφυή φυτά και αναπτύσσει τεράστια φυτική μάζα μέσα σε λίγους μήνες. Προτιμά τα βαθιά, πολύ πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, ελαφρά εδάφη, ενώ ανέχεται ευρέα όρια pH 6-8. Το ριζικό του σύστημα είναι εκτεταμένο με βάθος που συνήθως φθάνει έως και 4,5 μέτρα, όμως σε σκληρά συνεκτικά εδάφη παρουσιάζει μικρή διεισδυτικότητα. Σχηματίζει επίσης ριζώματα, δηλαδή υπόγειους βλαστούς με διογκωμένο αποταμιευτικό ιστό, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον αγενή πολλαπλασιασμό του φυτού. Πολλές φορές οι νέοι βλαστοί των ριζών συλλέγονται και τρώγονται ως μαγειρική λιχουδιά, καθώς μοιάζουν με τα σπαράγγια.

Οι βλαστοί του λυκίσκου αναρριχώνται σε ό,τι είναι διαθέσιμο και περιελίσσονται πάντα με δεξιόστροφη φορά στο βόρειο ημισφαίριο. Πριν από την εγκατάσταση της φυτείας είναι απαραίτητη η υποστήλωση του φυτού, ώστε να παρέχεται η απαιτούμενη στήριξη στην καλλιέργεια, δεδομένου του βάρους που αποκτά ταχύτατα το φυτό. Οι βλαστοί έχουν πάχος περίπου 1 cm και αναπτύσσονται πάνω τους τριχίδια, με τα οποία γαντζώνονται ισχυρά και στερεώνονται στο στήριγμα. Το χρώμα του βλαστού είναι χαρακτηριστικό για κάθε ποικιλία λυκίσκου και το μήκος του είναι συνήθως 6-10 m. Τα φύλλα του λυκίσκου αναπτύσσονται σε αντίθετα ζεύγη στον κύριο βλαστό. Τα περισσότερα φύλλα έχουν 3-5 λοβούς, είναι τριχωτά και στις δύο πλευρές και το χρώμα τους είναι πράσινο έως κιτρινωπό-καφέ. (Verzele & De Keukeleire, 2013; Παπαστυλιανού, et al., 2015)



Εικόνα 3: Φύλλα και βλαστός του λυκίσκου

2.2.3. Ωρίμανση και συγκομιδή

Ο βιολογικός κύκλος του λυκίσκου διαρκεί 100-170 ημέρες ανάλογα με την ποικιλία του και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Αρχικά πραγματοποιείται η φύτευση των μοσχευμάτων την άνοιξη και έπειτα ακολουθεί ταχύτερη βλαστική ανάπτυξη. Ο λυκίσκος ανθίζει από τα μέσα Αυγούστου μέχρι τα μέσα Σεπτεμβρίου. Η ωρίμανση είναι διαδοχική, όπως και η συλλογή των ώριμων ανθέων. Το χρώμα των κώνων του λυκίσκου, όταν αυτοί είναι έτοιμοι για συγκομιδή, μετατρέπεται από γυαλιστερό πράσινο σε κιτρινωπό, ενώ τα κατώτερα βράκτια φύλλα παίρνουν χρώμα καστανό. Οι αδένες της λουπουλίνης στους κώνους γίνονται πλέον εμφανείς και το άρωμά τους γίνεται έντονο, ιδίως όταν οι κώνοι τριφτούν με τα δάκτυλα. Ο λυκίσκος πρέπει να συλλέγεται το συντομότερο δυνατό αφού ωριμάσει, καθώς οι κώνοι που έχουν ωριμάσει πάρα πολύ τείνουν να ανοίγουν και να γίνονται πιο εύθραυστοι, και έτσι μπορεί εύκολα να θρυμματιστούν από τον άνεμο, τα πουλιά ή και κατά τη διάρκεια της συλλογής. Σε κάθε περίπτωση ο λυκίσκος πρέπει να συλλέγεται εντός δέκα ημερών από την ωρίμανση. Οι κώνοι που συλλέγονται προσεκτικά χωρίς φύλλα, είτε μηχανικά είτε χειρωνακτικά, περιέχουν περίπου 80% κ.β. υγρασία και είναι απαραίτητο να ξηραθούν το συντομότερο δυνατό μετά τη συλλογή. Μέχρι ο λυκίσκος να ξηραθεί, δεν πρέπει να «ιδρώσει», καθώς αυτό μειώνει σημαντικά την ποιότητα της σοδειάς. Για να αποφευχθεί αυτό, τα σακιά στα οποία συλλέγεται ο λυκίσκος αποθηκεύονται σε υπερυψωμένα ράφια και αερίζονται καλά. Στη συνέχεια, οι κώνοι ξηραίνονται μέχρις ότου μειωθεί η υγρασία τους στο 8-10%. Η καλή ξήρανση εξασφαλίζει μεγαλύτερη διάρκεια συντήρησης και αποθήκευσης των κώνων. (Hough, et al., 1982; Παπαστυλιανού, et al., 2015; Ιορδανίδης, 2009)

2.3. Χημική σύσταση των κώνων του λυκίσκου

Περίπου το 1/5 του βάρους του ξηρού λυκίσκου αποτελείται από αδένες λουπουλίνης, τα οποία περιέχουν όλα τα σημαντικά συστατικά του λυκίσκου, που είναι μεταξύ άλλων τα πικρά οξέα και τα αιθέρια έλαια. Τα πικρά οξέα του λυκίσκου περιλαμβάνουν τα α- και τα β-οξέα, τα οποία είναι κρυσταλλικά μόνο όταν βρίσκονται σε πολύ καθαρή μορφή. Σε αντίθετη περίπτωση, παρουσιάζονται σαν έλαια ή ρητίνες που είναι μαλακές και διαλυτές σε διαλύτες υδρογονανθράκων (μαλακές ρητίνες). Μέσω της οξειδωσης που προκαλεί ο αέρας τα πικρά οξέα του λυκίσκου μετασχηματίζονται σε προϊόντα που δεν είναι πλέον μαλακά και διαλυτά σε υδρογονάνθρακες (σκληρές ρητίνες). Ο λυκίσκος περιέχει και άλλες οργανικές και ανόργανες ενώσεις και μίγματα. Η χημική του σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Χημική σύσταση των κώνων του λυκίσκου

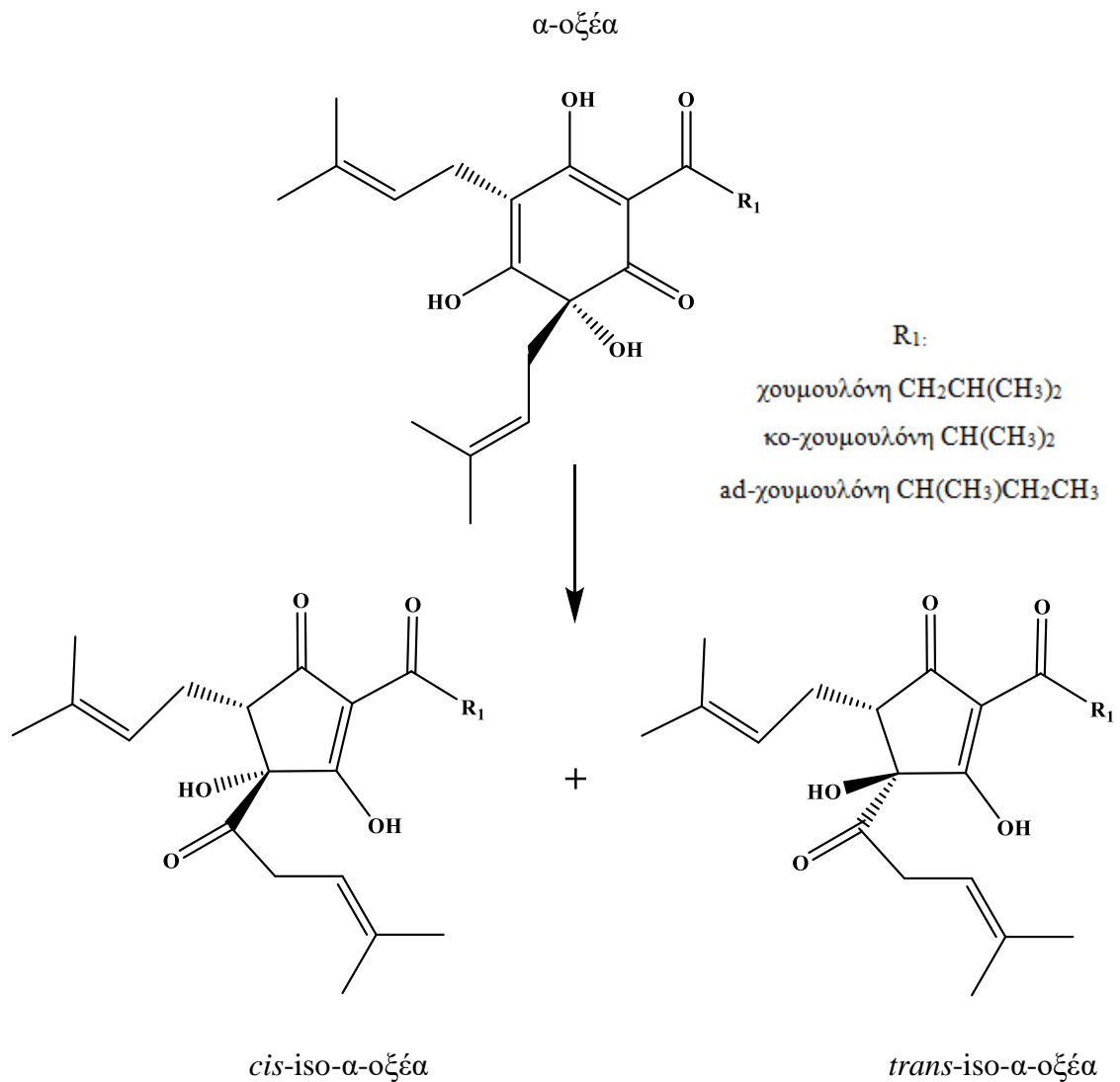
ΟΥΣΙΑ	ΒΑΡΟΣ %
α-οξέα	2-12%
αμινοξέα	0.1%
β-οξέα	1-10%
κυτταρίνη	40-50%
αιθέρια έλαια	0.5-3%
μονοσακχαρίτες	2%
έλαια και λιπαρά οξέα	ίχνη-25%
πηκτίνες	2%
πολυφαινόλες (τανίνες)	2-5%
πρωτεΐνες	1%
άλατα (τέφρα)	10%
νερό	8-12%

(Verzele & De Keukeleire, 2013)

2.3.1. Μαλακές ρητίνες λυκίσκου

- *α-οξέα*

Οι μαλακές ρητίνες, και κυρίως τα α-οξέα, γνωστά και ως χουμουλόνες, αποτελούν τα πιο σημαντικά συστατικά του λυκίσκου, καθώς έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη χαρακτηριστική πικρή γεύση της μπίρας. Τα α-οξέα αντιπροσωπεύουν ένα μείγμα πολλών ομολόγων και ισομερών. Τα πιο κοινά ομόλογα των α-οξέων είναι η χουμουλόνη, κο-χουμουλόνη και ad-χουμουλόνη, τα ποσοστά των οποίων διαφέρουν από ποικιλία σε ποικιλία. Τα α-οξέα παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα και πικράδα, αλλά κατά τη διάρκεια του βρασμού του γλεύκου η διαλυτότητά τους αυξάνεται και καθώς μετατρέπονται στις ισομερείς μορφές τους, τα *cis-iso-α-οξέα* και τα *trans-iso-α-οξέα*, εκ των οποίων τα *cis-iso-α-οξέα*, και κυρίως η *cis-iso-χουμουλόνη*, είναι υπεύθυνα για την πικράδα. Η αύξηση του χρόνου βρασμού οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό ισομερείωσης, άρα και σε αύξηση των *iso-α-οξέων*, με αποτέλεσμα η μπίρα να αποκτά πικρότερη γεύση. Υπάρχουν διαφορές στη διαλυτότητα του καθένα από τα ομόλογα *iso-α-οξέα*, με την *iso-κο-χουμουλόνη* να είναι το περισσότερο διαλυτό και χημικά ενεργό, αφήνει όμως μία παρατεταμένη πικράδα στη γλώσσα και επομένως μία λιγότερο ευχάριστη και πιο σκληρή γεύση.

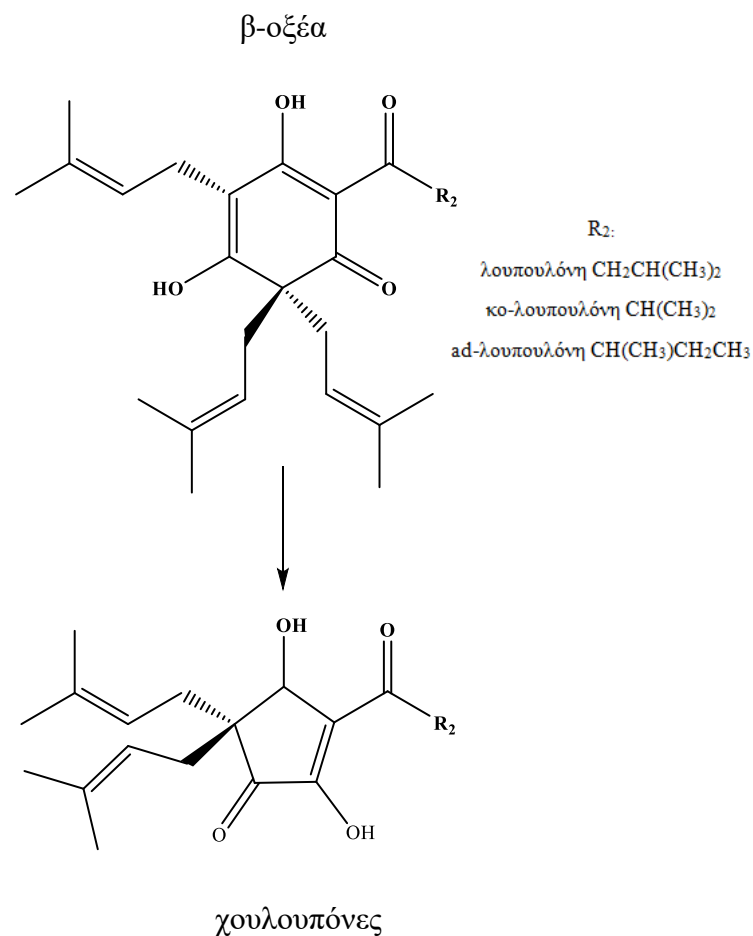


Σχήμα 2: Ισομερείωση των α -οξέων προς τα iso- α -οξέα κατά το βρασμό του γλεύκους

Τα μη ισομερισμένα α -οξέα ανιχνεύονται μερικές φορές στην μύρα σε μικρές ποσότητες, αλλά δε συμβάλλουν στην πικράδα της μύρας. Ωστόσο, μετριούνται ως μονάδες πικράδας όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος των πικρικών μονάδων (International Bitterness ή Bittering Units, IBU), μία έννοια που εισήγαγαν οι ζυθοποιοί για να μπορέσουν να ποσοτικοποιήσουν την πικράδα (1 IBU ισούται με 1 mg iso- α -οξέων σε 1 λίτρο μύρας).

- **β-οξέα**

Τα β-οξέα δεν είναι τόσο διαδεδομένα όσο τα α-οξέα, αλλά είναι αρκετά σημαντικό μέρος των μαλακών ρητινών. Το ποσοστό των β-οξέων είναι συνήθως διαφορετικό από αυτό των α-οξέων και η αναλογία τους εξαρτάται από την ποικιλία του λυκίσκου. Τα β-οξέα είναι επίσης γνωστά ως λουπουλόνες και τα κυριότερα ομόλογά τους είναι η λουπουλόνη, η κο-λουπουλόνη και η ad-λουπουλόνη. Είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτα και συνήθως χάνονται/οξειδώνονται κατά τη διάρκεια του βρασμού (απομένει το πολύ 1 ppm στην μύρα). Η ισομερείωση των β-οξέων είναι πολύ δύσκολη ακόμα και υπό ακραίες συνθήκες βρασμού. Ωστόσο, μια μικρή ποσότητα των β-οξέων οξειδώνεται σε χουλουπόνες στο λυκίσκο ή στα προϊόντα λυκίσκου, και καθώς είναι πιο διαλυτές, είναι πιο πιθανό να καταλήξουν στην μύρα. Αυτές οι χουλουπόνες είναι πικρές στη γεύση και ως εκ τούτου συμβάλουν στην πικράδα της μύρας. (Roberts, 2016; Lermusieau & Collin, 2002; Μεσαναγρενός, 2020)



Σχήμα 3: Οξείδωση των β-οξέων προς τις χουλουπόνες

Αντιμικροβιακές ιδιότητες λυκίσκου

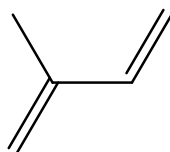
Η πεποίθηση πως ο λυκίσκος προστατεύει την μύρα από μολύνσεις υπήρχε για πολλούς αιώνες και τελικά τον 20^ο αιώνα αποδείχτηκε ότι οι ενώσεις του λυκίσκου αναστέλλουν την ανάπτυξη πολλών Gram-θετικών βακτηρίων. Τα πιο επικίνδυνα για την μύρα βακτήρια γαλακτικού οξέος ανήκουν στα είδη *Lactobacillus* spp. και *Pediococcus* spp., τα οποία υποβαθμίζουν την ποιότητα της μύρας προκαλώντας θολότητα και αναπτύσσοντας δυσάρεστη ξινή γεύση και άσχημες οσμές. Για την αντιμικροβιακή αντοχή της μύρας είναι υπεύθυνες οι ρητίνες του λυκίσκου και τα ισομερή τους. Η αντιβακτηριδιακή δραστηριότητα των α- και β-οξέων είναι υψηλότερη από αυτή των iso-α-οξέων, αλλά έχουν μικρή διαλυτότητα στην μύρα, γεγονός που περιορίζει τη δράση τους. Η δραστηριότητα του λυκίσκου έναντι των βακτηρίων αυξάνεται όσο μειώνεται το pH, καθώς σε χαμηλότερο pH αλλάζει η διαπερατότητα του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος, οπότε τα α-, β- και iso-α-οξέα του λυκίσκου προκαλούν διαρροή από την κυτταροπλασματική μεμβράνη των βακτηρίων, με αποτέλεσμα την αναστολή της μεταφοράς σακχάρων και αμινοξέων στα βακτηριακά κύτταρα. Καθώς υπάρχει έλλειψη θρεπτικών συστατικών, παρεμποδίζεται η διαδικασία της αναπνοής και της σύνθεσης πρωτεϊνών, του DNA και του RNA, άρα τα βακτήρια αδρανοποιούνται. Γίνεται επομένως κατανοητό ότι όταν δεν προστίθεται λυκίσκος κατά τη διαδικασία παρασκευής της μύρας, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος επιμολύνσεων. (Ting & Ryder, 2017)

2.3.2. Έλαια λυκίσκου

Τα αιθέρια έλαια που περιέχει ο λυκίσκος επηρεάζουν το άρωμα της μύρας προσδίδοντάς της άνηθους, πικάντικους, ξυλώδεις, βοτανικούς και φρουτώδεις τόνους. Στο εμπόριο διατίθενται πολλές ποικιλίες λυκίσκου με διαφορετικά αρώματα, τα οποία εξαρτώνται από τη σύσταση των αιθέριων ελαίων, που είναι χαρακτηριστική για κάθε ποικιλία. Τα έλαια παράγονται στους αδένες λουπουλίνης του λυκίσκου, αφού συντεθούν τα α- και β-οξέα. Έπειτα από αεριοχρωματογραφική ανάλυση, βρέθηκε ότι αποτελούνται από μίγμα μέχρι και 300 διαφορετικών χημικών ενώσεων, οι οποίες ταξινομούνται στις ευρείες κατηγορίες των τερπενοειδών, μη τερπενοειδών και θειούχων και άλλων ενώσεων.

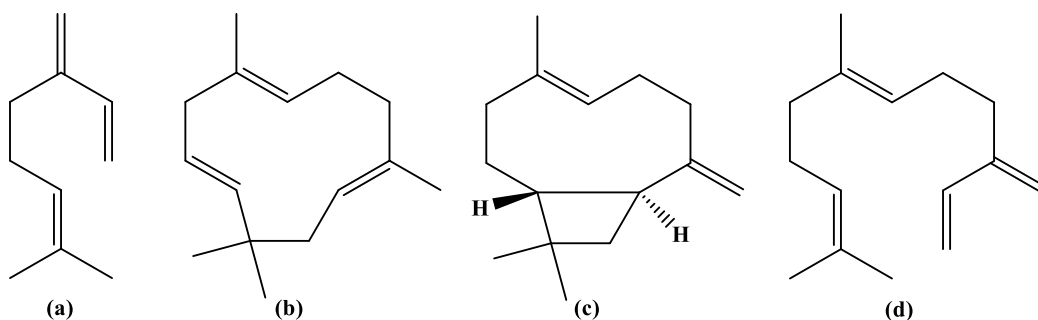
- **Τερπενοειδείς ενώσεις:**

Τα τερπένια προέρχονται από το συνδυασμό μονάδων ισοπρενίου, το οποίο έχει 5 άτομα άνθρακα (Σχήμα 4). Κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον αριθμό των μονάδων ισοπρενίου από τις οποίες αποτελούνται ή τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του σκελετού τους (π.χ. τα μονοτερπένια αποτελούνται από 2 μονάδες ισοπρενίου, άρα 10 άνθρακες, τα σεσκιτερπένια από 3 μονάδες ισοπρενίου, άρα 15 άνθρακες). Τα τερπενοειδή είναι τερπένια που φέρουν επιπλέον λειτουργικές ομάδες, οι οποίες περιέχουν κατά κύριο λόγο οξυγόνο.



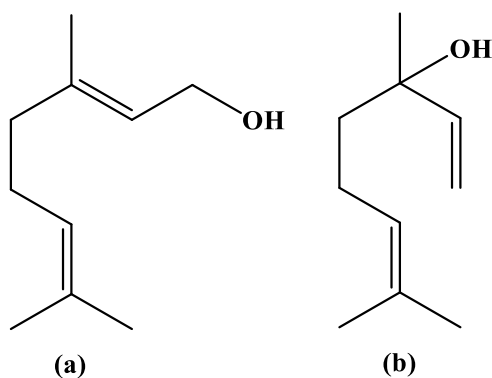
Σχήμα 4: Συντακτικός τύπος ισοπρενίου

Η σύσταση των φρέσκων αιθέριων ελαίων του λυκίσκου αποτελείται κυρίως από τερπενικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι αποτελούν το 40-80% κ.β. της σύστασής τους. Οι κυριότεροι τερπενικοί υδρογονάνθρακες είναι το μονοτερπένιο μυρκένιο και τα σεσκιτερπένια α-χουμουλένιο, β-καρυοφυλλένιο και β-φαρνεσένιο (Σχήμα 5). Οι τερπενικοί υδρογονάνθρακες είναι πολύ πτητικές ενώσεις, με αποτέλεσμα να εξατμίζονται κατά τη διάρκεια του βρασμού του γλεύκους ή να απομακρύνονται κατά το σχηματισμό του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη ζύμωση. Είναι, επίσης, σχεδόν αδιάλυτοι αλλά μπορεί να βρεθούν ποσότητες τους που συνεισφέρουν στο άρωμα, σε μύρες που έχουν υποστεί τη διαδικασία του dry-hopping ή σε αυτές που έχει γίνει προσθήκη φρέσκου, και όχι ξηραμένου, λυκίσκου και έχουν το χαρακτηριστικό πράσινο άρωμα του λυκίσκου “green hop aroma”.



Σχήμα 5: (a) μυρκένιο, (b) α-χουμουλένιο, (c) β-καρυοφυλλένιο, (d) β-φαρνεσένιο

Οι μονοτερπενικές αλκοόλες είναι βιοσυνθετικά προϊόντα των φυτών και συνδέονται με τη βιοσύνθεση του μυρκενίου. Οι σημαντικότερες είναι η γερανιόλη και η λιναλοόλη, οι οποίες προσδίδουν άθινο άρωμα στα αιθέρια έλαια του λυκίσκου (Σχήμα 6). Άλλες μονοτερπενικές αλκοόλες είναι η νερόλη, η α-τερπινεόλη, η βορνεόλη, η φενσόλη, η μυρτινόλη και η λιμονενο-10-όλη. Οι μονοτερπενικές αλδεΐδες νεράλη και γερανιάλη έχουν βρεθεί σε φρέσκο απεσταγμένο αιθέριο έλαιο λυκίσκου, όμως οι ενώσεις αυτές ανάγονται προς τις αντίστοιχες αλκοόλες κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης ή της ζύμωσης. Οι τερπενοειδείς κετόνες β-ιονόνη και β-δαμασκενόνη, που επίσης συνεισφέρουν στο άρωμα του λυκίσκου, έχουν βρεθεί σε ίχνη στα αιθέρια έλαια και προέρχονται από την αποικοδόμηση του β-καροτενίου. Επιπλέον, στα έλαια του λυκίσκου περιέχονται εστέρες, οξέα και υποπροϊόντα βιοσύνθεσης λιπαρών οξέων.

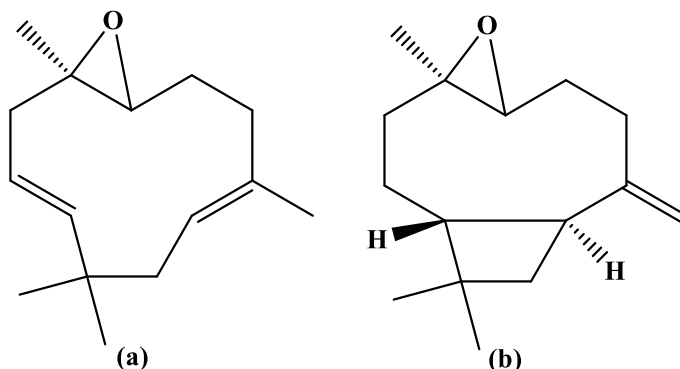


Σχήμα 6: (a) γερανιόλη, (b) λιναλοόλη

Οξείδωση και υδρόλυση των σεσκιτερπενίων

Κατά την αποθήκευση του λυκίσκου πραγματοποιείται αυτοοξείδωση και επακόλουθη υδρόλυση των σεσκιτερπενικών υδρογονανθράκων προς σχηματισμό μεγάλου αριθμού προϊόντων, τα οποία αυξάνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης και έχουν θετική συνεισφορά στο άρωμα του λυκίσκου. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στην κατηγορία των εποξειδίων, με το εποξείδιο του χουμουλενίου II και το οξείδιο του καρνοφυλλενίου να βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία (Σχήμα 7). Περαιτέρω οξείδωση οδηγεί στο σχηματισμό πέντε ισομερών δι-εποξειδίων του χουμουλενίου. Τα εποξείδια των σεσκιτερπενίων και τα δι-εποξείδια υφίστανται περαιτέρω υδρόλυση κατά τη διάρκεια της απόθηκευσης, του βρασμού ή της ζύμωσης προς σχηματισμό διάφορων σεσκιτερπενικών κετονών, όπως η χουμουλενόνη και η χουμουλεναδιενόνη, και σεσκιτερπενικών αλκοολών, όπως η χουμουλόλη και η χουμουλενόλη II. Αυτές οι

αλκοόλες που προέρχονται από οξείδωση τείνουν να αυξάνονται, ενώ οι βιοσυνθετικές αλκοόλες που αναφέρθηκαν παραπάνω τείνουν να μειώνονται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Ο ρυθμός οξείδωσης των υδρογονανθράκων εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία αποθήκευσης και την έκθεση στο φως του λυκίσκου.



Σχήμα 7: (a) εποξείδιο χουμουλενίου II, (b) οξείδιο καρνοφυλλενίου

Αντίθετα με τους τερπενικούς υδρογονάνθρακες, τα οξυγονωμένα παράγωγά τους είναι διαλυτά στο γλεύκος, επομένως είναι πολύ πιο πιθανό να επιβιώσουν κατά τη διαδικασία του βρασμού και της ζύμωσης και να καταλήξουν στην μύρα. Για να εξασφαλιστεί η διατήρηση των ενώσεων αυτών μέχρι την παραλαβή του τελικού προϊόντος, είτε γίνεται προσθήκη του λυκίσκου σε τελικό στάδιο του βρασμού, είτε εφαρμόζεται η τεχνική του “first-wort hopping”. Κατά τη διαδικασία αυτή, γίνεται προσθήκη λυκίσκου στο γλεύκος πριν το βρασμό και αφήνεται να μουλιάσει καλά, ώστε να υπάρχει περισσότερος χρόνος να οξειδωθούν οι τερπενικοί υδρογονάνθρακες προς πιο διαλυτές ενώσεις, αυξάνοντας έτσι τις πιθανότητες να διατηρηθούν τα αρώματα του λυκίσκου κατά τη διάρκεια του βρασμού.

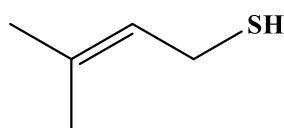
- **Μη τερπενοειδείς ενώσεις:**

Η σύσταση των αιθέριων ελαίων του λυκίσκου περιλαμβάνει πολλές ομόλογες σειρές αλειφατικών ενώσεων, δηλαδή οργανικών ενώσεων με χημική δομή ανοιχτής αλυσίδας και όχι κλειστού δακτυλίου. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες υπάρχουν σε χαμηλό ποσοστό, όπως επίσης και οι αλειφατικές αλδεΐδες, οι οποίες χάνονται κυρίως κατά την ξήρανση του λυκίσκου σε κλίβανο, ενώ οι αλειφατικοί εστέρες υπάρχουν σε μεγάλη ποικιλία. Οι αλκοόλες σχηματίζονται με διάσπαση των ισοπρένυλο-πλευρικών αλυσίδων

των α- και β-οξέων. Στο αιθέριο έλαιο του λυκίσκου υπάρχουν επίσης οξέα, τα οποία συνήθως συναντώνται στον πολυκαιρισμένο λυκίσκο και αποτελούν προϊόντα υποβάθμισης των α- και β-οξέων, και συγκεκριμένα της διάσπασης των ακυλοπλευρικών αλυσίδων τους (-COR ομάδων). Τα οξέα αυτά είναι υπεύθυνα για το άρωμα τυριού που έχει ο πολυκαιρισμένος λυκίσκος.

- **Ενώσεις θείου**

Τα έλαια του λυκίσκου περιέχουνθειόλες καιθειοεστέρες σε ποσοστό μικρότερο του 1% κ.β. της σύστασής τους. Η παρουσία τωνθειούχων ενώσεων στο λυκίσκο οφείλεται στον ψεκασμό των φυτειών με θείο, που δρα ως μυκητοκτόνο. Οι ενώσεις αυτές είναι υπεύθυνες είτε για το άρωμα μαγειρεμένου λαχανικού, κρεμμυδιού, καουτσούκ και θείου που μπορεί να έχει μία μύρα, είτε για τα αρώματα γκρέιπφρουτ, φρούτων και σταφίδας που ενισχύουν τα αρώματα των τερπενίων. Αντίστοιχα με τα τερπένια, οιθειούχες ενώσεις είναι πολύ πτητικές, επομένως εάν η προσθήκη του λυκίσκου πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια του βρασμού του γλεύκους, οι ενώσεις αυτές δεν ανιχνεύονται στην μύρα μετά το βρασμό. Οι ενώσεις του θείου που προέρχονται από το λυκίσκο και διατηρούνται στην μύρα εκχυλίζονται είτε κατά τη διάρκεια του dry-hopping είτε κατά την προσθήκη λυκίσκου στην μύρα λίγο πριν τελειώσει ο βρασμός. Οι πιο σημαντικέςθειούχες ενώσεις λυκίσκου που διατηρούνται ακόμα και μετά την ωρίμανση της μύρας, είναι το S-μεθυλο-2-μεθυλοθειοβουτανοϊκό (SMMB) και η 4-μερκαπτο-4-μεθυλοπενταν-2-όνη (4MMP), η οποία έχει αναγνωριστεί ως μία από τις ενώσεις που συνεισφέρουν πιο πολύ στο φρουτώδες και άνθινο άρωμα ορισμένων ποικιλιών λυκίσκου. Τα άσχημα αρώματα προκύπτουν παρουσία φωτός ή θέρμανσης, καθώς τα σεσκιτερπένια αντιδρούν με το θείο και προκύπτουν επισουλφίδια, τα οποία επηρεάζουν αρνητικά το άρωμα της μύρας. Η 3-μεθυλο-2-βουτενο-1-θειόλη (Σχήμα 8) είναι υπεύθυνη για την οσμή ασβού που έχει η μύρα και προέρχεται από τη διάσπαση των ισοπρένυλο-πλευρικών αλυσίδων των α- και β-οξέων. (Eyres & Dufour, 2009; Lermusieau & Collin, 2002; Roberts, 2016; Wolfe, 2012)



Σχήμα 8: 3-μεθυλο-2-βουτενο-1-θειόλη

2.3.3. Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες αντιπροσωπεύουν το 2–5% κ.β. των κόνων του λυκίσκου και αποτελούνται από διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων, εκ των οποίων οι κύριες είναι οι προανθοκυανιδίνες, οι μονομερικές φλαβανόλες, οι φλαβονολικές γλυκοσίδες, τα προπυλιωμένα φλαβονοειδή, τα υδροξυβενζοϊκά οξέα, τα υδροξυκιναμικά οξέα και οι φλαβονόλες, που υπάρχουν σε μικρότερο ποσοστό. Οι πολυφαινόλες είναι φυσικά αντιοξειδωτικά και συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην αντιοξειδωτική δράση της μύρας, ενώ παράλληλα παίζουν σημαντικό ρόλο στη φυσική σταθερότητα και τη διατηρησιμότητα της μύρας, καθώς έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν τις πρωτεΐνες της μύρας σχηματίζοντας ένα πήγμα που απομακρύνεται εύκολα κατά τη διάρκεια του βρασμού, της ζύμωσης ή της αποθήκευσης. Παρόλα αυτά είναι πιθανό ορισμένα σύμπλοκα πολυφαινόλης/πρωτεΐνης να καταλήξουν στην τελική συσκευασμένη μύρα, όπου και δημιουργούν ανεπιθύμητο θόλωμα.

Σε ό,τι αφορά την επίδραση των πολυφαινολών στις οργανοληπτικές ιδιότητες της μύρας, έχει αποδειχτεί ότι συμβάλλουν θετικά στη γεύση, καθώς προσδίδουν γεμάτο σώμα και πικράδα, ειδικά όταν δρουν συνεργιστικά με τα iso-α-οξέα. Ωστόσο, όταν αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού τους ή όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, προκαλούν υπερβολική πικράδα και αίσθηση της στυπτικότητας, δηλαδή την αίσθηση σκληρότητας, ξήρανσης και μουδιάσματος του στόματος, καθώς δρουν στις νευρικές απολήξεις της στοματικής κοιλότητας στεγνώνοντας τους ιστούς και προκαλώντας την πήξη των πρωτεϊνών του σάλιου. Το ποσό και η επίδραση των πολυφαινολών επηρεάζονται άμεσα από τον επιλεγμένο λυκίσκο ή τα προϊόντα του, όμως κατά κύριο λόγο η μύρα αποκτά πληρέστερη γεύση παρουσία τους.

Όμοια με τις πολυφαινόλες, αντιοξειδωτική δράση έχουν και οι σκληρές ρητίνες, όπως η ξανθοχουμόλη, η οποία έχει μεταξύ άλλων, και αντιφλεγμονώδη και αντιμικροβιακή δράση (Roberts, 2016; Στεφανιδάκης, 2017; Goiris, et al., 2014)

2.3.4. Γλυκοίτες

Ο λυκίσκος περιέχει επίσης μία ομάδα ενώσεων που ονομάζονται γλυκοσίδες και είναι μία ακόμα πηγή αρώματος για την μύρα. Οι γλυκοσίδες υπάρχουν στους αδένες της

λουπουλίνης, αλλά και στους κόνους και στο φυτικό ιστό του λυκίσκου. Προκύπτουν έπειτα από τη γλυκοσύζευξη, δηλαδή το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των ελαίων του λυκίσκου και τμημάτων σακχάρων. Μέσω μελετών που εξέταζαν τι συμβαίνει κατά την παλαίωση της μύρας μετά την εμφιάλωσή της, έχει αποδειχτεί ότι κυρίως οι γλυκοσίδες είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ευχάριστου αρώματος. Οι γλυκοσίδες έχουν την ικανότητα να υδρολύονται είτε με όξινη υδρόλυση είτε με υδρόλυση καταλυόμενη από ένζυμο προς σχηματισμό πτητικών αγλυκονών, οι οποίες έχουν θετική συνεισφορά στο άρωμα της μύρας. Στις αγλυκόνες ανήκουν πολλές διαφορετικές χημικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των πολυφαινολών και των μονοτερπενικών αλκοολών, οι οποίες όπως προαναφέρθηκε αποτελούν προϊόν βιοσύνθεσης των φυτών.

Η όξινη υδρόλυση των γλυκοσιδών στην μύρα ξεκινάει σε pH 4.4 και όσο το pH μειώνεται, αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Το pH της μύρας είναι συνήθως μεταξύ 4-4.2, έτσι είναι πολύ πιθανό να προκύψει όξινη υδρόλυση των γλυκοσιδών. Η ενζυμική υδρόλυση των γλυκοσιδών καταλύεται από το ένζυμο β-γλυκοσιδάση, που είναι το ένζυμο απελευθέρωσης αρωμάτων, και έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση των αγλυκονών, οι οποίες συμβάλλουν τελικά στο άρωμα της μύρας. Ένα παράδειγμα αυτού του μηχανισμού είναι η υδρόλυση της S-λιναλυλο-β-D-γλυκοκυρανοσίδης, η οποία δεν είναι αρωματική, αλλά με τη δράση της β-γλυκοσιδάσης απελευθερώνεται η πολύ αρωματική λιναλοόλη.

Γίνεται επομένως κατανοητό ότι ένα μικρό ποσοστό υδρόλυσης οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης αρωματικών ενώσεων, οι οποίες έχουν μεγάλο αντίκτυπο στο αρωματικό προφίλ της μύρας, ειδικά αν εμφανίσουν ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα. (Lermusieau & Collin, 2002; Roberts, 2016; Sharp, Steensels, & Shellhammer, 2017)

2.4. Κατηγορίες λυκίσκου

Το κύριο κριτήριο κατηγοριοποίησης του λυκίσκου σε ποικιλίες είναι η περιεκτικότητά του σε α-οξέα. Οι 3 κατηγορίες που προκύπτουν με βάση αυτό το κριτήριο είναι:

- Πικρικές (Bitter) ποικιλίες με υψηλά επίπεδα α-οξέων 10%–18% (π.χ. Centennial, Challenger, Chinook, Columbus, Cluster, Galena, Magnum, Newport, Northern Brewer, Nugget, Perle, Target, Warrior, Willamette)

Οι πικρικοί λυκίσκοι προστίθενται κατά τη διάρκεια του βρασμού του ζυθογλεύκου, όπου πραγματοποιείται η ισομερίωση των α-οξέων προς τα αντίστοιχα iso-α-οξέα, τα οποία προσδίδουν πικράδα στην μπύρα.

- Αρωματικές (Aroma) ποικιλίες με χαμηλά επίπεδα α-οξέων 2,5%-6% (π.χ. Amarillo, Cascade, Crystal, East Kent Goldings, Fuggles, Glacier, Hallertauer, Liberty, Mount Hood, Progress, Saaz, Santiam, Tettnanger)

Οι αρωματικοί λυκίσκοι χρησιμοποιούνται προς το τέλος ή μετά το βρασμό του ζυθογλεύκου για να προσδώσουν άρωμα στην μπύρα, καθώς περιέχουν αιθέρια έλαια υψηλής ποιότητας.

- Ποικιλίες διπλής χρήσεως (dual purpose), που χρησιμοποιούνται είτε ως πικρικές είτε ως αρωματικές με επίπεδα α-οξέων 6%-10% (π.χ. Amarillo, Cascade, Citra). (The 52Brews Team, 2020; Μεσαναγρενός, 2020; Νεραντζής, Ταταρίδης, & Κεχαγιά, 2014)

Ευγενείς λυκίσκοι

Στην Ευρώπη υπάρχουν ποικιλίες λυκίσκου γνωστές ως ευγενείς λυκίσκοι, όρος που χρησιμοποιείται για σκοπούς marketing και υποδηλώνει την εξαιρετική ποιότητα των γερμανικών και τσέχικων ποικιλιών Hallertau Mittelfrüh, Tettnang Tettnanger, Czech Saaz και Spalt Spa Iter, οι οποίες χαρακτηρίζονται από βοτανικά και άνθινα αρώματα, ελαφριά πικράδα και ντελικάτη πικάντικη γεύση. Οι ποικιλίες αυτές έχουν παρόμοιες χημικές συνθέσεις, αλλά η γεύση και η χρήση τους διαφέρουν ελαφρώς, καθώς η καθεμία από αυτές προέρχεται από διαφορετική γεωγραφική περιοχή. Αυτό που τις κάνει τόσο ξεχωριστές είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους: η αναλογία των α- και των β-οξέων είναι 1:1, τα επίπεδα των α-οξέων είναι χαμηλά (3-5.5%) με μικρή περιεκτικότητα σε κοχουμουλόνη, τα έλαια του λυκίσκου έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε μυρκένιο και υψηλή περιεκτικότητα σε χουμουλένιο και η αναλογία του χουμουλενίου προς το καρυφυλλένιο είναι μεγαλύτερη από 3. Τα προϊόντα της οξείδωσης και της υδρόλυσης των σεσκιτερπενίων έχουν συσχετιστεί με το ιδιαίτερο άρωμα των ευγενών λυκίσκων, επομένως σε κακές συνθήκες αποθήκευσης που οι ποικιλίες είναι πιο ευάλωτες σε

οξειδωση, το άρωμά των ευγενών λυκίσκων βελτιώνεται και το πικρικό δυναμικό παραμένει σχετικά σταθερό λόγω της οξειδωσης των β-οξέων. Για αυτό το λόγο, οι συγκεκριμένες ποικιλίες αφήνονται σκόπιμα αποθηκευμένες πριν χρησιμοποιηθούν στη ζυθοποιία, ώστε να αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των οξυγονωμένων συστατικών. Οι ποικιλίες ευγενούς λυκίσκου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάθε στάδιο της διαδικασίας παρασκευής της μύρας, κατά τη διάρκεια ή στα τελευταία στάδια του βρασμού ή κατά τη διαδικασία του dry-hopping και προσδίδουν στην μύρα ιδιαίτερα αρώματα. (Parkes, 2008; Green, 2021; Eyres & Dufour, 2009)

2.5. Μορφές λυκίσκου

Ο λυκίσκος διατίθεται σε τέσσερις μορφές: ολόκληρα άνθη (cones), σφαιρίδια (pellets), βύσματα (plugs) και εκχύλισμα λυκίσκου.

- **Ολόκληρα άνθη (cones)**

Με την προϋπόθεση να είναι φρέσκοι, στη ζυθοποιία προτιμούνται οι κώνοι λυκίσκου, οι οποίοι έχουν συλλεχθεί και ξηραθεί σε κλιβάνους, καθώς προσδίδουν στην μύρα πιο έντονα αρώματα και είναι πολύ εύχρηστοι για dry-hopping. Ωστόσο, κατά την αποθήκευσή τους, οι αδένες της λουπουλίνης των κώνων εκτίθενται στο οξυγόνο και οξειδώνονται γρηγορότερα από ό,τι τα σφαιρίδια ή τα βύσματα λυκίσκου σε αντίστοιχες συνθήκες. Υπολογίζεται ότι αν η αποθήκευση των κώνων γίνεται στους 20°C, σε χρονικό διάστημα 6 μηνών χάνεται το 50-70% των αιθέριων ελαίων, κυρίως λόγω της απώλειας του μυρκενίου. Για αυτό το λόγο, οι καλύτερες συνθήκες για σύντομο χρόνο αποθήκευσης των κώνων είναι σε θερμοκρασίες 0–5°C σε συσκευασίες κενού αέρος.

- **Σφαιρίδια (pellets)**

Τα σφαιρίδια λυκίσκου είναι ολόκληροι κώνοι που έχουν κονιορτοποιηθεί και έχουν πάρει σχήμα πέλλετ περνώντας μέσα από ένα καλούπι. Η μετατροπή των κώνων σε σφαιρίδια γίνεται για να μειωθεί ο όγκος και να προστατευτούν τα οξέα και τα έλαια του άνθους από την οξειδωση που προκαλείται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ειδικά όταν οι συνθήκες αποθήκευσης δεν είναι ιδανικές. Παλαιότερα, η τριβή από την πίεση του αλεσμένου λυκίσκου μέσα στο καλούπι προκαλούσε τη θέρμανσή του, γεγονός που

οδηγούσε στην εξάτμιση κάποιων πτητικών συστατικών του λυκίσκου, και επομένως στην υποβάθμισή του. Στη σύγχρονη εποχή, τα καλούπια ψύχονται, ενώ παράλληλα παρακολουθούνται διαρκώς οι συνθήκες σχηματισμού των σφαιριδίων, για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες των συστατικών του λυκίσκου. Τα σφαιρίδια πρέπει ιδανικά να αποθηκεύονται σε θερμοκρασίες ψύξης.



Εικόνα 4: Σφαιρίδια (pellets) λυκίσκου

- ***Βύσματα (plugs)***

Τα βύσματα λυκίσκου κατασκευάζονται από ολόκληρους κώνους, οι οποίοι κόβονται σε μικρά κομμάτια και συμπιέζονται σε δίσκους συγκεκριμένου βάρους, είναι δηλαδή ένα υβρίδιο κώνων και σφαιριδίων και περιλαμβάνουν όλα τα συστατικά του λυκίσκου, ενώ αποτελούν μία καλή επιλογή για τη διαδικασία του dry-hopping, αν και δεν κυκλοφορούν πλέον. Εξαιτίας του συμπαγούς σχήματός τους διατηρούν τη φρεσκάδα τους, αλλά όχι τόσο όσο τα σφαιρίδια. Το πλεονέκτημα των βυσμάτων είναι ότι παράγονται όλα με το ίδιο βάρος, επομένως είναι εύκολο για τους ζυθοποιούς να γνωρίζουν πόσα βύσματα χρειάζονται για να αποκτήσει η μύρα την επιθυμητή γεύση και άρωμα. (Κοντός, 2015; Pierce & Colby, 2008; Eyres & Dufour, 2009)



Εικόνα 5: Βύσματα (plugs) λυκίσκου

- ***Εκχυλίσματα λυκίσκου***

Τα εκχυλίσματα λυκίσκου είναι πολύ πιο σταθερά σε μεταβολές από τις υπόλοιπες μορφές λυκίσκου, επομένως μπορούν να αποθηκευτούν σε θερμοκρασία μέχρι και 20°C. Στη σύγχρονη εποχή, λαμβάνεται εκχύλισμα που περιλαμβάνει και τις ρητίνες και τα αιθέρια έλαια του λυκίσκου χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο CO₂. Μετά την εκχύλιση, τα αιθέρια έλαια και οι ρητίνες διαχωρίζονται μέσω κλασματοποίησης. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί σε σχέση με παλαιότερες που εφαρμόζονταν, καθώς όλες οι ενώσεις λαμβάνονται ποσοτικά και δεν υπάρχουν απώλειες, ενώ ο διαχωρισμός τους επιτρέπει στους ζυθοποιούς να χρησιμοποιούν ξεχωριστά το κλάσμα ρητίνης και το κλάσμα αιθέριων ελαίων, για να προσδώσουν στην μύρα πικράδα ή άρωμα αντίστοιχα. Επιπλέον, τα αιθέρια έλαια διασπώνται σε ένα κλάσμα με άθινο άρωμα και σε ένα με πικάντικο άρωμα, τα οποία μπορούν να προστεθούν σε διαφορετικές αναλογίες στην μύρα και να της προσδώσουν “late hop” χαρακτήρα. Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι ξεκινώντας με βάση μία απλή μύρα, μπορούν να προκύψουν πολλές διαφορετικές μύρες με διαφορετικά αρώματα και γεύσεις.

Επίσης, μπορεί να επιτευχθεί ο ισομερισμός των α-οξέων του εκχυλίσματος ώστε να χρησιμοποιηθεί το προ-ισομερισμένο εκχύλισμα για την αύξηση της πικράδας της μύρας. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει πολύ δημοφιλής η επεξεργασία των προ-ισομερισμένων εκχυλισμάτων με τη μέθοδο της αναγωγής. Εάν δεν αναχθούν οι ισοπρένυλο-πλευρικές ομάδες των α-οξέων, τότε αυτές διασπώνται παρουσία φωτός και

αντιδρούν με τις ενώσεις του θείου προς σχηματισμό της 3-μεθυλο-2-βουτενο-1-θειόλης που προσδίδει άρωμα ασβού στην μπύρα. Για αυτό το λόγο, οι μπύρες που συσκευάζονται σε πράσινες ή άχρωμες διαφανείς φιάλες, παράγονται με προ-ισομερισμένο εκχύλισμα, καθώς μπορούν να διατηρούν αναλλοίωτα τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. (Νεραντζής, Ταταρίδης, & Κεχαγιά, 2014; Eyres & Dufour, 2009)

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται κυρίως τα σφαιρίδια λυκίσκου και τα εκχυλίσματα. Η δημοφιλία τους οφείλεται στην ευκολία αποθήκευσής τους λόγω του μικρού χώρου που καταλαμβάνουν, στη διατηρησιμότητά τους για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, ακόμα και σε συνθήκες που δεν απαιτούν ψύξη και η μείωση του χρόνου βρασμού του γλεύκους που επιτυγχάνεται με τη χρήση τους. Εάν ο λυκίσκος προστεθεί κατά τη διάρκεια του βρασμού του γλεύκους σε μορφή σφαιριδίων, τότε τα εναπομεινάντα αδιάλυτα σωματίδια και το θερμό θόλωμα που προκύπτει κατά το βρασμό, απομακρύνονται μετά το πέρας του βρασμού με φυγοκέντρηση σε μία δεξαμενή τύπου whirlpool. (Νεραντζής, Ταταρίδης, & Κεχαγιά, 2014)

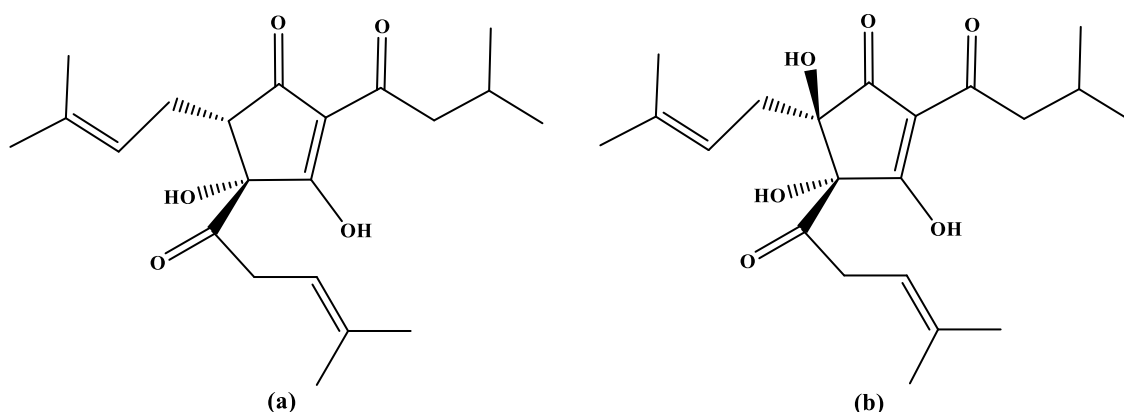
3. Dry-hopping

3.1. Γενικά για το dry-hopping

Dry-hopping ονομάζεται η τεχνική της προσθήκης λυκίσκου στο γλεύκος οποιαδήποτε στιγμή μετά το βρασμό του, αφού πρώτα έχει περάσει από εναλλάκτη θερμότητας και έχει ψυχθεί σε θερμοκρασίες ζύμωσης ή χαμηλότερες. Σε γενικές γραμμές, ορίζεται ως η εκχύλιση πτητικών και μη πτητικών χημικών ενώσεων του λυκίσκου σε θερμοκρασίες 4–20°C σε αλκοολικό διάλυμα. Ιστορικά, οι ζυθοποιοί χρησιμοποιούσαν την τεχνική του dry-hopping για να αυξήσουν τόσο τη μικροβιακή σταθερότητα της μύρας όσο και τη σταθερότητα της γεύσης της. Στη σύγχρονη εποχή, το dry-hopping χρησιμοποιείται από τους ζυθοποιούς 2-3 φορές περισσότερο σε σχέση με παλαιότερα, καθώς μέσω αυτής της διαδικασίας δίνεται έμφαση στην προσθήκη αρώματος και γεύσης στην μύρα. Αυτό συμβαίνει γιατί η προσθήκη του λυκίσκου δεν πραγματοποιείται κατά το βρασμό του γλεύκους, άρα τα πτητικά αιθέρια έλαια που περιέχει δεν εξατμίζονται και η τελική μύρα αποκτά όσο το δυνατόν περισσότερη γεύση και άρωμα. Για παράδειγμα, μέσω αυτής της τεχνικής οι ξανθιές (χλωμές) μύρες τύπου ale (pale ale) και οι India Pale ale (IPA) αποκτούν άρωμα λυκίσκου και μια έντονη ευχάριστη γεύση.

Ωστόσο, δεδομένου ότι το dry-hopping πραγματοποιείται σε ψυχρές θερμοκρασίες, δεν ευνοείται ο ισομερισμός των α-οξέων προς τα αντίστοιχα iso-α-οξέα. Επομένως, τα α-οξέα παραμένουν στην αρχική τους μη ισομερισμένη μορφή, η οποία έχει αποδειχτεί ότι δεν είναι διαλυτή και ακόμα και σε αρκετά υψηλές ποσότητες δε συμβάλλει στην πικράδα της μύρας. Παρόλο που τα iso-α-οξέα είναι κυρίως υπεύθυνα για την πικράδα της μύρας, έχει παρατηρηθεί πως οι μύρες που έχουν παραχθεί με dry-hopping παρουσιάζουν αυξημένη πικράδα. Η πικράδα αυτή προκύπτει από την υπεροξειδωση των α-οξέων προς σχηματισμό χουμουλινονών, οι οποίες έχουν πολύ παρόμοιες χημικές δομές με τις iso-χουμουλόνες, με τη διαφορά ότι διαθέτουν μία επιπλέον υδροξυλομάδα. Οι χουμουλινόνες, οι οποίες βρίσκονται τόσο σε σφαιρίδια (pellets) όσο και σε αποξηραμένους κώνους λυκίσκου, είναι ισχυρά οξέα (pKa 2.8) και μέσα στην μύρα έχουν την ικανότητα να ιονίζονται, γεγονός που τις καθιστά πιο υδατοδιαλυτές από τα α-οξέα και τα iso-α-οξέα. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι είναι κατά 33% λιγότερο πικρές από τα iso-α-οξέα (1 ppm iso-α-οξέων προσδίδει στην μύρα 1 IBU, ενώ 1 ppm χουμουλινονών προσδίδει ~0.66 IBU). Η περιεκτικότητα του λυκίσκου σε χουμουλινόνες

εξαρτάται από την ποικιλία του λυκίσκου, την περιεκτικότητά του σε α-οξέα, τη φρεσκάδα του και τις συνθήκες υπό τις οποίες διατηρείται. Ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε χουμουλινόνες είναι ανάλογος με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για αυτό το λόγο, όταν ο λυκίσκος διατηρείται σε θερμοκρασίες ψύξης, η μετατροπή των α-οξέων σε χουμουλινόνες είναι αμελητέα, ενώ όταν φυλάσσεται σε θερμοκρασίες δωματίου, τα επίπεδα των χουμουλινονών αγγίζουν τα μέγιστα επίπεδα σε περίπου 9 μήνες και έπειτα ξεκινούν να μειώνονται.



Σχήμα 9: (a) iso-χουμουλόνη και (b) χουμουλινόνη

Επιπλέον, στην πικράδα της μύρας συνεισφέρουν οι πολυφαινόλες και άλλες ενώσεις που εκχυλίζονται με σχετικά γρήγορο ρυθμό κατά τη διάρκεια του dry-hopping. Οι μύρες που έχουν υποβληθεί στη διαδικασία του dry-hopping έχουν περισσότερες πολυφαινόλες που προέρχονται από το λυκίσκο σε σχέση με αυτές στις οποίες δεν έχει πραγματοποιηθεί dry-hopping. Σε μερικές μύρες έπειτα από το dry-hopping σχεδόν το 50% των συνολικών πολυφαινολών προέρχεται από το λυκίσκο, ποσοστό που είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το 20% που συνεισφέρει ο λυκίσκος σε μία τυπική lager. Μελέτες έδειξαν ότι περίπου το 80-90% των πολυφαινολών που εκχυλίζονται από το λυκίσκο κατά τη διάρκεια του dry-hopping εξάγονται εντός των πρώτων 12 ωρών. Ωστόσο, η συνεισφορά πικράδας δεν αποτελεί το βασικό στόχο για τον οποίο εφαρμόζεται το dry-hopping. Η τεχνική αυτή πραγματοποιείται για να αυξήσει το άρωμα του λυκίσκου στην μύρα, καθώς γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, άρα η θερμική αποικοδόμηση και η πτητικότητα των αρωματικών ενώσεων του λυκίσκου μειώνεται σημαντικά και εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην τελική

μπύρα. Σε κάθε περίπτωση dry-hopping θα αλλάξει την οργανοληπτική αίσθηση της πικράδας, ενώ μπορεί και να τη μειώσει λόγω προσρόφησης α-οξέων στο φυτικό υλικό/υπολείμματα λυκίσκου που απομακρύνεται μετά τη διαδικασία.

Παραδόξως, η απουσία βρασμού του λυκίσκου αποτελεί μεγάλη ανησυχία πολλών ζυθοποιών σχετικά με τη διαδικασία του dry-hopping, καθώς φοβούνται ότι επειδή ο λυκίσκος δε βράζεται, δεν απολυμαίνεται. Ωστόσο, ο λυκίσκος έχει αντισηπτικές ιδιότητες λόγω των α- και β-οξέων που περιέχει, επομένως δε διαθέτει φιλόξενο περιβάλλον για να ευδοκιμήσουν οι περισσότεροι τύποι βακτηρίων, χωρίς όμως αυτό να αποκλείεται. Ειδικά εάν ο λυκίσκος προστεθεί στο γλεύκος μετά την έναρξη της ζύμωσης, τα βακτήρια που μπορεί να φέρει, δε θα μπορέσουν να ανταγωνιστούν την έντονη δράση της μαγιάς. Εάν ο λυκίσκος προστεθεί κατά τη δευτερογενή ζύμωση ή ωρίμανση της μπύρας, τότε η αυξημένη περιεκτικότητα σε αλκοόλη και το χαμηλό pH της μπύρας θα καταστείλουν την ανάπτυξη βακτηρίων. Επομένως, αν και δεν μπορούν να θεωρηθούν μηδενικές, γίνεται κατανοητό πως οι βακτηριακές μολύνσεις που προκαλούνται από το dry-hopping είναι εξαιρετικά σπάνιες και δεν πρέπει να προκαλούν ανησυχία, ιδιαίτερα όταν η τελική μπύρα φιλτράρεται επαρκώς. (Wolfe, 2012; Lafontaine & Shellhammer, 2019; Million, 2003; Oberholster & Titus, 2016; Marshall, 2019)

3.2. Τεχνικές dry-hopping

Το dry-hopping πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ή της ωρίμανσης της μπύρας. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές τεχνικές dry-hopping, όμως σε κάθε περίπτωση ο σημαντικότερος παράγοντας που λαμβάνουν υπόψη τους οι ζυθοποιοί είναι ο κίνδυνος οξείδωσης της μπύρας από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η οξείδωση είναι ο μεγαλύτερος εχθρός της μπύρας, καθώς μπορεί να μετατρέψει μία μπύρα με εξαιρετικό άρωμα λυκίσκου σε μπαγιάτικη με άρωμα υγρού χαρτονιού ή μούχλας και ενδεχομένως με μία περίεργη γλυκύτητα. Κατά την προσθήκη λυκίσκου στην μπύρα είναι αναπόφευκτο να εισαχθεί λίγο οξυγόνο, οπότε υπάρχουν τρόποι ελαχιστοποίησης του κινδύνου οξείδωσης.

Οι μέθοδοι του dry-hopping μπορούν να χωριστούν σε στατικές και δυναμικές μεθόδους. Στο στατικό dry-hopping η προσθήκη του λυκίσκου στο γλεύκος πραγματοποιείται μέσα στη δεξαμενή ζύμωσης, ενώ στο δυναμικό dry-hopping υπάρχει κυκλοφορία της μπύρας

μεταξύ της δεξαμενής ζύμωσης και μίας εξωτερικής μονάδας που περιέχει ένα φίλτρο στο οποίο τοποθετείται ο λυκίσκος. Κάθε μέθοδος δίνει ξεχωριστά χαρακτηριστικά στην μύρα, τα οποία εξαρτώνται από το χρόνο και την έκταση της επιφάνειας επαφής μεταξύ του λυκίσκου και της μύρας. Σε βιομηχανικό επίπεδο, οι μέθοδοι αυτοί εφαρμόζονται σε κυλινδρικές κωνικές δεξαμενές CCTs.

Η πιο δημοφιλής μέθοδος dry-hopping είναι η στατική, η οποία σύμφωνα με μελέτες εξασφαλίζει πιο ισορροπημένη και ποιοτική γεύση. Με βάση ιστορικές αναφορές, παλαιότερα το στατικό dry-hopping διαρκούσε κάποιες εβδομάδες. Στη σύγχρονη εποχή, έχει βρεθεί ότι μετά από 6 ώρες στατικού dry-hopping (386 g λυκίσκου/hL μύρας), σε κατάλληλη θερμοκρασία, εκχυλίζεται η πλειοψηφία των βασικών πτητικών συστατικών του λυκίσκου, ενώ μετά από 24 ώρες η εκχύλιση κορυφώνεται. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι με αυτήν την τεχνική απελευθερώνεται περίπου το 75% των χουμουλινονών. Σημαντικό ρόλο στα ποσοστά εκχύλισης των πτητικών ενώσεων του λυκίσκου παίζει και η μορφή του λυκίσκου που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια τόσο του στατικού όσο και του δυναμικού dry-hopping. Συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια του στατικού dry-hopping, βρέθηκε ότι η χρήση σφαιριδίων λυκίσκου αυξάνει την εκχύλιση λινολόλης και γερανιόλης κατά ~20%. Το δυναμικό dry-hopping συμβάλλει επίσης στην εκχύλιση των πτητικών ενώσεων του λυκίσκου, είτε χρησιμοποιούνται ολόκληροι κώνοι είτε σφαιρίδια λυκίσκου, και αυξάνει τη συνολική ένταση του αρώματος της μύρας, ενώ απαιτούνται μικρότερες ποσότητες λυκίσκου (-50% σε σύγκριση με τις ποσότητες που απαιτούνται στο στατικό dry-hopping). Σε κάθε περίπτωση, μελέτες έχουν αναφέρει ότι η ανάδευση κατά τη διάρκεια του dry-hopping μπορεί να μεταβάλλει τα αρωματικά χαρακτηριστικά του λυκίσκου και να τους προσδώσει έναν πιο ποώδη χαρακτήρα, ενώ ταυτόχρονα η ένταση και η διάρκεια της πικράδας, καθώς και η στυπτικότητα της μύρας μπορεί να αυξηθούν λόγω της αυξημένης εκχύλισης πολυφαινολών και χουμουλινονών. (Lafontaine & Shellhammer, 2018)

3.2.1. Στατικό dry-hopping

Για να πραγματοποιηθεί στατικό dry-hopping με μειωμένη εισαγωγή οξυγόνου στη δεξαμενή ζύμωσης κατά την προσθήκη του λυκίσκου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία συσκευή που ονομάζεται “Hop-Dropper” ή “Hop-Doser” (Εικόνα 6) και αποτελείται από

ένα θάλαμο από ανοξείδωτο ατσάλι, ο οποίος συνδέεται στην κορυφή της δεξαμενής ζύμωσης. Το πρώτο βήμα στη διαδικασία του στατικού dry-hopping είναι η τοποθέτηση της συσκευής στη δεξαμενή ζύμωσης με τη βαλβίδα κλειστή. Έπειτα, στη συσκευή προστίθεται ο λυκίσκος και το οξυγόνο απομακρύνεται με έγχυση CO₂. Η συσκευή αφήνεται να αποκτήσει την ίδια πίεση με αυτή της δεξαμενής ζύμωσης και έπειτα η βαλβίδα ανοίγεται, ώστε ο λυκίσκος να πέσει στη δεξαμενή. Η τεχνική αυτή αποτελεί μία ενδιαφέρουσα λύση για τη μείωση της εισαγωγής οξυγόνου κατά τη διαδικασία ζύμωσης ή ωρίμανσης της μπύρας, αλλά ο κύριος περιορισμός είναι η σύζευξη της συσκευής με τη δεξαμενή ζύμωσης. Ωστόσο, τα νεότερα σχέδια ζυμωτήρων διαθέτουν το τμήμα ζεύξης και πωλούνται μαζί με τη συσκευή Hop-Dropper για ευκολία.

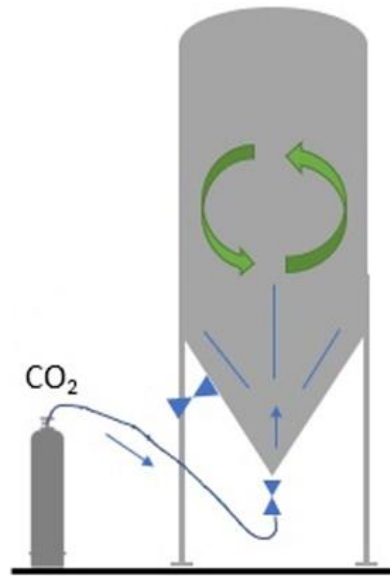


Εικόνα 6: Η συσκευή “Hop-Dropper”

- ***Έγχυση CO₂***

Η ιδέα της αύξησης της επιφάνειας επαφής της μπύρας με το λυκίσκο προέκυψε από την ανάγκη ανάπτυξης μίας ταχύτερης και αποτελεσματικότερης μεθόδου για την προσθήκη αρώματος στην μπύρα. Για αυτό το λόγο, προκειμένου να εξαχθούν καλύτερα οι αρωματικές ενώσεις του λυκίσκου κατά τη διάρκεια του στατικού dry-hopping, σε ορισμένα ζυθοποιεία γίνεται έγχυση διοξειδίου του άνθρακα CO₂ στην μπύρα από την

κάτω θύρα της δεξαμενής ζύμωσης ή ωρίμανσης, ώστε ο λυκίσκος να αναμοχλεύεται και να διατηρείται σε εναιώρημα (Εικόνα 7). Αυτό αυξάνει σημαντικά την εκχύλιση αρώματος λυκίσκου λόγω της αυξημένης επιφάνειας επαφής της μύρας με αυτόν. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι το άφρισμα και η πιθανότητα το CO₂ να εγκλωβίσει και να συμπαρασύρει αρωματικές ενώσεις του λυκίσκου, αν βρει έξοδο διαφυγής από το ζυμωτήρα.

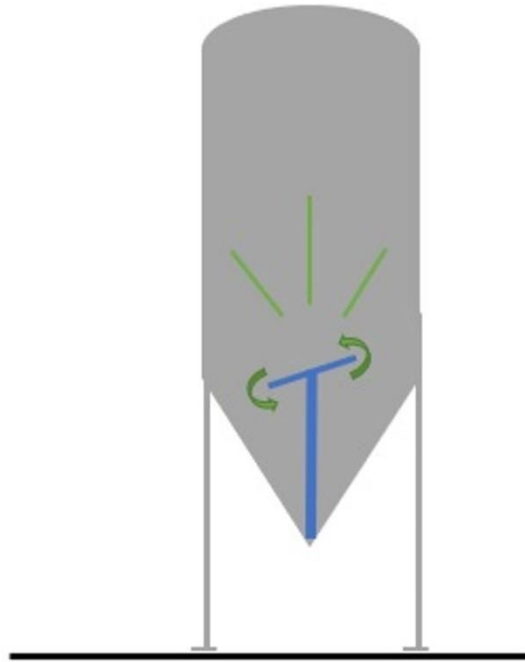


Εικόνα 7: Έγχυση CO₂ μέσα στη δεξαμενή ζύμωσης

- ***Dry hopping - Iso-Mix External Drive (IMXD)***

Μια νέα μέθοδος dry-hopping ξεκίνησε να εφαρμόζεται το 2017, κατά την οποία στον πάτο της δεξαμενής ζύμωσης υπάρχει τοποθετημένος ένας περιστροφικός αναμίκτης, ο οποίος περιστρέφεται από έναν εξωτερικό κινητήρα συνδεδεμένο σε έναν εσωτερικό άξονα. Επομένως, δεν υπάρχει επαφή μεταξύ του υγρού της δεξαμενής και των γранаζιών του αναμίκτη, γεγονός το οποίο επιτρέπει στο μηχανισμό να χειρίζεται υψηλές συγκεντρώσεις στερεάς ύλης, όπως σωματίδια λυκίσκου. Η μέθοδος αυτή επιταχύνει τη διάσπαση και διευκολύνει τη διασπορά στερεών σωματιδίων λυκίσκου στην μύρα, επομένως αυξάνεται η επιφάνεια επαφής της μύρας με το λυκίσκο και συμβάλλει στη μείωση της δόσης λυκίσκου και στην εξοικονόμηση χρόνου έως και 15%. Επίσης, το συγκεκριμένο σύστημα dry-hopping μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ζύμωσης, καθώς εμποδίζει την καθίζηση της ζύμης στον κώνο κατά τη

διάρκεια της ζύμωσης, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται η βέλτιστη επαφή μεταξύ ζύμης και ζυμώσιμων σακχάρων. Ακόμα κι αν η αγορά μίας μονάδας dry-hopping IMXD έχει υψηλό κόστος, αποδείχθηκε βιώσιμη για εγκαταστάσεις με παραγωγική χωρητικότητα άνω των 100 hL και επιλέγεται για τα πλεονεκτήματα της χρήσης της και τη μειωμένη δόση λυκίσκου που απαιτείται. (Gomes, et al., 2021)



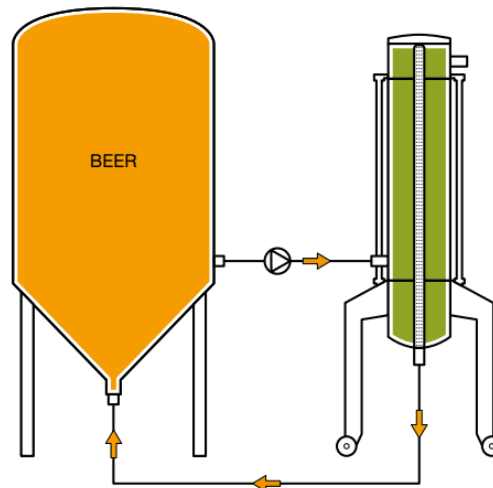
Εικόνα 8: Η μέθοδος Dry-hopping- Iso-Mix External Drive (IMXD)

3.2.2. Δυναμικό dry-hopping

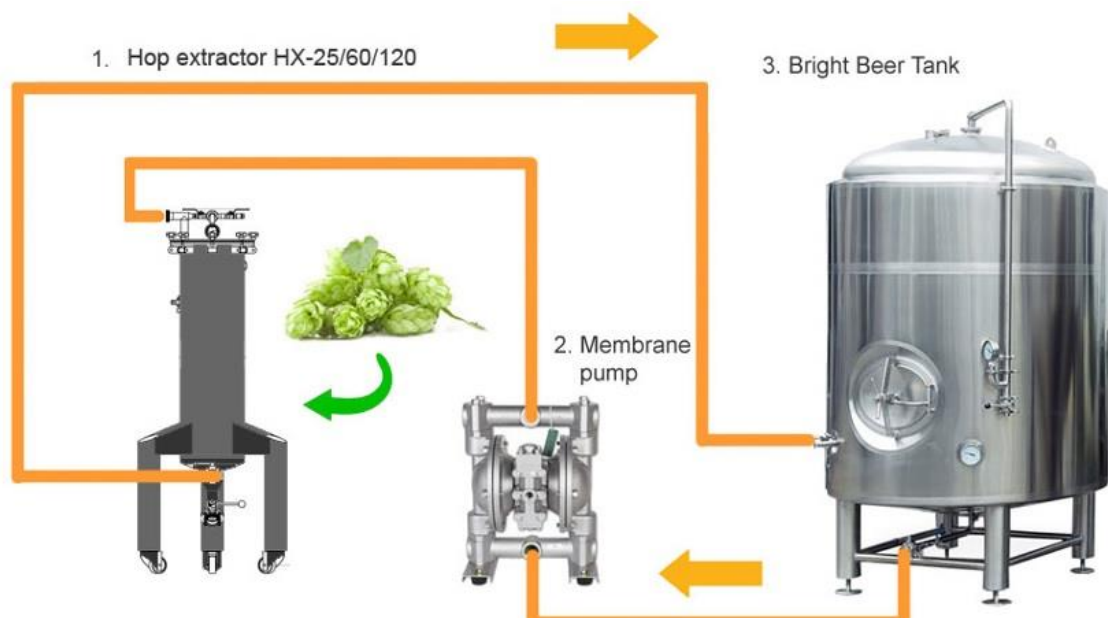
- *Χρήση του “Hop Gun”*

Το 2016 αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος, η οποία μειώνει σημαντικά το χρόνο του dry-hopping. Στην τεχνική αυτή, χρησιμοποιείται μία εξωτερική μονάδα που ονομάζεται “Hop Gun”, στην οποία προστίθεται ο λυκίσκος και αναδύεται από έναν ειδικό αναδευτήρα, ο οποίος διαλύει αποτελεσματικά το λυκίσκο, μέχρι να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός εκχύλισης των αρωματικών του ενώσεων. Τα πολύτιμα έλαια και οι γεύσεις του λυκίσκου απελευθερώνονται, ενώ τυχόν υπολειπόμενα μεγάλα σωματίδια διαχωρίζονται από αυτά τα προϊόντα, καθώς συγκρατούνται σε ένα ειδικά αναπτυγμένο διάτρητο κερί στο εσωτερικό της συσκευής. Έπειτα, η μύρα διαχέεται στη συσκευή

αυτή μέσω μίας βαλβίδας διάχυσης και έτσι επιτυγχάνεται μία πιο ομοιογενής έγχυση των συστατικών του λυκίσκου σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους dry-hopping, καθώς όλη η ποσότητα της μύρας έρχεται σε επαφή με το λυκίσκο. Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας για τη χρήση αυτής της μεθόδου είναι η μείωση της ποσότητας του λυκίσκου που χρησιμοποιείται.



Εικόνα 9: Δυναμικό dry hopping με χρήση της συσκευής “Hop Gun”



Εικόνα 10: Η κυκλοφορία της μύρας μέσω αντλίας μεταξύ της δεξαμενής ζύμωσης και μίας εξωτερικής μονάδας που περιέχει λυκίσκο.

(Podeszwa & Harasym, 2016)

3.2.3. Dry-hopping κατά την πρωτογενή ζύμωση

Είτε σε βιομηχανικό επίπεδο είτε σε επίπεδο μικροζυθοποιών και οικοζυθοποίησης, η προσθήκη του λυκίσκου στο ψυγμένο γλεύκος μπορεί να γίνει κατά την πρωτογενή ή τη δευτερογενή ζύμωση (ή ωρίμανση) της μπύρας. Στις βιομηχανίες, η πιο συνηθισμένη τεχνική εξάλειψης του οξυγόνου είναι η προσθήκη του λυκίσκου σε κυλινδρική δεξαμενή CCT, από την οποία απομακρύνεται το οξυγόνο με έγχυση CO₂ και έπειτα πληρώνεται με μπύρα.

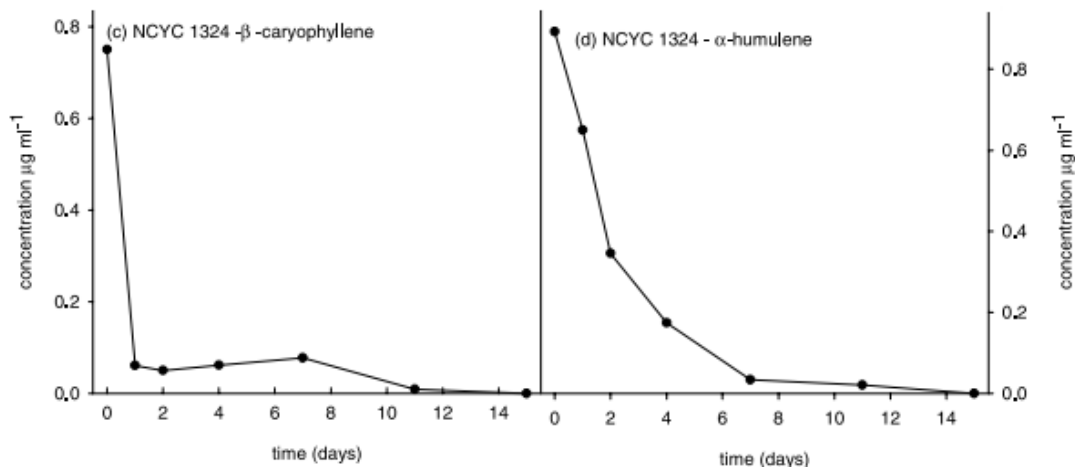
Στο στάδιο της πρωτογενούς ζύμωσης, δηλαδή το στάδιο της μετατροπής των σακχάρων από τις ζύμες σε αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα CO₂, το dry-hopping δεν έχει βέλτιστα αποτελέσματα. Η ανάδευση του γλεύκους σε συνδυασμό με την παραγωγή και το άφρισμα και τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα, ευνοεί τη μερική απομάκρυνση των πτητικών αρωματικών ενώσεων του λυκίσκου από την μπύρα, όπως θα γινόταν και κατά τη διάρκεια του βρασμού, αν και κάποιες από τις ουσίες του λυκίσκου θα διατηρηθούν. Ωστόσο, ορισμένοι ζυθοποιοί προτιμούν να πραγματοποιήσουν το dry-hopping σε αυτό το στάδιο (προς το τέλος του), καθώς το περισσότερο -αν όχι όλο- το οξυγόνο θα μεταβολιστεί από τη μαγιά, πριν μπορέσει να οξειδώσει σημαντικά την μπύρα τους. (Wolfe, 2012; Million, 2003)

Ένα ακόμα πιθανό μειονέκτημα του dry-hopping κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς ζύμωσης είναι η πιθανότητα οι ενώσεις του λυκίσκου να δεσμεύονται από τη ζύμη και να απομακρύνονται από την μπύρα μετά τη ζύμωση, όταν η ζύμη κροκιδώνεται. Αυτό μπορεί ωστόσο να είναι κάποιες φορές ωφέλιμο, καθώς με αυτό τον τρόπο μειώνονται οι πολυφαινόλες που εκχυλίζονται από το λυκίσκο, οι οποίες όταν βρίσκονται σε πολύ υψηλή συγκέντρωση προκαλούν μία σκληρή πικράδα και στυπτικότητα στο στόμα.

Βιομετασχηματισμός ενώσεων λυκίσκου

Καθώς το dry-hopping πραγματοποιείται συχνά κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς ζύμωσης, γίνεται κατανοητό ότι υπάρχει πιθανότητα η μαγιά να μεταβολίσει διάφορα συστατικά του λυκίσκου, με αποτέλεσμα να επηρεαστεί το άρωμα και η γεύση της

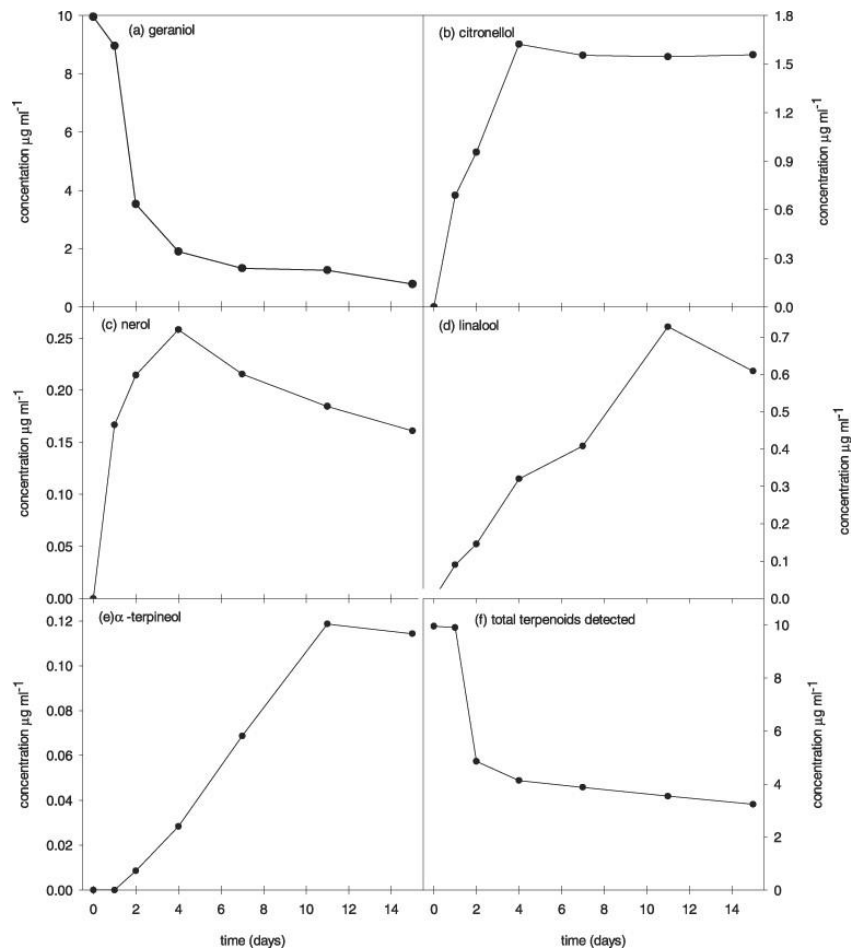
μπύρας. Τα υδρογονανθρακικά τερπένια δεν υφίστανται βιομετασχηματισμό, αλλά έχει βρεθεί ότι μετά τη δράση της ζύμης διατηρούνται στην μπίρα μόνο πολύ μικρές και μη ανιχνεύσιμες ποσότητες α -χουμουλενίου και β -καρυοφυλλενίου (Εικόνα 11), ενώ το μυρκένιο απομακρύνεται πλήρως και δεν έχουν παρατηρηθεί προϊόντα που μπορεί να προκύπτουν από τη βιομετατροπή του. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην εξάτμισή τους λόγω της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα, είτε στη δράση των υδρόφοβων κυτταρικών μεμβρανών της ζύμης, οι οποίες μπορούν να απομακρύνουν τα τερπένια από το διάλυμα δρώντας ως “finings”, δηλαδή ουσίες που συνήθως προστίθενται κατά την ολοκλήρωση της επεξεργασίας της μπίρας και χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων για τη βελτίωση της διαύγειας, της γεύσης και του αρώματος.



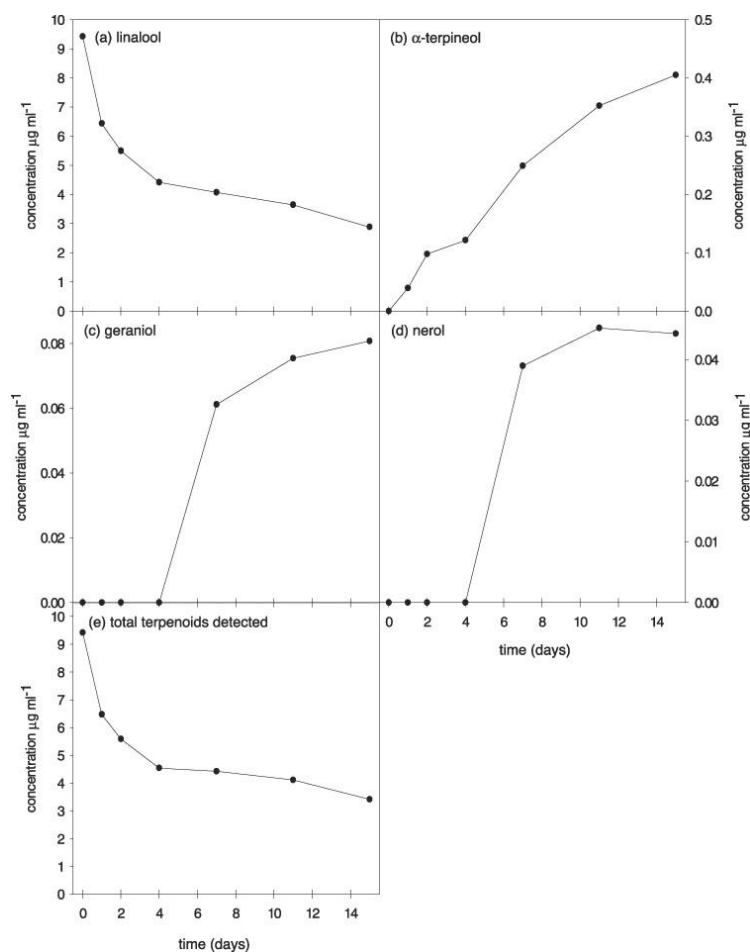
Εικόνα 11: Η μείωση της συγκέντρωσης του β -καρυοφυλλενίου (c) και του α -χουμουλενίου (d) παρουσία του σακχαρομύκητα *S. bayanus* σε μπίρα σε χρονικό διάστημα 15 ημερών, έπειτα από ανάλυση με GC-MS.

Αντίθετα, οι τερπενικές αλκοόλες υφίστανται βιομετασχηματισμό παρουσία μαγιάς. Ο King και ο Dickinson απέδειξαν ότι μέσω της δράσης του σακχαρομύκητα *S. Cerevisiae*, η γερανιόλη υφίσταται βιομετατροπή κυρίως προς κιτρνελλόλη, η οποία έχει γλυκό, φρουτώδες άρωμα εσπεριδοειδών και τριαντάφυλλου. Ταυτόχρονα παράγονται μικρές ποσότητες νερόλης και λιναλοόλης, οι συγκεντρώσεις των οποίων αυξάνονται αρχικά, αλλά μετά ξεκινούν να μειώνονται, και α -τερπινεόλης, η οποία παράγεται με σταθερό ρυθμό. (Εικόνα 12). Επιπλέον, κατά το βιομετασχηματισμό της γερανιόλης κατά την πρωτογενή ζύμωση γίνεται ταυτόχρονη παραγωγή οξικού γερανυλίου και οξικού κιτρνελλυλεστέρα. Η λιναλοόλη παρουσία του *S. cerevisiae* υφίσταται

βιομετασχηματισμό προς λιγότερες ενώσεις σε σχέση με τη γερανιόλη, με κυριότερη την α -τερπινεόλη, με άρωμα πασχαλιάς, η οποία σχηματίζεται με σταθερούς ρυθμούς και συνεχίζει να αυξάνεται ακόμα και 15 ημέρες μετά την έναρξη της ζύμωσης, ενώ παράγονται μικρές ποσότητες γερανιόλης και νερόλης (Εικόνα 13).



Εικόνα 12: Βιομετατροπή της γερανιόλης (a) από το σακχαρομύκητα *S. cerevisiae* σε κιτρονελλόλη (b), νερόλη (c), λιναλοόλη (d) και α -τερπινεόλη (e) και η συνολική συγκέντρωση των τερπενοειδών (f) σε μύρα σε χρονικό διάστημα 15 ημερών, έπειτα από ανάλυση με GC-MS.



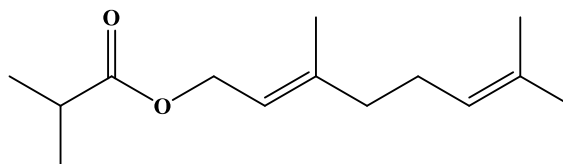
Εικόνα 13: Βιομετατροπή της λιναλοόλης (a) από το σακχαρομύκητα *S. cerevisiae* σε α-τερπινεόλη (b), γερανιόλη (c), νερόλη (d) και η συνολική συγκέντρωση των τερπενοειδών (e) σε μύρα σε χρονικό διάστημα 15 ημερών, έπειτα από ανάλυση με GC-MS.

(King & Dickinson, 2003)

Για να αποκτήσει η μύρα το μέγιστο δυνατό άρωμα, οι ζυθοποιοί χρησιμοποιούν διαφορετικές ποικιλίες λυκίσκου ανάλογα με τις συγκεντρώσεις τους σε πτητικές και πρόδρομες ενώσεις λυκίσκου. Οι πρόδρομες ενώσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές εάν ο λυκίσκος προστεθεί πριν από την πρωτογενή ζύμωση ή παρουσία ζύμης, επειδή μπορούν να απελευθερώσουν δεσμευμένες πτητικές ενώσεις του λυκίσκου μέσω της δραστηριότητας των ενζύμων και της ζύμης και να οδηγήσουν σε αυξημένο άρωμα στο τελικό προϊόν. Προσφάτως, έγινε η κατηγοριοποίηση των ποικιλιών του λυκίσκου που είναι πλούσιες σε γερανιόλη και παράγουν μεγάλο ποσοστό κίτρονελλόλης, που συνεισφέρει θετικά στο άρωμα της μύρας, ανάλογα με το αν είναι πλούσιες σε ελεύθερη γερανιόλη ή σε πρόδρομες ενώσεις γερανιόλης. Ποικιλίες λυκίσκου όπως οι Motueka,

Bravo, Cascade, Citra, Mosaic, Sorachi Ace, είναι πλούσιες σε ελεύθερη γερανιόλη και περιέχουν μικρά ποσοστά προδρόμων γερανιόλης. Οι ποικιλίες Vic Secret, Comet, Hallertau Blanc, Polaris, Amarillo και Summit περιέχουν κυρίως πρόδρομες ενώσεις γερανιόλης σε υψηλά ποσοστά και μικρότερα ποσοστά ελεύθερης γερανιόλης. Με την προσθήκη λυκίσκου πλούσιου σε πρόδρομα γερανιόλης στην μύρα είτε πριν είτε κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, η μαγιά μπορεί να μετατρέψει πτητικές άοσμες ενώσεις με υψηλά όρια ανίχνευσης σε αρωματικές ενώσεις με χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Αντίθετα, ο λυκίσκος με υψηλά ποσοστά ελεύθερης γερανιόλης είναι καταλληλότερος για dry-hopping μετά το πέρας της ζύμωσης, καθώς περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις ισχυρών πτητικών αρωματικών ενώσεων προς εκχύλιση και δεν είναι απαραίτητη η παρουσία μαγιάς.

Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς ζύμωσης οι μεθυλεστέρες που περιέχονται στο έλαιο του λυκίσκου υδρολύονται ή μετεστεροποιούνται, με αποτέλεσμα την παραγωγή αλκοόλης και των αντίστοιχων αιθυλεστέρων. Έτσι, πέρα από τη γερανιόλη που παρέχουν τα έλαια του λυκίσκου, ένα μεγάλο ποσοστό της γερανιόλης στην μύρα που έχει υποβληθεί στη διαδικασία του dry-hopping κατά την πρωτογενή ζύμωση, προέρχεται πιθανότατα από την υδρόλυση του ισοβουτυρικού γερανυλίου (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Το ισοβουτυρικό γερανύλιο

Είναι γνωστό ότι κατά την πρωτογενή ζύμωση παράγονται νέες πολυλειτουργικές θειόλες, καθώς εκκρίνεται υδρόθειο από τη μαγιά και οι αλλυλικές αλκοόλες του λυκίσκου μπορούν να μετατραπούν σε σουλφανυλαλκυλαλκοόλες, όπως η 2- και η 3-σουλφανυλ-3-μεθυλοβουτανόλη, οι οποίες έχουν άρωμα κρεμμυδιού. Επίσης, είναι πιθανό να πραγματοποιείται υδρόλυση των προϊόντων προσθήκης της κυστεΐνης του λυκίσκου από τις β-λυάσες των ζυμών. Έτσι, οι ποικιλίες λυκίσκου με υψηλότερες συγκεντρώσεις προδρόμων θειόλης (π.χ. Saaz, Hallertau Perle και Calypso) απελευθερώνουν πολύ ισχυρές ελεύθερες θειόλες κατά τη διάρκεια της ζύμωσης μέσω της δραστηριότητας της ζύμης β-λυάσης, ενώ οι ποικιλίες λυκίσκου με υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης θειόλης (π.χ. Bravo, Citra, Hallertau Cascade και Simcoe)

περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες ελεύθερων πτητικών ενώσεων που μπορούν να εκχυλισθούν και πρέπει να χρησιμοποιούνται στο dry-hopping μετά τη ζύμωση. (Lafontaine & Shellhammer, 2019; Takoi, et al., 2017, Peacock, et al., 1981, Nizet, et al., 2013))

Επομένως, είναι εμφανές ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ζύμης και των ενώσεων του λυκίσκου κατά τη διάρκεια του dry-hopping μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στο τελικό προϊόν, καθώς προκύπτουν πολλές επιθυμητές χημικές ενώσεις, που έχουν θετική συνεισφορά στο άρωμα της μύρας. Εάν ένας ζυθοποιός στοχεύει στην παραγωγή μύρας με αμιγές άρωμα λυκίσκου, θα ήταν ωφέλιμο να προσθέσει το λυκίσκο μετά την αφαίρεση της βιομάζας της ζύμης από το σύστημα, δηλαδή κατά τη δευτερογενή ζύμωση.

Το κλασικό hopping, δηλαδή η προσθήκη λυκίσκου κατά το βρασμό του γλεύκους, ακολουθούμενο έπειτα από το dry-hopping στην πρωτογενή ζύμωση, οδηγεί στην παραγωγή μπυρών που περιέχουν τα θερμικά προϊόντα αποικοδόμησης των αιθέριων ελαίων που επέζησαν από τη διαδικασία βρασμού, τα αμετάβλητα αιθέρια έλαια που προέρχονται κατευθείαν από το λυκίσκο και τις μετασχηματισμένες από τη ζύμη ενώσεις του λυκίσκου. Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε επομένως να αποτελεί μία ιδανική λύση για να αποκτήσει η μύρα πλούσια πικράδα και έντονο άρωμα λυκίσκου. (Wolfe, 2012)

- ***Προσθήκη ζάχαρης ταυτόχρονα με την προσθήκη του ξηρού λυκίσκου***

Μετά την ολοκλήρωση της ενεργούς ζύμωσης και ενώ η μύρα παραμένει στη βέλτιστη θερμοκρασία ζύμωσης για τη ζύμη που χρησιμοποιείται, θα μπορούσε να γίνει η προσθήκη του ξηρού λυκίσκου με ταυτόχρονη προσθήκη μίας μικρής ποσότητας ζάχαρης. Έτσι, ενώ η ζύμη καταναλώνει την προστεθειμένη ζάχαρη, μπορεί να μεταβολίσει τυχόν οξυγόνο που εισάγεται κατά την προσθήκη λυκίσκου. (Marshall, 2019)

3.2.4. Dry-hopping κατά τη δευτερογενή ζύμωση

Το στάδιο της δευτερογενούς ζύμωσης (ή ωρίμανσης) της μύρας θεωρείται γενικά η καταλληλότερη στιγμή για να πραγματοποιηθεί το dry-hopping, ιδίως μετά την

αποζύμωση. Αρχικά, το γλεύκος έχει ήδη ζυμωθεί ως επί το πλείστον, επομένως η αλκοόλη που έχει παραχθεί και το χαμηλό pH συμβάλλουν στην αναστολή της δράσης τυχόν βακτηρίων που μπορεί να φέρει ο μη απολυμασμένος λυκίσκος. Επίσης, μετά την πρωτογενή ζύμωση τελειώνει η παραγωγή και το έντονο άφρισμα του διοξειδίου του άνθρακα CO₂, οπότε οι αρωματικές ενώσεις του λυκίσκου δεν κινδυνεύουν να εγκλωβιστούν στις φυσαλίδες του και να συμπαρασυρθούν εκτός μύρας. Επιπλέον, εάν η δευτερογενής ζύμωση της μύρας λάβει χώρα στο ίδιο δοχείο με την πρωτογενή ζύμωση, η μαγιά που έχει κατακαθίσει στον πάτο του δοχείου απορρίπτεται συνήθως πριν γίνει η προσθήκη του λυκίσκου. Ο χρόνος προσθήκης εξαρτάται και από το χρόνο ωρίμανσης και τον τρόπο προσθήκης, καθώς θα πρέπει να αποφεύγεται η παρατεταμένη παρουσία του λυκίσκου για πολλές μέρες/εβδομάδες, αν η ωρίμανση δεν έχει τελειώσει.

Οι μικροζυθοποιίες και οι οικιακοί ζυθοποιοί χρησιμοποιούν πιο απλά συστήματα για το dry-hopping. Ως δευτερογενείς ζυμωτήρες συνήθως χρησιμοποιούνται γυάλινα δοχεία με στενούς λαιμούς. Η μύρα μεταφέρεται στα δοχεία αυτά μετά την πρωτογενή ζύμωση και αφήνεται να ωριμάσει. Ο στενός κωνικός λαιμός μειώνει την επιφάνεια της μύρας με την οποία μπορεί να έρθει σε επαφή το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και να προκαλέσει οξείδωση, ενώ ταυτόχρονα δημιουργεί ένα κανάλι μέσω του οποίου το οξυγόνο μπορεί να διοχετευτεί προς τα έξω μέσω ενός σωλήνα. Ο λυκίσκος μπορεί να τοποθετηθεί μέσα σε υφασμάτινο σάκο, όμως είναι πολύ δύσκολη η εισαγωγή και στη συνέχεια η απομάκρυνσή του από το στενό λαιμό των δοχείων. Για αυτό είναι προτιμότερο ο λυκίσκος να τοποθετείται απλά μέσα στο δοχείο και να απομακρύνεται με φιλτράρισμα πριν την εμφιάλωση. Άλλη λύση είναι η χρήση ενός κάδου ζύμωσης με μεγάλο άνοιγμα για να πραγματοποιηθεί η δευτερογενής ζύμωση, στον οποίο ο λυκίσκος τοποθετείται μέσα σε τσάντα από μουσελίνα. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι ο κάδος ζύμωσης σε αντίθεση με τα γυάλινα δοχεία δεν είναι διαφανής, επομένως η διαδικασία της ωρίμανσης παρακολουθείται πιο δύσκολα.



Εικόνα 14 : Dry-hopping σε γυάλινο δοχείο κατά τη δευτερογενή ζύμωση της μύρας

- ***Dry-hopping σε βαρέλι***

Σε αυτή τη μέθοδο ο λυκίσκος πρέπει να τοποθετηθεί σε μια τσάντα από μουσελίνα μέσα στο βαρέλι, διαφορετικά υπάρχει ο κίνδυνος να καταλήξει λυκίσκος στο τελικό προϊόν. Για να αποφευχθεί η εισαγωγή ατμοσφαιρικού οξυγόνου O_2 στο σύστημα, πρέπει πρώτα να τοποθετηθεί ο σάκος με το λυκίσκο στο βαρέλι και μετά το οξυγόνο να εκδιωχθεί με την έκχυση διοξειδίου του άνθρακα CO_2 μέσα στο βαρέλι, πριν πληρωθεί με μύρα. Μία ανησυχία για το dry-hopping στο βαρέλι είναι η παρατεταμένη διάρκεια που ο λυκίσκος έρχεται σε επαφή με την μύρα. Μετά από 3 έως 7 ημέρες στο βαρέλι, η εκχύλιση των αρωματικών ενώσεων του λυκίσκου μειώνεται σημαντικά. Στην πραγματικότητα, εάν ο λυκίσκος παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα μέσα στο βαρέλι, υπάρχει πιθανότητα η μύρα να αναπτύξει δυσάρεστες χορτώδεις ή άλλες περίεργες γεύσεις. (Million, 2003)

Εκτός από τις παραπάνω, υπάρχουν κάποιες τεχνικές που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην οικοζυθοποίηση, οι οποίες είναι καινοτόμες αλλά όχι ιδιαίτερα πρακτικές.

- ***The French Press***

Σε αυτή την τεχνική μπορούν να προστεθούν σφαιρίδια λυκίσκου μέσα στον παρασκευαστή τσαγιού και αφού αφεθούν για λίγη ώρα σε επαφή με την μύρα, το έμβολο πιέζεται και η μύρα αποχύνεται σε ποτήρι χωρίς σωματίδια λυκίσκου. Καθώς η πίεση που ασκείται με το έμβολο εκτονώνει διοξείδιο του άνθρακα, η μύρα θα είναι ελαφρώς πιο επίπεδη, αλλά αυτή η μέθοδος είναι ένας εύκολος και γρήγορος τρόπος η μύρα να γίνει πιο αρωματική πριν την άμεση κατανάλωσή της.



Εικόνα 15: Η τεχνική dry-hopping “The French Press”

- ***Keg-hopping***

Μιμούμενη την τεχνική του dry-hopping σε βαρέλι, σε αυτή την τεχνική ο λυκίσκος τοποθετείται σε έναν υφασμάτινο σάκο ή σε ένα σουρωτήρι και προστίθεται απευθείας στο στόμιο ενός βαρελιού μικρών διαστάσεων (keg). Με αυτή τη μέθοδο η μύρα αποκτά πολύ έντονο άρωμα λυκίσκου, καθώς η ροή της μύρας συναντά το λυκίσκο και περνά από μέσα του πριν πέσει στο ποτήρι. Το αρνητικό αυτής της μεθόδου είναι ότι η μύρα θα πρέπει να καταναλωθεί μέσα σε περίοδο 2-3 εβδομάδων, αλλά είναι ιδανική για άμεση κατανάλωση λόγω του φρέσκου αρώματος που αποκτά. (Stange, 2015)



Εικόνα 16: Η τεχνική dry-hopping “Keg-hopping”

Θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του dry-hopping

Η θερμοκρασία της μύρας κατά τη διάρκεια του dry-hopping καθορίζει το ρυθμό με τον οποίο εκχυλίζονται οι ενώσεις του λυκίσκου στην μύρα. Όταν η μύρα βρίσκεται σε μια τυπική θερμοκρασία ζύμωσης (18-20°C) αυξάνεται ο ρυθμός εκχύλισης των συστατικών του λυκίσκου και είναι δυνατόν μέσα σε 24 ώρες να έχει επιτευχθεί η πλήρης εξαγωγή τους. Όταν το dry-hopping πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο ρυθμός εκχύλισης μειώνεται ελαφρώς. Στους 14 °C η πλήρης εκχύλιση των συστατικών του λυκίσκου μπορεί να ολοκληρωθεί σε 2-3 ημέρες. Ένα από τα οφέλη του dry-hopping σε ψυχρότερες θερμοκρασίες είναι η μείωση της εκχύλισης πολυφαινολών.

Για να πραγματοποιηθεί dry-hopping σε χαμηλότερη θερμοκρασία με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του κινδύνου οξείδωσης της μύρας, θα πρέπει ο ζυμωτήρας να σφραγιστεί για να αποφευχθεί η απορρόφηση αέρα, καθώς η μύρα συστέλλεται κατά την ψύξη και δημιουργείται κενό. Για αυτό το λόγο είναι καλό ο ζυμωτής να είναι συνδεδεμένος με αντλία CO₂, ώστε να απορροφάται αέριο όσο η μύρα είναι κρύα. (Marshall, 2019)

Χρόνος διάρκειας του dry-hopping

Ο λυκίσκος μπορεί να δώσει σημαντικά επίπεδα αρώματος τις πρώτες 24 ώρες και ο ιδανικός χρόνος επαφής της μύρας με το λυκίσκο είναι 3-5 ημέρες. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, το ποσοστό του αρώματος αυξάνεται αλλά με πιο αργούς ρυθμούς. Ορισμένοι ζυθοποιοί αφήνουν το λυκίσκο στους ζυμωτήρες για 1-2 εβδομάδες πριν την εμφιάλωσή της, αλλά περισσότερος χρόνος dry-hopping μπορεί να οδηγήσει σε δυσάρεστη γεύση χόρτου. Επίσης, τα σφαιρίδια λυκίσκου και οι ολόκληροι κώνοι ή τα βύσματα απελευθερώνουν τα συστατικά τους με διαφορετικό ρυθμό. Οι αρωματικές ενώσεις των σφαιριδίων εκχυλίζονται σε μόλις 1-2 ημέρες, ενώ η εκχύλιση των συστατικών των ελεύθερων κώνων μπορεί να διαρκέσει 1 εβδομάδα ή περισσότερο. (Giovanisci, 2019)

3.3. Ο λυκίσκος στο dry-hopping

3.3.1. Μορφές λυκίσκου

Στο dry-hopping μπορούν να χρησιμοποιηθούν ολόκληροι κώνοι, σφαιρίδια (pellets) ή βύσματα (plugs) λυκίσκου. Κάθε μορφή λυκίσκου παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα στη χρήση της. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο λυκίσκος, και ειδικά ολόκληροι οι κώνοι, μετά το dry-hopping και την εκχύλιση των αιθέριων ελαίων που περιέχουν, δε χάνουν την αξία τους και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, καθώς διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της αρχικής τους περιεκτικότητας σε α-οξέα και εξακολουθούν να έχουν δυναμικό πικρότητας. Ωστόσο, οι ζυθοποιοί δε χρησιμοποιούν ξανά το λυκίσκο που έχει ήδη συμμετάσχει σε dry-hopping. (Wolfe, 2012)

- **Ολόκληροι κώνοι**

Οι κώνοι λυκίσκου παρέχουν στην μύρα το καλύτερο άρωμα και γεύση, όμως όπως προαναφέρθηκε έχουν μειωμένη ζωή αποθήκευσης και κατά την παραμονή τους μέσα στο γλεύκος απορροφούν υγρό και διογκώνονται, με αποτέλεσμα να χάνεται ποσότητα μύρας. Επίσης, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας που διαθέτουν σε σχέση με τα σφαιρίδια, η οποία φέρει ρωγμές λόγω ανατομίας, έχουν εγκλωβισμένο οξυγόνο που μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση της μύρας. Η πιθανότητα οξείδωσης της μύρας αυξάνεται περαιτέρω με τη χρήση ολόκληρων κώνων λυκίσκου, καθώς όταν προστεθούν στο υγρό επιπλέον, επομένως είναι πολύ εύκολο να έρθουν σε επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Σε επίπεδο οικοζυθοποίησης αυτό μπορεί να λυθεί αν ο λυκίσκος τοποθετηθεί σε σάκο, ο οποίος μένει σταθερός στον πάτο του γυάλινου δοχείου με χρήση αποστειρωμένων ανοξειδωτών βαριδίων, ενώ σε επίπεδο βιομηχανίας η παρουσία οξυγόνου ελαχιστοποιείται αν πληρωθούν οι δεξαμενές με CO₂.

- **Σφαιρίδια (pellets)**

Τα σφαιρίδια λυκίσκου έχουν πολύ μεγαλύτερη ζωή αποθήκευσης και είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμα, καθώς δεν επιπλέον. Συνήθως τοποθετούνται σε σάκο από μουσελίνα, όμως όταν έρθουν σε επαφή με το γλεύκος διασπώνται σχεδόν αμέσως σε μικρά

σωματίδια και αν ο σάκος δε διαθέτει πολύ μικρές οπές ώστε να τα συγκρατήσει, υπάρχει κίνδυνος να καταλήξουν στην τελική μπύρα. Επιπλέον, όταν τα σφαιρίδια διασπαστούν, μπορούν να προκαλέσουν μία ξαφνική έκρηξη αφρού, καθώς παρέχουν στο CO₂ χιλιάδες θέσεις πυρήνωσης για να εκτονωθεί. Για αυτό το λόγο, η προσθήκη λυκίσκου σε γεμάτο δοχείο πρέπει να γίνεται αργά και προσεκτικά.

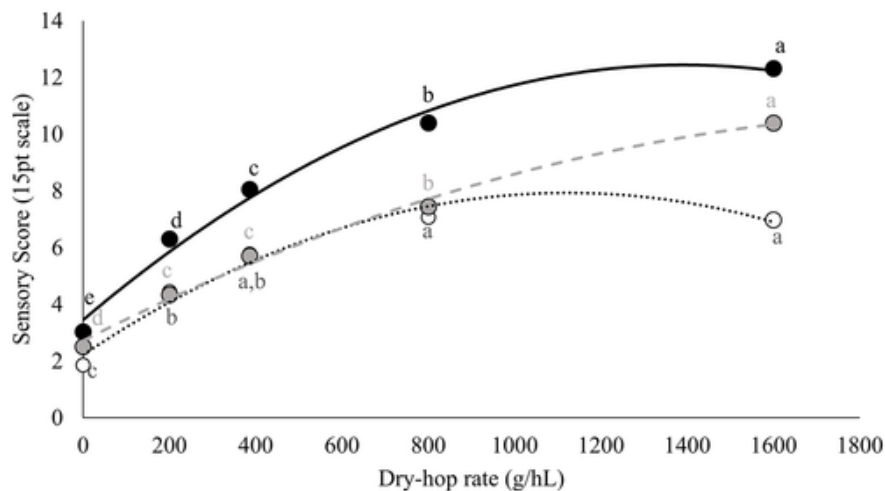
- **Βύσματα (plugs)**

Τα βύσματα είχαν εξαρχής σχεδιαστεί ειδικά για το dry-hopping και λειτουργούν αρκετά καλά για το σκοπό αυτό. Όπως έχει προαναφερθεί, είναι πιο ανθεκτικά από τα σφαιρίδια και διαθέτουν τα πλεονεκτήματα των ολόκληρων κώνων, ενώ παραμένουν για περισσότερο καιρό από αυτούς φρέσκα. Είναι εύκολο να υπολογιστεί η ποσότητά τους χωρίς να ζυγιστούν (δεδομένου ότι όλα τα βύσματα παρασκευάζονται με το ίδιο σταθερό βάρος), να τοποθετηθούν σε έναν σάκο και να χωρέσουν μέσα από το στενό λαιμό ενός γυάλινου δοχείου. (Giovanisci, 2019; Million, 2003). Σήμερα δεν κυκλοφορούν ευρέως.

3.3.2. Ποσότητες και ποικιλίες λυκίσκου

Αν και δεν είναι υποχρεωτικό να εφαρμοστεί μία συγκεκριμένη αναλογία γραμμαρίων λυκίσκου ανά λίτρο μπύρας κατά τη διαδικασία του dry-hopping, καθώς οι οικοζυθοποιοί μπορούν να αποφασίσουν τη δόση του λυκίσκου ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που θέλουν να αποκτήσει η μπύρα τους, μία συνηθισμένη δοσολογία είναι 28–56 g λυκίσκου για παρτίδα μπύρας 19 L. Θα αναμενόταν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του λυκίσκου που χρησιμοποιείται για dry-hopping, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συνολική ένταση του αρώματος λυκίσκου, αλλά και η απώλεια σε υγρό. Ωστόσο, οι Lafontaine και Shellhammer παρατήρησαν μία μη γραμμική σχέση μεταξύ τους (Εικόνα 17). Αν και φαίνεται ότι η συνολική ένταση του αρώματος αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του λυκίσκου που προστίθεται στο dry-hopping, σε συγκέντρωση 1600 g/hL υπάρχει φθίνουσα απόδοση, ενώ φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο υψηλότερων συγκεντρώσεων σε ό,τι αφορά την ένταση του χαρακτήρα εσπεριδοειδών. Η ποιότητα του αρώματος φαίνεται ότι αλλάζει σε σχέση με τη συγκέντρωση του λυκίσκου. Σε μικρές συγκεντρώσεις λυκίσκου, ο χαρακτήρας εσπεριδοειδών φάνηκε να αυξάνεται με παρόμοιους ρυθμούς με το χαρακτήρα

βοτάνων/τσαγιού, αλλά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ο συνολικός χαρακτήρας του αρώματος λυκίσκου ήταν κυρίως βότανα/τσάι. Αυτό είναι απόδειξη ότι η προσθήκη λυκίσκου σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στο dry-hopping μπορεί να μην έχει απαραίτητα ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης του αρώματος λυκίσκου και ότι η ποιότητα του αρώματος λυκίσκου στην μύρα μεταβάλλεται ανάλογα με τη συγκέντρωσή του. Η συνήθης συγκεντρώσεις προσθήκης λυκίσκου είναι μεταξύ 2-8 gr/L, με επικρατεστερες αυτές των 4-6gr/L, αλλά υπάρχουν ζύθοι στους οποίους έχουν χρησιμοποιηθεί ως και 25gr/L, με σημαντική φύρα στην ποσότητα της μύρας.

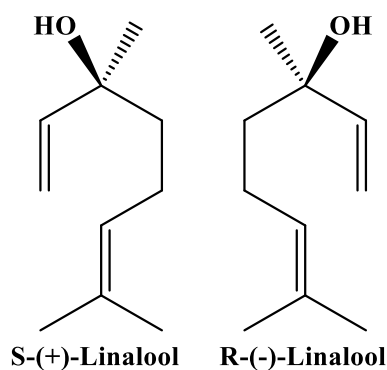


Εικόνα 17: Μέσες τιμές της συνολικής έντασης του αρώματος λυκίσκου (μαύροι κύκλοι), του χαρακτήρα βοτάνων/τσαγιού (γκρι κύκλοι) και του χαρακτήρα εσπεριδοειδών (άσπροι κύκλοι) συναρτήσεως της συγκέντρωσης του λυκίσκου που χρησιμοποιείται στο dry-hopping

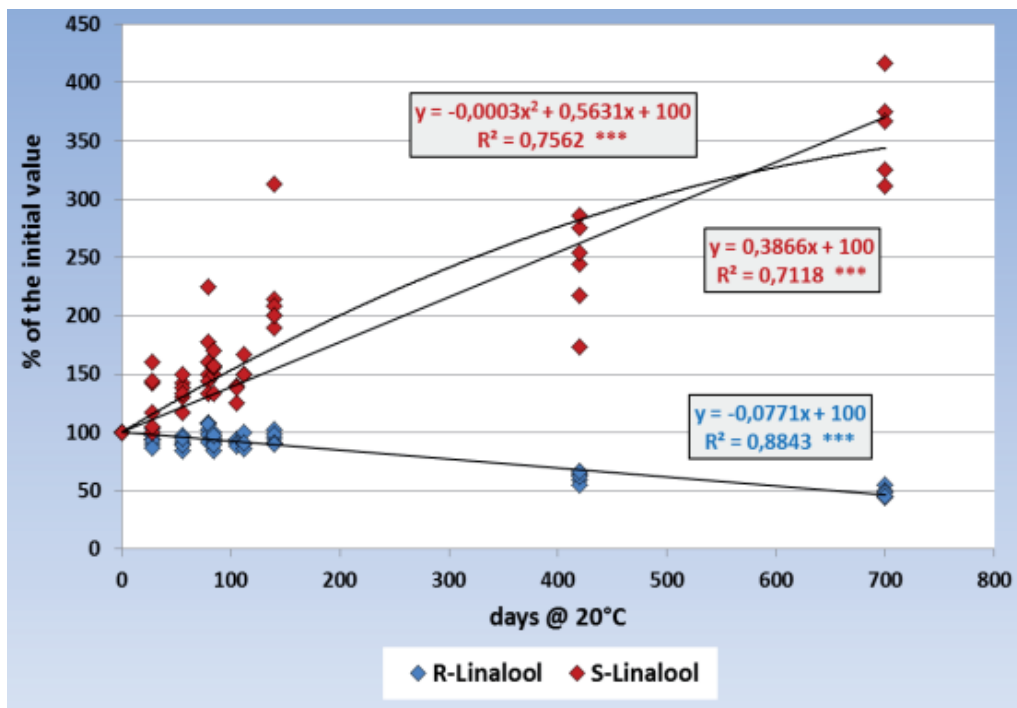
Σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά της μύρας παίζει, επίσης, η ποικιλία του λυκίσκου που θα χρησιμοποιηθεί στο dry-hopping. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι ποικιλίες διπλής χρήσεως ή οι αρωματικές ποικιλίες λυκίσκου με ποσοστά α-οξέος < 6%. Ορισμένες ποικιλίες λυκίσκου που χρησιμοποιούνται συνήθως για το dry-hopping είναι οι Saaz, Tettnanger, Hallertauer, Goldings, Fuggles, Cascade και Willamette. Όμοια με τη δοσολογία, η ποικιλία του λυκίσκου που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από το όραμα των ζυθοποιών για τη γεύση και το άρωμα του προϊόντος τους. (Νεραντζής, Ταταρίδης, & Κεχαγιά, 2014; Million, 2003, Lafontaine & Shellhammer, 2018)

3.3.3. Σταθερότητα αρώματος μύρας μετά από dry-hopping

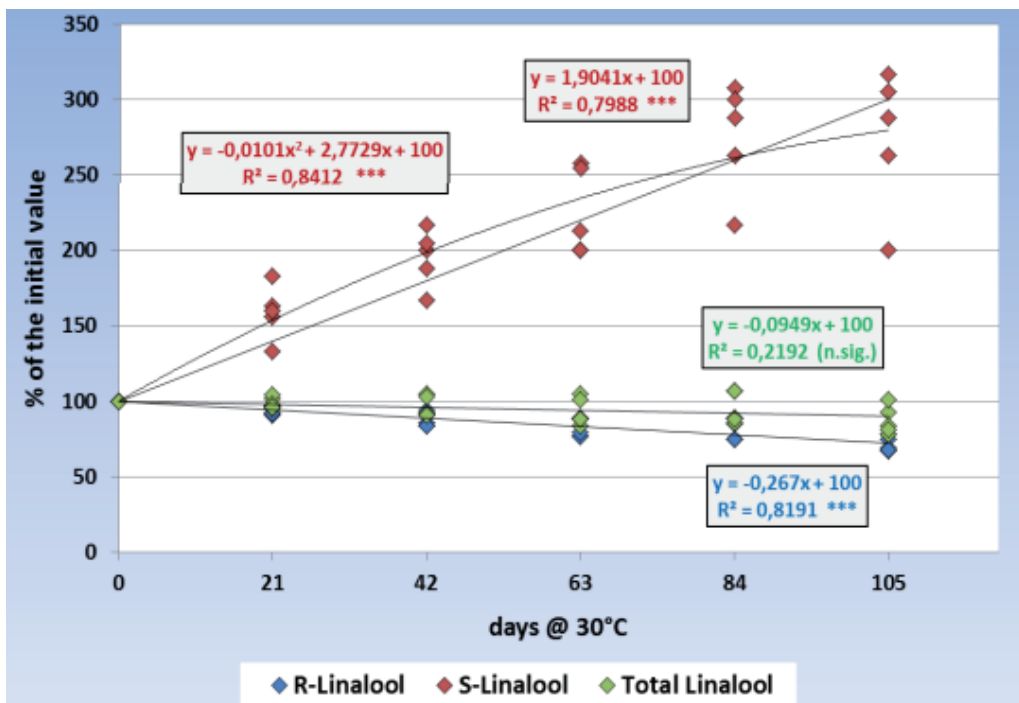
Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εμφιαλωμένες μύρες που είχαν υποβληθεί στη διαδικασία του dry-hopping, έδειξαν ότι με την πάροδο του χρόνου και όσο η μύρα παλαιώνεται, τα επίπεδα των τερπενοειδών, όπως η λιναλοόλη και η γερανιόλη, ήταν σχετικά σταθερά ή και αυξήθηκαν ελαφρώς το πρώτο διάστημα, ενώ τους επόμενους μήνες ακολουθεί μία μικρή μείωση. Η λιναλοόλη, όπως κάθε οργανική ένωση με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, έχει δύο στερεοϊσομερή, τη R-λιναλοόλη και τη S-λιναλοόλη (Σχήμα 11). Η R-λιναλοόλη, που προσδίδει στην μύρα ξυλώδες άρωμα και άρωμα λεβάντας, έχει πολύ μικρότερο κατώφλι αντίληψης σε σχέση με αυτό της S-λιναλοόλης, που προσδίδει γλυκό, άνθινο άρωμα και άρωμα εσπεριδοειδών, (10-20 μg/L μύρας της R-λιναλοόλης έναντι των 200 μg/L μύρας της S-λιναλοόλης), επομένως κυριαρχούν τα αρώματά της και έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση στην μύρα. Σε λυκίσκους που δεν έχουν πολυκαιριστεί ή οξειδωθεί, η R-λιναλοόλη αποτελεί περίπου το 90% της συνολικής τους περιεκτικότητας σε λιναλοόλη, τα αρώματα της οποίας επικρατούν και στην παραγόμενη μύρα. Ωστόσο, αν ο λυκίσκος παλιώσει ή οξειδωθεί, η R-λιναλοόλη μετατρέπεται στη S- μορφή, γεγονός το οποίο επηρεάζει τα αρώματα της μύρας. Επομένως, έπειτα από μερικούς μήνες παραμονής της μύρας στη φιάλη, επικρατεί το άρωμα της S-λιναλοόλης, ενώ η μετατροπή της R- μορφής στη S- γίνεται εύκολα αντιληπτή, αν διαχωριστούν και μετρηθούν αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των δύο στερεοϊσομερών (αυτό απαιτεί ειδική τεχνική και εξοπλισμό αέριας χρωματογραφίας και δεν ανιχνεύεται με απλή αέρια χρωματογραφία). Μετά από σύγκριση μίας late-hopped και μίας dry-hopped μύρας, αποδείχτηκε ότι η λιναλοόλη παρουσιάζει τις ίδιες μεταβολές κατά την παλαίωση και των δύο ειδών μύρας.



Σχήμα 11: Η χημική δομή των δύο στερεοϊσομερών της λιναλοόλης, S-Linalool και R-Linalool



Εικόνα 18: Οι μεταβολές στη συγκέντρωση της R- και της S-λιναλοόλης σε 6 μπόρες, έπειτα από την αποθήκευσή τους για 700 ημέρες στους 20 °C



Εικόνα 19: Οι μεταβολές στη συγκέντρωση της R-, της S- και της συνολικής λιναλοόλης, έπειτα από αποθήκευση δειγμάτων για 105 ημέρες στους 30 °C

(Forster, et al., 2015)

Οι τερπενικοί υδρογονάνθρακες παρουσίασαν σταδιακή μείωση, κάτι που είναι εύκολα αντιληπτό και με οργανοληπτική αξιολόγηση, καθώς έχει συσχετιστεί με την απώλεια του πικάντικου ή του ευγενούς χαρακτήρα μιας μύρας, με ταυτόχρονη αύξηση των άνθινων και εστερικών αρωμάτων. Καθώς η μύρα παλαιώνεται, οξειδώνεται και παράγονται οι αλδεΐδες, φουρφουράλη, εξανάλη, 2-μεθυλοπροπανάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη και 3-μεθυλοβουτανάλη, οι οποίες υποδεικνύουν το μπαγιάτεμα (staling) της μύρας. Οι αλδεΐδες μπορεί να προκύψουν από πολλές αντιδράσεις, όπως είναι η αποικοδόμηση Strecker, οι αντιδράσεις Maillard, καθώς και η οξείδωση λιπιδίων, και σε συνδυασμό με άλλες ενώσεις δημιουργούν ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα που προσδίδει ανεπιθύμητη γεύση και άρωμα στην μύρα.

Ωστόσο, έχει αποδειχτεί ότι τα σχετικά σταθερά επίπεδα των τερπενοειδών στις μύρες που έχουν επεξεργαστεί με dry-hopping καλύπτουν πλήρως τη γεύση και το άρωμα των αλδεϋδών αυτών, λειτουργώντας ως συντηρητικό αρώματος. Αυτό αποδεικνύει ότι εάν κατά τη διαδικασία του dry-hopping δεν εισαχθούν στην μύρα συστατικά που προκαλούν μπαγιάτεμα, με κυριότερο το οξυγόνο, το dry-hopping θα μπορούσε να έχει θετική επίδραση στη διάρκεια ζωής της μύρας και της διατήρησης του αρώματός της.

Εκτός από την «κάλυψη» του αρώματος των αλδεϋδών παλαίωσης, οι μη πτητικές ενώσεις που εκχυλίζονται κατά τη διάρκεια του dry-hopping, μπορούν να δράσουν αιχμαλωτίζοντας δραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), εμποδίζοντας έτσι την οξειδωτική τους δράση. Στην παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου συχνά εμπλέκεται η παρουσία μεταλλικών ιόντων στην μύρα, και συγκεκριμένα του σιδήρου και του χαλκού, όμως οι πολυφαινόλες που βρίσκονται σε πολύ μεγάλη ποσότητα στην μύρα μετά το dry-hopping, μπορούν να επιβραδύνουν αυτή τη διαδικασία είτε χηλικοποιώντας το μέταλλο είτε δεσμεύοντας ηλεκτρόνια από τις ελεύθερες ρίζες πριν προκαλέσουν αλλοιώσεις. Εκτός από τις πολυφαινόλες, τα α- και β-οξέα του λυκίσκου είναι επίσης εξαιρετικά αντιοξειδωτικά και αποτρέπουν τη δράση των ελεύθερων ριζών. Όταν ο λυκίσκος προστίθεται κατά τη διάρκεια του βρασμού, η τελικά μύρα έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε α- και β-οξέα, αλλά μέσω του dry-hopping αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αυτά.

Γίνεται επομένως κατανοητό ότι ενώ τα αρωματικά χαρακτηριστικά της μύρας θα άλλαζαν με την πάροδο του χρόνου, με το dry-hopping επιτυγχάνεται αυξημένη δράση

έναντι της ταχείας οξείδωσης και της παλαιώσης, ειδικά σε περιπτώσεις όπου η μύρα μπορεί να βρεθεί σε ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης ή μεταφοράς. (Oberholster & Titus, 2016; Wolfe, 2012). Θα πρέπει επίσης να επισημάνουμε ότι η περαιτέρω οξείδωση μύρας με dry-hopping θα οδηγήσει στη μείωση ή/και εξαφάνιση του αρωματικού χαρακτήρα που προέρχεται από αυτό.

3.3.4. Το φαινόμενο του hop-creep

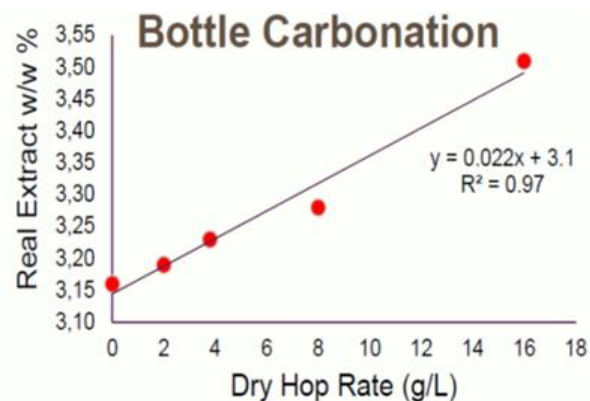
Η ζύμωση της μύρας πραγματοποιείται συνήθως χρησιμοποιώντας ένα από τα δύο είδη ζύμης *Saccharomyces*. Το *S. pastorianus* είναι μια ζύμη που υφίσταται καθίζηση στο βυθό του γλεύκους κατά τη ζύμωση (βυθοζυμωτές μύρες lager) και είναι η κυριότερη ζύμη που χρησιμοποιείται στον κόσμο της μύρας. Το *S. cerevisiae* είναι μια ζύμη που ανέρχεται στην επιφάνεια του γλεύκους κατά τη ζύμωση (αφροζυμωτές μύρες ale) και η χρήση της είναι πιο συχνή στην παραγωγή βιοτεχνικής μύρας και επιλέγεται παραδοσιακά για την παρασκευή των India Pale ale (IPA).

Η περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες του τυπικού γλεύκους που παράγεται με βύνη κριθαριού είναι περίπου 60% μαλτόζη, 15-20% μαλτροτριόζη, 5-10% γλυκόζη και λιγότερο από 5% σακχαρόζη και φρουκτόζη. Το υπόλοιπο 5-10% αποτελείται από ολιγοσακχαρίτες μεγαλύτερων αλυσίδων, που ονομάζονται δεξτρίνες και δεν μπορούν να ζυμωθούν από τις ζύμες *Saccharomyces*. Οι τυπικές ζύμες που χρησιμοποιούνται στη ζυθοποιία αφομοιώνουν τη γλυκόζη, τη σακχαρόζη και τη φρουκτόζη μέσα στις πρώτες 24 ώρες και μετά πραγματοποιείται η ζύμωση της μαλτόζης και της μαλτροτριόζης, ενώ οι δεξτρίνες παραμένουν αζύμωτες. Αυτά τα υπολείμματα υδατανθράκων παραμένουν αναλλοίωτα στην τελική μύρα που φτάνει στον καταναλωτή και της προσδίδουν γεμάτο σώμα και ισορροπημένη γεύση. Ωστόσο, ο λυκίσκος περιέχει τα ένζυμα αμυλογλυκοσιδάση, α- και β-αμυλάση και περιορισμένη δεξτρινάση, που υδρολύουν τις προαναφερθείσες αζύμωτες δεξτρίνες και παράγονται ζυμώσιμοι μονο- και δι-σακχαρίτες, μεταβάλλοντας έτσι τη χημική σύσταση της μύρας κατά τη διάρκεια του dry-hopping. Η μαγιά, εφόσον είναι παρούσα, μεταβολίζει τα νέα ζυμώσιμα σάκχαρα προς παραγωγή περισσότερου αλκοόλ και διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν υπερβολικά ξηρές και αλκοολούχες μύρες, φαινόμενο το οποίο αναφέρεται στη ζυθοποιία ως “hop creep”. Οι μύρες με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλκοόλ και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σάκχαρα είναι χαμηλότερες ποιοτικά και υπόκεινται σε

διαφορετική φορολογία, ενώ μπορεί να επιφέρουν και νομικές συνέπειες για τους ζυθοποιούς, καθώς δεν υπακούουν στα πρότυπα που ορίζει ο Κώδικας Τροφίμων και Ποτών. Ο κίνδυνος είναι η αλλαγή της σύστασης της μύρας σε τέτοιο βαθμό όπου θα είναι εκτός προδιαγραφών.

Επίσης, από την επαναζύμωση παράγεται ένα φυσικό υποπροϊόν, το α-ακετογαλακτικό οξύ, το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται προς σχηματισμό διακετυλίου (2,3-βουταδιόνη) που προσδίδει ανεπιθύμητο άρωμα βουτύρου στην μύρα.

Το φαινόμενο του hop creep μπορεί να είναι επίσης επικίνδυνο για την ασφάλεια των καταναλωτών, καθώς πολλές μύρες συσκευάζονται αφιλτράριστες διατηρώντας υπολείμματα μαγιάς. Έτσι, μέσα στη συσκευασία η μαγιά πραγματοποιεί ζύμωση των σακχάρων που προκύπτουν από την υδρόλυση των υπολειπόμενων δεξτρινών από τα ένζυμα του λυκίσκου και μπορεί να προκληθεί υπερβολική παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο μπορεί να εκτονωθεί βίαια σπάζοντας τη συσκευασία της μύρας.



Εικόνα 20: Αύξηση του παραγόμενου CO₂ με αύξηση της συγκέντρωσης του λυκίσκου που προστίθεται κατά τη ζύμωση, καθώς αυξάνονται τα διαθέσιμα σάκχαρα προς ζύμωση.

Η ποσότητα των επιπρόσθετων ζυμώσιμων σακχάρων που προκύπτουν λόγω του dry-hopping εξαρτάται από διαφορετικούς παράγοντες, όπως ο χρόνος επαφής του λυκίσκου με την μύρα, η θερμοκρασία και το στέλεχος της ζύμης. Έτσι, η προσθήκη λυκίσκου στην αρχή της ζύμωσης μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερη αύξηση των ζυμώσιμων σακχάρων σε σχέση με αυτή που θα προκαλούσε το dry-hopping μετά την ολοκλήρωση της ζύμωσης και με σύντομο χρόνο επαφής. Η πιθανότητα αύξησης των ζυμώσιμων

σακχάρων μειώνεται, όταν το dry-hopping πραγματοποιείται σε ψυχρότερες θερμοκρασίες (<14°C). (Marshall, 2019; Bruner, Andrew, & Fox, 2021)

Η έκταση της επαναζύμωσης εξαρτάται και από την ποσότητα των υπολειπόμενων μη ζυμώσιμων δεξτρινών στην μπύρα. Οι μπύρες που είναι σχετικά πιο ξηρές, δηλαδή είναι λίγο ή και καθόλου γλυκές, έχουν μικρή περιεκτικότητα υπολειπόμενων δεξτρινών και δεν εμφανίζουν το φαινόμενο του hop-creep σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο εκείνες με υψηλά επίπεδα δεξτρινών. Η ποσότητα του λυκίσκου που προστίθεται κατά το dry-hopping παίζει επίσης πολύ μεγάλο ρόλο, αφού όσο μεγαλύτερη είναι τόσο περισσότερα ζυμώσιμα σάκχαρα θα προκύψουν, και καθώς οι ζυθοποιοί χρησιμοποιούν ολοένα και αυξανόμενες ποσότητες λυκίσκου για να προσδώσουν περισσότερο άρωμα και γεύση στην μπύρα, το φαινόμενο του hop-creep προκαλεί πολλά προβλήματα. Μπορεί ακόμα να αποτελεί και πηγή ανάπτυξης ανεπιθύμητων μικροοργανισμών που βρίσκονται στη φιάλη σε ελάχιστη συγκέντρωση.

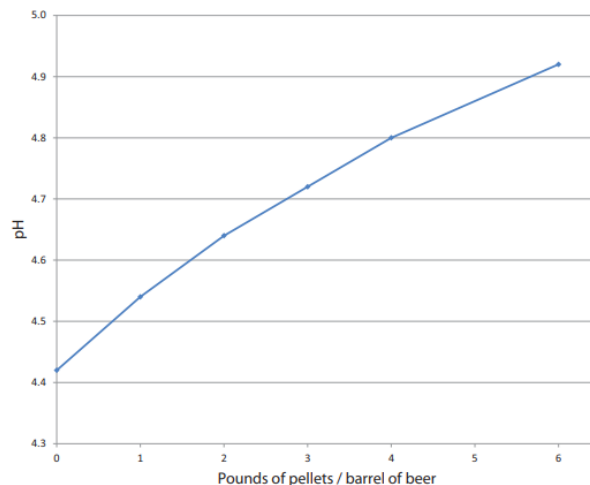
Άλλες ενέργειες που μπορούν να γίνουν για το μετριασμό του hop-creep αφορούν τη θερμοκρασία στην οποία ξηραίνεται ο λυκίσκος μέσα σε κλιβάνους, αφού υπάρχουν ενδείξεις ότι η θερμοκρασία μπορεί να έχει μειωτική επίδραση στην ικανότητα του λυκίσκου να υδρολύει τις δεξτρίνες, καθώς παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας ξήρασης, μειώθηκε η ενζυματική δραστηριότητα του λυκίσκου, επομένως γίνεται κατανοητό ότι τα ένζυμα αυτά παρουσιάζουν ευαισθησία στις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Επίσης, η παστερίωση της μπύρας μπορεί να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των ενζύμων του λυκίσκου. Εάν το ζυθοποιείο δε διαθέτει μηχανήμα παστερίωσης, υπάρχουν και άλλες τεχνικές που επιτρέπει στους ζυθοποιούς να ελέγχουν και να αξιοποιούν τα ένζυμα του λυκίσκου, όπως το dry-hopping προς το τέλος της ενεργούς ζύμωσης ή σε μπύρα από την οποία έχει αφαιρεθεί η μαγιά.

Επομένως, είναι σαφές ότι οι μη πτητικές ενώσεις που περιέχει ο λυκίσκος έχουν σημαντική επίδραση κατά τη διάρκεια του dry-hopping στη γεύση και τη σταθερότητα της μπύρας. Για αυτό το λόγο, είναι σημαντικό οι ζυθοποιοί να μελετήσουν και να κατανοήσουν τη δράση τους, για να διασφαλίσουν την παραγωγή μπύρας υψηλής ποιότητας. (Lafontaine & Shellhammer, 2019)

3.4. Το pH στο dry-hopping

Το pH είναι μια σημαντική παράμετρος κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, καθώς υπάρχουν ιδανικά επίπεδα pH στα οποία τα ένζυμα είναι ενεργά στο γλεύκος και είναι απαραίτητα για τον έλεγχο της εκχύλισης πολυφαινόλων και τανινών, αλλά και ιδανικές τιμές pH για να πραγματοποιηθεί η ζύμωση από τις ζύμες. Σε αρκετές μελέτες που έχουν διεξαχθεί, παρατηρήθηκε μία σαφής αύξηση του pH της μύρας μετά το dry-hopping σε σύγκριση με τις κλασικές ζυμώσεις. Η αύξηση αυτή πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία φυτικού υλικού και ιχνοστοιχείων κατά τη διάρκεια του dry-hopping και μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη σταθερότητα της γεύσης της μύρας, καθώς συμβάλλει στο σχηματισμό λιγότερων δραστικών ριζών οξυγόνου και καλύπτει τη γεύση χαρτονιού και πατάτας που δίνουν οι αλδεΐδες που παράγονται κατά το μαγαιάτεμα της μύρας. Επίσης, υπάρχουν ενδείξεις ότι τα είδη *Saccharomyces* αναπαράγονται πιο εύκολα σε pH 5.0 από ό,τι σε pH 4.2, επομένως όταν το pH αυξάνεται κατά το dry-hopping υπάρχει περισσότερη διαθέσιμη ζύμη για τη ζύμωση των σακχάρων του γλεύκους, αλλά και των πρόσφατα υδρολυμένων σακχάρων. (Bruner, Andrew, & Fox, 2021; Lafontaine & Shellhammer, 2018)



Εικόνα 21: Το pH της μύρας σε αναλογία με την ποσότητα των σφαιριδίων (pellets) στο βαρέλι κατά τη διάρκεια του dry-hopping

(Maye, et al., 2018)

3.5. Dry-hopping σε μικρότερες δόσεις

Μία μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά από τους ζυθοποιούς σε μία προσπάθεια να αποκτήσει η μύρα τους όσο το δυνατόν καλύτερο άρωμα και γεύση λυκίσκου είναι ο διαχωρισμός μεγάλης ποσότητας ξηρού λυκίσκου και η προσθήκη του σε πολλές μικρότερες δόσεις. Κατά τη διάρκεια του dry-hopping, τα πτητικά συστατικά του λυκίσκου διαχέονται από τους αδένες λουπουλίνης μέσα στην μύρα, μέχρι να επιτευχθεί μία συγκέντρωση ισορροπίας, η οποία είναι ανάλογη με τη βαθμίδα συγκέντρωσης, δηλαδή τη διαφορά συγκέντρωσης στο χώρο, μεταξύ της λουπουλίνης και της μύρας, και την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για μεταφορά (Νόμος διάχυσης του Fick). Όταν ο λυκίσκος προστίθεται σε σάκους, περιορίζεται σημαντικά η επιφάνεια επαφής μεταξύ της μύρας και του λυκίσκου. Αυτός ο περιορισμός μπορεί επίσης να αποτελεί πρόβλημα όταν το dry-hopping πραγματοποιείται σε κυλινδρικά κωνικά δοχεία CCVs, καθώς μόλις προστεθεί ο λυκίσκος, μπορεί να κατακαθίσει στον πάτο του δοχείου (ανάλογα με τη μορφή του λυκίσκου και την πυκνότητα των σφαιριδίων), όπου η μύρα έχει περιορισμένη πρόσβαση στο λυκίσκο για μεταφορά συστατικών. Επομένως, αν χρησιμοποιηθούν πολλές μικρές δόσεις λυκίσκου, θα είναι διαθέσιμες περισσότερες επιφάνειες για διάχυση συστατικών και να επιτευχθεί η τελική ισορροπία με υψηλότερο ποσοστό αρώματος λυκίσκου σε σχέση με μία μεμονωμένη μεγάλη προσθήκη. (Hauser, et al., 2019)

Συμπεράσματα

Ο λυκίσκος αποτελεί τη σημαντικότερη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στη διαδικασία παρασκευής της μπύρας, καθώς είναι αυτός που την κάνει να ξεχωρίζει ευκολότερα από τα υπόλοιπα αλκοολούχα ποτά. Με την περιεκτικότητά του σε μαλακές ρητίνες και αιθέρια έλαια προσδίδει πικρή γεύση και έντονο άρωμα στην μπύρα. Για την πικρή γεύση είναι υπεύθυνα τα α-οξέα, τα οποία ισομερίζονται προς iso-α-οξέα, όταν ο λυκίσκος προστίθεται στο γλεύκος κατά τη διάρκεια του βρασμού του. Για το έντονο άρωμα είναι υπεύθυνα τα αιθέρια έλαια του λυκίσκου, τα οποία αποτελούνται κυρίως από τερπενοειδείς ενώσεις, με κυριότερες το α-χουμουλένιο, το μυρκένιο, το ακαρυοφυλλένιο, τη λιναλοόλη και τη γερανιόλη. Οι τερπενικοί υδρογονάνθρακες είναι πολύ πτητικές ενώσεις και δεν επιβιώνουν στο γλεύκος κατά τη διάρκεια του βρασμού του, όμως κατά την αποθήκευση του λυκίσκου αυτοοξειδώνονται και υδρολύονται προς παραγωγή οξυγονωμένων ενώσεων που είναι λιγότερο πτητικές και διατηρούνται πιο εύκολα στην μπύρα, συνεισφέροντας έτσι στο άρωμά της. Ωστόσο, όταν ο λυκίσκος αποθηκεύεται σε κακές συνθήκες, όπως υψηλές θερμοκρασίες και έκθεση στο φως, παράγονται ενώσεις με ανεπιθύμητο άρωμα. Έτσι, γίνεται κατανοητό πως για να παραχθεί μπύρα υψηλής ποιότητας, θα πρέπει ο λυκίσκος να διατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και προστατευμένος από το φως και να χρησιμοποιείται όσο το δυνατό πιο φρέσκος.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει πολύ δημοφιλές το dry-hopping, μία διαδικασία κατά την οποία ο λυκίσκος προστίθεται στο γλεύκος μετά το βρασμό του και αφού ψυχρανθεί σε εναλλάκτη θερμότητας. Μέσω αυτή της τεχνικής, οι αρωματικές ενώσεις του λυκίσκου διατηρούνται στην τελική μπύρα, καθώς δεν υπόκεινται σε διαδικασία βρασμού και δεν εξατμίζονται. Αν και απουσία βρασμού τα α-οξέα δεν ισομερίζονται προς σχηματισμό iso-α-οξέων, η μπύρα που έχει επεξεργαστεί με dry-hopping μπορεί να αποκτήσει πικρή γεύση λόγω των χουμουλινονών που παράγονται από την υπεροξειδωση των α-οξέων και των πολυφαινολών που εκχυλίζονται από το λυκίσκο σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Σε κάθε περίπτωση dry-hopping θα αλλάξει την οργανοληπτική αίσθηση της πικράδας, ενώ μπορεί και να τη μειώσει λόγω προσρόφησης α-οξέων στο φυτικό υλικό/υπολείμματα λυκίσκου που απομακρύνεται μετά τη διαδικασία. Το dry-hopping μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά την πρωτογενή ή κυρίως της δευτερογενή ζύμωση της μπύρας, αλλά συνηθέστερες μετά την ωρίμανση, με στατικές ή δυναμικές μεθόδους, όμως σε κάθε

περίπτωση πρέπει να αποφεύγεται η εισαγωγή οξυγόνου στο σύστημα, καθώς οδηγεί σε οξειδωση και παραγωγή ανεπιθύμητων ενώσεων που δίνουν στην μύρα μπαγιάτικο άρωμα και γεύση. Η εξάλειψη του οξυγόνου κατά την προσθήκη του λυκίσκου στην μύρα, επιτυγχάνεται συνήθως με την έγχυση CO₂ στους ζυμωτήρες. Ο λυκίσκος περιέχει ένζυμα τα οποία μπορούν να υδρολύουν τις μη ζυμώσιμες δεξτρίνες του γλεύκους προς ζυμώσιμα σάκχαρα. Επομένως, όταν η προσθήκη του ξηρού λυκίσκου γίνεται παρουσία μαγιάς στην πρωτογενή ζύμωση, τότε τα σάκχαρα αυτά μεταβολίζονται προς σχηματισμό παραπάνω αλκοόλ και διοξειδίου του άνθρακα από το επιθυμητό. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “hop-creep” και μπορεί να περιοριστεί με διάφορους τρόπους, με κυριότερους την προσθήκη του λυκίσκου μετά την αφαίρεση της μαγιάς, με παστερίωση της μύρας, με έλεγχο της ποσότητας του λυκίσκου, ώστε να υδρολύει μικρότερη ποσότητα δεξτρινών και με προσθήκη του λυκίσκου σε ψυχρότερες θερμοκρασίες.

Συμπερασματικά, οι ζυθοποιοί πρέπει να εξετάσουν πολλούς παράγοντες ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που θέλουν να έχει η μύρα τους, όμως το κύριο μέλημά τους θα πρέπει να είναι η σωστή αποθήκευση του λυκίσκου και της μύρας και η αποφυγή εισαγωγής ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο σύστημα, ώστε να αποφεύγονται ανεπιθύμητες αντιδράσεις που υποβαθμίζουν την ποιότητα της μύρας. Η μελέτη του dry-hopping βρίσκεται ακόμα σε νεαρό στάδιο και η διαθέσιμη επιστημονική βιβλιογραφία είναι περιορισμένη. Το φαινόμενο χρίζει περαιτέρω μελέτης, ιδιαίτερα και λόγω της διαφορετικής μεταξύ συμπεριφοράς των ποικιλιών του λυκίσκου που χρησιμοποιούνται.

Βιβλιογραφία

- Bruner, J., Andrew, M., & Fox, G. (2021). Dry-Hop Creep Potential of Various *Saccharomyces* Yeast. *MDPI*.
- Eyres, G., & Dufour, J.-P. (2009). 22 - Hop Essential Oil: Analysis, Chemical Composition and Odor Characteristics. In *Beer in Health and Disease Prevention* (pp. 239-254). Elsevier Inc.
- Forster, A., Gahr, A., Schmidt, R., & Faltermeier, A. (2015). The Behaviour of the Stereoisomers of Linalool During Beer Ageing. *BrewingScience*, pp. 146-152.
- Giovanisci, M. (2019). *BREW CABIN*. Retrieved from <https://www.brewcabin.com/dry-hopping/>
- Goiris, K., Jaskula-Goiris, B., Syryn, E., Van Opstaele, F., De Rouck, G., Aerts, G., et al. (2014). The Flavoring Potential of Hop Polyphenols in Beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists, The science of beer*, pp. 135-142.
- Gomes, F., Guimarães, B., Ceola, D., & Ghesti, G. (2021). Advances in dry hopping for industrial brewing: a review. *Food Science and Technology*.
- Green, T. (2021). *bisonbrew*. Retrieved from <https://bisonbrew.com/noble-hops/>
- Hauser, D., Van Simaey, K., Lafontaine, S., & Shellhammer, T. (2019). A Comparison of Single-Stage and Two-Stage Dry-Hopping Regimes. *Journal of the American Society of Brewing Chemists, The science of beer*.
- Hough, J. S., Briggs, D., Stevens, R., & Young, T. (1982). Hops. In *Malting and brewing science* (pp. 389-420). Chapman and Hall.
- King, A., & Dickinson, J. (2003). Biotransformation of hop aroma terpenoids by ale and lager yeasts. *FEMS Yeast Research, Volume 3, Issue 1*, pp. 53-62.
- Lafontaine, S., & Shellhammer, T. (2018). Impact of static dry-hopping rate on the sensory and analytical profiles of beer. *Journal of The Institute of Brewing*, pp. 434-442.
- Lafontaine, S., & Shellhammer, T. (2019). Investigating the Factors Impacting Aroma, Flavor, and Stability in Dry-Hopped Beers. *Master Brewers Association of the Americas*, pp. 13-23.
- Lermusieau, G., & Collin, S. (2002). Hop Aroma Extraction and Analysis. In *Analysis of Taste and Aroma* (pp. 69-88). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Marshall, P. (2019). *All Things Fermented*. Retrieved from <https://allthingsfermented.nz/blogs/atf-brewing-articles/dry-hopping-techniques-and-how-to-minimise-oxidation>

- Maye, J., Smith, R., Leker, J., & Steiner, S. (2018). Dry Hopping and Its Effect on Beer Bitterness, the IBU Test, and pH. *RAW MATERIALS, KNOWLEDGE, BRAUWELT INTERNATIONAL*, pp. 25-29.
- Million, D. (2003). *Brew Your Own, The How-To Homebrew Beer Magazine*. Retrieved from <https://byo.com/article/dry-hopping-techniques/>
- Moir, M. (2000). Hops—A Millennium Review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists, The science of beer*, pp. 131-146.
- Nizet, S., Gros, J., Peeters, F., & Chaumont, S. (2013). First Evidence of the Production of Odorant Polyfunctional Thiols by Bottle Refermentation. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, pp. 15-22.
- Oberholster, A., & Titus, B. (2016). Review: Impact of Dry Hopping on Beer Flavor Stability. *Annals of Food Processing and Preservation*.
- Parkes, S. (2008). Hop Basics. *Hop Lover's Guide—The best of Brew your own*, pp. 5-10.
- Peacock, V., Deinzer, M., Likens, S., Nickerson, G., & McGill, L. (1981). Floral Hop Aroma in Beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, pp. 1265-1269.
- Pierce, B., & Colby, C. (2008). Bying and storing hops. *Hop lover's guide-The best of Brew your own*, pp. 11-14.
- Podeszwa, T., & Harasym, J. (2016). NEW METHODS OF HOPPING (DRYHOPPING) AND THEIR IMPACT ON SENSORY PROPERTIES OF BEER. *Acta Innovations*, pp. 81-88.
- Roberts, T. (2016). Hops. In *Brewing Materials and Processes* (pp. 47-75). Elsevier Inc.
- Rubottom, L. (2020). *Hop Kilning Temperature Sensitivity of Dextrin-Reducing Enzymes in Hops*. Oregon State University.
- Sharp, D., Steensels, J., & Shellhammer, T. (2017). The effect of hopping regime, cultivar and β -glucosidase activity on monoterpene alcohol. *Institute of Brewing & Distilling*, pp. 185-191.
- Stange, B. (2015). *kegerator.com*. Retrieved from <https://learn.kegerator.com/dry-hopping/>
- Takoi, K., Itoga, Y., Koie, K., Takayanagi, J., Kaneko, T., Watanabe, T., et al. (2017). Systematic Analysis of Behaviour of Hop Derived Monoterpene Alcohols During Fermentation and New Classification of Geraniol-Rich Flavour Hops. *BrewingScience, Vol.70*, pp. 177-186.
- The 52Brews Team. (2020). *52 Brews*. Retrieved from <https://52brews.com/list-of-hop-varieties/>

- Ting, P., & Ryder, D. (2017). The Bitter, Twisted Truth of the Hop: 50 Years of Hop Chemistry. *Journal of the American Society of Brewing Chemists, The science of beer*, pp. 161-180.
- Verzele, M., & De Keukeleire, D. (2013). *Chemistry and analysis of hop and beer bitter acids*. Elsevier Inc.
- Wolfe, P. H. (2012). *A Study of Factors Affecting the Extraction of Flavor When Dry Hopping Beer*. Oregon State University.
- Ιορδανίδης, Γ. (2009). *beer-pedia.com*. Retrieved from <https://www.beer-pedia.com/index.php/beerpedia/24-science/1123-kalliergeia-lykiskou-gia-ta-thilyka-anthi>
- Κοντός, Α. (2015). *beer.gr*. Retrieved from <http://www.beer.gr/articles/ingredients-hops/>
- Μεσαναργενός, Μ. (2020). *zythopedia*. Retrieved from <http://www.zythopedia.eu/48>
- Νεραντζής, Η., Ταταρίδης, Π., & Κεχαγιά, Δ. (2014). *Τεχνολογίες Βύνης & Ζύθου*. ΕΜΒΡΥΟ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ .
- Παπαστυλιανού, Π. Θ., Μπιλάλης, Δ., Τραυλός, Η., & Παπαθεοχάρη, Α. Γ. (2015). *Ειδική Γεωργία ΙΙ. ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΩΝ*.
- Στεφανιδάκης, Π. (2017). *beeroskopio*. Retrieved from <https://www.beeroskopio.com/2017/09/mouthfeel.html>