

STUDIUM TVORBY DIMETHYLSULFIDU V PRŮBĚHU SLADOVÁNÍ

Ing. JIŘÍ ŠUSTA, RNDr. PAVLA HAVLOVÁ,
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Sladařský ústav, Brno

Klíčová slova: dimethylsulfid, prekursor, slad, hvozďení, plynová chromatografie

1. LITERÁRNÍ PŘEHLED

V posledních letech je věnována zvýšená pozornost studiu sensoricky aktivních látek v pivu. Neustálý pokrok ve vývoji progresivních analytických postupů, využívajících moderních instrumentálních technik, společně se snahou výrobců standardizovat svůj finální výrobek, umožňuje věnovat se ve zvýšené míře studiu této skupiny látek, majících podstatný vliv na jakost piva.

Vlastnosti dimethylsulfidu

Jednou ze skupin látek, na něž je soustředěna pozornost, jsou sirmé sloučeniny. Tyto látky ve stopovém množství spoluvytvářejí charakteristickou vůni a chuť výrobku, ale v pivovarství se hodnotí jejich přítomnost většinou negativně. Sirmé sloučeniny, nacházející se v pivu, jsou převážně netěkavé látky (bílkoviny, aminokyseliny a anorganické siry), ale ty nejsou přímo odpovědné za typické sirmé vůně, nýbrž jsou to prekursor, ze kterých za určitých podmínek mohou vznikat sensoricky významné látky. Tyto látky se vyskytují ve velmi malých koncentracích (v některých případech méně než 1 µg/kg) a jsou většinou těkavé. Mohou pocházet přímo ze surovin (sladu, chmele), ale tvoří se i v jednotlivých fázích technologického postupu výroby piva, včetně skladování. Na jejich vzniku se mohou podílet jak mikroorganismy (při bakteriální kontaminaci), tak i fyzikální jevy (např. světlo) [1].

Ze sirmých sloučenin ovlivňujících vůni a chuť piva, byly nalezeny následující látky: sirovodík, oxid siřičitý, thioestery, thiazoly, thiofeny, polysulfidy, thioalkoholy (merkaptany), sulfidy (dimethylsulfid, diethylsulfid).

Z uvedených látek je to zejména dimethylsulfid (DMS), který se stal předmětem podrobného studia. Poprvé byl identifikován jako složka piva v roce 1963 [2]. O jeho sensorické prahové hodnotě se polemizuje, ale předpokládá se, že leží v rozmezí 50–60 µg/l. Někteří autoři uvádějí hodnoty podstatně nižší (30 µg/l) [2,3]. Překročila-li koncentrace DMS hodnotu 100 µg/l, působí jeho přítomnost nepříznivě na sensoriku piva [4]. Sensorický vjem u DMS lze přirovnat k vůni a chuti vznikající při vaření zeleniny (např. zelí, květák apod.). V nižších koncentracích je naopak DMS považován za charakteristickou složku vůně ležáckých piv a proto je určitá koncentrace DMS žádoucí. Koncentrace DMS, nalezené ve světlých pivech, se pohybují v rozmezí 10–120 µg/l a u tmavých piv 0–20 µg/l. Ve sladu je koncentrace DMS podstatně vyšší. U světlých sladů se hodnota DMS pohybuje od 2 do 15 mg/kg a u tmavých sladů od 1 do 3 mg/kg.

Při analyzování různých evropských, japonských a amerických piv typu Pils se vyskytly vzorky, u nichž byla nalezená hodnota DMS vyšší než 200 µg/l. Obecně lze říci, že surogovaná piva obsahují méně DMS než piva vařená pouze ze sladu [5]. DMS obsažený v pivu pochází převážně ze sladu, protože DMS z chmelu má zanedbatelný význam, neboť se z velké části odstraní chmelovarem.

Jako prekursor (PDMS) byly nalezeny dimethylsulfoxid (DMSO) a S-methylmethionin (SMM) [5]. K identifikaci a izolaci prekursorů DMS v zeleném sladu se použila iontoměničová chromatografie a gelová filtrace. Dokázalo se, že chování preparátu jak surového, tak i vyčištěného již zmíněným postupem, a vlastnosti prekursorů jsou identické s vlastnostmi SMM [6]. Prekursor DMS vznikají během sladování a jsou obsaženy ve vysokých koncentracích v zeleném sladu. HYSERT, WEAVER a MORRISON rozřezáním zrna zjistili, že polovina obsahu DMS je v endospermu a druhá polovina je v embryu, štítku a klíčku, přičemž zde (v klíčku) je obsah DMS vzhledem k hmotnosti největší [3]. Studium velkého množství komerčních sladů se ukázalo, že hlavními faktory, ovlivňujícími obsah DMS, jsou odrůda ječmene (např. šestiřadé ječmeny obsahují více DMS než dvouřadé), rozluštění (čím vyšší rozluštění, tím vyšší obsah DMS) a technologie hvozďení. Předpokládá se, že SMM vznikající během klíčení se za vyšších teplot štěpí na DMS a DMSO, z kterého redukcí vzniká DMS [4].

DMS z velké části vytéká během varního procesu (přibližně 75 %), ale opět vzniká z nerozštěpeného SMM při dlouhém prodlevě na vířivé kádi. DMSO, který přejde do mladiny, je částečně redukován na DMS v průběhu kvašení. Z toho vyplývá, že obsah SMM v horké mladině a DMSO obsažený ve spílané mladině před zakvašením, jsou důležitými ukazateli pro hodnocení koncentrace DMS v hotovém pivu.

Prekursor DMS, vznikající během klíčení ječmene, se liší od prekursorů DMS, obsažených v odhvozďeném sladu tím, že je kvasnice v průběhu hlavního kvašení nemetabolizují na DMS, a proto je nazýváme „inaktivními“ prekursor, na rozdíl od „aktivních“ prekursorů, které jsou kvasinkami zpracovávány na DMS. „Aktivní“ prekursor vznikají z „inaktivních“ během hvozďení sladu za teplot vyšších než 70 °C [7]. Obě tyto formy prekursorů se hvozďením za vyšších teplot rozkládají a vzniká „volný“ DMS, který částečně vytéká ve fázi dotahování, ale jistá část zůstává ve sladu a z něj pak přechází do mladiny.

Na základě studia kinetiky rozkladu SMM bylo zjištěno, že se jedná o reakci 1.

řádu a že stabilita SMM závisí na obsahu vláhy. Proto je nutné zvolit optimální průběh hvozďení, aby bylo dosaženo maximální přeměny prekursorů na jeho „aktivní“ formu. Tím je možné omezit nežádoucí přeměnu prekursorů na volný DMS v dalších fázích výroby.

Množství DMS v pivu je ovlivněno obsahem a složením prekursorů DMS ve sladu a v mladině. Při svařování sladu, který byl hvozďen při nižších teplotách, se jen malá část prekursorů přemění na DMS. Finální koncentrace DMS v pivu je výsledkem tepelné destrukce prekursorů DMS během varního procesu a současně závisí na ztrátách při hvozďení. V pivu vyrobeném ze sladu hvozďeného za vyšších teplot je obsah „aktivních“ prekursorů vyšší, a tím je i větší množství prekursorů DMS metabolizovaného kvasinkami na DMS během hlavního kvašení [8]. Dále se zjistilo, že během kvašení vznikají nové prekursor DMS a spolu se zbytkem prekursorů z mladiny ovlivňují obsah DMS ve vyrobeném pivu [9,10]. Kvašení tak ovlivňuje obsah DMS dvojnásobným způsobem. Jednak dochází k jeho ztrátě vytékáním z kvasic mladiny vlivem uvolňovaného oxidu uhličitého a jednak dochází k jeho tvorbě redukcí DMSO. Ta je ovšem závislá na podmínkách kvašení (např. na teplotě) a je ovlivněna využitím methioninu kvasinkami, na niž má vliv obsah α-aminodusíku v mladině. Předpokládá se, že takto vzniká pouze asi 5–8 % z celkového DMS v pivu.

V dalších technologických procesech (dokvašování, filtrace a stáčení), pokud probíhají za normálních podmínek, nedochází již k výrazným změnám v obsahu DMS. V hotovém pivu, pravděpodobně v průběhu pasterace, může dojít k nárůstu obsahu DMS. Jedná se v tomto případě o tepelnou destrukci prekursorů DMS, které přetrvávají až do této fáze výroby.

I když někteří autoři se neshodují v posuzování důležitosti faktorů ovlivňujících obsah DMS ve finálním výrobku, většina se jich shoduje na tom, že hlavním zdrojem DMS v pivu je obsah DMS a jeho prekursorů ve sladu. S přihlédnutím k neustále větší standardizaci podmínek při výrobě piva, musí se v tomto případě klást důraz na optimalizaci podmínek při sladování a především pak při hvozďení.

Stanovení dimethylsulfidu

Za dobu sledování tvorby DMS byla vyvinuta a použita řada analytických postupů. Výsledky stanovení jednotlivými metodami však nejsou kompatibilní a žádná z metod zatím neposkytuje absolutní jistotu o jejich správnosti.

Například OTTER a MARSH [11] stanovili DMS ve sladu i v pivu tak, že jej extrahovali chloroformem a stanovili pomocí skleněné kapiláry plynovou chromatografií za použití plamenoionizačního detektoru (FID).

Stanovení DMS a jeho prekursorů plynovou chromatografií použili autoři LEPRANEN, DESLOW, RONKAINEN [12], TAKASI, NAKAJIMA, KONISHI [13].

Ke sledování obsahu DMS se s výhodou používá technika plynové chromatografie zvaná headspace analýza [14,15]. Prekursory DMS se stanovují tak, že se alkalickou hydrolyzou převedou za vyšší teploty na volný DMS a jejich obsah se stanoví jako rozdíl obsahu DMS před a po hydrolyze. Vzhledem k nízké koncentraci sledované látky se používá selektivní plamenoionizační detektor (FPD), který je vhodný pro detekci látek, jež mají v molekule síru [5,9].

Metoda, která je v současné době používána na našem pracovišti, byla získána z pivovaru Polar (Venezuela) v roce 1985 a vypracoval ji profesor WACKENBAUER (VLB Berlín, SRN). Tato metoda byla upravena na naše podmínky ve spolupráci s Analytickým ústavem ČSAV v Brně [16] a později ji modifikovali a řádně otestovali pracovníci pod vedením KELLNERA z VÚPS Praha [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Další úpravy byly provedeny na pracovišti VÚPS Brno VOZNICOU [23] a i v současné době se tato metoda neustále vyvíjí tak, aby se co nejméně minimalizovaly problémy spojené s metodou statické rovnovážné extrakce plynem.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál a metody

Všechny pokusy se konaly se sladem vyrobeným z čisté odrůdy jarního ječmene. Pro tyto účely byla vybrána odrůda Akcent pocházející z Věrovan.

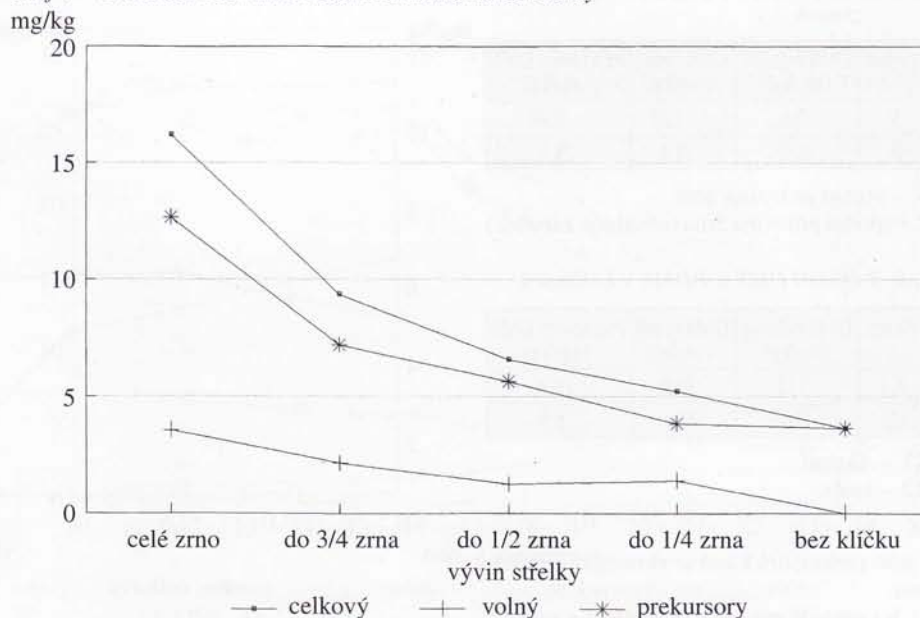
Vzorky ječmene se sladovaly na mikroskladovně firmy SEEGER. Použila se tato technologie sladování. Třídenní máčení (první den 4 hodiny pod vodou, druhý den 5 hodin pod vodou a třetí den 5 hodin pod vodou) při teplotě vody 15 °C. Během vzdušných přestávek bylo zrno v temperovaném boxu rovněž při 15 °C. Zvolený postup máčení zaručoval stupeň domočení 45–46 %. Klíčení probíhalo 91 hodin při teplotě vzduchu 15 °C. Vzduch byl vlhčený, temperovaný a vracel se zpět do klíčiště. To zajišťovalo, že teplota v klíčicím ječmeni nebyla vyšší než 16 °C. Celková doba hvozdění byla 22 hodin s počáteční teplotou 50 °C a s dotahovací teplotou 80 °C po dobu dvou hodin. Po ukončení hvozdění byl slad pečlivě odklícen na laboratorní odkličovače a uložen do prachovnice.

Stanovení DMS a jeho prekursorů

Použité chemikálie:

hydroxid sodný p. a. (Lachema), ethanol 96 % (Seliko Olomouc), deionizovaná voda (VÚPS Brno), dimethylsulfid p. a. (Fluka),

Graf 1 – Závislost obsahu DMS a PDMS na délce střelky



ethylmethylsulfid p. a. (Fluka), běžný slad mnichovského typu

Roztoky a standardy:

roztok NaOH (c = 10 mol.l⁻¹)

pracovní roztok dimethylsulfidu (DMS)

(c = 0,25 µl/ml ethanolu)

pracovní roztok ethylmethylsulfidu (EMS)

(c = 0,25 µl/ml ethanolu)

Pracovní postup:

1. Příprava vzorku pro stanovení obsahu volného dimethylsulfidu.

Do lahve se navážilo 5 g předem rozemletého sladu na laboratorním mlýnku a odměrným válcem se přidalo 50 ml deionizované vody. Lahev se uzavřela pryžovou zátkou, která je obalena hliníkovou folií. Po intenzivním cca 15 min. třepání na laboratorní třepáče se lahev vložila do chladničky na dobu 10 – 15 minut. Odměřilo se 30 ml vzorku a odstředilo dvakrát 10 min na chlazené odstředivce (5 °C, 3000 min⁻¹). Odstředěný vzorek se slil do lahvičky se zábrusem. Z té se pipetou nadávkovalo 6 ml vzorku do vialky EPA, ve které se předem připravila a vychladila směs 3 ml 96% ethanolu a 3 ml destilované vody. Přidalo se 10 µl pracovního roztoku EMS. Před vlastním stanovením se vzorek temperoval na 50 °C.

2. Příprava vzorku pro stanovení obsahu celkového dimethylsulfidu.

Použije se odstředěný vzorek slitý do lahvičky se zábrusem. Z té se napipetovaly 2 ml vzorku do vialky EPA, do které se předem připravila vychlazená směs 3 ml 96% ethanolu, 6,4 ml destilované vody a 0,6 ml desetimolárního roztoku NaOH. Do vialky se přidalo 10 µl pracovního roztoku EMS a vložilo na 60 min do sušárny vyhřáté na 95 °C. Před vlastním stanovením se vzorek temperoval na 50 °C.

Kalibrace

Kalibrační křivka byla sestavena s použitím vzorků mnichovského sladu. Vzorky se připravily analogicky s výše uvedenými

postupy. Jako vnitřní standard byl použit EMS.

Podmínky stanovení plynovou chromatografií

Plynový chromatograf: HRGC 5300

(Carlo Erba)

Kapilární kolona: GSQ (5 m)

a 2 m předkolony

Nástřikový blok: split 1:1, 150 °C

Detektor: FPD, 200 °C, make-up dusík

Nosný plyn: dusík

Teplotní program: 90 °C (1 min), 20 °C/min,

145 °C

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

DMS a PDMS v závislosti na vývinu střelky

Ze sladu byla vybrána zrna podle vývinu střelky a na základě mechanického rozboru roztržena do pěti skupin:

A – klíček je minimálně přes celé zrno

B – klíček dosahuje od poloviny do tří čtvrtin zrna

C – klíček dosahuje od jedné čtvrtiny do poloviny zrna

D – klíček dosahuje do jedné čtvrtiny zrna

E – zrna bez klíčku

Pro ověření tohoto pokusu jsme si ještě připravili slad, který byl mechanicky zbaven klíčků a slad, jenž byl příčně rozpůlen.

Jak je zřejmé ze získaných výsledků (graf 1), obsah DMS volného i celkového

Tab. 1 Obsah DMS a PDMS v klíčcích a sladu zbaveného klíčků

Vzorek	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	Prekursory DMS (mg/kg)
AK	25,2	3,80	21,4
BK	6,20	ND	6,20

AK – klíčky

BK – slad bez klíčků

ND – nedetegováno

Tab. 2 Obsah DMS a PDMS v rozpulných zrnech

Vzorek	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	Prekursory DMS (mg/kg)
V	5,6	2,20	3,40
Z	41,7	13,4	28,3

V – vrchní polovina zrna

Z – spodní polovina zrna (obsahuje zárodek)

Tab. 3 Obsah DMS a PDMS v kořincích

Vzorek	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	Prekursory DMS (mg/kg)
K1	112	34,4	78,3
K2	116	37,1	78,9

K1 – Akcent

K2 – směs

a jeho prekursorů klesá se zkracující se střelkou.

Na základě výsledků uvedených v tabulce 1 je možné usuzovat, že slad zbavený klíčků neobsahuje již volný DMS a že tedy veškerý volný DMS pochází z klíčků a kořinek. Toto tvrzení podporují výsledky uvedené v tabulce 2, kde na rozdíl od literatury [3] nemůžeme tvrdit, že obsah DMS je v obou polovinách zrna stejný. Obsah DMS v části zrna, které obsahuje zárodek, je výrazně vyšší než v části, jež je tvořena převážně endospermem. DMS volný a PDMS, které jsou ve vzorku V, pocházejí s největší pravděpodobností ze zrn, u nichž byla střelka vyvinuta přes celé zrno (k tomuto pokusu nebyla zrna vybírána podle délky střelky).

Můžeme ale s těmito autory [3] souhlasit v tom, že obsah DMS v zárodku a kořincích převyšuje jejich obsah v ostatních částech zrna. V tabulce 3 je uveden obsah DMS a jeho prekursorů v kořincích získaných po sladování odrůdy Akcent (K1) a v kořincích získaných po sladování vzorku obsahujícího několik odrůd (K2) a analyzovaných bezprostředně po odklíčení.

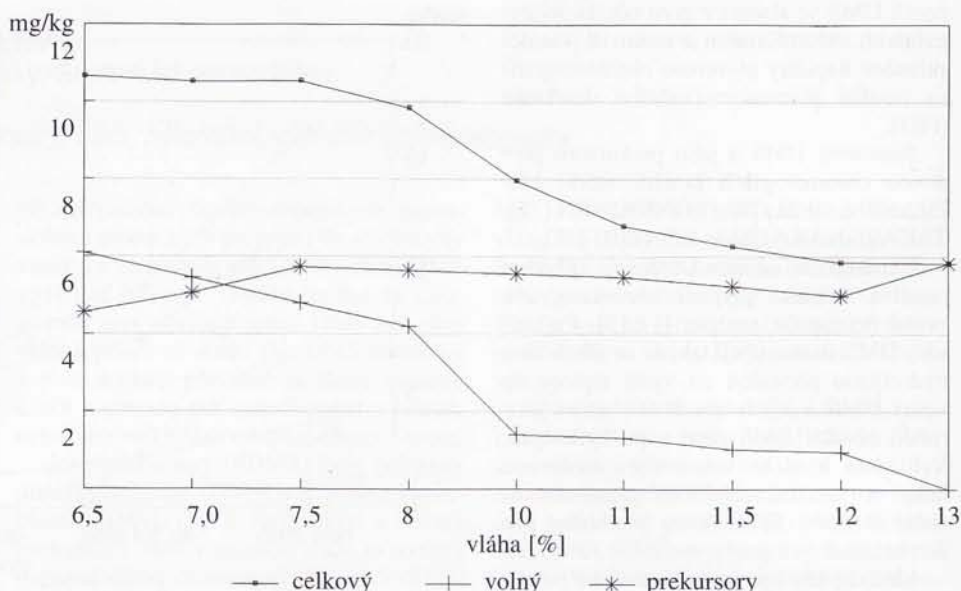
DMS a PDMS v závislosti na vláze

Zabývali jsme se otázkou, do jaké míry ovlivňuje obsah vláhy ve sladu obsah námi sledovaných analytů. Proto jsme u hotového sladu uměle zvyšovali obsah vláhy. Slad jsme přechovávali po určitou dobu v prostředí s vyšší vlhkostí vzduchu a obsah vláhy jsme si následně ověřovali. U tohoto sladu jsme pak stanovovali obsah DMS a jeho prekursorů. Z uvedeného grafu 2 je zcela zřejmé, že se vzrůstajícím obsahem vláhy klesá obsah volného a celkového DMS, přičemž hodnota prekursorů DMS se udržuje na stejné hodnotě.

DMS a PDMS v průběhu hvozdění

Rovněž jsme sledovali obsah celkového a volného DMS v průběhu hvozdění a zároveň jsme stanovovali u tohoto sladu vláhu. V prvním případě jsme začali sledovat vláhu a DMS v desáté hodině hvozdění. Jak je patrné z výsledků, uvedených v tabulce 4 (pro názornost jsou výsledky vyjádřeny grafem

Graf 2 – Závislost obsahu DMS a PDMS na vláze sladu



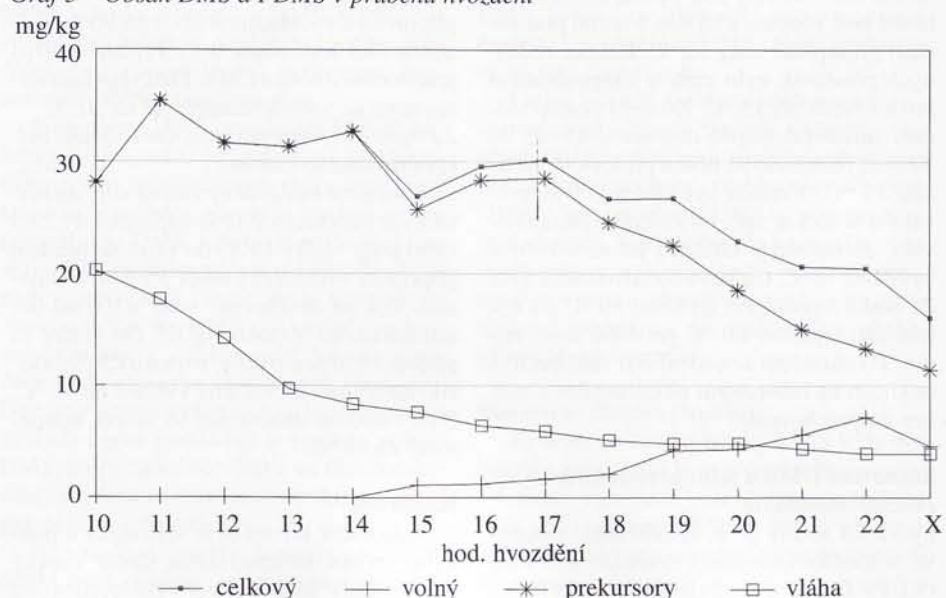
3), je počáteční hodnota celkového DMS nad 30 mg/kg a vláha se pohybuje na hranici 20 %. S ubývajícím vláhou se zvyšuje obsah volného DMS a hodnota celkového DMS a jeho prekursorů se snižuje. V druhém pokusu jsme rovněž začali v desáté hodině hvozdění, ale po jeho ukončení jsme pokračovali ještě po dobu 2 hodin při vyšší teplotě (86 °C). Z tabulky 5 (graf 4) je vidět zřejmý pokles celkového DMS i prekursorů a zvyšující se obsah volného DMS. Výrazný je rovněž pokles u odklíčeného sladu, který je v tabulkách 4 a 5 i v grafech 3, 4 označen písmenem X.

Sledovali jsme též obsah DMS v jednotlivých vrstvách hvozděného sladu. V tabulce 6 jsou uvedeny výsledky DMS získané v počáteční a konečné fázi hvozdění, a to ze dvou vrstev. Zóna 1 byla tvořena zrnem, které bylo těsně nad lískou, to znamená ve vrstvě do 1 cm. Zóna 2 byla tvořena zrnem, které bylo vzdáleno od lísky 12 cm. Ve druhé hodině

Tab. 4 Obsah DMS a PDMS v průběhu konečné fáze hvozdění

Hodina a teplota hvozdění	Neodklíčený slad			Vláhá (%)
	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	PDMS (mg/kg)	
10 50 °C	32,1	0	32,1	20,2
11 50 °C	35,4	0	35,4	17,7
12 50 °C	31,6	0	31,6	14,2
13 50 °C	31,3	0	31,3	9,7
14 55 °C	32,6	0	32,6	8,3
15 55 °C	26,8	1,1	25,7	7,6
16 60 °C	29,5	1,2	28,3	6,4
17 60 °C	30,1	1,6	28,5	5,9
18 65 °C	26,6	2,1	24,5	5,1
19 70 °C	26,6	4,2	22,4	4,8
20 75 °C	22,8	4,3	18,5	4,8
21 80 °C	20,6	5,6	15,0	4,3
22 80 °C	20,4	7,1	13,3	3,9
X	16,0	4,6	11,4	3,9

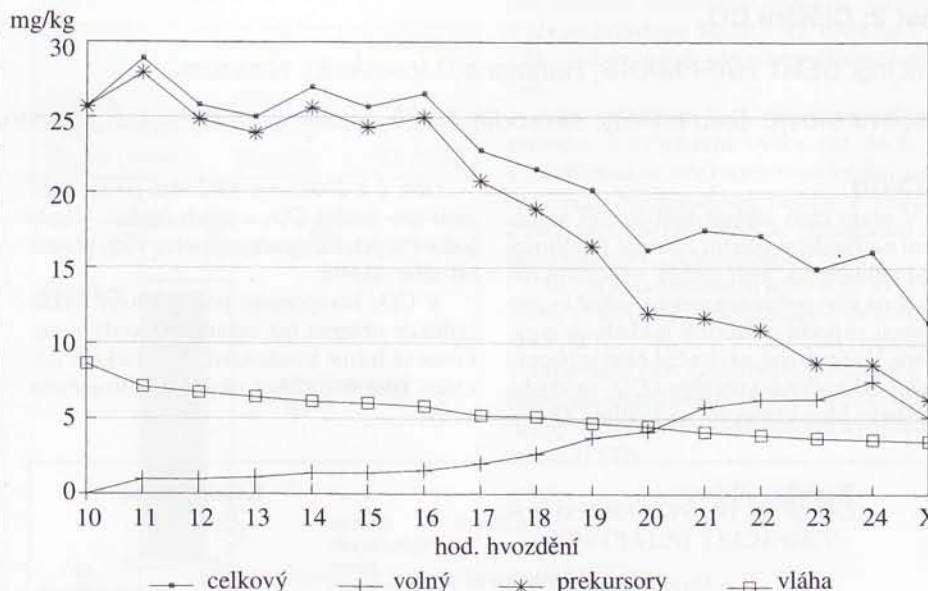
Graf 3 – Obsah DMS a PDMS v průběhu hvozdění



Tab. 5 Obsah DMS a PDMS v průběhu ko-
nečné fáze hvozďení

Hodina a teplota hvozďení	Neodklíčený slad		
	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	PDMS (mg/kg)
10 50 °C	25,6	0	25,6
11 50 °C	28,8	0,9	27,9
12 50 °C	25,8	1,0	24,8
13 50 °C	24,9	1,0	23,9
14 55 °C	26,9	2,3	25,6
15 55 °C	25,6	1,3	24,3
16 60 °C	26,5	1,6	24,9
17 60 °C	22,7	2,0	20,7
18 65 °C	21,5	2,7	18,8
19 70 °C	20,1	3,7	16,4
20 75 °C	16,1	4,2	11,9
21 80 °C	17,4	5,8	11,6
22 80 °C	17,1	6,3	10,8
23 86 °C	14,9	6,3	8,6
24 86 °C	16,0	7,5	8,5
X	11,3	5,1	6,2

Graf 4 – Obsah DMS a PDMS v průběhu hvozďení



hvozďení, kdy začínalo zrno prosychat v zóně 1, nastává úbytek celkového DMS a PDMS. V zóně 2 nedocházelo ještě v páté hodině hvozďení k poklesu DMS a PDMS. K poklesu DMS a PDMS došlo až v pozdějších fázích hvozďení, přičemž rozdíl v obsahu DMS a PDMS mezi jednotlivými sledovanými zónami zůstává přibližně zachován.

4. ZÁVĚR

Na základě provedených pokusů bylo jednoznačně prokázáno, že převážná část DMS a jeho precursorů je v neintenzivněji rostoucí části zrna a že přímo souvisí s enzymatickou činností a reakcemi s nimi spojenými. Obsah DMS není tedy rovnoměrně rozložen v celém zrně, jak bylo uváděno v některých pracích.

Je obecně známo, že jednotlivé odrůdy jarního ječmene se liší mezi sebou svými vlastnostmi, a proto u nich bude i rozdílná tvorba PDMS. Lze tedy předpokládat, že cíleným šlechtěním bude možno vyprodukovat odrůdu se silně potlačenou tvorbou precursorů DMS.

Ze získaných výsledků vyplývá, že obsah DMS ve sladu můžeme především ovlivnit

technologickým postupem hvozďení a dokonalým odklíčením sladu.

Ovlivnění tvorby PDMS a tudíž i obsahu DMS volbou odlišné technologie máčení, klíčení a hvozďení, je nutné posuzovat i z hlediska tvorby jiných nežádoucích produktů biochemických reakcí či vlivu na požadované jakostní parametry sladu.

LITERATURA

- [1] WHITE F. M.: *Brewers Digest* **52**, 1977, s. 38
- [2] ANDERSON R. J., et al.: *J. Inst. Brew.* **81**, 1975, s. 208
- [3] HYSERT D. W., WEAVER R. L., MORRISON N.N.: *Technical Quarterly*, **17**, 1980, s. 34
- [4] ANDEREGG P.: *Brauerei* **95**, 1984, s. 109
- [5] DICKENSON C.: *J. Inst. Brew.* **89**, 1983, s. 41
- [6] DICKENSON C.: *J. Inst. Brew.* **85**, 1979, s. 329
- [7] WHITE F.M., WAINWRIGHT T.: *J. Inst. Brew.* **83**, 1977, s. 224
- [8] WHITE F.M., WAINWRIGHT T.: *J. Inst. Brew.* **83**, 1977, s. 43
- [9] MATSUI S.: *Bull. Brew. Sci.*, **26**, 1980, s. 9
- [10] GRISBY J. H., PALAMAND S. R.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **35**, 1977, s. 43
- [11] HYSERT D. W., MORRISON N. M., JAMIESON A. H.: *Am. Soc. Brew. Chem.*, **37**, 1979, s. 30
- [12] CHARALAMBOUS G.: *Analysis of Food and Beverages, Headspace Technique*, Academic Press, New York 1978
- [13] OTTER G. E., MARSH A. S.: *J. Inst. Brew.*, **88**, 1982, s. 76
- [14] HYSERT D.W., MORRISON N. M., JAMIESON A. H.: *J. ASBC*, **37**, 1979 s. 169
- [15] LEPRANEN O., DENSLOW J., RONKAINEN P.: *J. Inst. Brew.*, **85**, 1979, s. 350
- [16] TAKASHI T., NAKAJIMA S., KONISHI I.: *Brauwis.*, **31**, 1978, s. 1
- [17] NOVÁK J., DROZD J., HAVLOVÁ P.: *Technologie sladování za snížené tvorby PDMS*, (Výzkumná zpráva), VÚPS Brno, 1989
- [18] ČULÍK J., et al.: *Kvas. prům.* **37**, 1991, s. 225
- [19] KELLNER, V., et al.: *Zvyšování nutriční hodnoty a minimalizace škodlivin ve sladu a pivu*, (Výzkumná zpráva), VÚPS PRAHA, 1987
- [20] KELLNER, V., et al.: *Zvyšování nutriční hodnoty a minimalizace škodlivin ve sladu a pivu*, (Výzkumná zpráva), VÚPS PRAHA, 1988
- [21] KELLNER, V. et al.: *Výzkum cizorodých látek* (Výzkumná zpráva), VÚPS PRAHA, 1989
- [22] KELLNER, V. et al.: *Výzkum cizorodých látek* (Výzkumná zpráva), VÚPS PRAHA, 1990
- [23] VOZNICA, P., et al.: *Vliv jakosti sladu na charakter piva*, (Výzkumná zpráva), VÚPS BRNO, 1992

Tab. 6 Obsah DMS a PDMS v průběhu počáteční fáze hvozďení

Hodina a teplota hvozďení	Neodklíčený slad					
	Zóna 1			Zóna 2		
	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	PDMS (mg/kg)	DMS celkový (mg/kg)	DMS volný (mg/kg)	PDMS (mg/kg)
1 50 °C	28,4	0	28,4	28,4	0	28,4
2 50 °C	27,1	0	27,1	28,8	0	28,8
3 50 °C	27,0	0	27,0	28,8	0	28,8
4 50 °C	26,9	0	26,9	28,4	0	28,4
5 55 °C	26,3	0	26,3	28,3	0	28,9
23 80 °C	16,1	6,9	9,2	17,3	4,0	13,3
24 80 °C	14,8	7,5	7,3	16,3	6,7	9,6