

Využitie kyseliny kojovej v potravinárskom priemysle

RUŽENA UHEROVÁ - MICHAL UHER - OLGA RAJNIAKOVÁ
- ZUZANA BARTEKOVÁ - BERNADETTE HOZOVÁ

Súhrn. V práci sa opisujú možnosti využitia kyseliny kojovej v potravinárskom priemysle vzhľadom k jej antioxidačným vlastnostiam a schopnosti pozitívne ovplyvniť organoleptické vlastnosti potravín.

V prírode sa vyskytuje množstvo látok, ktoré obsahujú γ -pyranónové jadro, napr. kyselina mekónová v alkaloidoch ópia, plesňami produkovaná kyselina kojová, alebo maltol izolovaný z ihličia borovic, resp. ako produkty reakcií neenzýmového hnednutia. Mnohé z benzoderivátov γ -pyranónu sú distribuované v rastlinách rôznych druhov, kde zodpovedajú za farebnosť kvetov i plodov, iné sú známe ako prírodné pigmenty, či sladidlá.

Za posledných dvadsaťpäť rokov sa rozšírili možnosti využitia 2-hydroxymetyl-5-hydroxy-4H-pyrán-4-ónu aj v potravinárskom priemysle.

2-Hydroxymetyl-5-hydroxy-4H-pyrán-4-ón (kyselina kojová) je látka organického pôvodu, dokonale degradabilná, bez nežiadúcich účinkov na živé organizmy. Rozkladá sa na netoxické produkty, ktoré sú schopné zaradiť sa do kolobehu biogénnych prvkov v prírode. Bola objavená ako vedľajší produkt fermentácie sparenej ryže mikroorganizmom *Aspergillus oryzae* [1]. Jej základná štruktúra bola popísaná Yabutom [2], podrobnejšia analýza bola publikovaná ďalšími autormi [3,4]. Je produkovaná

Ing. Ružena Uherová, CSc., Ing. Zuzana Barteková, RNDr. Bernadette Hozová, CSc.,
Katedra sacharidov a konzervácie potravín, Doc. Ing. Michal Uher, CSc., Ing. Olga
Rajniaková, CSc., Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

za aeróbných podmienok viacerými mikroorganizmami zo zdrojov uhlíka (dvoj- až sedemuhlíkaté). Na Slovensku sa používa pri jej fermentačnej výrobe kmeň *Aspergillus tamarii* [5]. Biosyntéza kyseliny kojovej je podrobne popísaná v práci [6]. Chemickú syntézu prvýkrát popísal v r. 1930 Maurer [7].

Kyselina kojová je súčasťou niektorých orientálnych potravín a nápojov napr. fermentované mäso, sojová omáčka, saké, v ktorých sa vyskytuje v koncentrácii do 100 ppm a dáva im špecifickú chuť, farbu a arómu [38].

Kyselina kojová kryštalizuje vo forme svetlohnedých kryštálov s teplotou topenia 152 - 154°C. Je rozpustná vo vode, acetóne, dimetylformamide, metanole a etylacetáte [8]. Je silnejšou kyselinou ako fenol. Skupina OH v polohe 5 γ -pyranónového jadra umožňuje tvorbu chelátových komplexov s množstvom kovov, čo zásadne podmieňuje jej biologickú účinnosť.

Molekula kyseliny kojovej predstavuje viacfunkčný skelet (Schéma 1.),

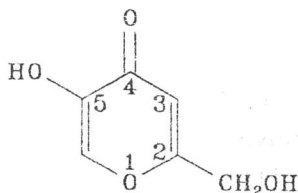


Schéma 1.
Scheme 1.

v ktorom vďaka viacerým reakčným centráм môže prebiehať alkylácia, acylácia, substitúcia hydroxylovej skupiny v polohe 2, substitučné elektrofilné reakcie, vznik pyridónov, oxidácia a redukcia. Výsledkom týchto reakcií je vznik rozličných zlúčenín so zaujímavými biologickými účinkami. Známy je bakteriostatický, protizápalový a antifungálny účinok [42,43]. Mimo uvedenej účinnosti našla kyselina kojová aj uplatnenie v potravinárskom priemysle.

Kyselina kojová sa používa na výrobu niektorých potravinárskych aditív, napr. maltolu a etylmaltolu, ktoré zvyrazňujú chuť a vôňu potravín. Maltol tvorí súčasť aromatických látok pri tepelne a inak upravovaných potravinách. Má charakteristickú karamelovú vôňu, pričom etylmaltol je 6-násobne účinnejší ako maltol. Kým použitie maltolu a etylmaltolu zahŕňa výrobu cukrovínok, nápojov (cola-nápoje) pre zlepšenie celkovej chuti výrobkov

(tiež ako náhrada sacharínu), kyselina kojová má podstatne rozmanitejšie využitie.

Využíva sa jej schopnosť tvoriť komplexy s kovmi a tým zabrániť zmene farby niektorých potravín. Podľa literatúry [26] zlúčeniny typu (Schéma 2.) sú schopné vytvárať napr. s Fe^{3+} farebné cheláty:

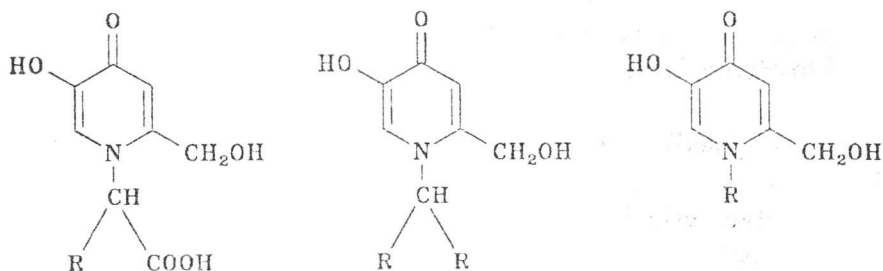


Schéma 2.
Scheme 2.
R = H, CH₃.

Ich vznik je viazaný na priaznivé usporiadanie karbonylovej skupiny voči hydroxylovej skupine v molekule. Za prítomnosti Fe^{3+} a kyslíka dochádza k vytvoreniu výrazne červeného chelátu. Táto skutočnosť je tiež základom analytického stanovenia kyseliny kojovej [39].

Uvedený poznatok bol patentovaný [10, 11] napr. pri výrobe niektorých mäsových výrobkov na báze mletého bravčového mäsa (typu klobásy). Na stabilizáciu farby autori použili zmes kyseliny kojovej a kyseliny askorbovej.

Uchovaním červeného sfarbenia surových neúdených mias sa zaoberali Sato a Herring [9]. Čerstvé zomleté hovädzie mäso upravili pridaním maltolu, etylmaltolu a 4H-pyranónu o koncentrácii 0,01 - 0,5 %. Najvhodnejším bol 0,5 %-ný prídavok maltolu. Takto ošetrované mleté hovädzie mäso, skladované pri 4°C nestratilo svoje sfarbenie typické pre čerstvé mäso, ani po štyroch dňoch skladovania.

Pri opracovaní bravčového mäsa soliacimi zmesami autori uvádzajú, že prítomnosť kyseliny kojovej znižuje tvorbu nitrozamínov [12, 38]. Ďalej sú v literatúre uvedené práce zaoberajúce sa predložením farebnej sviežosti pri skladovaní napr. čerstvých hríbov ošetrovaných roztokom kyseliny kojovej

[13], ďalej niektorých druhov rýb, predovšetkým však rôznych druhov bielych a červených krabov [14,15,16].

Z tejto oblasti sú zaujímavé tiež práce Baba a Asakuru [40], ktorí sledovali stabilitu farby tiel rýb, ktoré prijímali potravu obohatenú 0,5 % kyseliny kojovej po dobu 50 dní.

Aplikácia kyseliny kojovej pri predĺžení sviežosti krájanej koreňovej a listovej zeleniny i rezaných kvetov, je uvedená v prácach [17,18,19,20]. Tak napr. pri použití 0,3 %-ného roztoku kyseliny (aplikácia 5 min) pokrájaná, takto ošetrovaná zelenina, skladovaná pri +5°C vydržala vo sviežom stave 3 dni.

Obdobné výsledky autori uvádzajú aj pri pokusoch s predĺžením sviežosti niektorých druhov kvetov, predovšetkým ruží [20].

Veľmi dobré výsledky v tomto zmysle sa dosiahli pri skladovaní listovej zeleniny, ovocia a kvetov použitím fólií (styrofilm), ktoré majú povrch upravený kyselinou kojovou s koncentráciou 300 mg.m⁻² [20].

Autori Uchino a spol. [21] sa zamerali na problém tvorby hnedých flakov vznikajúcich počas výroby a skladovania cestovín. Inhibíciu tohoto procesu autori zaznamenali po pridaní roztoku kyseliny kojovej ($3,3 \cdot 10^{-5}$ mol) [21] v priebehu výroby.

Využitie antioxidačných schopností kyseliny kojovej a jej derivátov bolo opísané už v r. 1953 pri štúdiu vzťahu chemickej štruktúry a antioxidačného účinku flavanolov (tiež obsahujú γ -pyranónové jadro). Zistilo sa, že rozhodujúci vplyv na antioxidačnú aktivitu týchto látok má dvojité väzba medzi C₂ - C₃ v konjugácii s karbonylovou skupinou na C₄ pyranónového kruhu a voľná hydroxylová skupina na C₃ [22].

V literatúre je opísané, že antioxidanty tohoto typu sa tvoria pri tepelnej úprave potravín počas neenzýmového hnednutia [23]. Tvorbu maltolu z Amadoriho intermediátu popisuje vo svojej knihe Vernin [24]. Pre neenzýmové reakcie knednutia je charakteristická tvorba hnedo sfarbených zlúčenín - melanoidínov [25]. Predpokladá sa, že melanoidy sú polymérne produkty s furánovými, pyrolovými jednotkami, ale taktiež jednotkami pyridínovými a γ -pyranónovými. Hashiba [26] študoval reakciu neenzýmového hnednutia na modelovom systéme fruktóza - glycín. Ako produkty reakcie identifikoval hydroxypyridóny.

Antioxidačný účinok γ -pyranónových derivátov bol využitý pri inhibícii peroxidácie, napr. pridaním 0,1 % roztoku maltolu k varenému bravčovému mäsu pri 70°C a skladovanému 2 dni pri 4°C [27]. Nepozoroval sa charakteristický zápach prihrievaného mäsa. Podobne boli sledované zmeny spô-

sobené v chutnosti vareného hovädzieho mäsa ohrievaním, použitím inhibítorov oxidácie lipidov [28]. Niwa a Akamatsu [37] vo svojej práci potvrdzujú, že kyselina kojová signifikantne znižuje hladinu reaktívneho kyslíka.

Oxidačným zmenám alkoholických nápojov (prírodne kvasených vín, syntetických vín, alebo piva) je možné zabrániť pridaním 0,0001 - 0,1 % kyseliny kojovej. Pridaním 0,008 % kyseliny kojovej do vyčíreného červeného vína, ktoré sa skladovalo v dubových sudoch 10 mesiacov sa docielilo, že víno si zachovalo dobrú chuť, tmavočervenú farbu a dobrú vôňu [29].

Antioxidačný účinok kyseliny kojovej a jej esterov bol pozorovaný pri spomaľovaní oxidačných procesov veľrybieho a sojového oleja [30,31,37].

V kombinácii s etanolom bola kyselina kojová označená ako antioxidant pre oleje a tuky, napr. zmes 1 diel kyseliny kojovej a 50 dielov etanolu sa pridala ku kukuričnému oleju v takej dávke, aby koncentrácia kyseliny kojovej dosiahla 0,2 %. Zmes sa zahrievala na 100°C a prevzdušňovala 24 hodín [32].

Na zabránenie oxidácie olejov a tukov bola použitá kyselina kojová tiež v kombinácii s histidínhydrochloridom vo vodnom roztoku [33]. Antioxidačné vlastnosti kyseliny kojovej v borátovom tlmivom roztoku (pH 9) sa využili na zabránenie oxidácie kyseliny linolénovej [34].

Nežiadúce hnednutie potravín z morských živočíchov je výsledkom enzýmovej oxidácie polyfenolov na o-chinóny. Enzýmové hnednutie rastlinných produktov účinkom polyfenoloxidáz (PPO) bolo študované viacerými autormi [35]. Zistilo sa, že viaceré zlúčeniny, ktoré inhibovali melanózu týchto produktov mali redukčné účinky na vznikajúce o-chinóny. Autori [30] potvrdzujú vznik dihydroxybenzénov. Avšak počet zlúčení, ktoré je možné použiť na tento účel v potravinách je obmedzený v dôsledku zhoršenia chuťových a vôňových vlastností, toxicity či ekonomickej nedostupnosti. Na zabránenie vzniku melanózy sa s obľubou používali zlúčeniny obsahujúce síru. V dôsledku prehodnotenia ich účinku na zdravie človeka boli niektoré zakázané. Pri hľadaní alternatívnych zlúčení, ktoré vykazujú efektívnu inhibíciu, ale sú neškodné zdraviu, ukázala sa kyselina kojová ako vhodné aditívum do potravín.

Kyselina kojová je schopná inhibovať tyrozinázu húb a melanózu ružových krabov. V japonských prípravkoch je často kombinovaná s kyselinou askorbovou a kyselinou citrónovou.

Mechanizmus inhibície kyseliny kojovej sa sledoval na polyfenoloxidázu bielych krabov, morských rakov, hríbov, zemiakov a jablk [36]. Autori zistili, že kyselina kojová vykazovala inhibíciu melanózy blokováním kys-

líka potrebného pre enzýmové hnednutie. Spektrofotometricky bolo dokázané, že kyselina kojová je schopná redukovať o-chinóny na dihydroxybenzény a tým zabrániť vzniku melanínu. Výsledky dialýzy PPO-kyselina kojová potvrdili, že inhibícia PPO je reverzibilná na rozdiel od mnohých sírnych zlúčenín.

Podobným štúdiom mechanizmu účinku kyseliny kojovej sa zaoberal tiež Mishima a kol. [41], ktorý sledoval jej pôsobenie na izolovanú tyrozinázu, ktorá sa zúčastňuje v procese melanogenézy tvorby melanínu.

Z výsledkov je zrejmé, že kyselina kojová môže byť použitá na prevenciu melanózy v potravinách rastlinného a živočíšneho pôvodu.

Záver

Úhrnným zhodnotením využitia kyseliny kojovej v potravinárskom priemysle je možné konštatovať, že táto vzhľadom na svoje účinky - zlepšenie organoleptických vlastností potravín a nápojov, neškodnosti aj pri dlhodobom užívaní a ekonomickej prístupnosti môže byť vhodným aditívom do potravín.

Literatúra

1. SAITO, K.: Bot. Mag., Tokyo, 21, 1907, s.240.
2. YABUTA, T.: J. Chem. Soc., 125, 1924, s.575.
3. SALEM SAAD, A. - HAYGAY SAUSON, S. - MASOND, M.S.: Thermochim. Acta, 168, 1990, s.1.
4. LOKAJ, J. - KOŽÍŠEK, J. - KOREŇ, B. - UHER, M. - VRÁBEL, V.: Acta Crystallograph. Sect. C. Crystal. Structure Commun., C 47, 1991, s.193.
5. CS 252 880.
6. BAJPAI, P. - AGRAVAL, P.K. - VISHAWANATHAN, L.: J. Sci. Ind. Res., 41, 1982, s.185.
7. MAURER, K.: Chem. Ber., 63, 1930, s.25.
8. KŘIVÁNKOVÁ, I. - MARČIŠINOVÁ, M. - SOHNEL, O.: J. Chem. Eng. Data, 37, 1992, s.23.
9. SATO, K. - HERRING, H.K.: U.S. 3, 857, 981 a 3, 867, 558, Chem. Abstr., 82, 1975, s.154-052 a 83, 1975, s.26538.
10. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62, 224, 261: Chem. Abstr., 108, 1988, s.74016.
11. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02, 69, 156: Chem. Abstr., 113, 1990, s.22454.
12. THEILER, R.R.F. - SATO, K. - ASPELUND, T.G. - MILLER, A.F.: J. Food Sci., 49, 1984, s.341.
13. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62, 198, 372: Chem. Abstr., 107, 1987, s.235161.
14. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02, 31, 661: Chem. Abstr., 113, 1990, s.4964.
15. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03, 151, 822: Chem. Abstr., 115, 1991, s.254753.

16. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63, 269, 342: Chem. Abstr., *111*, 1989, s.56152.
17. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 34, 241: Chem. Abstr., *111*, 1989, s.132906.
18. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP P2, 273, 140: Chem. Abstr., *114*, 1991, s.83308.
19. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02 42, 001: Chem. Abstr., *113*, 1990, s.19427.
20. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01, 06, 034: Chem. Abstr., *110*, 1989, s.194406.
21. UCHINO, K. - NAGAWA, M. - TONOSAKI, Y. - ODA, M. - FUKUCHI, A.: Agric. Biol. Chem., *52*, 1988, s.2609.
22. HEIMANN, W. - REIFF, F.: Fette u. Seife, *55*, 1953, s.451.
23. ANDERSON, R.H. - HUNTLEY, T.E.: J. Am. Chem. Soc., *41*, 1964, s.686.
24. VERNIN, G.: The Chemistry of Heterocyclic Flavouring and Aroma Compounds: Ellis Horwood Ltd., England, 1982, s.116.
25. KOVÁČ, M. - UHER, M. - RAJNIAKOVÁ, O.: Bulletin PV (Bratislava), *28*, 1989, s.227.
26. HASHIBA, H.: Proceedings of the 3rd International Symposium on the Maillard Reaction 1986, Kodansha Ltd., Tokyo Japan, 1986, s.155.
27. SATO, K. - HEGARTY, G.R.: U.S. 3, 939, 288, Chem. Abstr., *84*, 1976, s.134271.
28. ST.ANGELO, A.J. - VARCELLOTTI, J.K. - DEPUY, H.P. - SPANIER, A.M.: Food Technol., (Chicago), *42*, 1988, s.133.
29. U.S. 3, 082, 089: Chem. Abstr., *58*, 1963, s.13095a.
30. ABE, J. - TAKAHASHI, Y.: Yakugaku, *19*, 1970, s.23, Chem. Abstr., *72*, 1970, s.69486.
31. YI, B.H. - KIM, D.H.: Hanguk Sikp un Kwahakhoe chi, *14*, 1982, s.265, Chem. Abstr., *98*, 1983, s.3666.
32. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58, 160, 399: Chem. Abstr., *100*, 1984, s.21776.
33. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 74 43, 976: Chem. Abstr., *81*, 1974, s.48751.
34. MATSHUSHITA - IBUKI, F.: Agr. Biol. Chem., *29*, 1965, s.792.
35. CHEN, J.S. - CHENG-I. W. a kol.: J. Agr. Food Chem., *39*, 1991, s.1396.
36. CHEN, J.S. - CHENG WE-I - MARSHALL, M.R.: J. Agr. Food Chem., *39*, 1991, s.1986.
37. NIWA, Y. - AKAMASU, H.: Inflammation, N.Y., *15*(4), 1991, s.303-315.
38. ČIHANSKÝ, M.: Diplomová práca. Bratislava, ČHTF STU, 1989, 72 s.
39. DOBIAS, J. - BRŤKŮ, Y. - NEMEC, P.: Kvasný průmysl, *31*, 1985, s.260-261.
40. BABA, T. - ASAKURA, Y.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 30, 637, Chem. Abstr., *115*, 1991, s.182016.
41. MISHIMA, Y. - HATTA, S. - CHYSMA, Y. - INAZU, M.: Pigment Cell Res., *1*, 1988, s.367.
42. KOTANI, T. - ICHIMOTO, I. - TATSUMI, C. - FUJITA, C.: Agric. Biol. Chem., *40*, 1976, s.765.
43. HUDECOVÁ, D. - UHER, M. - BRŤKŮ, J.: Biológia, *47*, 1992, s.483.

Do redakcie došlo 23.3.1993.

Kojic acid utilization in food industry

Summary

The paper describes possibilities of kojic acid utilities in consideration to its antioxidising properties and abilities to effect positively organoleptic characteristics of foods.