

Priebeh Maillardových reakcií v potravinách

MILAN KOVÁČ – MICHAL UHER – OLGA RAJNIAKOVÁ

Súhrn. Sledovania neenzýmovej reakcie hnednutia ukazujú, že znalosťou reakčného mechanizmu a kinetiky jednotlivých parametrov možno ovplyvniť, až riadiť reakciu medzi redukujúcimi cukrami a aminoskupinami organických zlúčenín. To znamená, že voľbou parametrov reakcie, cieľným výberom východiskových surovín možno viesť hnednutie a tvorbu aróm žiadaným smerom a intenzitou. Získané výsledky v konečnom dôsledku môžu viesť k optimalizovaniu technologických procesov v potravinárstve vzhľadom na zlepšenie či udržanie kvality potravín, prípadne na zmenu senzorických vlastností pri vývoji nových typov potravín.

Podstatné súčasti potravín, ako sú bielkoviny, cukry, tuky a kyseliny, vplyvom reakčného prostredia (teplota, obsah vody, pH) podliehajú buď hydrolytickým odbúravacím reakciám na nízkomolekulové zlúčeniny, buď polymerizačným reakciám, ako aj vzájomnému pôsobeniu týchto látok, čo rozširuje reakčné možnosti a množstvo vznikajúcich produktov.

Ak sa v dôsledku týchto reakcií tvoria žlté, hnedé, ale aj čierno sfarbené produkty, hovoríme všeobecne o neenzýmovom hnednutí. Rohodujúcim faktorom pri neenzýmových reakciách hnednutia sú vzájomné reakcie medzi cukrami a aminokyselinami, peptidmi alebo bielkovinami, tzv. Maillardove reakcie. Do neenzýmových reakcií hnednutia treba zahrnúť aj karamelizáciu, termicky, resp. kyslo alebo báziicky katalyzované reakcie cukrov navzájom, reakcie aminokyselín a bielkovín s produktmi oxidačného odbúravania tukov, ako aj reakcie ďalších zložiek.

Charakteristikou všetkých týchto reakcií je spomínaná tvorba hnedo sfarbených zlúčenín, ktoré vznikajú pri syntézach uprednostňujúcich Maillardove reakcie. Ich výsledkom sú prchavé (aromatické) látky, ako to možno pozorovať napr. pri praženej káve či pečenom chlebe, mäse a inde, čomu vďaka uve-

Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Doc. Ing. Michal Uher, CSc., Ing. Olga Rajniaková, CSc., Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

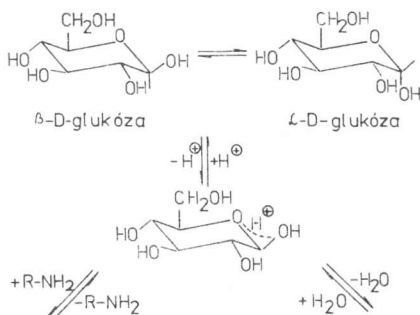
dené potraviny za svoj celkový senzorický dojem. Neenzýmovým hnednutím môžu však vznikať aj nepríjemné arómy, napr. pri zahrievaní mlieka či tekutého ovocia.

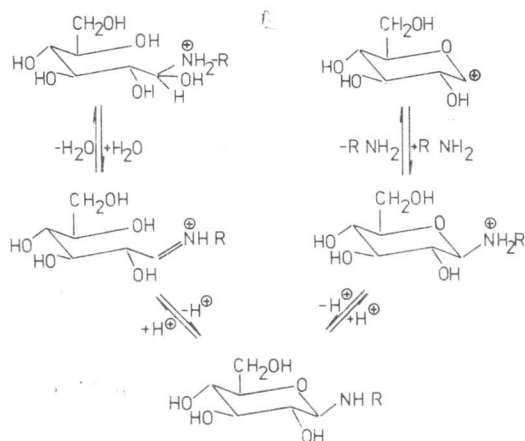
Poznanie mechanizmu Maillardových reakcií v potravinách umožňuje cieľavedome zasahovať do technologických procesov spracovania potravín, prípadne ich využiť na zvýraznenie kvalitatívnych vlastností hotových výrobkov. To však znamená poznať jednotlivé stupne reakcie a potvrdiť jej priebeh podľa možnosti aj pomocou izolácie jednotlivých medziproduktov.

Priebeh reakcie hnednutia (Maillardovej reakcie) prvýkrát opísal J. E. Hodge [1] r. 1953 a jednotlivé stupne reakcie sú platné doteraz. Ďalším podrobným štúdiom získané poznatky viedli nedávno k formulácii tzv. trojfázového mechanizmu [2]: začiatková fáza Maillardovej reakcie ako chemicky definovaný krok prebieha bez tvorby sfarbených produktov, pokračujúca fáza, spojená s veľkým počtom reakcií, prebieha za vzniku nízkomolekulových čiastočne prchavých látok a konečná fáza sa vyznačuje tvorbou nerozpustných hnedých pigmentov (melanoidínov).

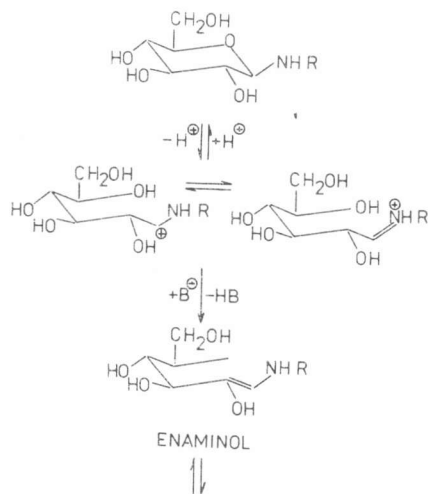
Zložitosť tejto reakcie sa prejavuje najmä v tom, že všetky tri fázy prebiehajú tak, že sa vzájomne prelínajú, čím sa hnedé pigmenty vyskytujú zároveň popri vytvorených aromatických látkach, ako aj pri nezreagovaných východiskových zlúčeninách.

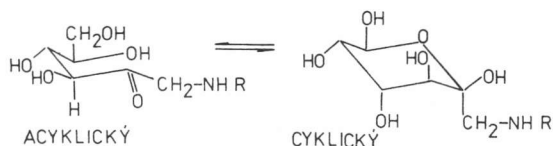
Naznačený priebeh Maillardovej reakcie v začiatkovej fáze sa začína kyslokatalyzovanou reverzibilnou reakciou medzi redukujúcim cukrom (aldózou) a aminozlúčeninou (biogénny amín, purínová, resp. pyrimidínová báza, aminokyselina, peptid, bielkovina).





Prítomnosť vodíka na dusíkovom atóme primárnych aminorov umožňuje vznik až diglykozylamínov. Ďalším krokom v začiatkovej fáze je vznik jednak Amadoriho (systém aldóza–aminozlučenina) a jednak Heynsových interme-diátov (systém ketóza–aminozlučenina). Podľa poznatkov Isbella a Frusha [3] a Westphala a Kroha [4] priebeh Amadoriho prešmyku možno naznačiť takto:

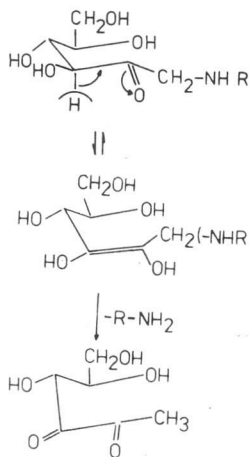




produkt prešmyku
(Amadoriho intermediát)

Podobne vznikajú z *N*-fruktozylamínov Heynsove intermediáty. Amadoriho produkty boli priamo zosyntetizované [5], ako aj izolované a dokázané v termicky spracovaných potravinách, napr. v bravčovej pečeni [6] a sójovej omáčke [7].

V ďalšej fáze reakcie hnednutia, ktorá sa začína 1,2- a 2,3-enolizáciou, tvoria sa vďaka výhodnému alylovému usporiadaniu elimináciou aminoszlúčeniny aj dikarbonylové zlúčeniny (deoxyosóny). Ak je v blízkosti α -dikarbonylového zoskupenia hydroxylová skupina, hovoríme o reduktónoch (v kyslom prostredí majú silné redukčné vlastnosti), napr. pri 2,3-enolizácii vzniká 1-deoxyosón:



1 – deoxyosón

Vznik 3- a 4-deoxyosónov sa predpokladá pri neenzýmovom hnednutí typu karamelizácie, 1-deoxyosón je prístupný iba Maillardovou reakciou.

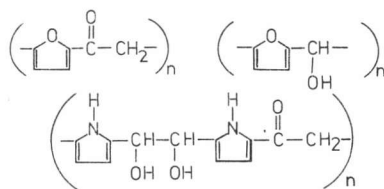
Eliminácia dusíkovej zložky v priebehu pokročilej fázy naznačuje, že jej katalytická funkcia pri prešmyku a izomerizačných reakciách cukrovej zložky je skončená.

Z uvedených dikarbonylových zlúčenín vznikajú ďalej s α -aminokarboxylovými kyselinami po transaminácii a dekarboxylácii priamo aromatické látky,

ako aj cez stupeň α -aminokarbonylových zlúčenín O- N- a S-heterocykly typu furánov, pyránov, pyrolov, pyridínov, pyrazínov, tiazolov, tiofénov, oxazolov a pod. [11]. Uvedené zlúčeniny patria medzi dôležitých zástupcov skupiny organolepticky významných zložiek. Prítomnosť aminozlúčenín v ďalšom reakčnom priebehu „pokročilej“ fázy zväčšuje neprehľadnosť rôznorodosti medziproduktov reakcií hnednutia, ktoré sú zodpovedné za arómu a tvorbu farbív. „Konečná“ fáza Maillardovej reakcie sa vyznačuje tvorbou hnedých až čiernych pigmentov, ktoré sú charakteristické pre vzhľad produktov neenzýmových reakcií hnednutia.

Tieto melanoidíny vznikajú polymerizáciou a polykondenzáciou reaktívnych medziproduktov, ktoré sa utvorili v priebehu hnednutia ako aldimíny, ketimíny, aldoly a heterocyclické zlúčeniny (napr. typu furánu).

Mechanizmus vzniku a štruktúra melanoidínov sú dodnes nejasné, uvádzajú sa najmä nejednotné furánové a pyrolové jednotky v polymérových produktoch, napr.:



Podobne sa vie veľmi málo o ich výživnom a fyziologickom účinku na organizmus.

Štruktúra a vlastnosti reakčných produktov, ktoré vznikajú v procese Maillardovej reakcie, rozhodujúco ovplyvňuje reakčné prostredie [8]. Významný vplyv na priebeh reakcie hnednutia majú vonkajšie a vnútorné parametre [2]. Treba však poukázať na komplexný charakter týchto parametrov a ich vzájomné ovplyvňovanie.

Medzi vonkajšie faktory patrí teplota, reakčný čas, pH prostredia, obsah vody a ich kombinácia.

Na priebeh neenzýmovej reakcie hnednutia má významný vplyv teplota. V rozmedzí teplôt medzi -20 až 300 $^{\circ}\text{C}$ sa musí počítať s narastaním hnednutia. Pri teplotách nad 300 $^{\circ}\text{C}$ sa už uplatňujú pyrolytické reakcie a zväčšuje sa tvorba pigmentov, prípadne nastáva až zuhoľnatie biologického materiálu. Na tvorbu prchavých zlúčenín a aróm neenzýmovým hnednutím sú najvhodnejšie teploty medzi 130 – 180 $^{\circ}\text{C}$.

Samozrejme, miera hnednutia závisí nielen od teploty, ale aj od dĺžky pôsobenia. Z toho je zjavné, prečo rôzne systémy hnednutia dávajú celkom rozdielne arómy v závislosti od teploty, ale aj prečo ovplyvňujú vlastnosti melanoidínov [10]. Optimálny rozsah pH-hodnôt pri hodnotení Maillardovej reakcie je 6 až

9. Zmena pH vedie k zmene mechanizmu neenzýmovej reakcie hnednutia a tým k tvorbe rozličných a pre potraviny netypických prchavých a polymérnych produktov hnednutia.

Pri reakcii hnednutia má vplyv aj obsah vody. Pri nízkom obsahu vody sú zložky nerozpustné a nemôžu prebiehať difúzne deje. Pri vysokom obsahu vody je limitujúcim faktorom zase znížená koncentrácia reakčných zložiek.

Priebeh Maillardovej reakcie závisí ďalej aj od typu, koncentrácie a stereochemie jednotlivých zložiek (vnútorné parametre). Je známa vyššia reaktivita aldopentóz v porovnaní s aldohexózami a uprednostňovanie β -D-konformácií monosacharidov pred α -D-konformáciami a tiež disacharidmi v procese hnednutia [2]. Veľmi významným parametrom v procese Maillardových reakcií je reaktivita aminozlúčenín, kde ako príklad možno uviesť, že bážické aminokyseliny (Lys, Arg, His) hnednú silnejšie ako kyslé či neutrálne aminokyseliny. Ďalší vplyv sa pozoroval v závislosti od polohy aminoskupiny, ako aj dĺžky uhlíkového reťazca, napr. α -aminokarboxylové kyseliny tvoria prednostne prchavé zlúčeniny, kým ω -aminokarboxylové kyseliny produkty hnednutia. Ďalej sa našla závislosť od konfigurácie aminokyselín: aminokarboxylové kyseliny D-radu hnednú rýchlejšie ako ich L-analógy [2].

Naznačený vplyv rôznych faktorov dokumentuje, že pri Maillardovej reakcii ide o komplikovanú chemickú reakciu, ktorej rozsah a smer možno opísať iba po poznaní reakčného prostredia. Poznanie jej mechanizmu pomôže cieľene podchytiť proces hnednutia potravín, pomôže pri technologických procesoch, a tým sa dosiahne úspora surovín, potrebnej energie a času, čo sa odzrkadlí v znížení celkových nákladov a zvýšení požadovanej kvality potravín.

Do redakcie došlo 8. 3. 1989

Literatúra

1. HODGE, J. E., *Agric. Food Chem.*, 1, 1953, s. 928.
2. WESTPHAL, G. – KROH, L., *Nahrung*, 29, 1985, s. 757.
3. ISBELL, H. S. – FRUSH, H. L., *J. Org. Chem.*, 23, 1958, s. 1309.
4. WESTPHAL, G. – KROH, L., *Nahrung*, 29, 1985, s. 765.
5. MICHEEL, F. – FROWEIN, A., *Chem. Ber.*, 92, 1959, s. 304.
6. BORDSOOK, H. – ABRAMS, A. – LOWY, P. H., *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, s. 111.
7. HASHIBA, H., *Agric. Biol. Chem.*, 42, 1978, s. 763.
8. ELLIS, G. P., *Adv. Carbohydr. Chem.*, 14, 1959, s. 63.
9. VERNIN, G.: *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. In: *Flavours and Aromas*. New York, J. Wiley and Sons 1982, s. 375.
10. BENZING-PURDIE, L. M. – RIPMEESTER, J. A. – RATCLIFFE, C. I., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 31.
11. KOVÁČ, M. – UHER, M. – RAJNIAKOVÁ, O. – KOVÁČ, J., *Bull. PV*, 27 (7), 1988, č. 1–2, s. 9.

Протекание реакций Майяра в пищевых продуктах

Резюме

Исследования неэнзиматической реакции показывают, что знанием реакционного механизма и кинетики отдельных параметров можно влиять и регулировать реакцию между редуцирующими сахарами и амино-группами органических соединений. Это значит, что выбором параметров реакции, выбором исходного сырья можно регулировать переход в каричневый цвет и образование ароматов желательным направлением и интенсивностью. Получены результаты ведут к оптимализации технологических процессов в пищевой промышленности ввиду улучшения и содержания качества пищевых продуктов, а также ввиду органолептических свойств при развитии новых сортов пищевых продуктов.

Maillard reactions course in food

Summary

The study of non-enzymatic browning reaction showed that by knowing the reaction mechanisms and the kinetics of individual parameters, it was possible to influence and control the reaction between reducing sugars and amino groups of organic compounds. It means that by purposive choice of starting raw materials, the brown colour development, and aroma creation could be led in the desired direction and intensity. The obtained results can lead to optimalization of technological processes in food industry with the aim to improve or to maintain the food quality, or to change the sensoric properties in development of new types of food.