

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**МИХАЙЛОВ МИКОЛА ГЕОРГІОВИЧ**

УДК 663.423:663.41:633.791

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ  
ГРАНУЛЬОВАНОГО ХМЕЛЮ**

05.18.07 – технологія продуктів бродіння

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Київ – 2005**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України та Інституті сільського господарства Полісся УААН.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник

**Ляшенко Микола Іванович,**  
Інститут сільського господарства Полісся,  
завідувач відділу біохімії хмелю та пива

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор

**Кисла Любов Василівна,**  
Інститут екології та дизайну  
Національного авіаційного університету,  
завідувач кафедри біотехнології

кандидат технічних наук,

**Ткаченко Любов Володимирівна,**  
Український науково-дослідний інститут спирту  
і біотехнології продовольчих продуктів,  
старший науковий співробітник

**Провідна установа:** Інститут харчової хімії та технології НАН України  
(м. Київ)

Захист відбудеться “16” лютого 2005 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.058.04 Національного університету харчових технологій за адресою: 01033, м. Київ-33, вул. Володимирська, 68, ауд. А-311.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного університету харчових технологій за адресою: 01033, м. Київ-33, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий “15” січня 2005 року.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат технічних наук

О.В. Кобилінська

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Хміль є найбільш специфічним, незамінним і найдорожчим видом сировини при виготовленні пива. В шишках хмелю міститься близько 100 унікальних гірких речовин. Для отримання високоякісного пива з характерним гірким смаком має значення не тільки кількісний, але і якісний склад гірких речовин, а також ефірної олії та поліфенолів.

Головним якісним показником хмелю є кількісний вміст  $\alpha$ -кислот (АК), ступінь використання яких в технологічному процесі становить лише 20-30%. Але протягом року при зберіганні спресованого шишкового хмелю на пивзаводах втрачаються більше 50% АК і до 90 % ефірної олії. Тому в світі найбільш перспективним є виробництво і використання хмельових препаратів.

Аналіз вітчизняних і зарубіжних розробок свідчить, що найбільш раціональним способом переробки шишок хмелю є їх гранулювання. Саме така технологія забезпечує більш повне зберігання всього комплексу цінних речовин хмелю впродовж зберігання до застосування у виробництві пива, більш стабільне охмеління, а отже економне витрачання і високу якість цільового продукту. Проте, не дивлячись на те що в світі більше 60% нативного хмелю переробляється в гранули, майже відсутні дані наукових досліджень щодо питань закономірностей технологічних процесів виготовлення і використання хмельових гранул. Відсутні відомості щодо підбору сортів хмелю для гранулювання, впливу таких важливих факторів як вологість і температура окислення та ізомеризації при гранулюванні, а також особливостей охмеління ними пивного сусла.

Найпоширенішими й перспективними хмельовими препаратами, що виробляються в світі, є гранули типу 90, які за хімічним складом не відрізняються від нативного хмелю, та типу 45, які збагачені лупуліновими зернами. Розроблено лише принципи технології таких гранул без встановлення особливостей, що є однією з найголовніших причин не стабільності гранул при зберіганні. Тому дослідження в цьому напрямку й пошук раціональних технічних рішень є актуальною народногосподарською проблемою.

Таким чином, дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної проблеми: удосконалення технології вітчизняного виробництва гранульованого хмелю за рахунок визначення закономірностей впливу масової частки вологи, температури в процесі гранулювання хмелю і застосування регуляторів окислення та розроблення процесу ізомеризації гірких речовин гранул для різних типів хмелю.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась відповідно до програми “Хміль”, тема 02 відділу біохімії хмелю та пива Інституту сільського господарства Полісся УААН Держреєстраційний № 0101 U 007097, 2001 рік “Розробити критерії біохімічної і технологічної оцінки селекційних сортів і перспективних номерів хмелю за хімічним складом гірких речовин, ефірної олії та поліфенолів”, тема 03 Держреєстраційний № 0101 U 007085, 2001 рік “Одержання конкурентноспроможних етанольних екстрактів хмелю та продуктів переробки несущеного хмелю з мінімальними енерго- та ресурсовитратами” та кафедри біотехнології продуктів бродіння, ек-

страктів і напоїв Національного університету харчових технологій, № 198 U 003922 „Розробка теоретичних основ ресурсозберігаючої та безвідходної технології харчового та технічного спирту, солоду, пива, безалкогольних напоїв, концентратів та екстрактів лікувально-профілактичної дії”. Автор безпосередньо приймав участь у розробленні програми досліджень, самостійно виконував експерименти по удосконаленню технології гранульованого хмелю та визначення якісних показників хмелю, гранул, сусла і пива, публікації отриманих результатів та їх апробації у виробничих умовах.

**Мета і завдання досліджень.** Основна мета роботи – удосконалення технології гранульованого хмелю, що дозволить більш ефективно використати гіркі та інші цінні речовини хмелю у пивоварінні.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі завдання:

- на основі аналізу вмісту і складу гірких речовин в шишках селекційних сортів хмелю дати рекомендації по використанню їх для виготовлення хмельових препаратів;
- дослідити вплив температури на процес окислення гірких речовин в шишковому та гранульованому хмелю;
- встановити оптимальні параметри масової частки води хмелю при гранулюванні та зберіганні гранул хмелю;
- дослідити технологію гранульованого хмелю з додаванням регуляторів окислення гірких речовин та ізомеризації АК;
- встановити оптимальні дози каталізаторів для виготовлення гранул хмелю;
- експериментально вивчити ефективність використання АК гранульованого хмелю у виробництві пива;
- провести апробацію та визначити економічну ефективність застосування гранул хмелю, отриманих за удосконаленою технологією.

**Об'єкт дослідження.** Технологія гранульованого хмелю та охмеління пивного сусла.

**Предмет досліджень.** Ароматичні і гіркі сорти хмелю української селекції, вироблені із них гранули, сусло і пиво.

**Методи дослідження.** Сучасні газо-хроматографічні та галузеві методи аналізу гірких та інших цінних речовин хмелю в процесі його гранулювання та виробництва пива.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

- встановлено характер залежності процесів окислення гірких речовин хмелю від його вологості при гранулюванні та зберіганні;
- підібрана оптимальна норма каталізаторів процесу ізомеризації АК хмелю при отриманні гранул;
- вперше досліджено вплив і встановлено оптимальну дозу антиоксиданта для запобігання окислення гірких речовин хмелю;
- науково обґрунтовано і запропоновано удосконалену технологію гранульованого хмелю для ефективного використання його цінних речовин у пивоварінні;

**Практичне значення одержаних результатів.** Рекомендовано для виробництва гранул хмелю типу 45 використовувати сорти хмелю тонкоароматичні (Клон-18, Злато Полісся), для гранул типу 45 і 90 – ароматичні (Слав'янка, Заграва) і гіркі (Поліський, Промінь, Зміна, Потіївський), для гранул типу 90 – гіркі з підвищеним вмістом АК (Кумир, Альта).

Розроблено удосконалену технологію гранульованого хмелю, що передбачає доведення вологості хмелю перед гранулюванням до 9-10%, додавання в процесі гранулювання антиоксиданта (аскорбінової кислоти) та каталізаторів ізомеризації в оптимальній кількості. Така технологія забезпечує зменшення втрат цінних речовин хмелю при зберіганні з відповідною його економією мінімум на 30% в процесі приготування сусла.

Удосконалена технологія апробована в умовах ВАТ «Укрхміль», ЗАТ «Сармат» та ЗАТ «Оболонь», розроблена нормативна документація, технологічні інструкції, які дозволяють налагодити вітчизняне виробництво гранульованого хмелю.

Розрахунковий економічний ефект від застосування удосконаленої технології гранульованого хмелю становить 2500 грн. на 1 т гранул або 110 тис. грн. на 1 млн дал пива.

**Особистий внесок здобувача.** Автор особисто підбирав, систематизував і теоретично аналізував літературні джерела, проводив патентний пошук з проблем досліджень, приймав творчу участь у визначенні мети, задач і методики досліджень, проводив наукові експерименти, підготував монографію, статті та заявки на винаходи. Дослідження проведені в акредитованій лабораторії відділу біохімії хмелю та пива Інституту сільського господарства Полісся УААН, на кафедрі біотехнології продуктів бродіння, екстрактів і напоїв НУХТ та ВАТ „Укрхміль”. Підготовку до дослідів, аналіз та узагальнення результатів проведених досліджень проводив спільно з науковим керівником д.т.н. Ляшенко М.І., а також д.т.н. Мелетьєвим А.Є.. Експериментальні варки пива з використанням гранульованого хмелю виконував разом з к.т.н. Проценко Л.В.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались, обговорювались і були схвалені на Міжнародних наукових конференціях "Сучасні методи створення нових технологій та обладнання в харчовій промисловості" (Національний університет харчових технологій, Київ, 2002 р.) та "Розроблення та виробництво продуктів функціонального харчування, інноваційні технології та конструювання обладнання для переробки сільгоспсировини, культура харчування населення України" (Київ, 2003 р.) на семінарах працівників пивоварної промисловості та на засіданнях розширеної дегустаційної комісії Інституту сільського господарства Полісся УААН в 2003-2004 р.р.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 1 монографію, 5 наукових робіт в фахових виданнях, перелік яких затверджено ВАК України, 2 – тези доповідей на наукових конференціях.

**Структура дисертації.** Дисертація викладена на 118 сторінках друкованого тексту, складається зі вступу, 8 розділів, висновків, рекомендацій виробництву, містить 26 таблиць, 26 рисунків і додатки. Список використаних джерел включає 136 назви, в т.ч. 60 іноземних.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

*У вступі* обгрунтовано актуальність дисертаційної роботи для хмелярської галузі сільського господарства і пивоварного виробництва, сформульовано мету та задачі досліджень, показано наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Наведені відомості про особистий внесок автора, апробацію та опублікування результатів, структуру та обсяг роботи.

**Перший розділ „СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ХМЕЛЬОВИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ПИВОВАРІННІ”** присвячений аналізу хімічного складу шишок хмелю, насамперед гірких речовин, ефірної олії та поліфенолів, значенню їх окремих компонентів для виготовлення пива.

Враховуючи низький рівень використання цінних компонентів хмелю у пивоварному виробництві, обгрунтовано необхідність одержання різних хмельових препаратів, серед яких найперспективнішим є виробництво гранульованого хмелю. Серед хмельових гранул найбільш якісними для пивоваріння є гранули типу 90 та 45, які за вмістом гірких речовин, ефірної олії та поліфенолів майже не відрізняються від нативного хмелю. Проте даних з технології їх виробництва і ефективного використання в пивоварінні недостатньо.

Тому задачами роботи є підбір найкращих вітчизняних сортів хмелю для гранульованого хмелю, дослідження і розробка оптимальних умов гранулювання хмелю (вологість хмелю, застосування антиоксидантів та каталізаторів ізомеризації АК), а також застосування у пивоварінні.

**Другий розділ „ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ”** містить характеристику об'єктів і загальну методіку досліджень, методи аналізу.

Враховуючи суттєві відмінності в хімічному складі ароматичних і гірких сортів хмелю, досліди по удосконаленню технології гранульованого хмелю проведені з використанням ароматичного сорту Заграва та гіркого сорту Поліський, які займають найбільшу площу в насадженнях України.

Гранули хмелю типу 90 і типу 45 отримували на виробничій лінії гранулювання хмелю німецької фірми ”PROBST”, встановленої в концерні ВАТ “Укрхміль”. Порошок із шишкового хмелю був виготовлений на молотковій дробарці. Гранули фасували в цефленові пакети під вакуумом, зберігали в холодильній камері при температурі від 0 до +2°C.

При виготовленні ізомеризованих гранул до розмеленого хмелю додавали каталізатори ізомеризації АК ( $MgO$ ,  $NaHCO_3$ ), гранули після упаковки витримували 9 діб в термостаті при температурі  $50 \pm 1^\circ C$ , а потім зберігали при температурі навколишнього середовища.

Для визначення пивоварних якостей шишкового хмелю, гранул, суслу і пива використовували відомі у виробничій практиці і в наукових дослідженнях методи, передбачені діючими нормативно-технічними документами.

Для поглибленого аналізу об'єктів досліджень загальні, загальні м'які і тверді смоли в зразках визначали за модифікованим методом Ляшенка, а вміст АК (КПГ) – для порівняння кондуктометрично за методом ГОСТ 21948-76 та Європейської пивоварної конвенції ЕВС 7.5. Кількість і якісний склад  $\alpha$ - і  $\beta$ -

кислот визначали методом високоефективної рідинної хроматографії на хроматографі “Міліхром 4-УФЕ“ з колонками довжиною 64 см, сорбентом Сепарон С18, згідно методу ЕВС 7.7 в модифікації Ляшенка при 314 нм. Кількість ізо-АК визначали при 270 нм в модифікації Ляшенка, а загальну кількість ефірної олії - методом Гінзберга. Якісний склад ефірної олії визначали методом капілярної газової хроматографії, а загальну кількість поліфенолів та проантоціанідинів - фотометричними методами Ляшенка, Солодюк.

В суслі і пиві визначали загальні поліфеноли спектрофотометрично за методом Єруманіса, а найактивнішу їх групу – антоціаногени (проантоціанідини) – шляхом перетворення їх в антоціанідини за методом Гарріса і Ріккетса, а величину гіркоти – спектрофотометрично міжнародним методом ЕВС.

Аналізи всіх досліджуваних зразків проводили в 2-х – 3-х кратній повторюваності. Розходження між даними паралельних аналізів не перевищували для АК 0,2 %, для загальних смол 0,5 %, для ефірної олії 0,05 % і поліфенолів 0,4%. Математичну обробку результатів, побудову графіків та діаграм проводили за допомогою комп'ютерної програми Microsoft Excel.

**В третьому розділі „ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПИВОВАРНОЇ ЯКОСТІ АРОМАТИЧНИХ І ГІРКИХ СОРТІВ ХМЕЛЮ”** наведені результати досліджень визначення пивоварної якості сортів хмелю, занесених до Державного реєстру сортів України з метою підбору найкращих із них для виробництва того або іншого препарату. Біохімічна характеристика ароматичних і гірких сортів за вмістом та складом АК й  $\beta$ -кислот (БК), загальних гірких речовин і ефірної олії хмелю української селекції наведена в табл. 1.

З наведених даних видно, що кількість загальних гірких речовин, АК, БК та ефірної олії в залежності від селекційного сорту суттєво змінюється. Кількість АК значно нижча у сортів тонкоароматичного типу, проте відношення БК до АК у сортів цього типу значно вище, ніж у сортів гіркокого типу. Всі сорти за складом гірких речовин доцільно використовувати як безпосередньо у пивоварінні, так і для виготовлення хмельових препаратів. Причому найбільш доцільно впроваджувати у виробництво сорти як ароматичного типу, які забезпечують збір АК в межах 100-200 кг/га, так і гіркокого типу – 200-300 кг/га.

Проведений комплексний аналіз пивоварних якостей сортів хмелю показав, що сорти тонкоароматичного типу доцільно переробляти у збагачені лупуліном гранули типу 45, ароматичного – з повним комплексом всіх цінних речовин в гранули типів 45 і 90, а гіркокого – в гранули типу 90.

**У четвертому розділі „ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСЛЕННЯ ГІРКИХ РЕЧОВИН ХМЕЛЮ”** в модельних дослідах встановлено, високу лабільність АК і БК при гранулюванні і зберіганні гранул. В процесі зберігання хмелю відбуваються значні втрати АК й БК, проте до цього часу ступінь окислення цих сполук не враховується при нормуванні гіркоти сусла і пива, що не забезпечує отримання потрібної гіркоти пива.

**Біохімічна характеристика сортів хмелю української селекції**

Сорти хмелю	Загальні смоли, %	$\alpha$ -кислоти, %	$\beta$ -кислоти, %	Співвідношення $\beta$ -кислот до $\alpha$ -кислот	Ефірна олія, %
<b>Тонкоароматичні</b>					
Клон –18	10-17	2,5-4,5	3,5-5,0	1,4-1,1	0,2-0,6
Злато Полісся	16-19	5,0-7,0	4,8-6,7	0,9-1,0	0,6-1,0
Слов'янка	22-28	4,0-7,0	6,1-11,8	1,5-1,7	1,9-2,8
<b>Ароматичні</b>					
Заграва	23-26	6,0-10,0	5,0-8,0	0,8-1,0	1,3-2,0
Гайдамацький	19,9-23,1	4,2-6,1	6,4-8,2	1,3-1,5	0,5-0,8
<b>Гіркі</b>					
Поліський	17,7-22,0	6,0- 9,0	3,0-4,5	0,5-0,6	1,1-2,0
Сильний	19,0-22,0	7,5-10,4	3,6-4,8	0,4-0,5	1,1-2,0
Промінь	27,0-32,0	7,4-13,1	4,5-7,0	0,5-0,6	1,2-3,0
Зміна	27,0-32,0	7,4-13,1	4,5-7,0	0,5-0,6	1,2-2,0
Потієвський	19,4-24,0	8,4-11,5	3,5-4,0	0,3-0,4	0,8-1,5
Альта	20,0-28,0	9,0-12,0	3,5-4,0	0,3-0,4	0,8-1,2
Кумир	24,0-28,0	9,7-14,8	3,5-4,5	0,3-0,4	1,2-1,8
Житич	16,5-21,8	5,9-8,4	2,8-6,1	0,5-0,7	0,4-0,8
Граніт	17,0-22,0	6,0-9,0	2,4-4,3	0,4-0,5	0,5-0,8
Оболонський	22,0-26,0	8,0-11,0	4,0-5,0	0,4-0,5	1,5-2,5
Руслан	26,0-30,0	9,0-12,0	8,0-10,0	0,9-1,0	2,0-3,0

За результатами досліджень визначено, що на процеси окислення гірких речовин значний вплив справляє підвищена температура. При цьому зменшується вміст загальних і м'яких смол, а також значно збільшуються кількість твердих смол і, як наслідок цього, зростає ступінь окислення гірких речовин (рис. 1, 2). Звичайно спресований хміль зберігається при температурі від 0 до +1°C.



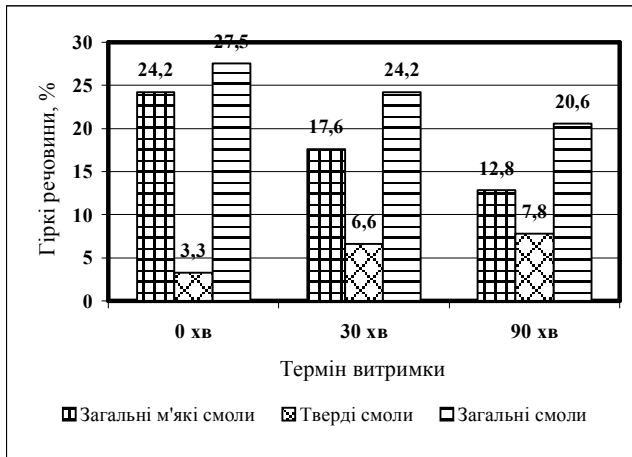


Рис. 1. Вплив терміну витримки хмелю при 110°C на окислення гірких речовин: 1 – без нагріву; 2 – 30 хв; 3 – 90 хв.

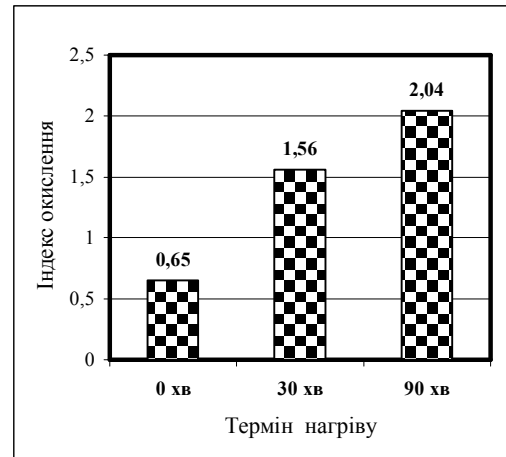


Рис. 2. Вплив терміну витримки хмелю при 110°C на індекс окислення гірких речовин: 1 – без нагріву; 2 – 30 хв; 3 – 90 хв.

Враховуючи те, що АК й БК хмелю сполуки досить лабільні, їх кількість зменшується більш інтенсивно, ніж вміст загальних м'яких смол (рис. 3).

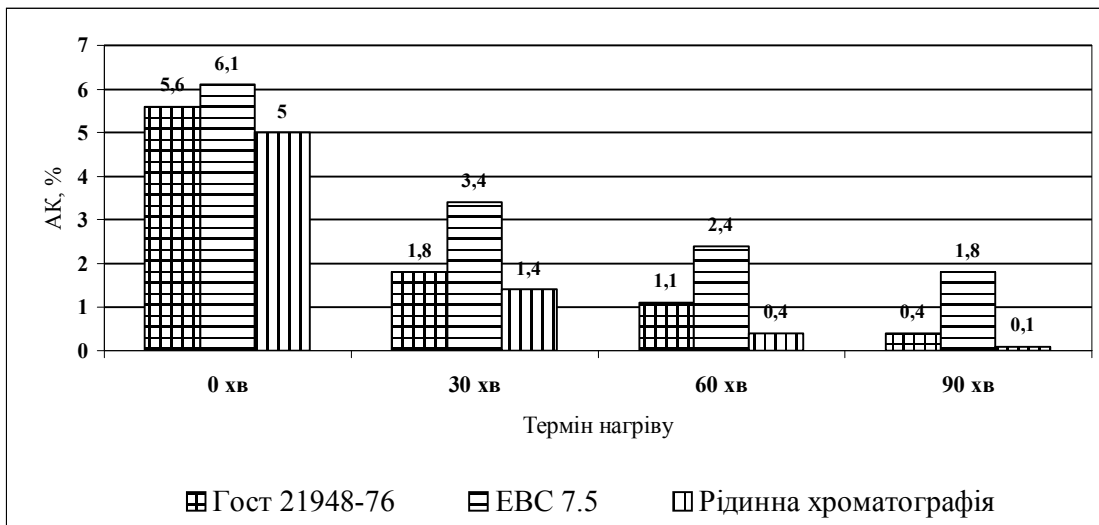
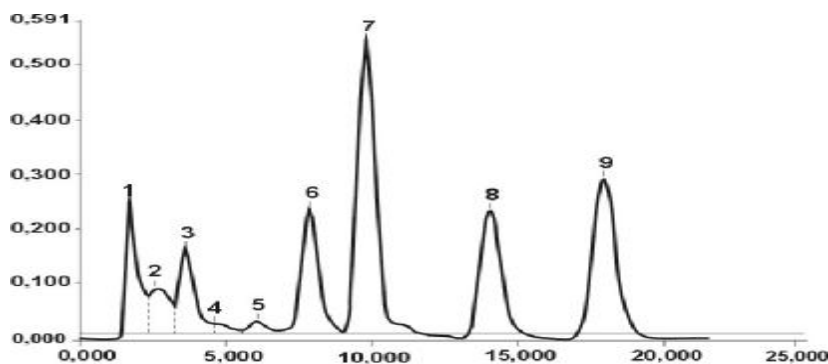
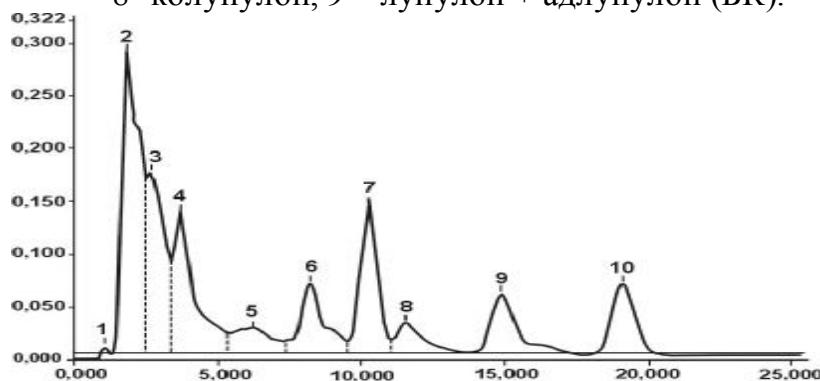


Рис. 3. Кількісний вміст АК в залежності від окислення гірких речовин при 110 °C

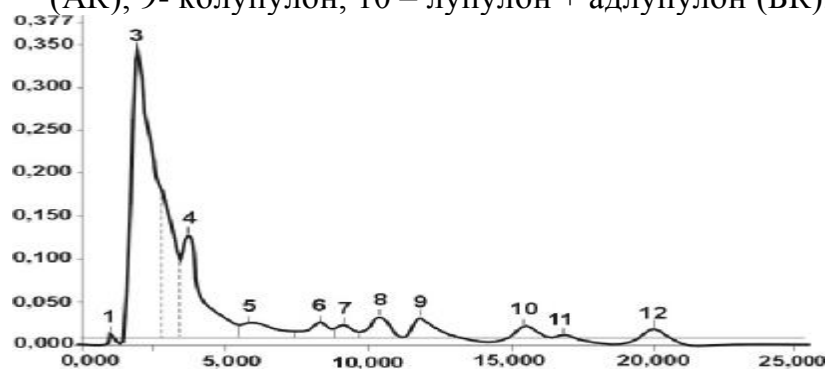
Наведені дані на рис. 3 свідчать про те, що при витримці шишок хмелю 90 хв при 110°C майже повністю окислювались АК за визначенням методом високоефективної рідинної хроматографії. Слід також відмітити, що результати визначення АК різними методами суттєво відрізняються. Краще співпадають результати визначення АК кондуктометричним методом ГОСТ 21948-76 і високоефективною рідинною хроматографією, а показники визначені за методом EBC 7.5 значно вищі. Тому для більш глибокого вивчення процесів окислення гірких речовин слід застосовувати високоефективну рідинну хроматографію. Хроматограми складу гірких речовин наведені на рис. 4.



А. Піки 1-5 – окислені компоненти; 6- когумулон, 7- гумулон+адгумулон (АК); 8- колупулон, 9 – лупулон + адлупулон (БК).



Б. Піки 1-5,8 – окислені компоненти; 6- когумулон, 7- гумулон+адгумулон (АК); 9- колупулон, 10 – лупулон + адлупулон (БК).



С. Піки 1-5,9 – окислені компоненти; 7- когумулон; 8- гумулон+адгумулон (АК); 10- колупулон, 12 – лупулон + адлупулон (БК).

Рис 4. Хроматограми змін в складі гірких речовин хмелю сорту

Слов'янка під дією температури 110°C

А – без нагріву; Б – нагрів 30 хв; С – нагрів 60 хв.

Таким чином, термічний вплив на склад гірких речовин призводить до таких їх перетворень, що нормування хмелю при внесенні в сусло за показниками КПП стає недостатньо об'єктивним. Адже в залежності від складу гірких речовин хмелю змінюється спектрофотометрична величина гіркоти і смакові якості пива (рис.5).

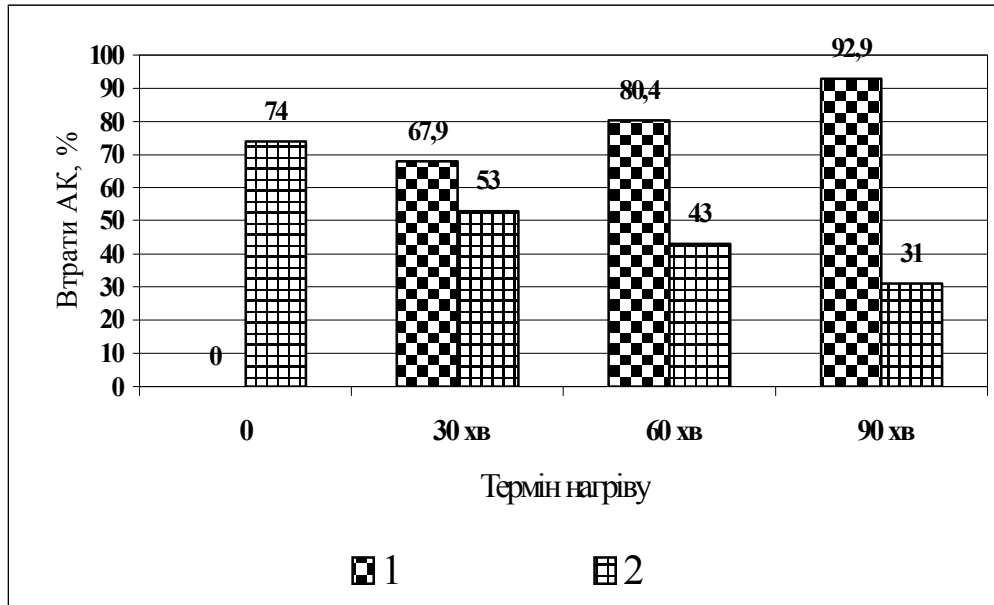


Рис. 5. Залежність між втратами АК при 110 °С і величиною гіркоти охмеленого сусла:  
1 – втрати АК, %; 2 – величина гіркоти сусла, од ЕВС

Тому, для одержання стабільної гіркоти пива при нормуванні треба вносити корективи в розрахунок дози хмелю, враховуючи ступінь зменшення показника КПП, або беручи за основу спектрофотометричну ВГ сусла.

За результатами досліджень встановлено, що під дією температури в ароматичних сортах АК окислюються більш інтенсивно, ніж в гірких сортах. Але при цьому величина гіркоти охмеленого сусла зменшується в менших розмірах, що пов'язано з утворенням більшої кількості окислених сполук БК. Отже, результати цих досліджень підтверджують, що при нормуванні необхідно враховувати не тільки кількість АК, але і БК.

**У н'ятому розділі "ВПЛИВ ВОЛОГОСТІ ХМЕЛЮ НА ПИВОВАРНУ ЯКІСТЬ ГРАНУЛ ПРИ ЇХ ВИГОТОВЛЕННІ ТА ЗБЕРІГАННІ"** наведені результати досліджень по оптимізації вмісту води в гранулах з метою підвищення їх стабільності.

Проведені нами дослідження підтвердили, що при підвищенні вологості хмелю інтенсивність окислення компонентів гірких речовин значно зростає. На стадії гранулювання підвищений вміст води в шишках призводить до зменшення кількості АК і ефірної олії в гранулах (табл.2).

При використанні шишок з вологістю 12% отримували гранули з вмістом води 10%, а коли шишки підсушували до 9-10%, вологість гранул зменшувалась до 7%.

Одержані дані свідчать, що на стадії гранулювання зменшується кількість АК і зростає індекс окислення гірких речовин, причому в більшій мірі при використанні ароматичного сорту Заграва.

## Технологічна якість хмелю при гранулюванні

Показники хмелю	Сорт Поліський			Сорт Заграва		
	Шишки з вмістом води 12%	Гранули з вмістом води 7%	Гранули з вмістом води 10%	Шишки з вмістом води 12%	Гранули з вмістом води 7%	Гранули з вмістом води 10%
КПГ (ДСТУ), %	9,6	9,4	8,8	4,9	4,9	3,9
$\alpha$ -кислоти (ЕВС 7.7), %	8,5	8,5	7,6	4,2	4,0	3,6
$\beta$ -кислоти (ЕВС 7.7), %	5,2	5,2	5,2	4,3	4,1	4,2
Співвідношення $\beta:\alpha$	0,61	0,61	0,68	1,02	1,02	1,17
Індекс окислення гірких речовин	0,50	0,51	0,50	0,60	0,67	0,65
Загальні поліфеноли, %	5,6	5,6	5,6	5,3	4,6	4,7
Проантоціанідіни, %	4,5	4,3	4,5	3,6	3,5	3,8
Ефірна олія, %	1,30	0,86	0,89	0,65	0,53	0,56

Зменшення кількості ефірної олії в процесі гранулювання відбувається за рахунок втрати основного компоненту монотерпенів - мірцену (рис.6).

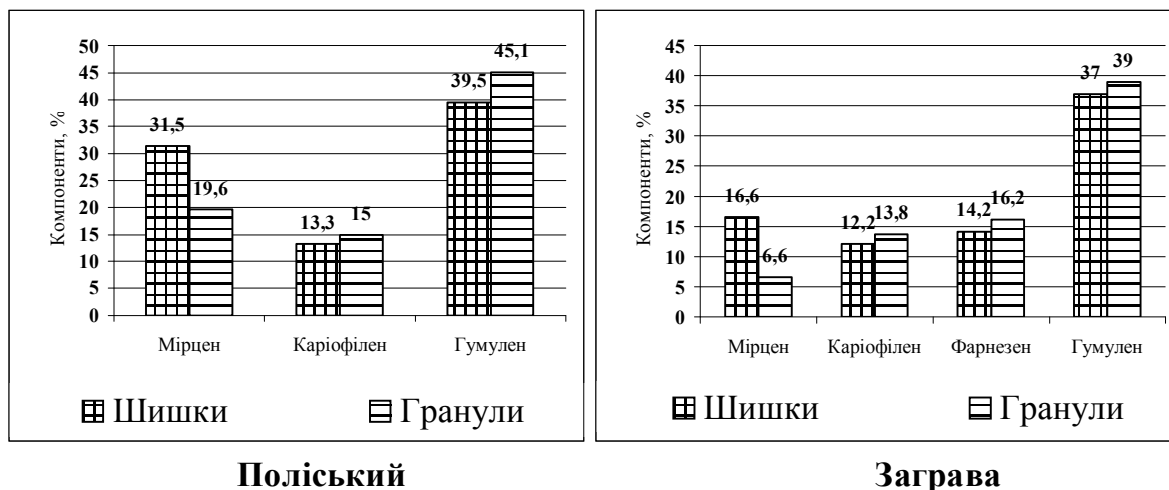


Рис. 6. Зміни складу ефірної олії в процесі гранулювання хмелю сортів Поліський і Заграва

Варто відмітити, що зменшення кількості ефірної олії в процесі гранулювання практично не впливає на якість гранул оскільки монотерпени, основним представником яких є мірцен, швидко зникають в процесі охмеління суслу.

Результати аналізу гранул впродовж 18 місяців зберігання наведені в табл. 3.

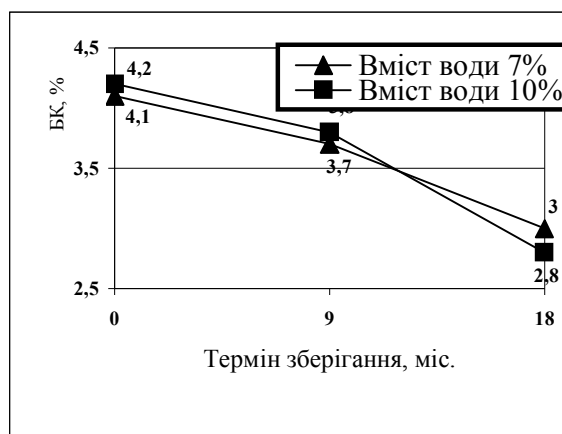
Встановлено, що втрати гірких речовин значно вищі при вмісті води в гранулах 10% порівняно з гранулами з вологістю 7,0%.

Таблиця 3

**Зміни технологічних показників якості гранульованого хмелю сорту Поліський в процесі зберігання**

Показники якості гранул	Термін зберігання 9 міс.		Термін зберігання 18 міс.	
	Гранули з вмістом води 7%	Гранули з вмістом води 10%	Гранули з вмістом води 7%	Гранули з вмістом води 10%
КПГ (ЕВС 7.5), %	8,4	6,8	6,3	5,8
$\alpha$ -кислоти (ЕВС 7.7), %	6,5	5,6	4,1	2,2
$\beta$ -кислоти (ЕВС 7.7), %	4,9	4,6	3,0	1,7
Когумулон в складі $\alpha$ -кислот, %	29,4	30,4	29,5	32,9
Колупулон в складі $\beta$ -кислот, %	48,2	48,3	49,0	54,1
Співвідношення $\beta:\alpha$	0,75	0,82	0,71	0,76
Індекс окислення гірких речовин	0,61	0,65	1,05	1,61
Проантоціанідіни, %	4,9	5,0	4,0	4,0
Ефірна олія, см <sup>3</sup> на 100 г	0,65	0,44	0,32	0,33

Практичний інтерес має те, що КПГ (метод ЕВС 7.5) зменшується в значно менших розмірах, порівняно з показниками втрат АК, визначених методом високоефективної рідинної хроматографії (метод ЕВС 7.7). Отже при оцінці окислення гірких речовин більш точним і об'єктивним є метод ЕВС.7.7. В цілому ж втрати цінних речовин хмелю в гранулах значно менші, ніж при зберіганні шишкового хмелю, що наочно представлено на рис.7.



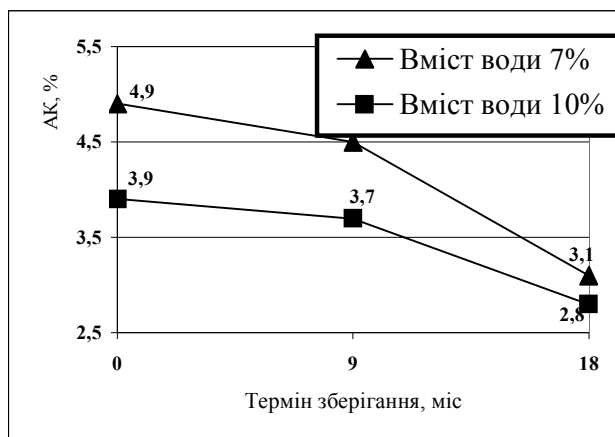


Рис. 7. Зміни вмісту АК і БК в процесі зберігання гранул сорту Заграва

Отже, проведені дослідження дозволили встановити, що оптимальний вміст води в гранулах становить 7-8 %. При цій вологості гранул значно краще зберігаються АК й БК і менше накопичується твердих смол.

**У шостому розділі „ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНТИОКСИДАНТУ НА СТАБІЛЬНІСТЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ГРАНУЛ ХМЕЛЮ ПРИ ЗБЕРІГАННІ”** описані вперше проведені нами експерименти щодо впливу додавання антиоксиданту при гранулюванні на хімічний склад гранул після 18 місяців зберігання. Наведені в табл. 4 дані свідчать, що гранули хмелю з оптимальною дозою (0,5% аскорбінової кислоти до маси хмелю) мали більш стабільний хімічний склад в процесі зберігання: більше АК й БК та мінімальну кількість твердих смол. Індекс окислення гірких речовин становив лише 68,5-73,8% від максимального значення для контрольних зразків ароматичного сорту Заграва і 33,7-51,4% - для гіркокого сорту Поліський, що є значною передумовою одержання високоякісної гіркоти в готовому пиві.

Позитивно впливає додавання антиоксиданту і на інші цінні речовини хмелю: вміст ефірної олії і найважливішого для пивоваріння компонента поліфенолів – проантоціанідів (рис.8).

Таблиця 4

**Технологічні якості гранул хмелю після 1,5 року зберігання**

Показники якості гранул	Поліський			Заграва		
	Гранули з вмістом води 10%	Гранули з вмістом води 7%	Гранули з антиоксидантами (0,5%)	Гранули з вмістом води 10%	Гранули з вмістом води 7%	Гранули з антиоксидантами (0,5%)
Загальні смоли, %	25,5	28,0	27,5	19,6	19,8	21,9
Загальні м'які смоли, %	17,6	22,1	24,3	14,0	14,4	18,5
Тверді смоли, %	7,9	5,9	3,2	5,6	5,4	3,4
КПГ (ЕВС 7.5), %	5,8	6,3	8,2	2,8	3,0	3,5

$\alpha$ -кислоти (ЕВС 7.7), %	2,2	4,1	6,9	1,7	2,3	3,0
$\beta$ -кислоти (ЕВС 7.7), %	1,6	3,0	5,0	2,7	3,0	4,6
Ефірна олія, см <sup>3</sup> на 100 г	0,33	0,32	0,77	0,22	0,21	0,43
Проантиціанідини, %	4,0	4,0	4,7	3,8	3,8	4,9
Індекс окислення гірких речовин	1,60	1,05	0,54	1,4	1,3	0,96
$\beta : \alpha$	0,76	0,71	0,72	1,58	1,28	1,53



Рис. 8. Вплив аскорбінової кислоти в гранулах хмелю сорту Заграва на вміст проантоціанідинів (ПА) після 9 місяців зберігання

Експериментальні варки пива з використанням після року зберігання гранул з антиоксидантами засвідчили, що якість пива при цьому була найвища. Пиво мало прекрасний гармонійний, ніжний хмельовий аромат, гіркота найбільш приємна, збалансована, що супроводжувалось також покращенням його піностійкості. Варто відмітити також, що використання гранул з антиоксидантами може бути одним із шляхів покращення якості пива в разі використання гірких сортів хмелю із підвищеним вмістом АК.

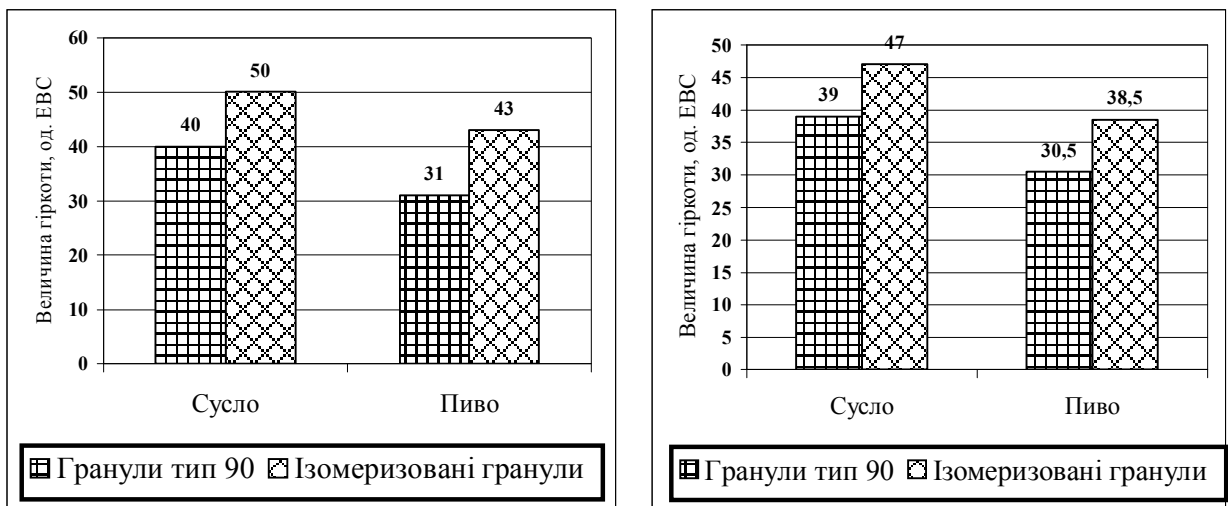
*У цьому розділі "РОЗРОБКА СПОСОБУ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ  $\alpha$ -КИСЛОТ ХМЕЛЮ"* описані результати досліджень перетворення АК в ізо-АК безпосередньо в гранулах хмелю з метою більш раціонального використання гіркового потенціалу в пивоварінні.

Гранулювання шишок хмелю хоча і сприяє покращенню зберігання АК, проте ефективність використання їх безпосередньо у пивоварінні залишається на низькому рівні. Одним із шляхів підвищення ефективності використання АК є отримання ізомеризованих препаратів. В наших дослідках ізомеризовані гранули одержували з ароматичного сорту Заграва та гіркового - Поліський шляхом

додавання в розмелений хміль перед гранулюванням каталізаторів процесу ізомеризації АК в кількості 1-3 кг на 100 кг. Ефективність процесу ізомеризації АК оцінювали за міжнародним стандартом ізо-АК.

За розробленою нами технологією одержання ізомеризованих гранул 96-98% АК перетворювалось в ізо-АК. Встановлено також, що ізомеризовані гранули більш стабільні в процесі зберігання, ніж гранули типу 90, внаслідок того, що ізо-АК більш стійкі.

Використання ізомеризованих гранул хмелю забезпечило більш ефективне використання гірких речовин в процесі приготування сусла та зменшення втрат їх на стадії головного бродіння і доброжування пива (рис. 9).



### Заграва

### Поліський

Рис. 9. Спектрофотометрична величина гіркоти сусла і пива при використанні гранул сортів Заграва і Поліський

Результати дослідження динаміки охмеління сусла засвідчили, що при використанні ізомеризованих гранул процес досягав практичного максимуму вже на 15 хв. кип'ятіння, в той час як при охмелінні звичайними гранулами лише через 90 хв. (рис. 10).

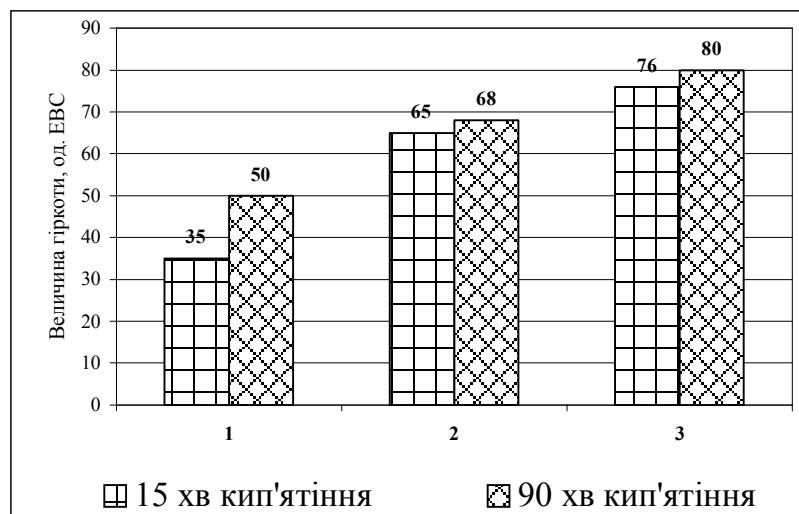




Рис. 10. Спектрофотометрична величина гіркоти охмеленого сусла різними хмелевими препаратами з розрахунку 85 мг АК на літр сусла:  
 1 – гранули типу 90; 2 – ізомеризовані гранули сорту Поліський;  
 3 – ізомеризовані гранули сорту Заграва

Слід відмітити також, що ВГ сусла і пива при використанні ізомеризованих гранул була в 1,4–1,6 разів вища, ніж при застосуванні гранул типу 90, що надає можливість економити відповідну кількість хмелю. Але враховуючи важливість поліфенольних сполук хмелю для одержання пива високої якості термін кип'ятіння сусла з ізомеризованими гранулами не повинен бути меншим за 30 хв. При такій тривалості кип'ятіння основна маса поліфенолів екстрагується з гранул хмелю в сусло.

Встановлено залежності між тривалістю кип'ятіння ( $X$ ) і ВГ охмеленого сусла, які описується такими формулами:

$$\text{При використанні гранул типу 90:} \quad \text{ВГ} = 33,07 + 0,412x - 0,003x^2;$$

$$\text{Ізомеризованих гранул сорту Поліський:} \quad \text{ВГ} = 57,03 + 0,47x - 0,004x^2;$$

$$\text{Ізомеризованих гранул сорту Заграва:} \quad \text{ВГ} = 70,09 + 0,33x - 0,003x^2.$$

За рахунок проведених досліджень  $R^2 = 0,95 - 0,97$ .

При нормуванні гранул хмелю для отримання потрібної ВГ сусла залежно від виду хмельових препаратів рекомендовано використовувати такі формули розрахунку:

$$\text{Для гранул типу 90:} \quad \text{ВГ} = \text{АК} \cdot 0,59;$$

$$\text{Для ізомеризованих гранул гірких сортів:} \quad \text{ВГ} = \text{АК} \cdot 0,75;$$

$$\text{Для ізомеризованих гранул ароматичних сортів:} \quad \text{ВГ} = \text{АК} \cdot 0,95, \text{ де:}$$

ВГ – величина гіркоти сусла, од. ЕВС;

АК – внесено АК з нормою хмелю, мг/дм<sup>3</sup>.

**У восьмому розділі „УДОСКОНАЛЕНА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА ГРАНУЛЬОВАНОГО ХМЕЛЮ” запропоновано і описано удосконалену технологічну схему отримання ізомеризованих гранул та з додаванням антиоксидантів, яка зображена на рис. 11.**

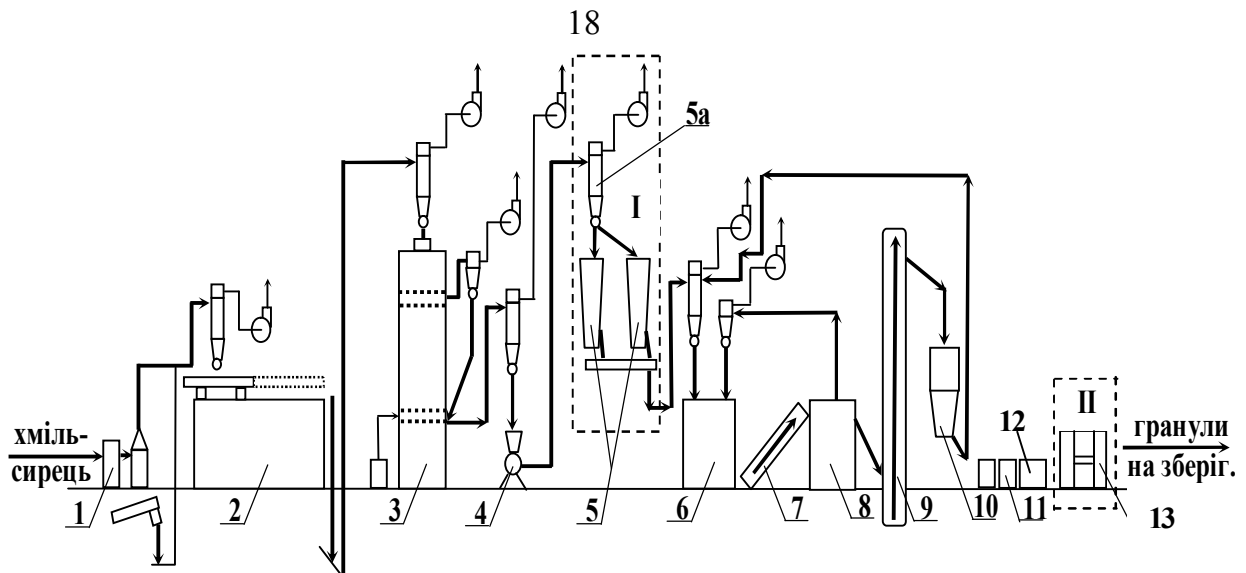


Рис. 11. Удосконалена апаратурно-технологічна схема отримання ізомеризованих гранул та з додаванням антиоксидантів.

1 – приймальник хмелю сирцю; 2 – удосконалений бункер-гомогенізатор; 3 – хмелесушарка; 4 – млин; 5 – гомогенізатор; 5а – дозатор каталізаторів ізомеризації  $MgO$ ,  $NaHCO_3$ , антиоксидантів; 6 – пресс-гранулятор; 7 – транспортер; 8 – ланцюговий охолоджувач; 9 – норія; 10 – бункер-накопичувач гранул; 11 – автоматичні дозуючі ваги; 12 – вакуум-пакувальна машина; 13 – термокамера ( $+50^{\circ}C$ ), (штрихом обведені удосконалені складові частини технологічної схеми: I – додавання каталізаторів процесу ізомеризації і антиоксидантів; II – термокамера для витримки ізомеризованих гранул).

Удосконалена технологія апробована в умовах ВАТ «Укрхміль», ЗАТ «Сармат» та ЗАТ «Оболонь», розроблена нормативно-технічна документація, яка дозволяє налагодити вітчизняне виробництво гранульованого хмелю.

Використання удосконаленої технології гранульованого хмелю дає змогу отримати такий економічний ефект за рахунок:

- зменшення втрат корисних речовин (АК) для пивоваріння в процесі зберігання 2500 грн. на 1 т гранул;
- застосування ізомеризованих гранул замість звичайних 110 тис. грн. на 1 млн. дал пива;

## ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу теоретичних даних і проведених досліджень удосконалена технологія гранульованого хмелю шляхом оптимізації вмісту вологи, додавання антиоксидантів та каталізаторів ізомеризації АК.

2. Проведено комплексний аналіз пивоварної якості вітчизняних сортів хмелю, за яким рекомендується використовувати їх для виробництва гранульованого хмелю типів 45 і 90 таким чином:

- хміль сортів тонкоароматичних (наприклад Клон 18, Злато Полісся) - в гранули типу 45;
- хміль сортів ароматичних (наприклад Заграва, Слов'янка) та гірких (наприклад Поліський, Промінь, Зміна, Потіївський) в гранули типу 45 і типу 90;

- хміль сортів гірких з особливо високим вмістом АК (наприклад Кумир, Альта) - в гранули типу 90.

3. Встановлено суттєвий вплив підвищеної температури (90-110°C) на окислення гірких речовин, що необхідно враховувати при виробництві, зберіганні, нормуванні та переробленні гранул у пивоварінні.

4. Експериментально доведено що оптимальною вологістю шишкового хмелю перед гранулюванням є 9-10%, що запобігає окисленню АК й БК в процесі гранулювання та суттєво сприяє їх стабілізації при зберіганні до використання у пивоварінні.

5. Вперше запропоновано і доведено доцільність застосування антиоксиданта при гранулюванні хмелю. Внесення аскорбінової кислоти при гранулюванні в кількості 0,5% забезпечує зменшення при зберіганні втрат АК й БК на 20-30%, а також сприяє запобіганню втрат ефірної олії та найбільш цінних для пивоваріння фенольних сполук – проантоціанідів. Таке технологічне рішення сприяє також підвищенню якості пива.

6. Теоретично обґрунтовано і розроблено спосіб одержання ізомеризованих гранул хмелю. Встановлено оптимальні дози каталізаторів й умови застосування процесу ізомеризації, що дають змогу перевести 95-98 % АК в ізо-АК. Експериментально показано можливість застосування ізомеризованих гранул після річного зберігання з економією мінімум 30% порівняно із звичайними гранулами.

7. Дослідні варки показали, що максимальна величина гіркоти сусла при застосуванні ізомеризованих гранул досягається за 15 хвилин кип'ятіння сусла з гранулами проти 90 хвилин при застосуванні звичайних гранул. Встановлені математичні залежності дають змогу оптимізувати нормування хмелю та режим охмеління сусла.

8. Основні технічні рішення удосконаленої технології гранульованого хмелю випробувані в умовах міні пивоварні Інституту сільського господарства Полісся, ЗАТ «Оболонь», ЗАТ «Сармат» і ВАТ «Укрхміль». Розроблено технологічний регламент, впровадження якого забезпечить організацію виробництва вітчизняного гранульованого хмелю за удосконаленою технологією.

9. Розрахунковий економічний ефект від зниження втрат цінних речовин хмелю при зберіганні до використання у пивоварінні становить біля 2,5 тис.грн на 1 т хмелю, та при оптимальному нормуванні при охмелінні сусла – понад 110 тис.грн. на 1 млн дал пива.

## **ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Ляшенко Н.И., Михайлов Н.Г., Рудык Р.И. Физиология и биохимия хмеля. – Житомир: Полісся, 2004. – 408 с.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів написанні та підготовки матеріалів до публікації.

2. Гіркота охмеленого пивного сусла / М. Ляшенко, М. Михайлов, Н Кравчук., В. Бармакова // Харчова і переробна промисловість. – 2002.- № 11.-С. 24-26.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні результатів, написанні та підготовки статті до публікації.

3. Лікувальні властивості хмелю / М. Ляшенко, М. Михайлов, Г. Галак, Т. Хоменко // Харчова і переробна промисловість. – 2002. - № 12.- С.19-20.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні результатів, написанні та підготовки статті до публікації.

4. Михайлов М.Г, Ляшенко М.І. Ізомеризовані гранули хмелю // Харчова і переробна промисловість. – 2003. - №11.- С. 24-25.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні результатів, написанні та підготовки статті до публікації.

5. Гіркі речовини та поліфеноли пива / М. Ляшенко, М. Михайлов, Н. Кравчук, В. Бармакова // Харчова і переробна промисловість. – 2004. - № 8.- С. 20-21.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні одержаних результатів, написанні та підготовки статті до публікації.

6. Ляшенко М., Михайлов М., Проценко Л. Препарати хмелю та якість пива // Харчова і переробна промисловість. – 2004. - № 9. - С. 18-19.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні результатів, написанні та підготовки статті до публікації.

7. Оптимізація технології гранульованого хмелю / Михайлов М.Г., Ляшенко М.І., Мелетьєв А.Є. // Розроблення, дослідження і створення продуктів функціонального харчування, обладнання та нових технологій для харчової і переробної промисловості: Програма і матеріали 69-ї наук. конф. молодих вчених, аспір. і студ.- К.: НУХТ, 2003. - Ч.2. - С.17.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь в організації та проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні результатів, написанні та підготовки тез доповіді.

8. Ефективна технологія використання цінних речовин хмелю у пивоварінні / М. Михайлов, М. Ляшенко, А. Мелетьєв // Розроблення та виробництво продуктів функціонального харчування, інноваційні технології та конструювання обладнання для перероблення сільгоспсировини, культура харчування населення в Україні: Програма і матеріали наук.-тех.конф.- К.: НУХТ, 2003.- додаток до журналу «Харчова промисловість» №3. - С.51-52.

*Особистий внесок здобувача:* приймав участь в організації та проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні результатів, написанні та підготовки тез доповіді.

**Михайлов М.Г. Удосконалення технології гранульованого хмелю.-  
Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.07 – технологія продуктів бродіння. - Національний університет харчових технологій, Київ, 2005.

В роботі вивчено пивоварні якості тонкоароматичних, ароматичних і гірких сортів хмелю української селекції. На основі вмісту  $\alpha$ -кислот в сортах хмелю в комплексі з іншими цінними для пивоваріння речовинами дані рекомендації по одержанню із них певних хмельових препаратів.

Вивчено залежність процесів окислення  $\alpha$ - й  $\beta$ -кислот в ароматичних і гірких сортах хмелю від температури та вмісту води як при гранулюванні, так і при зберіганні гранул. Встановлена залежність між ступенем окисненням  $\alpha$ -кислот і спектрофотометричною величиною гіркоти пивного сусла.

Удосконалено технологію гранульованого хмелю. Обґрунтовано оптимальну масову частку вологи в шишках хмелю перед гранулюванням і в гранулах для підвищення їх стабільності в процесі тривалого зберігання.

Розроблена технологія отримання ізомеризованих гранул та гранул з антиоксидантами. В процесі гранулювання за допомогою каталізаторів реакції перетворення  $\alpha$ -кислот в ізо- $\alpha$ -кислоти та в подальшій витримці гранул при 50 °С 95-98%  $\alpha$ -кислот перетворюється в ізо- $\alpha$ -кислоти. Використання ізомеризованих гранул у пивоварінні дає можливість економити 30% хмелю. Гранулювання з антиоксидантами значно підвищує стабільність хімічного складу гранул при зберіганні та забезпечує високу якість смакових і ароматичних властивостей пива, особливо при виготовленні його із гірких сортів хмелю.

**Ключові слова:** хміль, гранули,  $\alpha$ -кислоти, ізо- $\alpha$ -кислоти,  $\beta$ -кислоти, сусло, пиво.

## АННОТАЦІЯ

**Михайлов Н.Г. Усовершенствование технологии гранулированного хмеля.- Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.07 – технология продуктов брожения.-Национальный университет пищевых технологий, Киев, 2005.

Диссертация посвящена обоснованию, разработке и испытанию усовершенствованной технологии гранулированного хмеля ароматических и горьких сортов.

В работе на основании изучения количественного содержания и качественного состава горьких веществ, эфирных масел и полифенолов даны рекомендации по получению разных типов гранулированного хмеля из ароматических и горьких сортов хмеля. Рекомендуются шишки хмеля тонкоароматических сортов хмеля перерабатывать у гранулы типа 45, ароматических – типа 45 и 90, а горьких сортов типа 90.

На основании экспериментальных данных показано, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислоты хмеля вследствие своей лабильности и при повышении температуры интенсивно окисляются, причем установлены характерные зависимости между окисле-

нием  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот у ароматических и горьких сортов хмеля и спектрофотометрической величиной горечи сусла, что следует учитывать для получения нормированной горечи пива. Установлено, что когумулон в составе  $\alpha$ -кислот и колупулон в составе  $\beta$ -кислот более стойкие к окислению, чем другие гомологи  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот. Экспериментально обоснованы математические зависимости между потерями  $\alpha$ -кислот в процессе хранения хмеля и величиной горечи сусла.

Усовершенствована технология гранулированного хмеля с целью повышения стойкости гранул при их длительном хранении, снижения потерь  $\alpha$ -кислот в процессе гранулирования и более эффективного использования горьких и ароматических веществ хмеля в пивоварении.

Научно и экспериментально обосновано оптимальное влагосодержание шишек хмеля перед гранулированием и в гранулах для рационального использования их в пивоварении. Доказано, что при содержании влаги в гранулах хмеля в пределах 7-8% потери  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот существенно уменьшаются при хранении, а также при этом понижается индекс окисленности горьких веществ, что положительно влияет на повышение их пивоваренных качеств.

Впервые в Украине разработана технология изомеризованных гранул хмеля и гранул, содержащих антиоксиданты. В изомеризованных гранулах хмеля 95-98%  $\alpha$ -кислот превращается в изо- $\alpha$ -кислоты, что обеспечивает их лучшую сохранность в процессе длительного хранения и экономию на 30% хмеля в производстве пива. Применение гранул с антиоксидантами положительно влияет на вкусовые качества пива, пеностойкость, горечь и аромат. Особенно повышается качество пива при использовании гранул, содержащих антиоксиданты, полученных из горьких сортов хмеля.

Использование усовершенствованной технологии гранулированного хмеля обеспечивает получение экономического эффекта:

- за счет уменьшения потерь  $\alpha$ -кислот в процессе хранения около 2,5 тыс. грн. на 1 т гранул;
- за счет применения изомеризованных гранул вместо гранул типа 90 около 110 тыс. грн. на 1 млн. дал пива.

**Ключевые слова:** хмель, гранулы,  $\alpha$ -кислоты, изо- $\alpha$ -кислоты,  $\beta$ -кислоты, окисленность горьких веществ, эфирное масло, полифенолы, сусло, пиво.

## ANNOTATION

Mihailov M.G. Improvement of hops pelletizing technology. – Manuscript.

Candidate of Technical Science Dissertation in speciality 05.18.07 – fermentation products technology. – National University of Food Technology, Kyiv, 2005.

The beer-brewing characteristics of fine-aroma and bitter hops varieties of Ukrainian selection have been studied in this thesis. There have been made recommendations for preparation of hop products from the mentioned above hop varieties based upon alpha-acids content.

There has been studied the temperature influence on the alpha and beta acids oxidation in aroma and bitter hops varieties. There have been detected an interrela-

tion between alpha-acids oxidation grade and spectrophotometric bitterness value of the beer wort.

Hops pelletizing technology has been improved. There has been established an optimal mass moisture content in hops cones before pelletizing and in pellets for improvement of their storage stability in the process of long-term storage.

There has been developed an isomerized pellets production technology and production technology of hops pellets with antioxidants. 95–98% of alpha-acids are being transformed into iso-alpha-acids in the process of pelletizing with catalyst and further temperature treatment at 50 degrees Celsius. Isomerized pellets usage in beer brewing spares 30% of hops products. Usage of hops pellets with antioxidants largely improves aroma and taste characteristics of beer and especially in case of bitter hops processing.

**Key words:** hops, pellets, alpha-acids, iso-alpha-acids, beta-acids, bitter substances oxidation index, essential oil, wort, beer.