




agraria
malte

A EVOLUÇÃO DA
EXPERIÊNCIA
CERVEJEIRA

ANNO 1875

Mouterij Dingemans
Belgium


HVG


LALLEMAND
LALLEMAND BREWING


WEYERMAN

ÁCIDO ISOVALÉRICO E O ENVELHECIMENTO DE LÚPULO

Alexander Weckl





Cronograma

- O que é lúpulo velho?;
- HSI e a relação com envelhecimento e oxidação;
- Envelhecimento e perfil aromático;
- Ácidos graxos de cadeia ramificada;
- OK, mas porque só agora?;
- Conclusão e Próximos Passos





O que é lúpulo velho?

- Manutenção das características físico-químicas:
 - Resinas – Compostos de Amargor
 - Óleos – Compostos de Aroma
- Manutenção das características organolépticas:
 - Percepção e qualidade do amargor
 - Perfil Aromático
- Características sensoriais do lúpulo \neq cerveja
- HSI (Hop Storage Index) como principal indicador da deterioração?





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

- A degradação do lúpulo acontece principalmente por processos oxidativos;
- HSI é a principal metodologia de análise para identificar a deterioração do lúpulo;
- Análise espectrofotométrica - fácil e baixo custo;
- Importante para identificar a degradação dos alfa ácidos;
- Relevância atualmente? Lúpulos aromáticos e de duplo propósito?





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

- 15 compostos derivados da oxidação de α - e 9 de β -ácidos já foram identificados

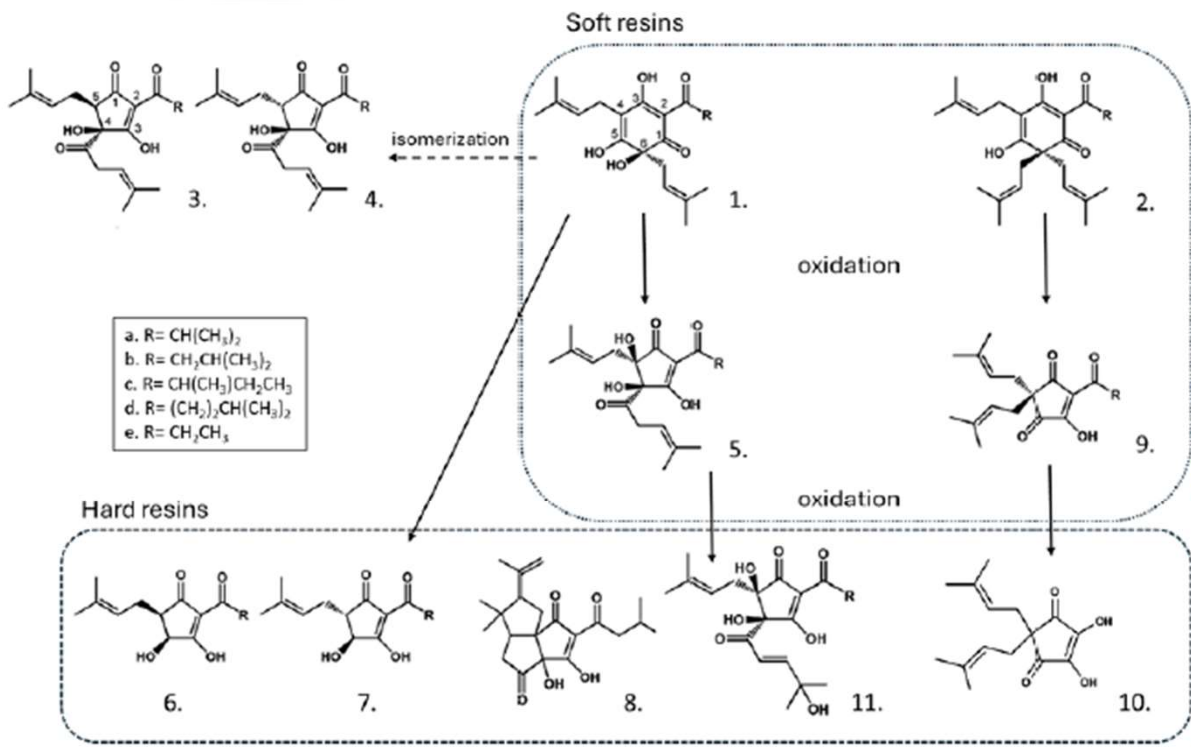


Figure 1. Structures of α -acids, cohumulone (1a), *n*-humulone (1b), adhumulone (1c), prehumulone (1d), posthumulone (1e); and β -acids, colupulone (2a), *n*-lupulone (2b), adlupulone (2c), prelupulone (2d), postlupulone (2e); and *cis*-iso- α -acids, *cis*-isocohumulone (3a), *cis*-iso-*n*-humulone (3b), *cis*-isoadhumulone (3c); and *trans*-iso- α -acids, *trans*-isocohumulone (4a), *trans*-iso-*n*-humulone (4b), *trans*-isoadhumulone (4c); and humulinones, cohumulinone (5a), *n*-humulinone (5b), adhumulinone (5c); and *cis*-humulinic acids, *cis*-cohumulinic acid (6a), *cis*-*n*-humulinic acid (6b), *cis*-adhumulinic acid (6c); and *trans*-humulinic acids, *trans*-cohumulinic acid (7a), *trans*-*n*-humulinic acid (7b), *trans*-adhumulinic acid (7c); and tricyclodehydroisohumulone (8); and hulupones, cohulupone (9a), *n*-hulupone (9b), adhulupone (9c); and hulupinic acid (10); and 4'-hydroxy-allohumulinones, 4'-hydroxy-allocohumulinones (11a), 4'-hydroxy-allo-*n*-humulinones (11b), 4'-hydroxy-alloadhumulinones (11c).





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

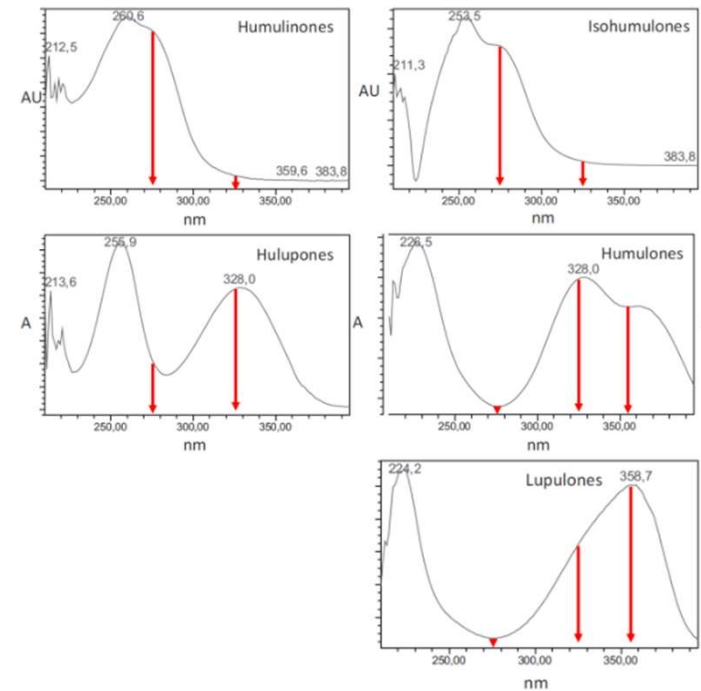
non-specific spectrophotometric analysis measuring extinction/absorption



extraction solvent:
toluene diluted with (alkaline)
methanol

extinction/absorption
at 275 and 325 nm

$$HSI = A_{275 \text{ nm}} / A_{325 \text{ nm}}$$



source: Ferreira et. al, ASBC Journal, 75, 04/2018



- ASBC Analytical Methods, online. Hops-12, Hop Storage Index (HSI) [1979, revised in 1981 and 2008].
- American Society of Brewing Chemists, St. Paul, MN, USA. doi: 10.1094/ASBCMOA-Hops-12



HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

non-specific spectrophotometric analysis measuring extinction/absorption

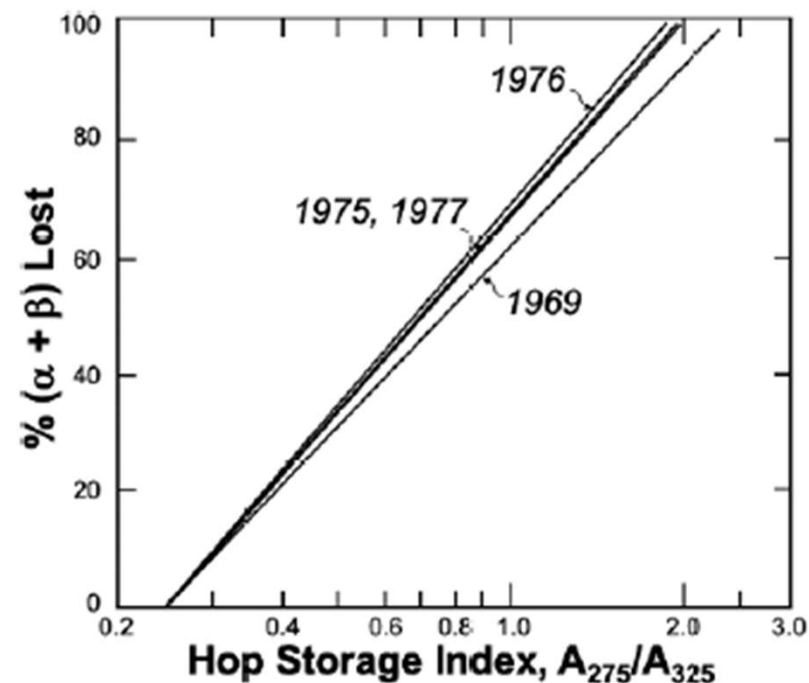


extraction solvent:
toluene diluted with (alkaline)
methanol



extinction/absorption
at 275 and 325 nm

$$\text{HSI} = A_{275 \text{ nm}} / A_{325 \text{ nm}}$$



- ASBC Analytical Methods, online. Hops-12, Hop Storage Index (HSI) [1979, revised in 1981 and 2008].
- American Society of Brewing Chemists, St. Paul, MN, USA. doi: 10.1094/ASBCMOA-Hops-12





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

- Valores de HSI podem ser categorizados em 3 grupos:
 - Fresco: $< 0,32$
 - Levemente envelhecido: $0,33 - 0,40$
 - Envelhecido: $0,41 - 0,50$
 - Muito envelhecido: $0,51 - 0,60$
 - Velho: $> 0,61$



HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

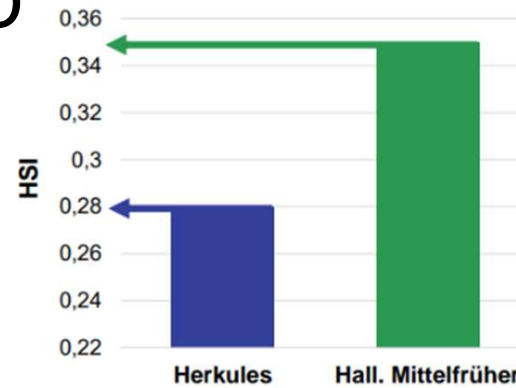
- Fatores que influenciam o HSI:
 - Variedade
 - Safra/Clima
 - Processamento
 - Formação de iso- α -ácidos durante a armazenagem
 - Armazenagem





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

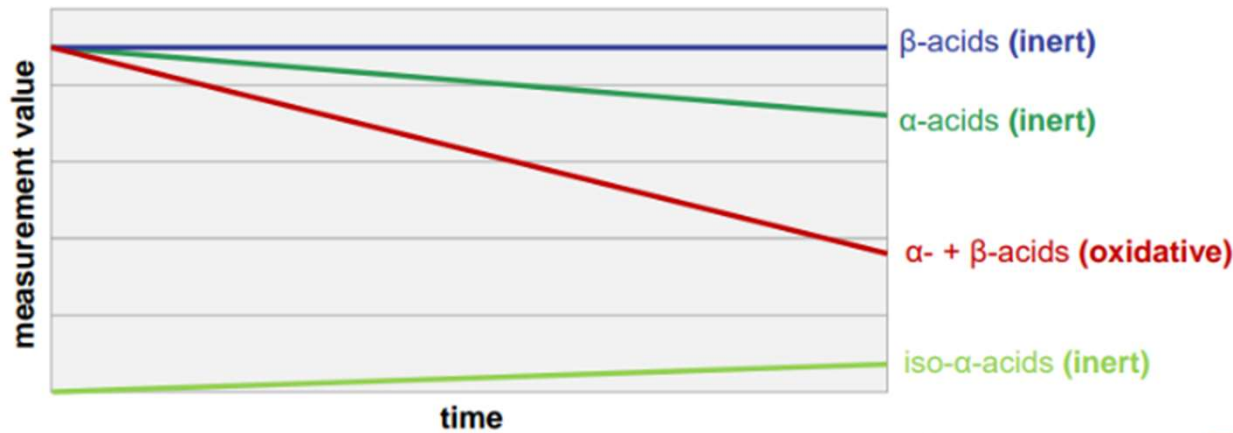
- Variedade



$$HSI = \frac{A(275\text{ nm})}{A(325\text{ nm})} = \frac{A(\text{oxi-comp.})}{A(\alpha\text{-acids})} = \frac{0.25}{0.90} = 0.28 \text{ (Herkules)}$$

$$HSI = \frac{0.16}{0.45} = 0.35 \text{ (Mittelfrüher)}$$

	Alpha 2022	Ø HSI 2022
Herkules	15.4 %	0.28
Hall. Mittelfrüher	3.1 %	0.35





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

- Variedade

	Mean	Min.	Max.
Hallertau Mittelfrüh	0.264	0.189	0.353
Hersbrucker	0.240	0.178	0.312
Tettnang Tettnanger	0.261	0.213	0.318
Select	0.273	0.192	0.348
Tradition	0.253	0.198	0.313
Saphir	0.291	0.219	0.366
Perle	0.275	0.227	0.35
Northern Brewer	0.288	0.239	0.361
Hallertau Magnum	0.259	0.232	0.324
Taurus	0.274	0.246	0.302
Herkules	0.267	0.238	0.309
Czech Saaz	0.286	0.208	0.391
Aurora	0.317	0.25	0.358
Celeia	0.374	0.272	0.575
Lubliner	0.319	0.215	0.413
Marynka	0.316	0.258	0.401

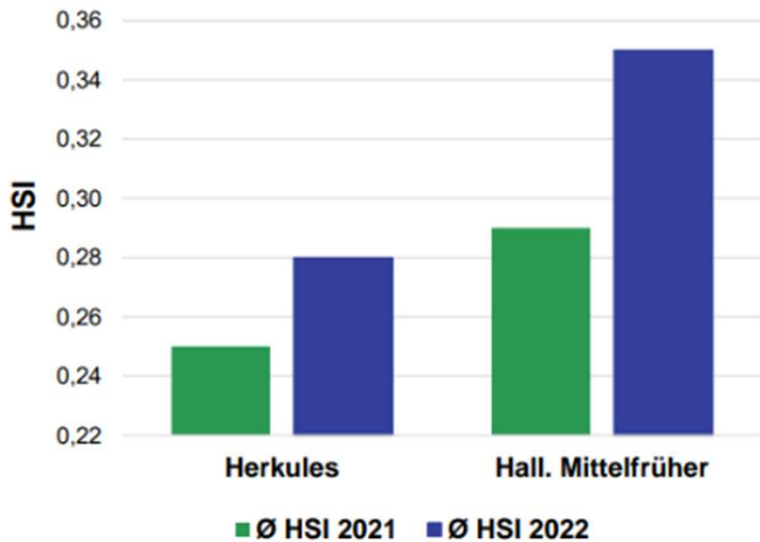
Table 1: Mean, minimum and maximum of thirteen European hop varieties from 2009-2019. The varieties Aurora (2012-2019), Celeia (2013-2019), and Marynka (2009-2012) were collected only for the indicated years. The colors indicate the minimum to maximum values: dark green < light green < yellow < orange < dark orange < red.





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

- Safra/Clima



$$HSI = \frac{A(275\text{ nm})}{A(325\text{ nm})} = \frac{A(\text{oxi-comp.})}{A(\alpha\text{-acids})} = \begin{matrix} \xrightarrow{\text{Mittelfrüher 2021}} \frac{0.16}{0.55} = 0.29 \\ \xrightarrow{\text{Mittelfrüher 2022}} \frac{0.16}{0.45} = 0.35 \end{matrix}$$

	Alpha 2021	Ø HSI 2021	Alpha 2022	Ø HSI 2022
Herkules	18.5 %	0.25	15.4 %	0.28
Mittelfrüher	5.1 %	0.29	3.1 %	0.35





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

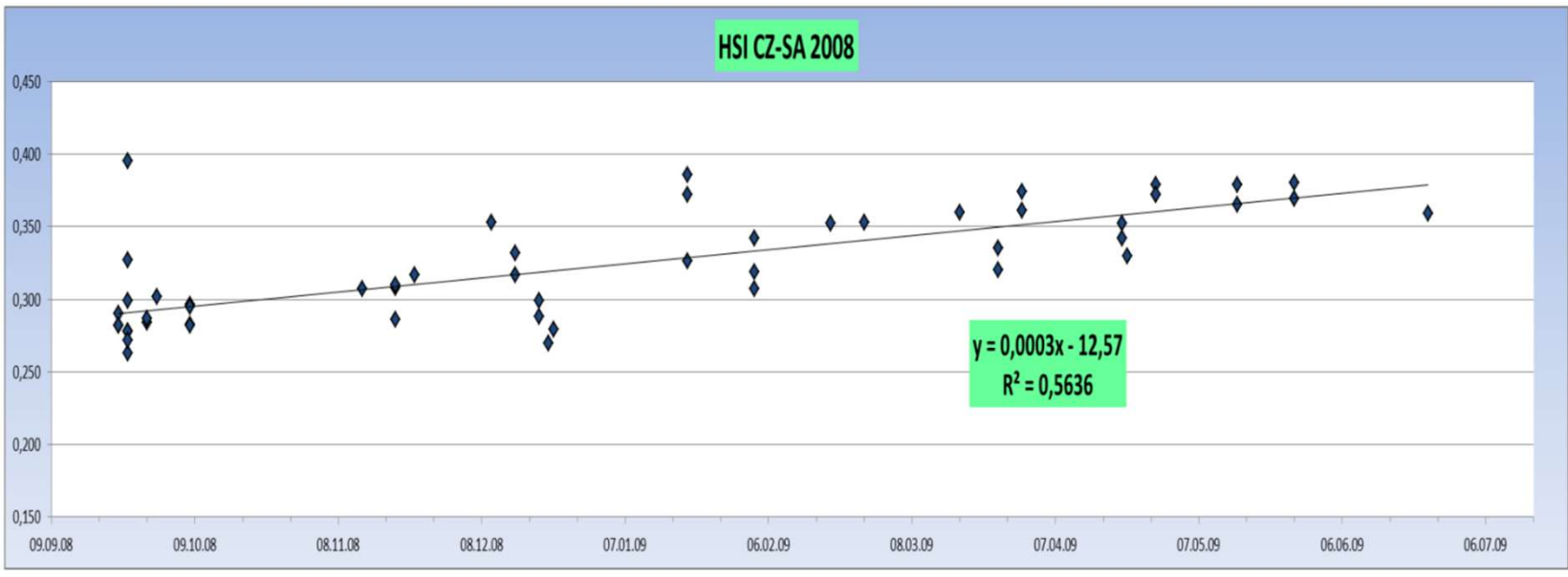
- Processamento
 - Colheita
 - Secagem
 - Momento do Processamento





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

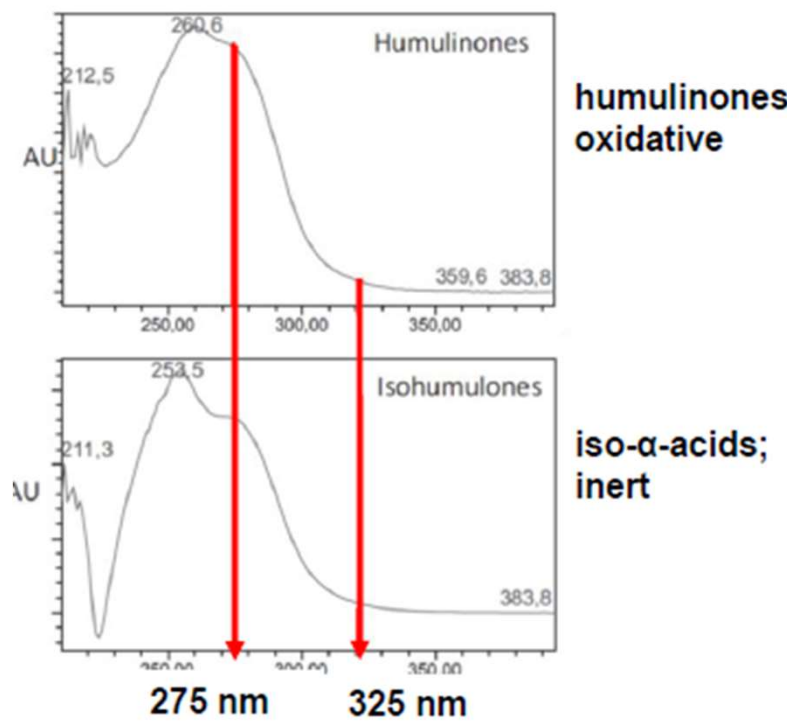
- Momento do Processamento





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

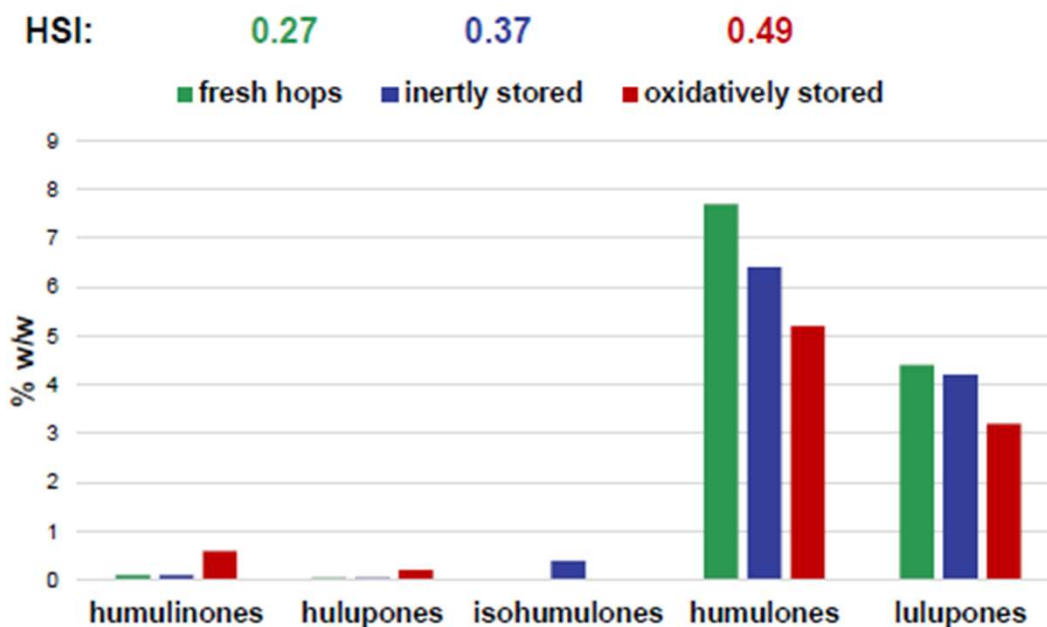
- Formação de iso- α -ácidos
 - Absorbância de iso- α -ácidos é similar à dos compostos de oxidação;
 - O aumento do HSI em ambiente inerte é inevitável, porém não significa que o lúpulo passou por processo de oxidação.





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

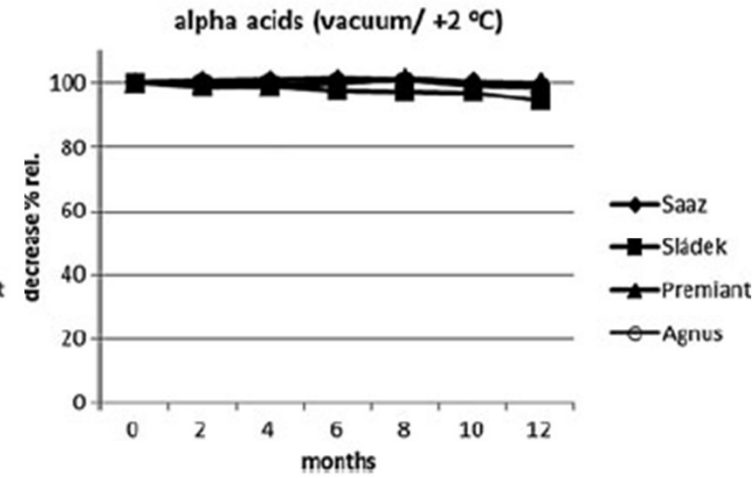
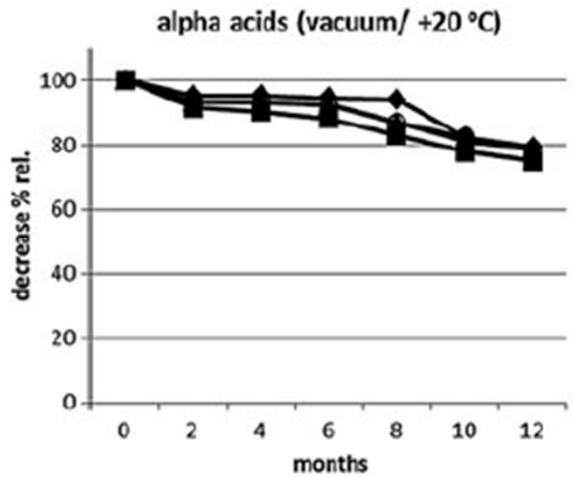
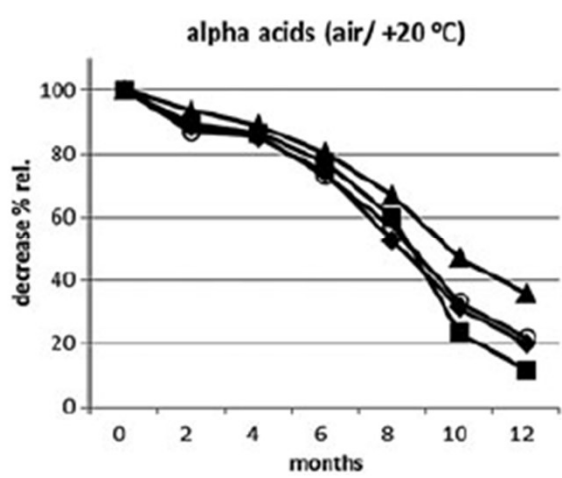
- Formação de iso- α -ácidos





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

• Armazenagem

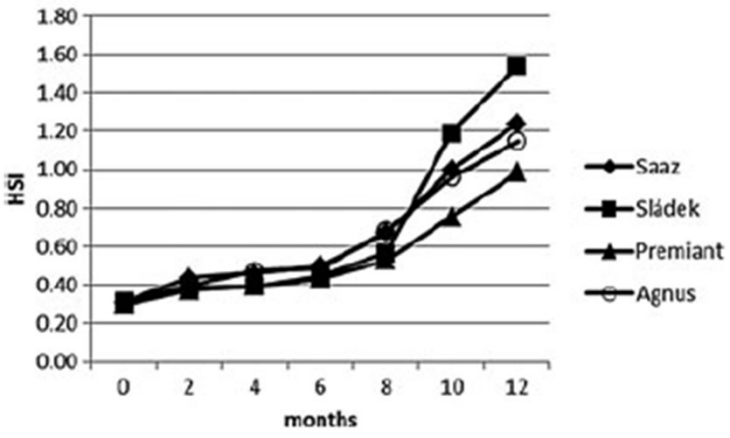




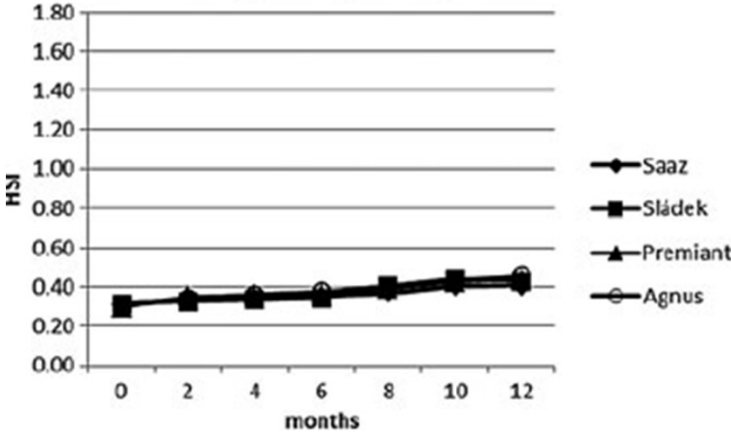
HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

- Armazenagem

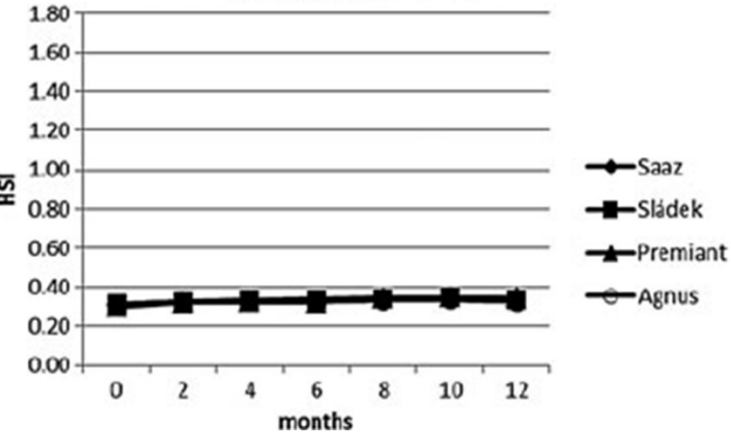
HSI (air/ +20 °C)



HSI (vacuum/ +20 °C)



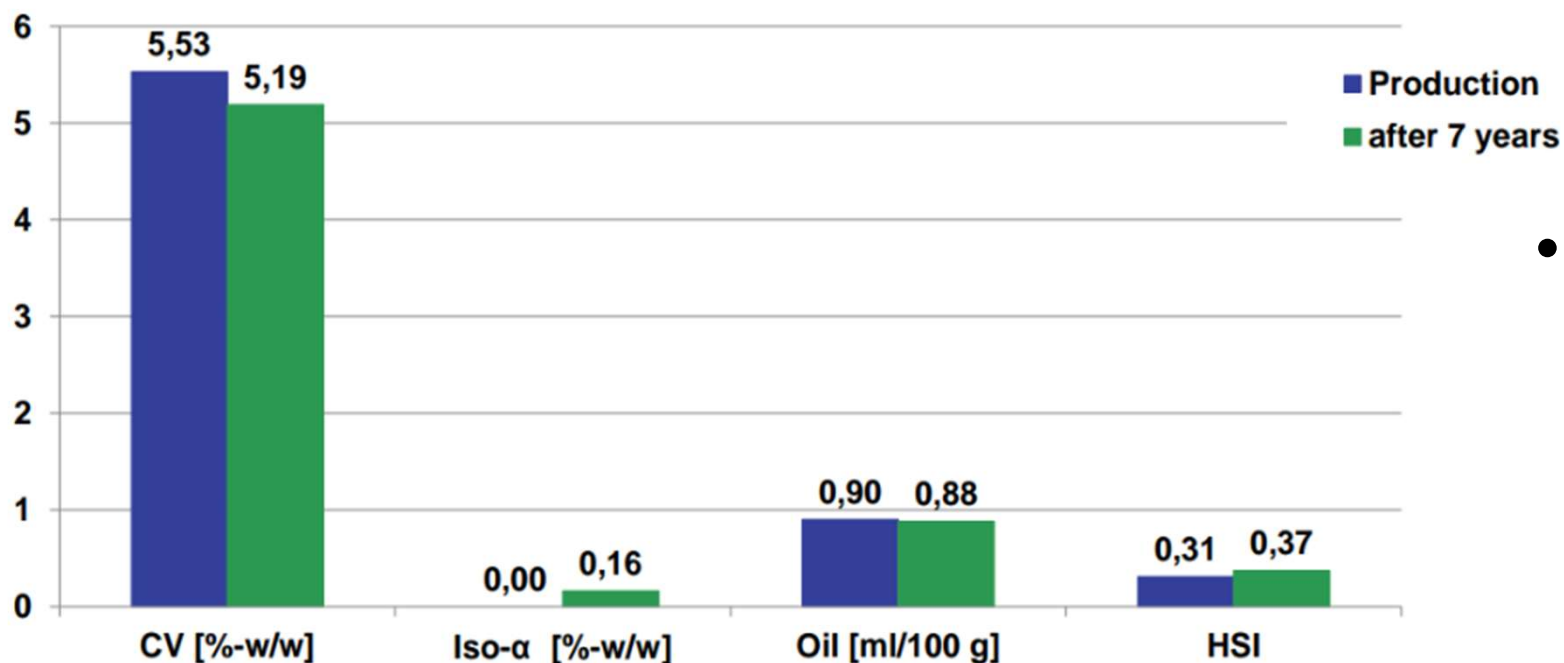
HSI (vacuum/ +2 °C)





HSI e a relação com envelhecimento e oxidação

Average values after 6,8 years:



- Envelhecimento em ambiente inerte e temperatura baixa





Envelhecimento e perfil aromático

- Existe uma correlação direta entre o aumento do HSI e a perda de óleos;

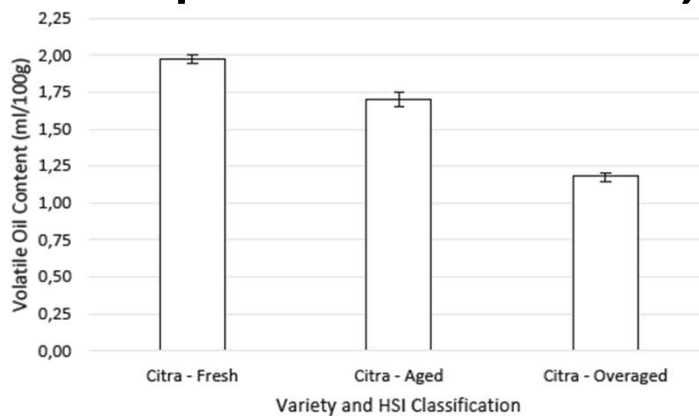


Fig. 1 Volatile oil content (ml/100 g) of Citra® with the three different HSI classifications (fresh, aged, and overaged). Values are from triplicate analysis. Error bars represent the range

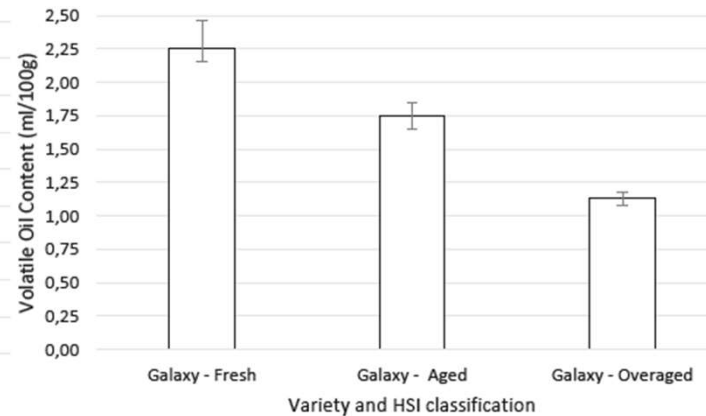


Fig. 2 Volatile oil content (ml/100 g) of Galaxy® with the three different HSI classifications (fresh, aged, and overaged). Values are from triplicate analysis. Error bars represent the range

- Envelhecimento forçado com oxigênio e temperatura acima de 35°C





Envelhecimento e perfil aromático

- Mirceno é o óleo que mais sofre com perda e degradação por envelhecimento;
- Assim como outros monoterpenos e sesquiterpenos (humuleno e beta-cariofileno), a solubilização do mirceno no mosto e cerveja é muito baixa;
- Baixa relevância ao final do processo.





Envelhecimento e perfil aromático

- A degradação de monoterpenos e sesquiterpenos pode indicar o envelhecimento do lúpulo, porém, assim como o aumento do HSI, não significa que terá efeito negativo na intensidade e qualidade do aroma na cerveja;
- Os principais compostos aromáticos do lúpulo na cerveja são a fração oxigenada (terpenoides, ésteres, cetonas, aldeídos e tióis);





Envelhecimento e perfil aromático

- Alguns estudos sugerem que a oxidação do lúpulo por um curto período de tempo aumenta a proporção dos compostos aromáticos oxigenados;
- Linalol e geraniol se mostram muito estáveis com o passar do tempo;
- A auto-oxidação do mirceno por formar alguns destes compostos.





Envelhecimento e perfil aromático

Table 4 Calculated absolute concentration of key aroma compounds of Citra® hop oil analysed by GC-FID. Results are mean values of triplicate analysis with the standard deviation

Hop Oil Component	Citra® - Fresh (g/kg)	Citra® - Aged (g/kg)	Citra® - Overaged (g/kg)
Myrcene	9.91 ± 0.40	8.15* ± 0.28	4.12* ± 0.29
Limonene	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.002	0.06* ± 0.003
Linalool	0.18 ± 0.02	0.18 ± 0.03	0.14* ± 0.008
α-terpineol	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.004	0.01 ± 0.0008
Geraniol	0.07 ± 0.002	0.08 ± 0.002	0.08 ± 0.007
2-undecanone	0.27 ± 0.008	0.21* ± 0.008	0.14* ± 0.005
Methyl Geranate	0.25 ± 0.007	0.22 ± 0.006	0.14* ± 0.003
β-caryophyllene	1.52 ± 0.07	1.38 ± 0.06	1.23* ± 0.04
α-humulene	2.48 ± 0.11	2.32 ± 0.09	2.16* ± 0.07
Caryophyllene Oxide	0.13 ± 0.005	0.13 ± 0.004	0.13 ± 0.01
Humulene Epoxide I	0.06 ± 0.002	0.05 ± 0.003	0.07 ± 0.005
Humulenol II	0.07 ± 0.002	0.07 ± 0.003	0.09* ± 0.007

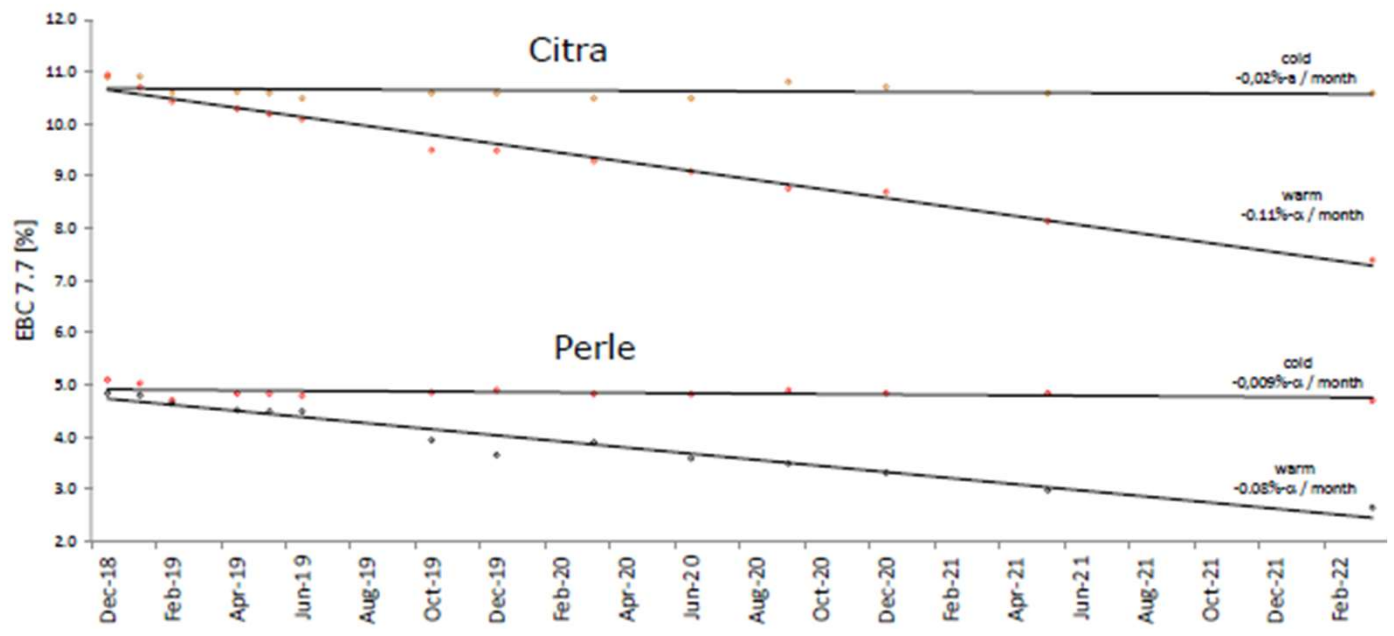
- Envelhecimento forçado com oxigênio e temperatura acima de 35°C





Envelhecimento e perfil aromático

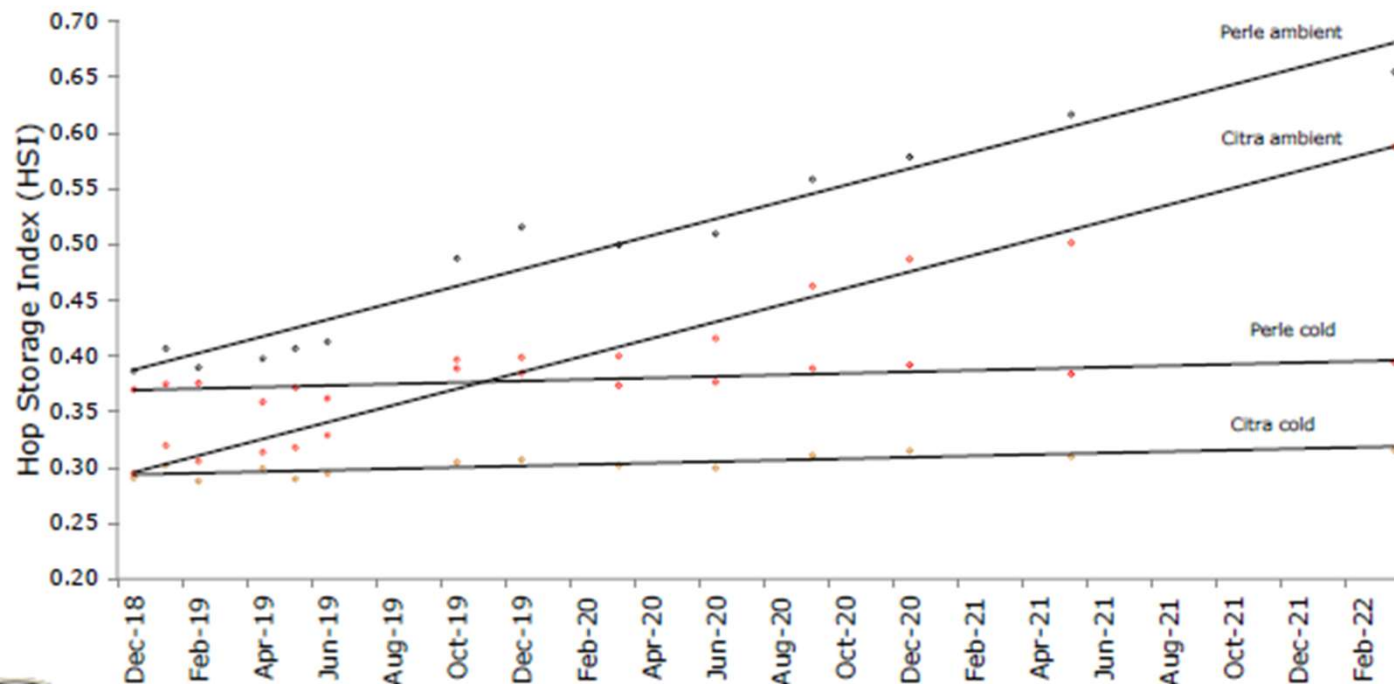
Perle and Citra Alpha-Acids (EBC 7.7)





Envelhecimento e perfil aromático

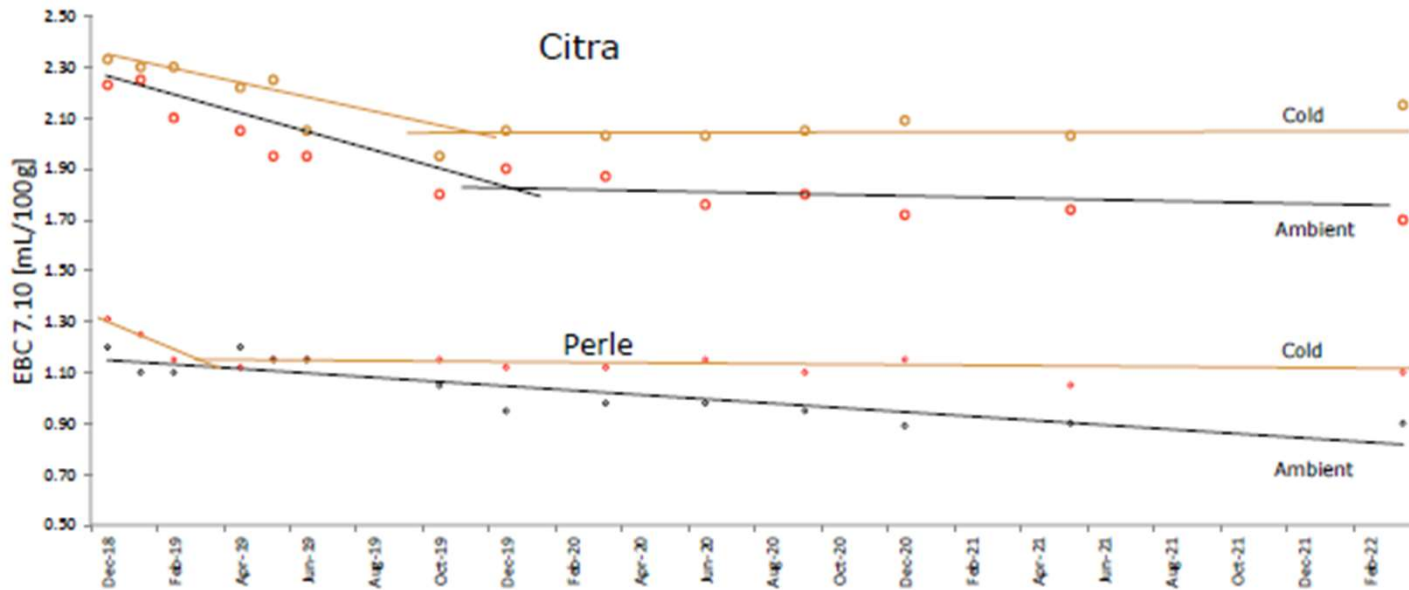
Perle and Citra Alpha-Acids (HSI)





Envelhecimento e perfil aromático

Citra and Perle Total Oil Content



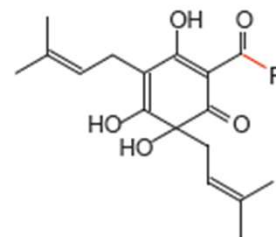
- Conteúdo de óleos no período é dependente da variedade
 - Perle estável
 - Citra estável após 1 ano
- Compostos
 - Aumento do limoneno e farneseno em ambas as variedades
 - Estocagem a frio preservou os ésteres
 - Compostos típicos de oxidação não foram encontrados



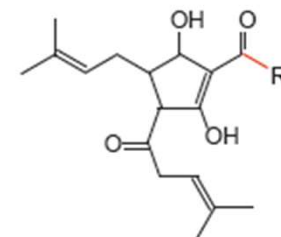


Ácidos graxos de cadeia ramificada

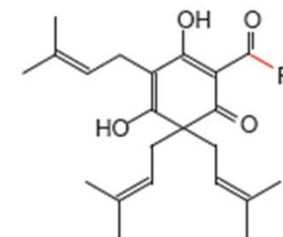
- Ácido Isovalérico
- Ácido Isobutírico
- Ácido 2-metilbutírico



humulones
alpha acids

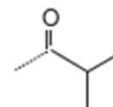


isohumulones
iso-alpha acids

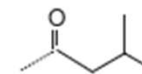


lupulones
beta acids

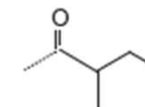
side-chain R:



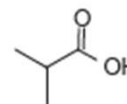
cohumulone
isocohumulone
colupulone



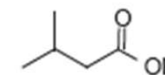
humulone
isohumulone
lupulone



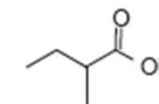
adhumulone
isoadhumulone
adlupulone



isobutyric acid
isobutanoic acid
2-methylpropanoic acid



isovaleric acid
isopentanoic acid
3-methylbutanoic acid

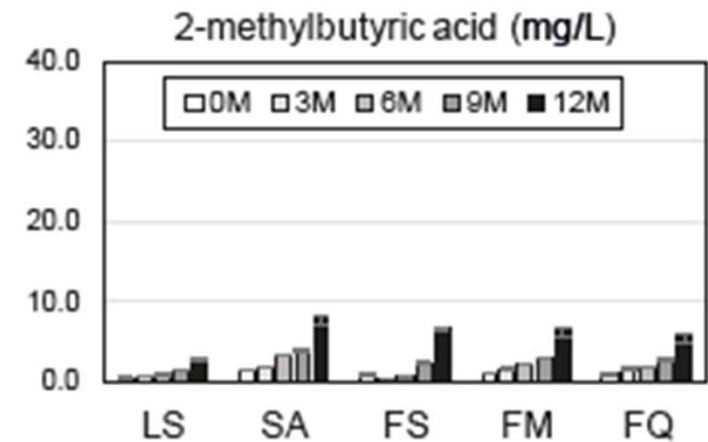
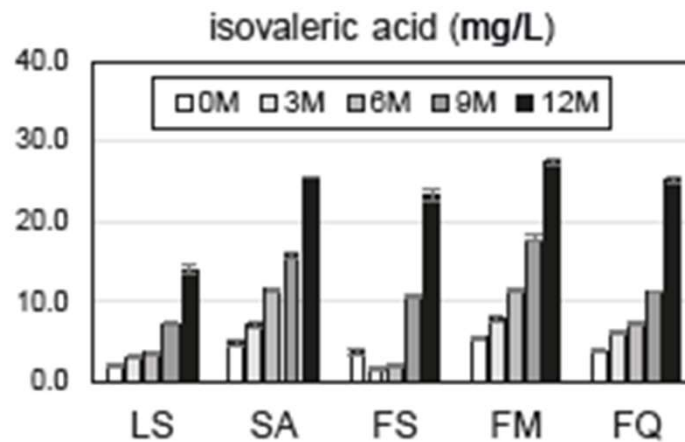
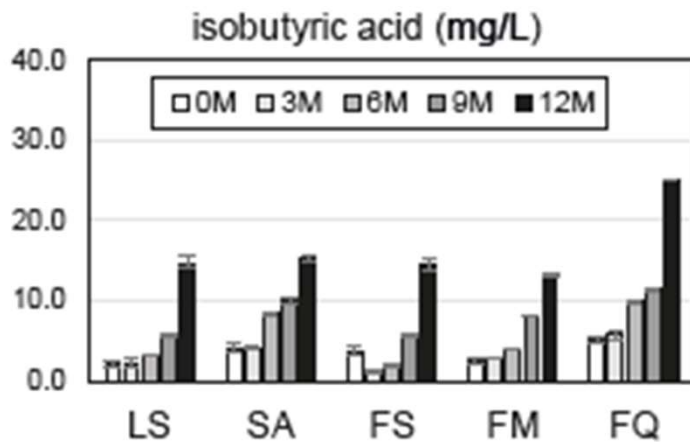


2-methylbutyric acid
2-methylbutanoic acid



Ácidos graxos de cadeia ramificada

- Estocagem em temperatura ambiente na presença de oxigênio

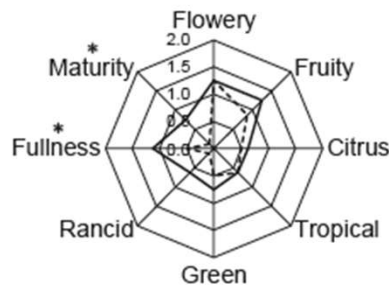




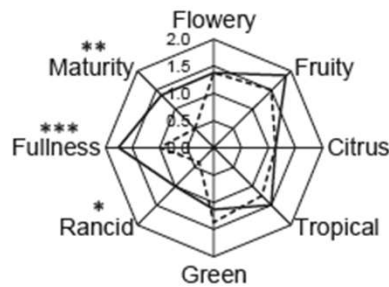
Ácidos graxos de cadeia ramificada

- Efeitos sinérgicos e aditivos

A isobutyric acid (IBA)



model beer 1-1 (dotted), 1-2
LGC ± IBA

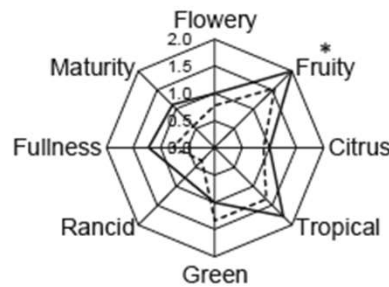


model beer 1-3 (dotted), 1-4
LGC + 4MSP ± IBA

B isovaleric acid (IVA)



model beer 2-1 (dotted), 2-2
LGC ± IVA



model beer 2-3 (dotted), 2-4
LGC + 4MSP ± IVA

C 2-methylbutyric acid (2MBA)



model beer 3-1 (dotted), 3-2
LGC ± 2MBA

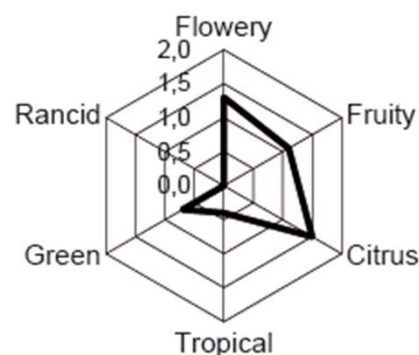


model beer 3-3 (dotted), 3-4
LGC + 4MSP ± 2MBA

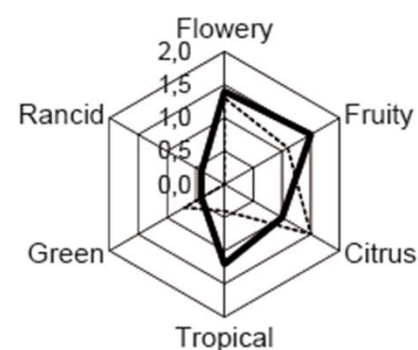




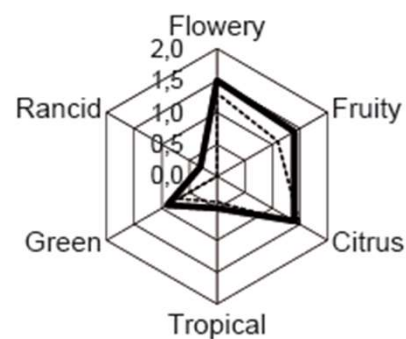
Ácidos graxos de cadeia ramificada



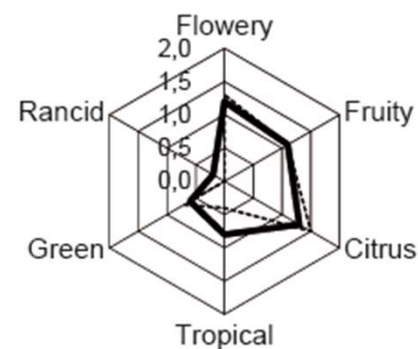
LGC mix



LGC + IBA



LGC + IVA



LGC + 2MBA

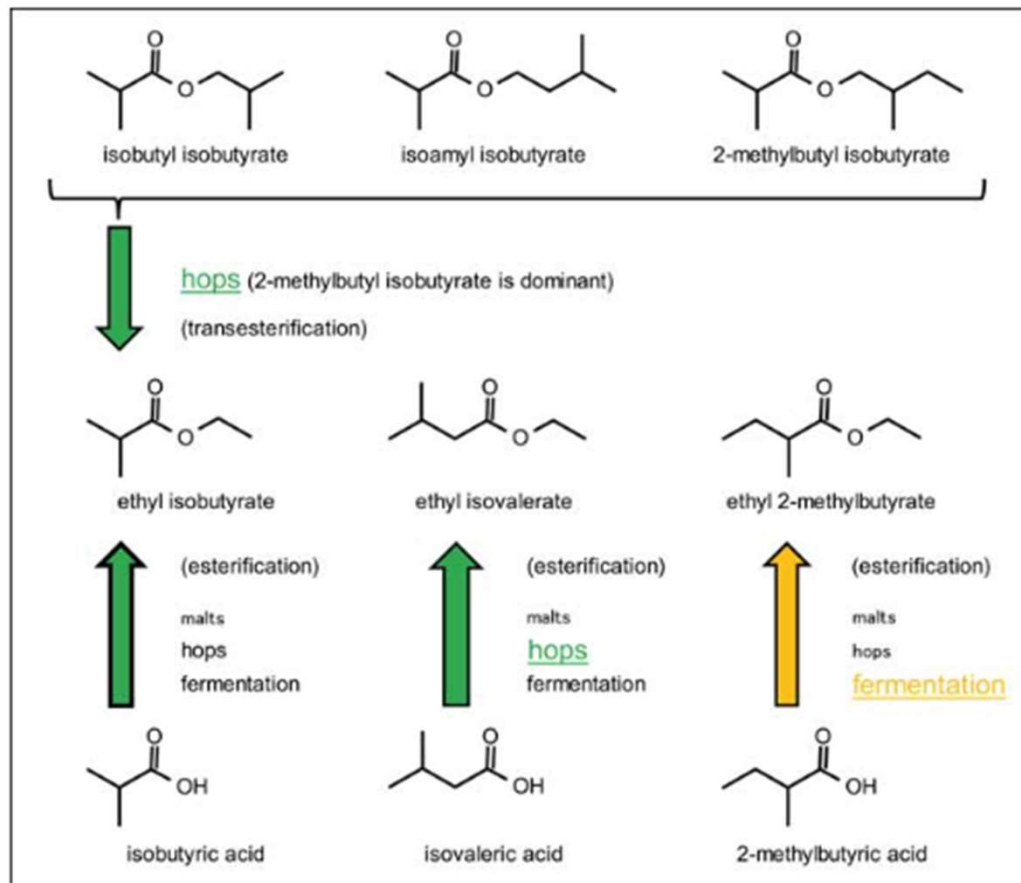
- Efeitos sinérgicos e aditivos





Ácidos graxos de cadeia ramificada

- Biotransformação



Biotransformation pathway of branched chain esters triggered by brewing yeast





Ácidos graxos de cadeia ramificada

- Biotransformação

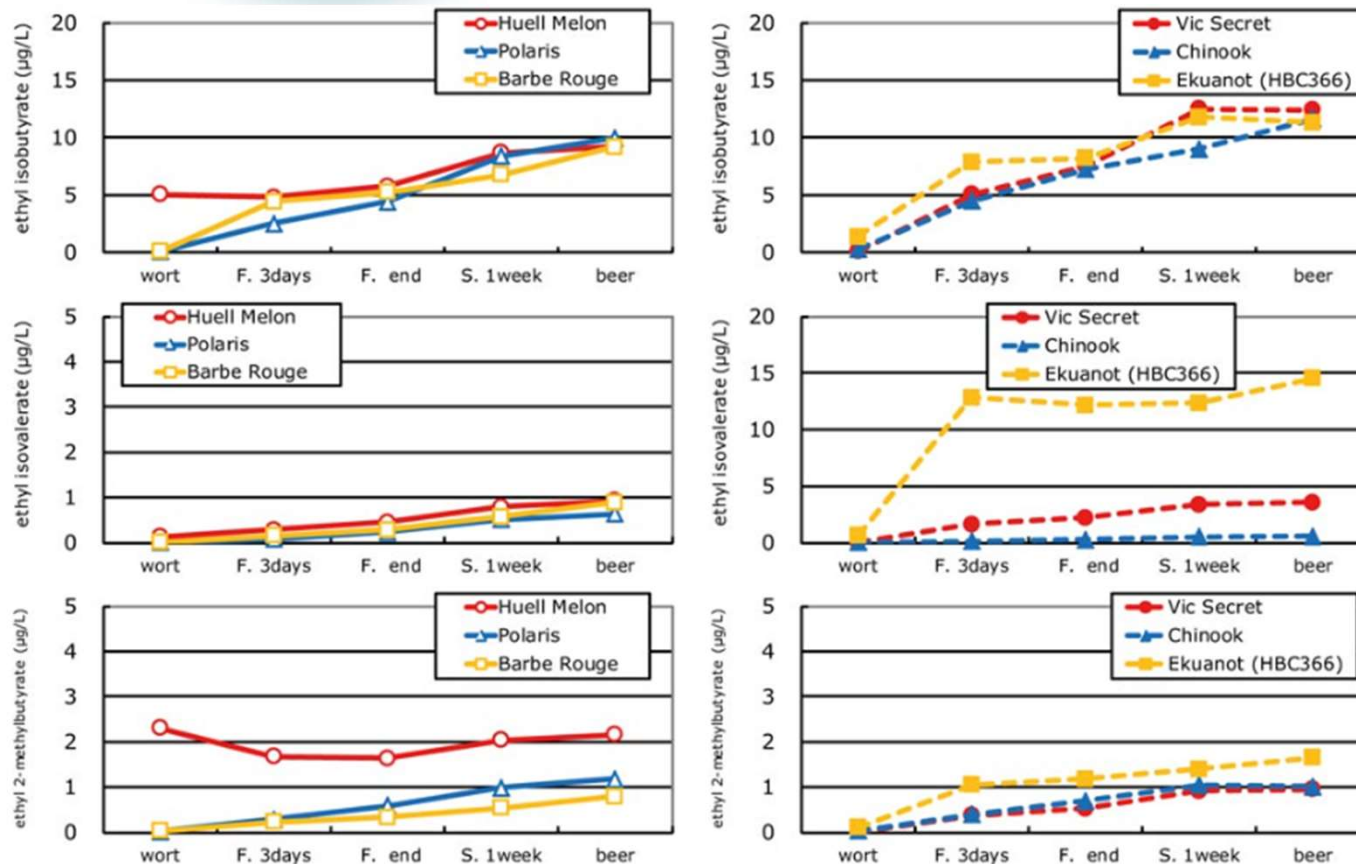


Fig. 5 Comparison of ethyl esters of branched-chain fatty acids (ethyl isobutyrate, ethyl isovalerate, and ethyl 2-methylbutyrate) (µg/l) in the course of fermentation of beers late-hopped with Huell Melon, Polaris, Barbe Rouge, Vic Secret, Chinook, and Ekuanot (HBC366): F = primary fermentation; S = storage





Ácidos graxos de cadeia ramificada

ref compd		flavour descriptions
linalool	(µg/L)	lavender
β-citronellol	(µg/L)	lemon, lime
geraniol	(µg/L)	rose
isobutyric acid	(µg/L)	rancid, buttery
isovaleric acid	(µg/L)	cheesy
2-methylbutyric acid	(µg/L)	cheesy
ethyl isobutyrate	(µg/L)	grape
ethyl isovalerate	(µg/L)	melon
ethyl 2-methylbutyrate	(µg/L)	melon





Ácidos graxos de cadeia ramificada

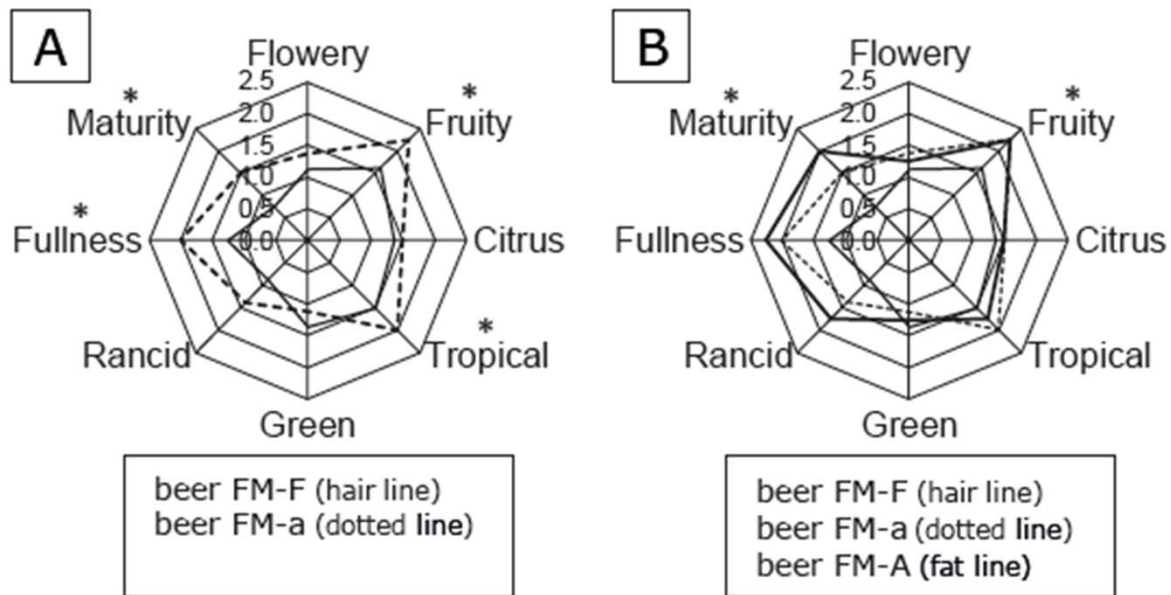


Fig. 5 Flavour profiles of test beers made of Furano Magical (FM) with and without aged hops: beer FM-F (hair line), 1.5 g/L of fresh FM; FM-a (dotted line), 1.5 g/L of fresh FM and 0.1 g/L of aged FM; beer FM-A (fat line), 1.5 g/L of fresh FM and 0.3 g/L of aged FM; *, significant difference with a risk of 5 % in paired t-test comparing beer FM-a or FM-A against beer FM-F

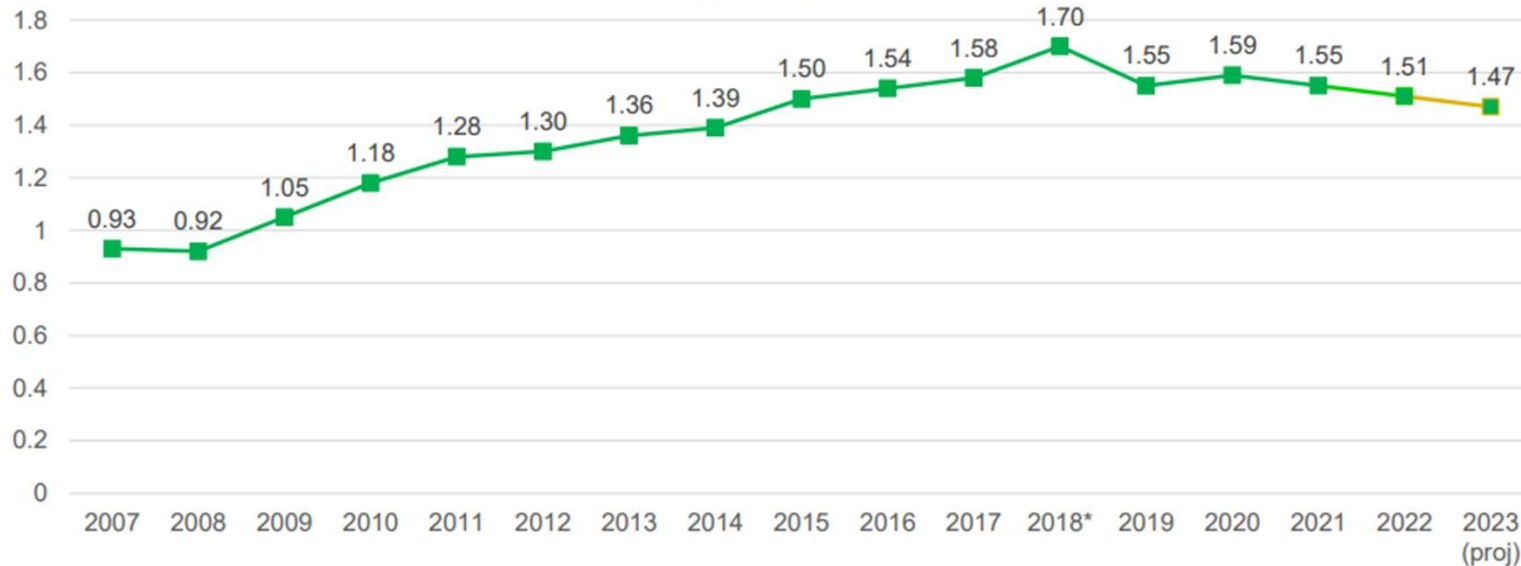




OK, mas porque só agora?

- Menor consumo de lúpulo por litro de cerveja

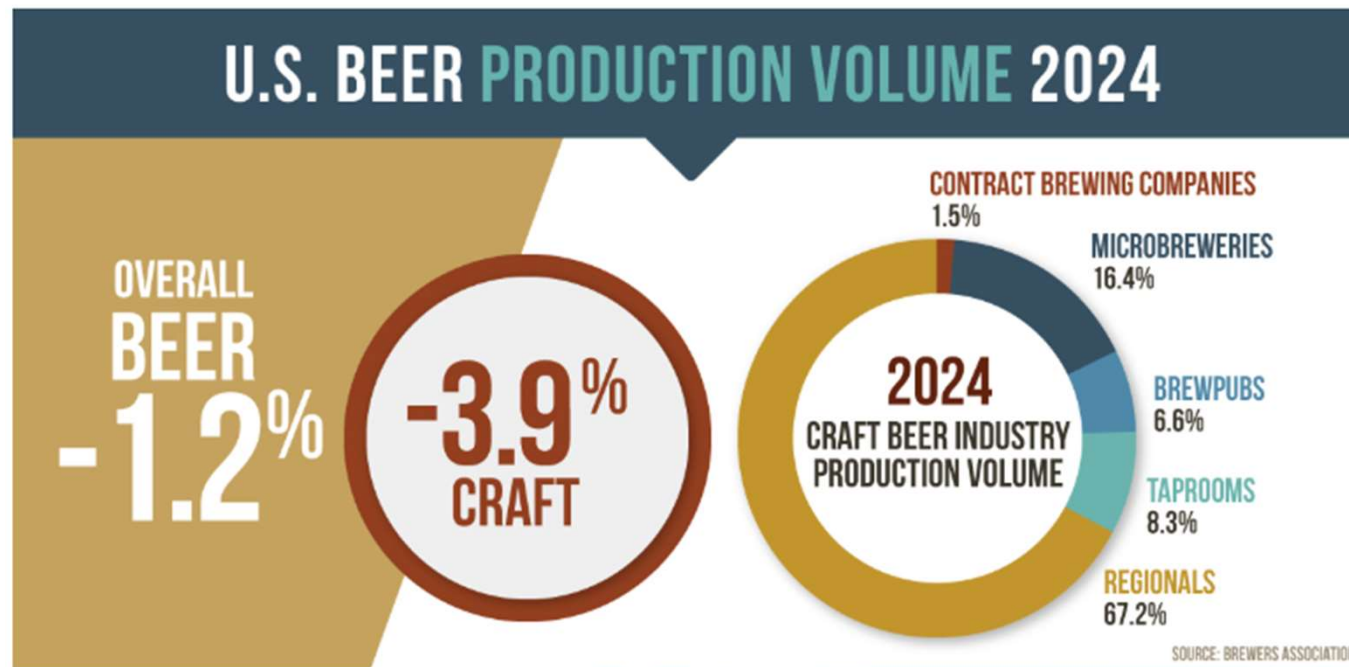
Average Hopping Rate (Pounds per Barrel)





OK, mas porque só agora?

- Menor produção de cerveja



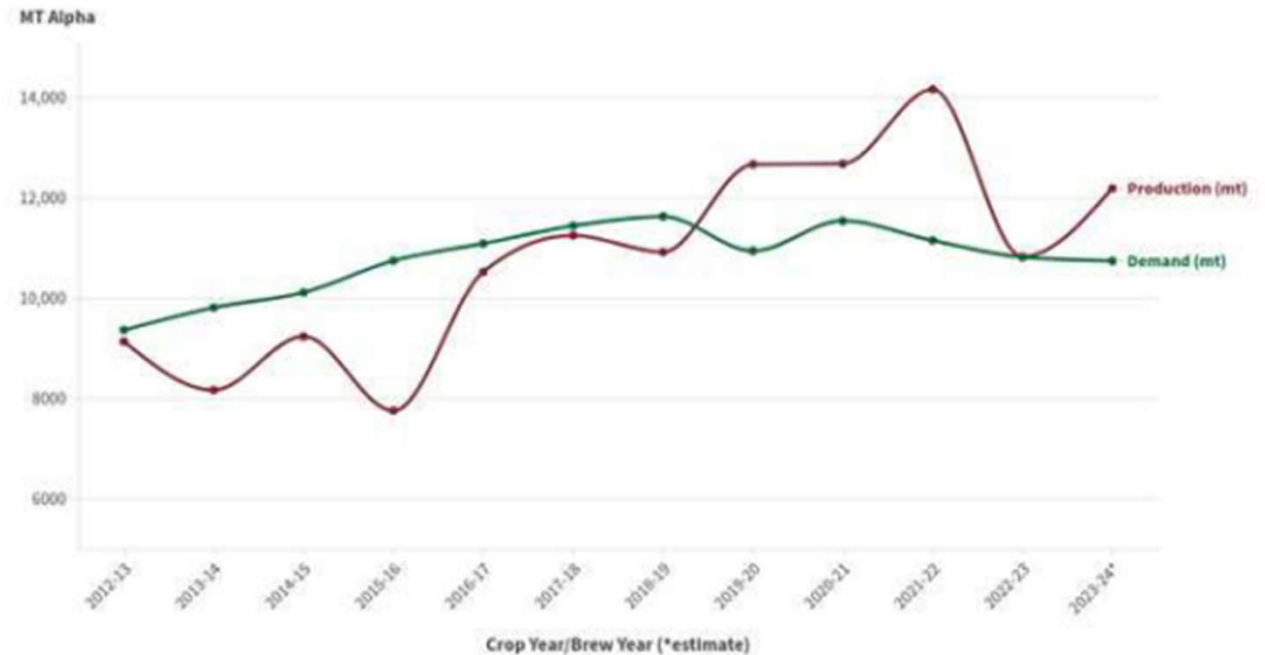
A EVOLUÇÃO DA
EXPERIÊNCIA
CERVEJEIRA



OK, mas porque só agora?

- Menor demanda

WORLD ALPHA PRODUCTION & DEMAND

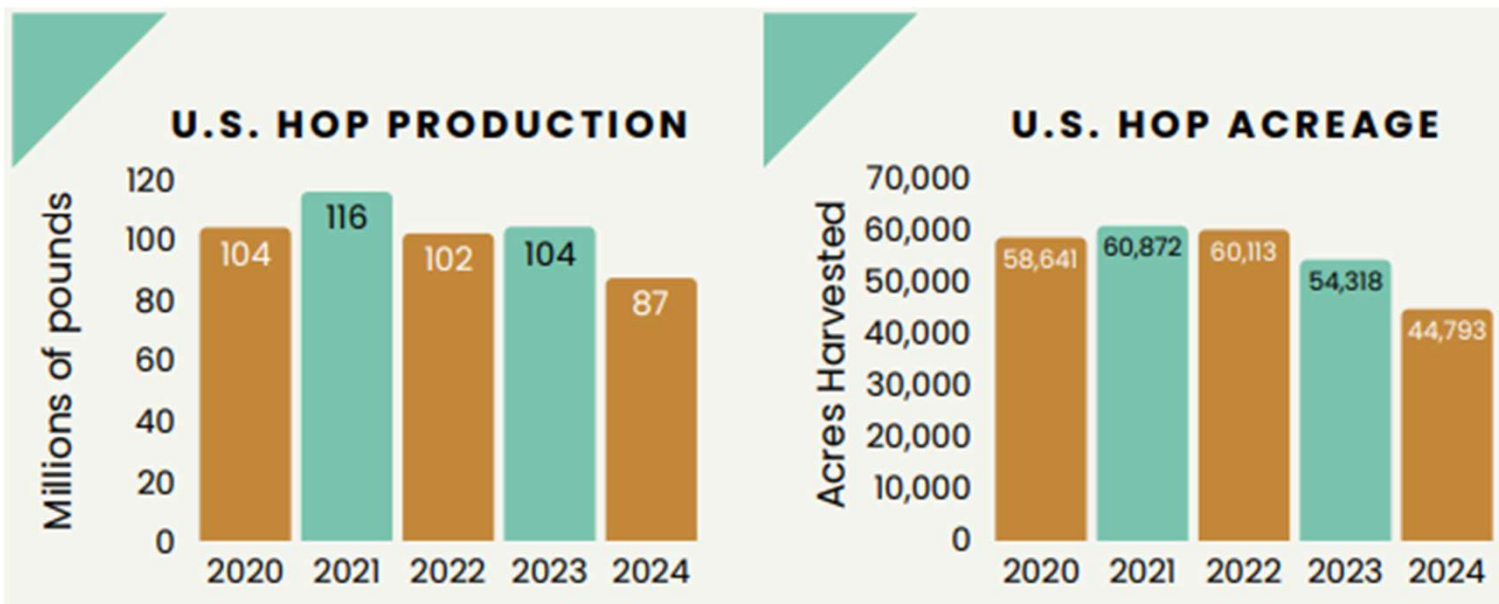


SOURCE: BarthHaas Report. 2023-2024. Prepared by HGA



OK, mas porque só agora?

- EUA diminuindo área e produção



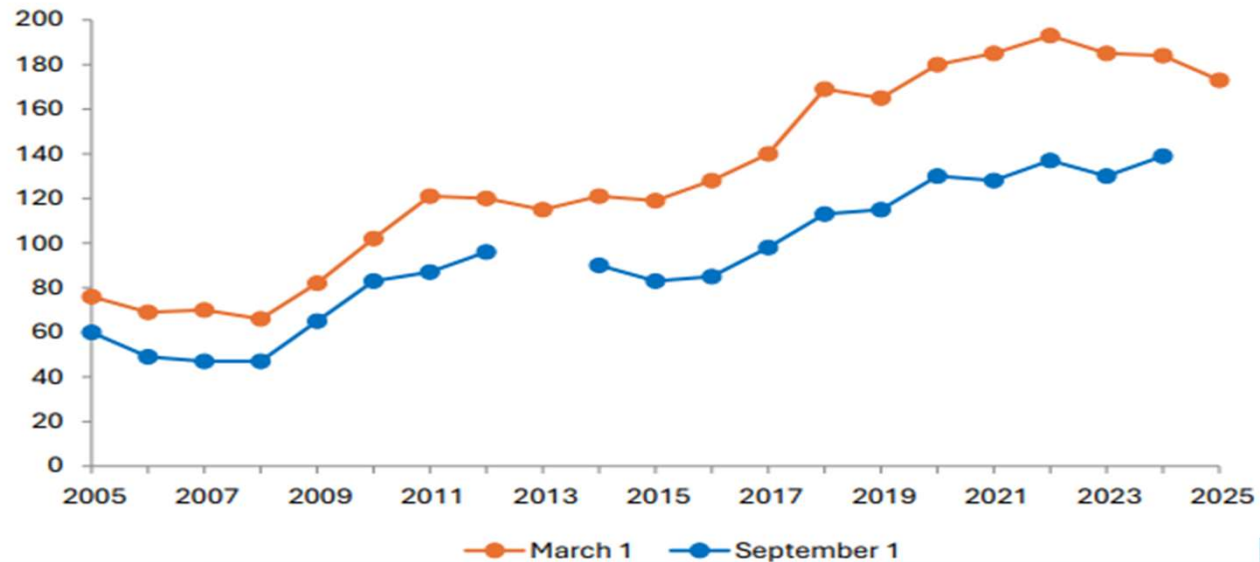


OK, mas porque só agora?

- Estoques altos de lúpulo

Hop Stocks - United States

Million pounds





Conclusão e Próximos Passos

- HSI é um importante índice para medir a qualidade da safra e do acondicionamento do lúpulo antes de ser processado, porém:
 - Lúpulo de amargor ou aroma?
 - Histórico da variedade?
- Em atmosfera inerte, o HSI pode apresentar resultados errados sobre envelhecimento do lúpulo





Conclusão e Próximos Passos

- Aumento de HSI e diminuição do teor de óleos está diretamente relacionado, porém até onde isso é relevante para o produto final?
- Ácidos gráxos de cadeia ramificada podem trazer off-flavors mas podem também intensificar aromas desejados. Como controlar, otimizar e utilizar essa informação a nosso favor?





Conclusão e Próximos Passos

- O que realmente é lúpulo velho?





Agradecimentos

- Florian Schuell – HVG
- Andreas Gahr – HVG
- Lucas Leon Lacerda – Lallemand
- Thomas Schellhammer – Oregon State University
- Equipe Agrária Malte



MUITO OBRIGADO

Alexander Weckl
Contato do WhatsApp



A EVOLUÇÃO DA
EXPERIÊNCIA
CERVEJEIRA

