

VONNÉ A CHUŤOVÉ SLOŽKY SLADŮ

KAREL CEJPEK

*Ústav analýzy potravin a výživy, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
cejpekk@vscht.cz*

Došlo 5.10.13. přijato 5.12.13.

Klíčová slova: slad, vonné látky, chuťové látky, Maillardova reakce, oxidace lipidů

Obsah

1. Úvod
2. Fyzikální a chemické změny zrna během hvozdění
3. Prekurzory vonných a chuťových látek
 - 3.1. Sacharidy
 - 3.2. Aminokyseliny a bílkoviny
 - 3.3. Lipidy
4. Vonné a chuťové látky
 - 4.1. Streckerovy aldehydy
 - 4.2. Vicinální diketony a octová kyselina
 - 4.3. Furanové a pyranové deriváty
 - 4.4. Dusíkaté heterocykly
 - 4.5. Dimethylsulfid
 - 4.6. Chuťové látky
5. Závěr

1. Úvod

Slady se vyrábějí klíčením ječmene, případně jiných obilovin, a jeho následným sušením, tzv. hvozděním. Slady jsou jednou ze základních surovin pro výrobu piva. Připravují se z nich také další sladové nápoje, whisky nebo sladové výtažky. Mají význam i jako ochucovadla pro výrobky pečárenského průmyslu nebo snídaňových cereálií¹. Pro dosažení typického sladového aroma se zde používají zejména karamelové slady.

Slady dodávají pivu hlavní podíl extraktivních látek, které ovlivňují jeho základní fyzikálně-chemické, biochemické a organoleptické vlastnosti. Pro výrobu světlých piv slouží zejména světlé slady plzeňského typu, pro piva tmavá pak tmavé slady mnichovského typu. Kromě těchto základních varních sladů se pro zvýraznění některých vlastností tzv. speciálních piv používají další druhy – karamelové, barvicí, nakuřované, diastatické aj. Různé druhy sladů s typickými vlastnostmi se získávají různými režimy technologie máčení, klíčení (stadium zeleného sladu)

a hvozdění, tj. sušení a případného dalšího tepelného opracování obilného zrna (pražení). Rozsah tvorby vonných a chuťových látek nebo jejich bezprostředních prekurzorů, které se transformují na aromatické látky až během vaření piva, je dán zejména postupem hvozdění zeleného sladu. Pro porovnávání vlastností sladů se využívá konvenční (kongresní) metoda; slady se pak klasifikují zejména podle hodnoty barvy tzv. kongresní sladiny² (v jednotkách °EBC). Dosažení žádoucí vůně a chuti se během hvozdění kontroluje obtížně, i když jejich intenzita a charakter do značné míry souvisejí se stupněm zbarvení sladu.

2. Fyzikální a chemické změny zrna během hvozdění

Cílem prvního stadia hvozdění – předsoušení – je řízeným a velmi šetrným sušením snížit obsah vody v zeleném sladu. V této fázi ještě dobíhají biochemické procesy. Ve druhém kroku – fázi zvyšování teplot a dotahování sladu – je pak třeba dosáhnout žádoucího stupně tvorby nebo změny senzorycky, fyziologicky a redoxně aktivních látek prostřednictvím několika typů reakcí, kterými jsou:

- a) Transformace redukujících sacharidů bez účasti aminosloučenin (karamelizace). Ve vyšších rychlostech probíhá až při poměrně vysokých teplotách a nízkých hodnotách aktivity vody (a_w). To jsou podmínky přípravy některých speciálních sladů.
- b) Maillardova reakce, tj. reakce redukujících sacharidů s aminosloučeninami. Aminosloučeniny zde plní roli nejen reaktantu, ale zejména katalyzátoru transformace sacharidů. Vzniká širší spektrum produktů než při karamelizaci, mezi nimi také produkty s dusíkem a příp. sírou v molekule, a to za podstatně mírnějších podmínek. U některých potravin včetně sladu se kromě bílkovin a aminokyselin na Maillardově reakci do jisté míry podílejí rovněž aminy³.
- c) Ostatní reakce neenzymového hnědnutí. Do reakcí redukujících sacharidů a jejich degradačních produktů s aminokyselinami a jejich degradačními produkty (aminy, amoniakem, aldehydy aj.) vstupují další reaktivní sloučeniny. Těmi jsou např. karbonylové sloučeniny přítomné ve sladu jako primární látky nebo jako sekundární produkty oxidace lipidů (opět zejména aldehydy), dále oxidované fenolové látky (zejména *o*-chinony), ionty kovů aj.
- d) Oxidace lipofilních složek.

Hlavními faktory, které ovlivňují průběh uvedených reakcí neenzymového hnědnutí, jsou teplota, doba reakce, pH prostředí, aktivita vody (a_w), druh a dostupnost reaktantů. Vzhledem ke komplexnosti reakce není optimalizace

jejího průběhu snadným úkolem. Ztěžuje ji zejména skutečnost, že jednotlivé proměnné jako je teplota, a_w , pH aj. nepůsobí odděleně, ale jsou na sobě do jisté míry závislé. Tím je odhad vlivu změny jednotlivých faktorů na průběh reakce značně ztěženo.

Reakční pochody probíhající při hvozdění zeleného sladu jsou závislé na mnoha faktorech, zejména na (a) kvalitě ječmene a stupni rozluštění zeleného sladu, (b) vlhkosti zeleného sladu a rychlosti a podmínkách jejího snižování, (c) teplotě sladu při dané vlhkosti a stupni ventilace a (d) době, po kterou je slad ošetřován při určité teplotě.

Slady určené pro vaření piva jsou prakticky vždy sušeny na 6 % vlhkosti nebo méně⁴. Světlé slady pro výrobu spodně kvašených piv jsou obvykle předsušeny při teplotách vstupujícího vzduchu nanejvýš 55 °C a při dostatečném tahu ventilátorů. Rychlost sušení stoupá s klesající relativní vlhkostí vzduchu, který vstupuje do procesu. Světlé základní slady jsou běžně dotahovány při teplotách až 85 °C. Pro světlé slady používané pro výrobu svrchně kvašených piv je obvyklá dotahovací teplota asi 105 °C. Sušení sladu zaručuje takové chemické změny, které pak umožňují vtisknout pivu jedinečný charakter a snížit pravděpodobnost vzniku chladového nebo permanentních nebiologických zákalů.

Během hvozdění dochází k poklesu pH extraktu, klesá též hodnota horkého i studeného extraktu a rozpustného dusíku, zatímco množství extrahovatelných fenolových látek roste⁵. Ve finální fázi hvozdění se při teplotách nad 60 °C zpomalují nebo zastavují enzymové reakce v zrně. Dochází k inaktivaci enzymů, ať již v důsledku úbytku vody v zrně nebo vnějším tepelným zásahem. Ztráta aktivity enzymů je tím větší, čím více vody zrno při vysokých teplotách obsahuje.

Aktivita endopeptidas se zvyšuje do 50 °C a neztrácí se zcela ani při zvyšování teplot během tzv. dotahování sladu. Aktivita exopeptidas nejprve výrazně vzrůstá, ale v hotovém sladu je přibližně stejná jako ve sladu zeleném. Aktivita endo- β -glukanasy a lipas klesá během hvozdění jen málo, naopak u fosfatas klesá až na 50 %. Polyfenoloxidas a peroxidasy jsou výrazně inaktivovány při teplotách nad 80 °C. Jejich aktivita v době uhvozděném zeleném sladu bývá nevýrazná; ve slabě dotahovaných sladech je však ještě zřejmá. Důležité jsou změny enzymů, které odbourávají škrob: obsah α -amylasy se během předsoušení zvyšuje až o 30 %, ale při dotahování klesá na svou původní hodnotu v zeleném sladu. β -Amylasy je na teplotu citlivější a její aktivita v hotovém sladu činí 40–50 % aktivity sladu zeleného⁵.

Pro tvorbu produktů reakcí neenzymového hnědnutí ve sladu je vhodný ječmen s vyšším obsahem aminosloučenin (bílkovin, peptidů a zejména volných aminokyselin), dokonale rozluštěný, tj. s vysokým obsahem redukujících sacharidů, nejlépe ve druhé fázi klíčení v atmosféře se zvýšeným obsahem CO₂, hvozděný v první fázi při vyšší vlhkosti a nižší teplotě a ve druhé fázi dotahovaný při vyšších teplotách.

Při výrobě karamelových a tmavých sladů jsou využity takové režimy s kombinací teplot, času a aktivity vody, že produkce aromatických, barevných a dalších látek probíhá intenzivně. Tmavý, značně aromatický slad lze získat zahříváním zeleného sladu na teplotu 120–130 °C a výše (tzv. karamelové slady). Při vyšších teplotách pražení a nižších hodnotách aktivity vody vzniká karamelizací samotných cukrů poněkud odlišné aroma.

Vliv teploty na chemické reakce bývá vyjadřován jako aktivační energie reakce. Hodnoty aktivační energie Maillardovy reakce, lépe řečeno jednotlivých reakcí spadajících pod toto komplexní schéma, se pohybují v širokém rozmezí od 10 do 160 kJ mol⁻¹. Ze závislosti reakčních rychlostí jednotlivých reakcí na teplotě, Arrheniových křivek, vyplývá, že při vysokých teplotách, jakých je dosaženo při pražení, je preferován např. vznik pyrazinů, nositelů pražného a oříškového aroma. Při nižších teplotách pražení (100–150 °C) dominuje tvorba látek s karamelovou vůní typu cyklotenů, např. 2-hydroxy-3,5-dimethylcyklopent-2-en-1-onu⁶. Za skladovacích teplot (do 30 °C) tyto látky prakticky nevznikají, ale tvoří se látky typu 5-hydroxymethylfuran-2-karbaldehydu, který se podílí např. na aroma zvětralého piva. V reakčních směsích glukosy s prolinem získaných za teplot pražení jsou mezi hlavními těkavými produkty také 2-acetyltetrahydro-pyridin, 5-acetyl-2,3-dihydro-1*H*-pyrrolizin a maltoxazin. Zatímco aktivační energie vzniku pyrrolizinu byla stanovena na 188 kJ mol⁻¹, u zbylých dvou látek byla mnohem nižší⁷ (25–63 kJ mol⁻¹). Relativně nízká hodnota aktivační energie pro maltoxazin je v souladu s jeho hojným výskytem ve sladech. Aktivační energie Maillardovy reakce bývá ve srovnání s oxidací lipidů zhruba dvojnásobná. Rychlost Maillardovy reakce je závislá na teplotě více než oxidace lipidů. U většiny potravin s nízkou hodnotou a_w je při skladovacích teplotách (20 °C) hlavní reakcí oxidace lipidů, zatímco Maillardova reakce je podstatně pomalejší. Jakmile teplota prostředí vzrůstá, Maillardova reakce zrychluje ve srovnání s oxidací lipidů 2–3krát rychleji.

Aktivační energie je značně závislá také na aktivitě vody (a_w). Se snižující se hodnotou aktivity vody rychlost vzniku produktů Maillardovy reakce obecně roste, zejména v oblasti středních hodnot aktivity vody (0,3–0,7), až dosahuje maxima. Další snižování aktivity vody vede k poklesu rychlosti reakce. Tento pokles souvisí s charakterem zbývající vody ve sladu. Podle rovnic sorpčních isoterm dle modelu Brunauer-Emmett-Teller (BET), případně Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), představuje pro rozsah teplot 15–35 °C voda pevně vázaná v monomolekulární vrstvě 4,25–4,39 % (rovnice BET), případně 4,6–5,1 % (rovnice GAB) hmotnosti sladu⁸. Tyto hodnoty odpovídají aktivitě vody v rozsahu 0,16–0,19 (BET), případně 0,19–0,21 (GAB). U klíčových meziproduktů Maillardovy reakce, Amadoriho sloučenin, je aktivační energie vzniku na a_w v oblasti středních a vyšších hodnot a_w prakticky nezávislá, zatímco po přechodu do oblasti nízkých hodnot a_w prudce roste. V suchých potravinách tak Amadoriho produkty vznikají podstatně obtížněji než v roztocích.

3. Prekurzory vonných a chuťových látek

3.1. Sacharidy

Má se za to, že za vznikem aroma sladů stojí zejména Maillardova reakce. Za primární prekurzory aromatických látek sladu lze proto považovat redukující sacharidy a volné aminokyseliny. Kromě monosacharidů se Maillardovy reakce při sladování přímo účastní maltosa, isomaltosa nebo maltotriosa. Obsah mono- a oligosacharidů (cukrů) v klíčícím zrně je funkcí dynamické rovnováhy, dané zejména rozsahem hydrolyzy, respirace a syntézy⁹. Během klíčení ječmene na zelený slad se štěpí asi 20 % škrobu obsaženého v ječmeni¹⁰. Hydrolyza škrobu pokračuje během předsušení zeleného sladu. Vlivem řady amylytických, celulolytických a transglykosylačních enzymů nastávají při sladařském zpracování ječmene výrazné změny v celkovém obsahu a poměrném složení sacharidových složek. Část vzniklých glukooligosacharidů a monosacharidů pak v dalších procesech slouží jako substrát pro kvasinky, část vstupuje do reakcí neenzymového hnědnutí během hvozdění sladu, rmutování a dalších fází výroby piva.

Hlavním faktorem, který ovlivňuje koncentraci cukrů v mladínách připravených ze sladů, je způsob a intenzita tepelného ošetření při hvozdění a pražení sladů. Ve fázích předsušení dochází vlivem dozrívající amylytické aktivity k významnému nárůstu koncentrace redukujících sacharidů⁹. Následně pak významné množství těchto redukujících sacharidů při dotahovacích teplotách hvozdění vstupuje do reakcí neenzymového hnědnutí, ve kterých se tvoří vonné a chuťové látky¹¹. Během hvozdění světlého sladu zůstává obsah sacharosy prakticky nezměněn nebo mírně roste, zatímco obsah redukujících sacharidů se oproti zelenému sladu sníží – glukosy na 62 %, fruktosy na 66 %, maltosy na 38 %, maltotriosa na 41 % a vyšších oligosacharidů na 51 %.

maltosy na 38 %, maltotriosa na 41 % a vyšších oligosacharidů na 51 %.

Obsah jednotlivých cukrů v mladínách připravených z různých sladů je uveden¹² v tabulce I. Množství celkových cukrů v mladínách roste v pořadí: pražený ječmen < čokoládový slad < barvicí slad < ječmen < zelený slad < krystalový slad < karamelový slad < světlý slad. Stejně pořadí platí i pro většinu jednotlivých cukrů. Maltosa, nejvíce zastoupený redukující sacharid, se podílí na celkovém obsahu cukrů v mladínách s přídavkem karamelového a krystalového sladu z více než 50 % a v mladínách připravených z ječmene, zeleného a světlých sladů z více než 70 %. V mladínách z intenzivně pražených sladů (praženého ječmene, černého a čokoládového sladu) je celková koncentrace cukrů nižší než 1,3 g/100 g; jsou zde detegovatelné pouze maltosa a maltotriosa, nikoliv ale glukosa, fruktosa nebo sacharosa.

3.2. Aminokyseliny a bílkoviny

Partnery redukujících sacharidů v Maillardově reakci jsou aminosloučeniny. V procesu sladování až do tzv. enzymové fáze sušení (do 60 °C) dochází působením proteolytických enzymů karboxypeptidas, exo- a endopeptidas ke štěpení bílkovin a zvýšení rozpustnosti dusíkatých látek ječného zrna⁵. Sušina světlého sladu obsahuje asi 3,5 % bílkovin¹³, z nichž se do roztoku během rmutování uvolní asi 40 % v závislosti na metodě a teplotě rmutování. Tyto bílkoviny a peptidy pak v pivu působí jako tlumivé složky, přispívají k plnosti chuti, ovlivňují charakter a stabilitu pěny a podílejí se na koloidních zákalech piva¹⁴.

V Maillardově reakci se s výhodou uplatňují volné aminokyseliny. Pro rozvoj a charakter reakce je důležitý jak celkový obsah aminosloučenin a peptidů, tak jejich relativní zastoupení. Slady vyrobené odlišnými sladovací-

Tabulka I

Obsah jednoduchých sacharidů v mladíně připravené z různých sladů (v g/100 g sladu)^a, vlhkost sladu a barva kongresní sladiny¹²

Zdroj sacharidů	Glukosa	Fruktosa	Sacharosa	Maltosa	Maltotriosa	Celkem	Vlhkost [%]	Barva [°EBC ²]
Ječmen	0,24	nd ^b	0,96	10,70	1,05	12,95	13,7	nd
Zelený slad	1,74	0,39	nd	11,94	0,91	14,97	46,0	nd
Světlý slad I	3,15	0,34	2,69	42,02	7,65	55,85	4,7	5
Světlý slad II	3,71	0,40	3,68	42,82	6,69	57,30	4,8	5
Karamelový slad	5,40	0,23	2,73	19,46	6,33	34,15	7,9	16
Krystalový slad	3,99	0,52	2,64	13,91	4,81	25,87	4,6	180
Barvicí slad	nd	nd	nd	0,18	0,38	0,56	1,2	1400
Čokoládový slad	nd	nd	nd	0,49	0,77	1,26	1,1	830
Pražený ječmen	nd	nd	nd	0,10	0,26	0,36	0,8	1200

^a Vztaženo na sušinu, ^b nd – nedetegováno

mi programy nebo z různých odrůd ječmene obsahují různá množství a poměry aminokyselin. Obsah a složení aminokyselin ovlivňuje zkvasitelnost, neboť aminokyseliny patří mezi základní živiny. V případech, kdy se vyrábějí piva s použitím nedostatečného množství sladů (tj. používají se surogáty, jako je kukuřičný škrob, sirupy, rýže apod.), vznikají velké problémy s kvašením piva v důsledku nízké koncentrace dusíkatých látek.

V ječném světlém sladu je nejčetnější aminokyselinou prolin, který představuje kolem 12 % obsahu aminokyselin v celkovém proteinu a asi 20 % (15–24 %) v hlavním zásobním proteinu hordeinu. Hordeiny se kromě vysokého obsahu prolinu vyznačují také vysokým obsahem glutamové kyseliny⁴ (23–45 %). Prolin je také zdaleka nejčetnější volnou aminokyselinou v naklíčeném ječmeni. Část prolinu se uvolňuje ze zásobních bílkovin obsažených ve škrobnatém endospermu prostřednictvím kombinovaného působení kyselých proteas a karboxypeptidas, zatímco další část se uvolňuje ve formě malých peptidů ze štítku (scutellum), ze kterých je pak prolin uvolněn aminopeptidasami a dipeptidasami¹⁵.

Celkový obsah aminokyselin zeleného sladu se při hvozdění do teploty 65 °C podstatně nemění, avšak zastoupení některých aminokyselin je proměnlivé. Množství a vzájemný poměr jednotlivých aminokyselin v mladině pak ovlivňují aktivitu kvasinek, dobu fermentace a také stabilitu aroma piva¹⁶. Některé aminokyseliny, zejména methionin, fenylalanin, valin, leucin, a isoleucin, jsou prekurzory Streckerových aldehydů, které se uplatňují jako významné složky aroma sladu. Z těchto důvodů je potřebné mít proces sladování pod kontrolou, aby bylo možné vhodně snížit výskyt nepříliš žádoucích aminokyselin ve sladince a zároveň dosáhnout stability aroma piva. Např. příliš vysoký obsah prolinu ve sladu je nežádoucí, protože kvasinky ho nemohou asimilovat¹⁷.

Celková hladina aminokyselin ve sladech je nepřímě úměrná míře tepelného zpracování (a také Maillardovy reakce) a roste v pořadí: pražený ječmen ≤ čokoládový slad ≤ barvicí slad ≤ krystalový slad < karamelový slad < světlý slad¹². Koncentraci volných aminokyselin kromě toho ovlivňují změny endospermu ječmene během klíčení způsobené aktivitou proteas. Zatímco v zeleném sladu je volných aminokyselin celkem asi 1,1 g kg⁻¹ sušiny, v mladině připravené ze světlého sladu (2–3 °EBC) už kolem 1,5 g kg⁻¹. S rostoucím stupněm tepelného namáhání sladu obsah volných aminokyselin klesá až na 40 mg kg⁻¹ sušiny v čokoládovém sladu. Nejvíce zastoupenou volnou aminokyselinou v mladinách všech vzorků sladu, s výjimkou těch pražených do vysokého stupně, je prolin. Světlé slady obsahují kolem 300 mg prolinu/kg sušiny. Hojně zastoupený je zde také glutamin (kolem 150 mg kg⁻¹ sušiny). Koncentrace volných aminokyselin ve sladech závisí na odrůdě ječmene, pěstebních podmínkách, době sklizně, sladovnických podmínkách (způsobu máčení, klíčení a hvozdění) i na způsobu extrakce volných aminokyselin.

3.3. Lipidy

V ječmeni se nacházející lipidová frakce představuje různorodou skupinu látek od uhlovodíků v kutikulárních voscích až po polární glyceridy se strukturálními funkcemi v buňkách. Celkový obsah lipidů v ječmeni je kolem 3,5 % v sušině. Asi třetina neutrálních lipidů je obsažena v klíčku, zbytek většinou v aleuronové vrstvě. Při sladování jsou důležité změny zejména v triacylglycerolové frakci. Část těchto lipidů je hydrolyzována lipasami na glycerol a volné mastné kyseliny. Nenasycené mastné kyseliny, resp. metabolické produkty oxidace esenciálních mastných kyselin lipoxygenasami mohou přispívat ke zvětralé chuti piva⁵ a dalších defektů aroma při stárnutí piva. Jedná se zejména o aldehydy, ketony, případně též o uhlovodíky a nižší mastné kyseliny; jejich vznik je popsán jinde^{3,24,26}.

4. Vonné a chuťové látky

Během hvozdění sladu vznikají za podmínek reakce neenzymového hnědnutí značně složitá směs nízkomolekulárních látek, zodpovědná za charakteristickou chuť a vůni sladu. Některé tyto látky se ve sladech sice vyskytují v koncentracích nižších, než je jejich prahová hodnota, ale vzhledem k tomu, že se vyskytují a působí ve směsích, je jejich skutečný význam při projevu aroma někdy obtížné posoudit. Koncentrace vonných složek ve sladu závisí obecně na rychlostech jejich vzniku, transformace a odpaření během hvozdění¹⁸. Část aromatických látek se později stává prekurzory vstupujícími do dalších reakcí během vaření sladiny a při chmelovaru nebo je metabolizována kvasinkami, a tak se v aroma piva nakonec neuplatní.

Kromě vzniku žádoucí vůně a chuti dochází při hvozdění k odstranění nežádoucího aroma zeleného sladu. Experimentální piva, která byla připravená z nehvozděného zeleného sladu, vykazují nepříjemnou dlouhotrvající pachut', pokud nebyly během chmelovaru dotyčné látky z mladiny odstraněny speciálním stripovacím krokem⁵.

Mezi látky, které přispívají k chuti a vůni sladu, patří kyseliny, alkoholy, aldehydy, ketony, estery a heterocyklické sloučeniny, které obsahují kyslík, dusík nebo síru. Kromě produktů Maillardovy reakce se na aroma sladů podílejí také produkty jiných reakcí, ať už to jsou vonné apokarotenoidy s velmi nízkými podnětovými prahy ((*E*)-β-2,4-damascenon) nebo β-dioxopiperaziny s hořkou nebo hořko-kovovou chutí¹⁹ vznikající z lineárních dipeptidů nebo aminokyselin. Za podmínek hvozdění jsou částečně oxidovány a degradovány mastné kyseliny lipidů za vzniku celé řady látek, včetně nenasycených aldehydů, alkoholů, laktónů a jiných kyselin, obvykle s nežádoucím charakteristickým aroma.

Při výrobě světlých základních sladů se Maillardova reakce navenek téměř neprojevuje. Ve větší míře zde vznikají pouze sensoricky indiferentní meziproducty, které se na aromatické látky mohou transformovat teprve během vaření piva. K takovým meziproductům patří např. ketosaminy (Amadoriho producty). Různé typy sladů obsahují

rozdílná množství a relativní zastoupení Amadoriho produktů. Tmavé slady obsahují vzhledem k vyšším použitým teplotám (nad 100 °C) vyšší množství Amadoriho sloučenin než světlé slady, a to s charakteristickým složením²⁰. Na druhou stranu, u barvicích sladů připravených při až 200 °C jsou již všechny Amadoriho produkty zdegradovány. Při rmutování a vaření piva se pak asi polovina Amadoriho produktů transformuje na další produkty Maillardovy reakce. Obsah Amadoriho produktů (aminodeoxycukrů) ve světlých sladech činí 13–188 mg kg⁻¹ s typickou distribucí – nejvíce z 10 nalezených Amadoriho produktů bylo *N*-deoxyfruktosylglutamové kyseliny (Fru-Glu), *N*-deoxyfruktosylvalinu (Fru-Val) a *N*-deoxyfruktosylleucinu (Fru-Leu). U tmavého a tmavého karamelového sladu dosahují nejvyšších hodnot Fru-Leu (255 mg kg⁻¹), Fru-Val, *N*-deoxyfruktosyl- γ -aminomáselná kyselina (Fru-GABA) a Fru-Glu²⁰. Amadoriho sloučeniny vznikají pochopitelně i s aminoskupinami zbytkových aminokyselin vázaných v peptidových řetězcích; příkladem je ϵ -*N*-deoxyfruktosyllysin.

Mnoho vonných látek obsahují speciální slady, které se sice při výrobě speciálních piv používají v omezeném množství, ale v jejich aroma se prosazují výrazně. Již v roce 1964 identifikovali Damm a Kringstad²¹ hlavní aldehydy karamelového sladu – 2- a 3-methylbutanal. Od té doby byla provedena řada studií, které se týkaly složení těžkých frakcí různých typů sladu. Celkový počet těžkých látek zjištěných ve sladech je odhadován²² na přinejmenším 250.

Vandecan a spol.³ stanovili metodou headspace GC-MS po mikroextrakci na tuhou fázi (SPME) 14 významných vonných látek typických pro speciální, tj. barvicí, pražené a karamelové slady (tab. II). Nejvyšší

koncentrace alkylypyrazinů nacházíme v praženém sladu, neboť reakce, které k nim vedou, jsou upřednostňovány právě při vysokých teplotách²⁴. Naopak furaneol a norfuraneol se v praženém sladu nacházejí v podstatně nižších hladinách než ve sladu karamelovém a barvicím. Při tepelném ošetření sladu nebo ječmene je v suchém prostředí (180 °C) upřednostněn vznik pyrazinů a furan-2-karbaldehydu, zatímco při zvýšené vlhkosti vzduchu vzniká víc Streckerových aldehydů. Protože cykloteny mohou vznikat jak v Maillardově reakci, tak i za podmínek blízkých pyrolyze cukrů²⁵, nacházejí se v relativně vysokých hladinách ve všech těchto sladech. (*E*)- β -2,4-Damascenon a γ -nonalaktone se nacházejí zejména v barvicím sladu. (*E*)- β -2,4-Damascenon může vznikat např. degradací 9'-*cis*-neoxanthinu²⁶. γ -Nonalaktone vzniká z linolové kyseliny. 5-Methyl-2-fenyl-2-hexenal, 4-methyl-2-fenyl-2-pental a 2-isopropyl-5-methyl-2-hexenal jsou obsaženy zejména v karamelovém sladu. 5-Methyl-2-fenyl-2-hexenal a 4-methyl-2-fenyl-2-pental vznikají aldolovou kondenzací fenylacetaldehydu s 3-methylbutanalem, resp. 2-methylpropanalem. 2-Isopropyl-5-methyl-2-hexenal vzniká kondenzací dvou molekul 3-methylbutanal¹¹.

Některé speciální slady obsahují navíc jiné skupiny látek. Při přípravě sladů používaných pro výrobu nakuřovaných piv nebo sladové whisky se využívá rašelínový kouř. Mezi látkami, které kondenzují na povrchu sladu, je sice také furan-2-karbaldehyd a příbuzné látky, nejvýznamnější ale jsou fenolové látky, a to zejména fenol, guajakol, *o*-kresol, *m*-kresol, *p*-kresol, některé isomery xylenu a *p*-ethylfenol. Dalšími sloučeninami přítomnými v rašelínovém kouři jsou alkeny, alkeny, uhlovodíky, aldehydy, alkoholy, organické kyseliny a pyraziny⁵.

Tabulka II
Obsah vonných látek ve speciálních sladech²³ [mg kg⁻¹]

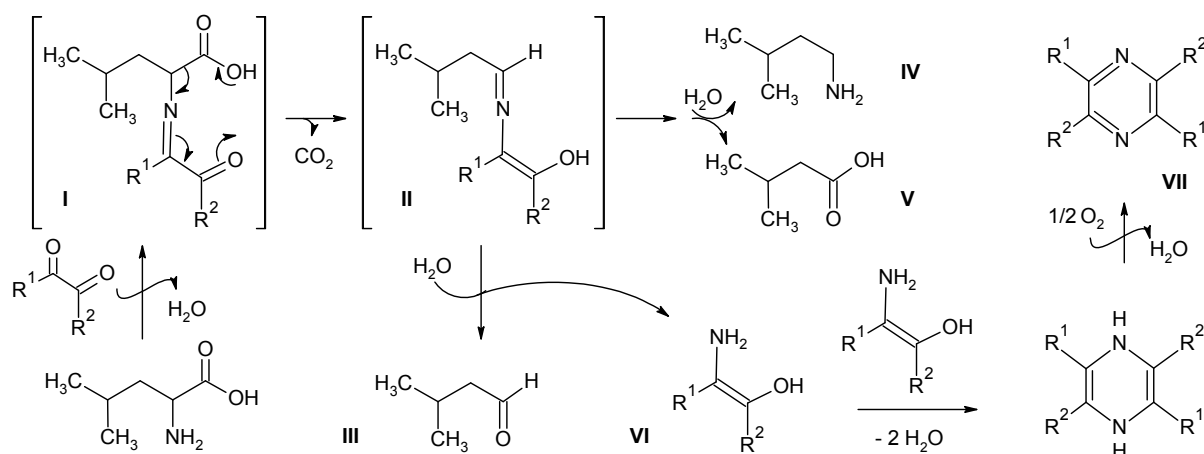
Vonná látka	Slad		
	barvicí	karamelový	pražený
Cykloten	1,2	1,9	2,0
Norfuraneol	1,6	2,2	0,5
Furaneol	15,1	14,3	4,0
Maltol	11,8	76,4	28,2
2-Isopropyl-5-methyl-2-hexenal	0,5	0,5	0,1
2-Fenyl-2-butenal	0,3	0,4	0,5
4-Methyl-2-fenyl-2-pental	0,1	0,1	0,03
5-Methyl-2-fenyl-2-hexenal	0,5	0,6	n.q.
2,3,5-Trimethylpyrazin	0,5	0,3	0,5
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0,5	0,2	1,5
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	0,1	0,03	0,2
2-Acetylpyrrol	11,6	10,3	1,2
γ -Nonalaktone	0,1	0,1	0,05
(<i>E</i>)- β -2,4-Damascenon	1,8	1,4	1,1

Tabulka III
 Nejintenzivnější složky aroma karamelového sladu²⁷

Vonná látka	Charakter vůně	Zředovací faktor
3-Methylbutanal	sladová	2048
Methional	vařené brambory	1024
2- a 3-Methylbutanová kyselina	zatuchlá, po potu	1024
Dimethyltrisulfid	sírná	512
2-Methyl-3-(methylthio)furan	po vařeném mase	512
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2 <i>H</i>)-furanon (furanol)	karamelová	1024
3-Hydroxy-2-methyl-4(<i>H</i>)-pyran-4-on (maltol)	karamelová	256
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5 <i>H</i>)-furanon (sotolon)	po ochucovadle	256
Octová kyselina	kyselé	512
3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd (vanillin)	vanilková	1024
4-Ethenyl-2-methoxyfenol	kořená	512
(<i>E,E</i>)-2,4-Dekadienal	olejovitá, voskovitá	1024
1-Okten-3-on	po houbách	1024
(<i>E</i>)-β-2,4-Damascenon	sladká; vařená jablka	512

Pouhé stanovení množství vonných látek ve sladu neumožňuje zjistit jejich význam pro celkové aroma; důležitými údaji jsou kromě tenze par zejména prahové hodnoty vnímání vůně jednotlivých látek. Tak např. furaneol lze ve vzduchu rozpoznat²⁷ již při koncentraci 1 ng l⁻¹, zatímco dihydromaltol při 10 ng l⁻¹ a maltol dokonce až při >1000 ng l⁻¹. Použitím metody zředovací analýzy (série ředění frakce 1:1 (v/v), n = počet ředění až do neurčení rozdílu v trojúhelníkovém testu, zředovací faktor $FD = 2^n$) byly jako olfaktometricky nejintenzivnější složky aroma vydestilovaného extraktu z karamelového sladu (Caramalt) vnímány 3-methylbutanal, 1-okten-3-on, methional, (*E,E*)-2,4-dekadienal, vanilin (vzniká oxidací vinylguajakolu, produktu dekarboxylace ferulové kyseliny), 2- a 3-methyl-

butanová kyselina a furaneol (tab. III). Mezi významnými velmi těžkými aromatickými látkami karamelových sladů jsou také dimethylsulfid (aroma vařeného zelí či zeleniny) a 2-methylpropanal (sladové). K celkovému aroma karamelového sladu výrazně přispívají i (*E*)-β-2,4-damascenon, 2-methyl-3-(methylthio)furan, octová kyselina, 4-ethenyl-2-methoxyfenol, maltol a sotolon (aroma bílkovinného hydrolyzátu)²⁷. Naopak např. 2-methylbutanal, biacetyl, cykloten ($FD = 16$), 2-acetyl-1-pyrrolin, norfuranol ($FD = 32$) nebo 2-methoxy-3-isopropylpyrazin ($FD = 64$) se v celkovém aroma karamelového sladu tolik neuplatňují. Klíčovými reakcemi pro aroma karamelového sladu jsou tak Streckerova degradace aminokyselin a peroxidace lipidů.



Obr. 1. Významné produkty Streckerovy degradace leucinu α-dikarbonylovými sloučeninami (III-VII); meziprodukty nestabilní ve vodném prostředí (I a II)²⁸ jsou uvedeny v závorkách

4.1. Streckerovy aldehydy

Dekarboxylace a deaminace aminokyselin způsobená atakem oxidačních činidel, tzv. Streckerova degradace, je při tepelném zpracování potravin obvykle součástí komplexu Maillardovy reakce. Jedná se o významnou transaminační reakci, která se mj. podílí na inkorporaci dusíku do melanoidinů. Hlavní produkty této reakce – Streckerovy aldehydy (**III**) – jsou důležitými vonnými látkami řady potravin²⁸ (obr. 1). K aldehydům s nízkým podnětovým prahem, které se na aroma potravin podílejí nejvýrazněji, patří methional (po vařených bramborách; prahová hodnota ve vodě 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$), fenylnaldehyd (květinová, po medu; 4 $\mu\text{g l}^{-1}$), 3- a 2-methylbutanal a 2-methylpropanal^{11,29} (všechny po sladu; 0,2–0,35; 4 a 1 $\mu\text{g l}^{-1}$). 3-Methylbutanal (**III**) vykazuje kromě sladového a karamelového aroma i tóny čokoládové a mandlové, aroma 2-methylbutanal je popisováno jako sladové s tóny syra a jablečných esterů³⁰. Četné další vonné a také chuťové látky vznikají následnými reakcemi těchto aldehydů a dalších produktů Streckerovy degradace (obr. 1), zejména α -aminokarboxylových sloučenin (**VI**), amoniaku, aminů (**IV**) a mnoha heterocyklických i sirmých sloučenin (sulfan, 1-pyrrolin, cysteamin apod.). Karboxylové (Streckerovy) kyseliny (**V**) vznikají za oxidačních podmínek v přítomnosti stop kovů s proměnnou valencí, více v alkalickém prostředí a lépe účinkem α -dikarboxylových fragmentů než deoxyglykosulos. Spektrum produktů se často ještě zvyšuje v důsledku redoxních reakcí vznikajících meziproductů. Fotooxidační degradaci methioninu vzniklý methional a také jeho degradační produkt methanthiol (sirné aroma) jsou společně s 3-methyl-2-buten-1-thiolem nositelem sluneční neboli letinkové příchuti piva³¹.

Zvláště účinnými oxidačními činidly při Streckerově degradaci aminokyselin jsou α -dikarboxylové sloučeniny, zejména jednoduché sloučeniny vznikající degradací cukrů aj. složek potravin³ (glyoxal, methylglyoxal a glykosulose). Tyto sloučeniny, podobně jako α -hydroxykarboxylové typu glykolaldehydu, acetolu nebo acetoinu, se v běžných koncentracích nevyznačují výraznými organoleptickými vlastnostmi. Jsou však prekurzory mnoha důležitých vonných a chuťových sloučenin, zejména heterocyklických, které vznikají v Maillardově reakci, a uplatňují se v mnoha redoxních a adičních reakcích.

Některé studie poukazují na to, že řada vonných látek, např. Streckerových aldehydů, vzniká z přítomných prekurzorů při kontaktu s vodou během aplikace laboratorních postupů pro izolaci vonných látek. Streckerovy aldehydy pak vznikají jako artefakty, které vedou k falešně pozitivnímu výsledku. Např. během simultánní destilace a extrakce použité při izolaci těkavých látek sladu (karamelové a mnichovský) vznikají z příslušných prekurzorů (látky **I** a **II**, obr. 1) Streckerovy aldehydy v množstvích až 100krát větších, než je skutečně ve sladu přítomno²⁸. Podobný proces vzniku těchto vonných látek z prekurzorů přítomných ve sladu lze předpokládat i během rmutování a vaření pív.

4.2. Vicinální diketony a octová kyselina

Vicinální diketony (biacetyl a pentan-2,3-dion) vznikají retroaldolizací nebo štěpením intaktních řetězců transformovaných cukrů³. Při pražení sladů vykazuje křivka jejich koncentrace v čase poměrně ostré maximum, které odpovídá sladu s barvou asi 390 °EBC (získaný např. po 105 min pražení při 157 °C). Maximum koncentrace octové kyseliny nastává při ještě vyšších teplotách (např. 172 °C) a hodnotě kongresní barvy sladu 560 °EBC (cit.³²). Octová kyselina vzniká fragmentačními mechanismy z monosacharidů, u disacharidů byla pozorována pouze tvorba mravenčí kyseliny³³. Následné snížení koncentrace obou diketonů a octové kyseliny jde na vrub vytékání nebo konverzi na jiné sloučeniny včetně inkorporace do struktury melanoidinů. K masivnějšímu vzniku vicinálních diketonů pak může dojít během kvašení mladiny. V pivu jsou však tyto látky spíše nežádoucí, neboť jsou indikátorem oxidace nebo nežádoucí bakteriální kontaminace. Biacetyl může vznikat rovněž z diacetylformoinu po jeho redukci, dehydrataci a hydrolyze. Pokud biacetyl reaguje aldolovou reakcí s formaldehydem, dehydratuje se a redukuje, vzniká pentan-2,3-dion; ten vzniká také aldolizací hydroxyacetonu a acetaldehydu s následnou dehydratací³⁴. Biacetyl má podnětový práh^{22,29} 4 $\mu\text{g l}^{-1}$, octová kyselina 22 000 $\mu\text{g l}^{-1}$.

4.3. Furanové a pyranové deriváty

Furanony jsou ve významnějších koncentracích nacházeny pouze v karamelových (krystal) sladech, zatímco ve světlých základních sladech se obvykle neprojevují. Jak prokazují Mackie a Slaughter³⁵, základní světlé slady obsahují významná množství blíže nespecifikovaných prekurzorů – meziproductů Maillardovy reakce, ze kterých pak tyto furanony vznikají ve větší míře při vaření a kvašení piva. Charakteristické příjemné aroma má furan-2-karbaldehyd vznikající z pentos, případně L-askorbové kyseliny, a 5-methylfuran-2-karbaldehyd, který vzniká z 6-deoxyhexos³. Zřejmě nejvýznamnějšími furany ve většině komodit jsou isomaltol a 4-hydroxy-3(2H)-furanony³.

Pyranony vyskytující se v potravinách jsou hypoteticky odvozeny od α -pyronu nebo γ -pyronu. Bezesporu nejvýznamnějším γ -pyronem je maltol, systematickým názvem 3-hydroxy-2-methylpyran-4-on. Maltol, ale také δ -lakton 3-hydroxy-2-pyron, cyklopentenolony (základní člen homologické řady je 2-hydroxy-3-methyl-2-cyklopenten-1-on, tzv. cykloten) a 4-hydroxy-3(2H)-furanony se vyznačují planárním uspořádáním molekuly a stejnou konfigurací enolové hydroxyskupiny a oxoskupiny. Aroma všech sloučenin s touto strukturou připomíná více či méně karamel nebo slad. Některé furanony a pyranony mají srovnatelně silné aroma se Streckerovými aldehydy – např. podnětový práh furaneolu je 0,6 $\mu\text{g l}^{-1}$, jiné jej ovšem mají daleko slabší (norfuraneol 2100 $\mu\text{g l}^{-1}$, maltol 9000 $\mu\text{g l}^{-1}$)^{22,29}. Norfuraneol s karamelovým aroma a někdy vnímanými tóny po mase se ve sladech vyskytuje obvykle

v podprahových koncentracích³⁵. Jeho homolog 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanon neboli furaneol vůni připomíná jahody, ve vyšších koncentracích sladký karamel. Ve světlých sladech se vyskytuje minimálně (obvykle <0,01 mg l⁻¹ horkého vodného extraktu), více je ho ve sladech tmavých³⁵ (krystal 4,2 mg l⁻¹).

4.4. Dusíkaté heterocykly

Jako prekurzor dusíkatých vonných látek sladu má zvláštní význam prolin, neboť jeho Streckerova degradace vede ke specifickým těkavým produktům s nízkými prahovými hodnotami, ve kterých je pyrrolidinový kruh zachován (např. 2-acetyl-1-pyrrolin) nebo rozšířen (např. 2-acetyltetrahydropyridin – ten je směsí 2-acetyl-3,4,5,6-tetrahydropyridinu a 2-acetyl-1,4,5,6-tetrahydropyridinu). 2-Acetyl-1-pyrrolin je významná vonná látka s pražným a sladkým aroma a velmi nízkou prahovou hodnotou²⁹ (0,1 µg l⁻¹). 6-Acetyltetrahydropyridin má rovněž pražné aroma, ale poněkud vyšší prahovou hodnotu (1,6 µg l⁻¹). Přítomnost 2-acetyl-1-pyrrolinu a 2-acetyltetrahydropyridinu má na aroma pečených či pražených cereálních výrobků, a tedy i speciálních sladů, zásadní vliv. Bylo zjištěno, že na aroma vznikajícím v modelových směsích glukosy s prolinem se podílí především 2-acetyl-3,4,5,6-tetrahydro-1*H*-pyridin (63 %), 2-acetyl-1-pyrrolin (19 %) a 2-acetyl-1,4,5,6-tetrahydro-1*H*-pyridin (13 %), dále pak furaneol (4 %) a biacetyl (0,5 %). Přestože byl 5-acetyl-2,3-dihydro-1*H*-pyrrolizin co do množství hlavní těkavou látkou, podíl se na celkovém aroma jen 0,3 %. Jiný významný produkt prolinu, maltoxazin, se na aroma sladů nepodílí prakticky vůbec³⁶.

Důležitými prekurzory těchto látek jsou kromě prolinu také ornithin, arginin a lysin. Bezprostřední prekurzor 2-acetyl-1-pyrrolinu z ornithinu je 4-aminobutanal, který vzniká Streckerovou degradací. Tento aldehyd kondenzuje dále s hydroxyacetone a cyklizací a dehydratací produktu vzniká 2-acetyltetrahydropyridin³.

Deriváty pyrazinu (alkyl-, acyl-, alkoxy-pyraziny aj.) se vyskytují prakticky ve všech tepelně zpracovaných potravinách. Jsou nositeli charakteristického pražného, oříškového apod. aroma. Vznikají Maillardovou reakcí nebo pyrolýzou některých aminokyselin. Obecné schéma vzniku pyrazinů (**VII**) jako vedlejších produktů Streckerovy degradace aminokyselin s α -dikarboonylovými sloučeninami je uvedeno na obr. 1. Produktem reakce aminokyselin s glyoxalem je pyrazin, při reakci aminokyselin se směsí glyoxalu a methylglyoxalu vzniká methylpyrazin, reakcí se samotným methylglyoxalem vzniká 2,5-dimethylpyrazin atd. Z jednoduchých alkylpyrazinů vznikají jejich methyl- a ethylsubstituované deriváty také reakcí s formaldehydem a acetaldehydem. Jednoduché alkylpyraziny mohou vznikat také pyrolýzou netěkavých polyhydroxyalkylsubstituovaných pyrazinů³, které jsou produkty reakcí redukujících cukrů s aminokyselinami. K nejvýraznějším vonným látkám patří 2-ethyl-3,5-dimethyl- (prahová hodnota 0,04 µg l⁻¹) a 2,3-diethyl-5-methylpyrazin²⁹ (0,09 µg l⁻¹).

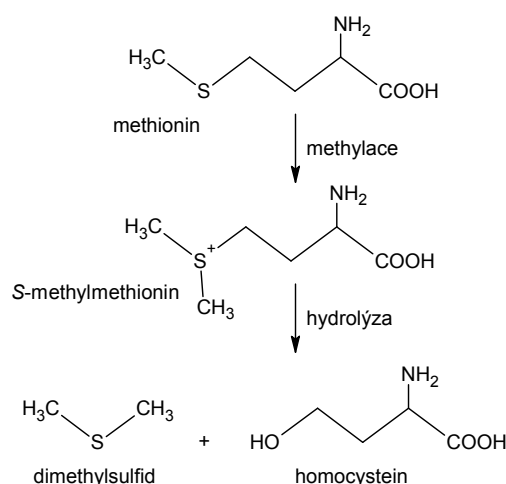
4.5. Dimethylsulfid

Při výrobě některých typů ležáků vznikají z prekurzorů přítomných ve sladech patrná množství těkavého dimethylsulfidu (DMS) s charakteristickým aroma (obr. 2). DMS ve vyšších koncentracích způsobuje v pivu nepříjemný zápach po vařené zelenině. Údaje o množstvích DMS a jeho prekurzoru někdy bývají součástí specifikace sladů pro výrobu piv vyráběných spodním kvašením. DMS se tvoří během hvozdění rozkladem termolabilního *S*-methyl-L-methioninu (SMM). Ten je přirozenou složkou rostlin, kde slouží jako zdroj methylových skupin²⁶. Slad s vysokým obsahem SMM se vyrábí z odrůd ječmene, které jsou bohaté na dusík a které jsou během klíčení velmi dobře rozluštěny. Použití abraze a gibberellové kyseliny zvyšuje stupeň rozluštění sladu, a tím i obsah SMM. Aby se zabránilo rozkladu SMM, je třeba hvozdění provádět nejkratší možnou dobu a zároveň při co nejnižší teplotě. Např. prodloužení doby hvozdění o 5 hodin při teplotě 75 °C vede ke snížení hladiny SMM o 50 %. Množství SMM ve světlém sladu je desetinové ve srovnání se zeleným sladem, zatímco koncentrace DMS rostou přinejmenším o dva řády³⁷ (obvykle na jednotky mg kg⁻¹).

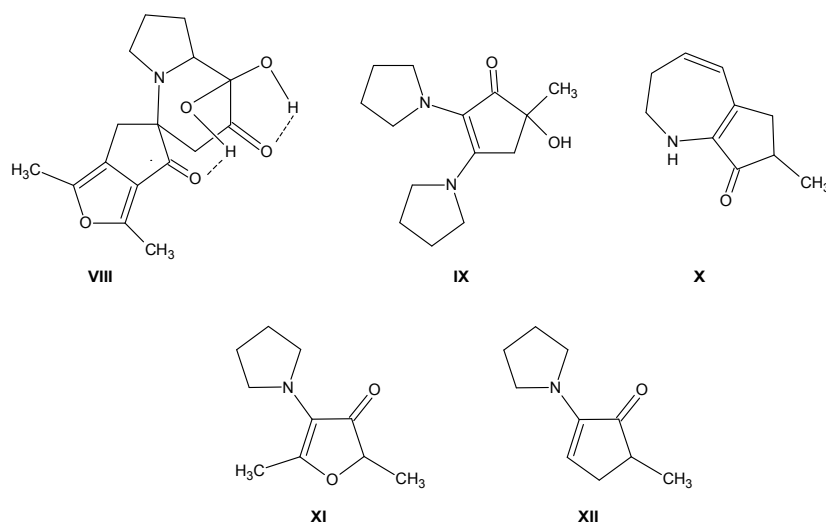
Dalším prekurzorem DMS, který se vyskytuje v některých sladech, je dimethylsulfoxid (DMSO). Vzniká pravděpodobně oxidací DMS nebo SMM. DMSO je netěkavý a může být během kvašení redukován na DMS kvasinkami. DMS může vznikat také při spontánní oxidaci methanthiolu, který vzniká Streckerovou degradací methioninu.

4.6. Chuťové látky

Některé produkty Maillardovy reakce vznikající během hvozdění a pražení sladů se uplatňují více při vnímání chuti než vůně. Mezi ně patří především některé produkty



Obr. 2. Vznik dimethylsulfidu z *S*-methyl-L-methioninu



Obr. 3. Hořké (VIII–X) a chladivé (XI, XII) látky v praženém sladu; (VIII) spirodiolonový derivát, (IX) bispyrrolidinohexosový redukton, (X) 7-methyl-2,3,6,7-tetrahydrocyclopenta[b]azepin-8(1H)-on, (XI) 2,5-dimethyl-4-(pyrrolidinyl)furan-3(2H)-on, (XII) 5-methyl-2-(1-pyrrolidinyl)-2-cyklopent-2-en-1-on

reakce prolinu s cukry. V reakčních směsích hexos a prolinu jsou nositeli hořké chuti kromě výrazného spirodiolonového derivátu (VIII) také bispyrrolidinohexosové reduktony a cyklopenta[b]azepin-8(1H)-ony (IX a X, obr. 3). V přítomnosti cysteinu však prekurzor těchto hořkých látek, diacetylformoin, reaguje přednostně právě s ním, a tak cystein blokuje prolinem indukovanou tvorbu těchto hořkých látek³⁸. Jiné produkty prolinu, jako jsou 2,5-dimethyl-4-(1-pyrrolidinyl)furan-3(2H)-on nebo 5-methyl-2-(1-pyrrolidinyl)cyclopent-2-en-1-on (XI a XII, obr. 3), způsobují přetrvávající vjem chladivé a svěží chuti v ústní dutině. Tyto látky byly nalezeny také v pražených sladcích³⁹ (Caraffa, Melanoidin). Např. koncentrace 5-methyl-2-(1-pyrrolidinyl)cyclopent-2-en-1-onu ve sladu Caraffa je asi 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

5. Závěr

Při vzniku látek, které se výrazně uplatňují v aroma sladů, se uplatňuje jak Maillardova reakce společně s dalšími reakcemi neenzymového hnědnutí, tak oxidace lipofilních složek sladovaného zrna. K oxidaci lipidů dochází poměrně snadno, neboť v průběhu sladování se významně snižuje aktivita vody zrna. Při vaření piva ale mnoho vonných produktů oxidace lipofilních látek vytěká nebo degraduje. Protože jejich prekurzory do roztoku vesměs nepřecházejí, tak na aroma piva nakonec takový vliv obvykle nemají. Naproti tomu při vaření piva vznikají aromatické látky Maillardovou reakcí v intenzitě srovnatelné s výrobou světlých sladů.

Zatímco tmavé a některé speciální slady obsahují bohatou směs aromatických látek, nejběžnější varné světlé

slady jich obsahují jen málo. V těchto případech je totiž rychlost Maillardovy reakce natolik nízká, že výrazněji probíhají většinou jen přeměny úvodní, „indukční“ části Maillardovy reakce. Vzniká tak určité množství senzoricky neaktivních bezprostředních prekurzorů, které pak při vaření piva poskytují chuťové a vonné látky již relativně snadno. Na chuti piva se podílí nejen chmel, ale také slad, a to nejen na sladké nebo kyselé, ale i na chuti hořké nebo chladivé.

Pro hodnocení látek odpovědných za aroma sladů mají výsledky tradičních metod pouhého stanovení aromatických látek nízkou vypovídací schopnost. Vhodnější je využití olfaktometrických metod založených na zředovací analýze aroma za použití takových extrakčních metod, které vylučují vznik artefaktů, a nezkrslují tak skutečný profil a význam aromatických látek ve sladu.

LITERATURA

- Dence C.: Food Trade Rev. 58, 26 (1988).
- Basařová G., Čepička J.: *Sladařství a pivovarství*. SNTL, Praha 1985.
- Velišek J.: *The Chemistry of Food*. Wiley-Blackwell, New York 2014.
- Moštek J.: *Sladařství. Biochemie a technologie sladu*. SNTL, Praha 1975.
- Briggs D. E.: *Malts and Malting*. Blackie Academic and Professional, London 1998.
- Reineccius G. A., v knize: *The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology* (Finot P. A. a spol., ed.), str. 157. Birkhauser Verlag, Basel 1990.

7. Stahl H. D., Parliment T. H., v knize: *Thermally Generated Flavors: Maillard, Microwave, and Extrusion Processes* (Parliment T. H., Morello M. J., McGorrrin R. J., ed.), str. 251. American Chemical Society, Washington, DC 1994.
8. Barreiro J.; Fernandez S.; Sandoval A. J.: *Lebensm.-Wiss. Technol.* **36**, 37 (2003).
9. MacLeod A. M., Travis D. C., Wreay D. G.: *J. Inst. Brew.* **59**, 154 (1953).
10. Hall R. D., Harris G., McWilliam I. G.: *J. Inst. Brew.* **62**, 232 (1956).
11. Coghe S., Benoot K., Delvaux F., Vanderhaegen B., Delvaux F. R.: *J. Agric. Food Chem.* **52**, 602 (2004).
12. Samaras T. S., Gordon M. H., Ames J. M.: *J. Agric. Food Chem.* **53**, 4938 (2005).
13. Kolbach P.: *Brauerei* **12**, 77 (1959).
14. Kotlíková B., Jelínek L., Karabín M., Dostálek P.: *Chem. Listy* **107**, 362 (2013).
15. Mikola L., Mikola J.: *Planta* **149**, 149 (1980).
16. Lekkas C., Stewart G. G., Hill A. E., Taidi B., Hodgson J.: *J. Inst. Brew.* **113**, 3 (2007).
17. Nie C., Wang C., Zhou G., Dou F., Huang M.: *Afr. J. Biotechnol.* **9**, 9018 (2010).
18. Woffenden H. M.; Ames J. M.; Chandra S.: *J. Agric. Food Chem.* **49**, 5524 (2001).
19. Wimmer Z., Opletal L., Čopíková J., Moravcová J., Abdulmanea K. S. O., Lapčík O., Drašar P.: *Chem. Listy* **106**, 926 (2012).
20. Wittmann R., Eichner K.: *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **188**, 212 (1989).
21. Damm E., Kringstad H.: *J. Inst. Brew.* **70**, 38 (1964).
22. Maarse H., Vissher C. A., Willemsens L. G., Nijssen L. M., Boelens M. H.: *Volatile Compounds in Food. Qualitative and Quantitative Data: Malt*. 7. vyd. Nutrition and Food Research Institute Zeist 1996.
23. Vandecan S. M. G., Saison D., Schoupe N., Delvaux F., Delvaux F. R.: *Anal. Chim. Acta* **671**, 55 (2010).
24. Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P.: *Food Chemistry*. 3. vyd. Springer, Berlin 1999.
25. Wnorowski, A., Yaylayan, V. A.: *J. Agric. Food Chem.* **48**, 3549 (2000).
26. Velišek J., Cejpek K.: *Biosynthesis of Food Components*. OSSIS, Tábor 2008.
27. Fickert B., Schieberle P.: *Nahrung* **42**, 371 (1998).
28. Buhr K., Pammer C., Schieberle P.: *Eur. Food Res. Technol.* **230**, 375 (2010).
29. Rychlik M., Schieberle P., Grosch W.: *Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants*. Institut für Lebensmittelchemie, TU München 1998.
30. Beal A. D., Mottram D. S.: *J. Agric. Food Chem.* **42**, 2880 (1994).
31. Stingl S., Kreissl J., Schieberle P.: *Bericht 2011*. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Garching 2011.
32. Coghe S., Gheeraert B., Michiels A., Delvaux F. R.: *J. Inst. Brew.* **112**(2), 148 (2006).
33. Berg H. E., van Boekel M. A. J. S.: *Neth. Milk Dairy J.* **48**, 157 (1994).
34. Nursten H.: *The Maillard Reaction. Chemistry, Biochemistry and Implications*. RSC, Cambridge 2005.
35. Mackie A. E., Slaughter J. C.: *J. Inst. Brew.* **106**, 209 (2000).
36. Roberts D. D., Acree T. E., v knize: *Thermally Generated Flavors: Maillard, Microwave, and Extrusion Processes* (Parliment T. H., Morello M. J., McGorrrin R. J., ed.), str. 71. ACS, Washington, D.C 1994.
37. Scherb J., Kreissl J., Haupt S., Schieberle P.: *J. Agric. Food Chem.* **57**, 9091 (2009).
38. Frank O., Ottinger H., Hofmann T.: *J. Agric. Food Chem.* **49**, 231 (2001).
39. Ottinger H., Soldo T., Hofmann T.: *J. Agric. Food Chem.* **49**, 5383 (2001).

K. Cejpek (*Department of Food Analysis and Nutrition, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Aroma and Taste Components of Malts**

One of the main objectives of malt production is getting a characteristic aroma. This review presents comprehensive information on individual components of malt flavor, their intensity, the actual portion of the total aromatic expression and the conditions of their formation. The formation of the compounds depends on the type and amount of available precursors and suitable conditions of their transformation into flavoring agents. In kilning barley malts, a wide range of aromatic compounds is formed. The key reactions for the aroma formation are the Maillard reaction, the Strecker degradation of amino acids, and caramelization, depending on the temperature and water content of the grain. Oxidation products of lipids and other lipophilic components of the grain are also important.