

Maillardova reakce

Žaneta Marxová

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav biochemie a analýzy potravin
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Žaneta MARXOVÁ**
Osobní číslo: **T08163**
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie a řízení v gastronomii**

Téma práce: **Maillardova reakce**

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Sacharidy
3. Reakce sacharidů
4. Aminokyseliny a bílkoviny
5. Reakce aminokyselin a bílkovin
6. Maillardova reakce
7. Závěr

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] VELÍŠEK, J. Chemie potravin 1, OSSIS, Tábor 1999.

[2] Chemie a analýza potravin – Vzdělávací portál Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně [online].

[3] Biochemie – Vzdělávací portál Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně [online].

[4] VELÍŠEK, J. Chemie potravin 3, OSSIS, Tábor 1999.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

Ústav biochemie a analýzy potravin

Datum zadání bakalářské práce:

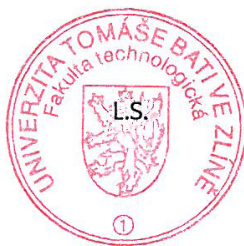
25. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 23. března 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MARXOVÁ ĽANETA

Obor: B 2901

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30.5.2011

Marxov

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na popis Maillardovy reakce, její využití v potravinářství.

Bakalářská práce obsahuje popis aminokyselin, sacharidů, bílkovin a jejich reakce.

Maillardova reakce je reakce neenzymového hnědnutí, je jedna z nejvýznamnějších reakcí probíhajících během skladování a zpracování potravin. Je to reakce redukcí sacharidů s aminosloučeninami. V průběhu reakce vzniká řada velmi reaktivních karbonylových sloučenin, které reagují vzájemně a také s aminosloučeninami. Soubor těchto reakcí se nazývá jako Maillardova reakce.

Klíčová slova: sacharidy, bílkoviny, aminokyseliny, Maillardova reakce

ABSTRACT

This thesis deals with Maillard reaction in food-processing industry.

The thesis contains a description of amino acids, carbohydrates, proteins and their reactions.

Maillard reaction is the reaction of nonenzymatic browning. It is one of the most significant reactions in storage and food processing. The principal of this reaction is reducing carbohydrate with amino compounds. During the reaction is produced a lot of reactive carbonyl compounds that react with each other and also with amino compounds. Complex of these reactions is called Maillard reaction.

Keywords: carbohydrates, proteins, amino acids, Maillard reaction

Poděkování, motto

Dovoluji si touto cestou poděkovat za odborné vedení, cenné rady, podporu a návrhy k vypracování bakalářské práce svému vedoucímu prof. Ing. Ignáci Hozovi, CSc.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Obsah

ÚVOD	10
1 SACHARIDY	11
1.1 ROZDĚLENÍ SACHARIDŮ	11
1.2 MONOSACHARIDY	11
1.2.1 STRUKTURA	11
1.2.2 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI MONOSACHARIDŮ.....	14
1.2.3 VÝSKYT MONOSACHARIDŮ	15
1.3 OLIGOSACHARIDY	15
1.3.1 GLUKOOLIGOSACHARIDY.....	16
1.3.2 FRUKTOOLIGOSACHARIDY	17
1.3.3 GALAKTOOLIGOSACHARIDY.....	18
1.4 POLYSACHARIDY	19
1.4.1 VÝSKYT	19
1.4.2 VÝZNAM	20
2 REAKCE SACHARIDŮ	22
2.1 REAKCE SACHARIDŮ V KYSELÉM PROSTŘEDÍ	23
2.1.1 VZNIK GLYKOSIDŮ	23
2.1.2 HYDROLÝZA GLYKOSIDŮ	23
2.1.3 VZNIK ANHYDROCUKRŮ.....	24
2.1.4 VZNIK DERIVÁTŮ FURANU A PYRANU.....	25
2.1.5 REAKCE SACHARIDŮ V BAZICKÉM PROSTŘEDÍ.....	25
3 AMINOKYSELINY	27
3.1 STRUKTURA, VÝSKYT, NÁZVOSLOVÍ	27
3.2 ROZDĚLENÍ AMINOKYSELIN	27
3.2.1 VZORCE NEJVÝZNAMNĚJŠÍCH AMINOKYSELIN.....	28
4 PEPTIDY	30
4.1 KLASIFIKACE A NÁZVOSLOVÍ	30
4.2 VÝSKYT	31
5 BÍLKOVINY (PROTEINY)	32
5.1 DĚLENÍ BÍLKOVIN	32
5.1.1 PODLE BIOLOGICKÉ FUNKCE.....	32
5.1.2 Z VÝŽIVOVÉHO HLEDISKA	32
5.1.3 PODLE STRUKTURY	33
5.1.4 STAVBA MOLEKUL PROTEINŮ	34
5.1.5 VLASTNOSTI BÍLKOVIN.....	34
6 REAKCE AMINOKYSELINA BÍLKOVIN	36
6.1 OXIDACE	36
6.2 ISOMERACE	36
6.3 REAKCE SE SLOŽKAMI POTRAVIN	36
6.4 STRECKEROVA DEGRADACE AMINOKYSELIN	36

6.5	HYDROLÝZA	37
6.6	REAKCE PŘI ZPRACOVÁNÍ A SKLADOVÁNÍ POTRAVIN	37
7	MAILLARDOVA REAKCE SACHARIDŮ	38
7.1	TVORBA GLYKOSILAMINŮ A AMADORIHO PŘESMYK	39
7.2	DEHYDRATACE A FRAGMENTACE SACHARIDŮ A STRECKEROVA DEGRADACE AMINOKYSELIN	40
7.3	VZNIK HETEROCYKlickÝCH SLOUČENIN A PIGMENTŮ MELANOIDINŮ	42
7.4	NUTRIČNÍ A TOXICKÉ ASPEKTY	43
7.5	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PRŮBĚH REAKCE	44
7.6	INHIBICE REAKCE	44
7.7	VÝZNAM V POTRAVINÁŘSKÝCH TECHNOLOGIÍCH	45
7.7.1	EXTRUZE	45
7.7.2	MIKROVLNNÝ OHŘEV	45
7.7.3	PRAŽENÍ	46
7.7.4	VAŘENÍ, PEČENÍ A SMAŽENÍ	46
7.7.5	SUŠENÍ	46
7.7.6	INFRAČERVENÝ OHŘEV	46
	ZÁVĚR	48
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	49
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	52

ÚVOD

Maillardova reakce (MR) je neenzymatická reakce mezi redukujícími cukry nebo produkty jejich degradace a aminokyselinami nebo bílkovinami v potravinách. Při reakci vznikají hnědé pigmenty, melanoidiny. Zároveň dochází ke vzniku důležitých sensoricky aktivních sloučenin, které dodávají výrobkům charakteristické zbarvení, chuť a vůni, na druhé straně ale i k tvorbě některých sloučenin s mutagenními a karcinogenními vlastnostmi. Reakce je typická pro pekařské výrobky, zejména chléb, kdy tepelné změny při pečení vedou k tvorbě charakteristického hnědého zbarvení kůrky, chuti a aroma chlebové kůrky.

Ve víně je spojována s přítomností látek nazrálejší povahy, tzn. ořechových, kávových, karamelových, kořenitých tónů. MR je podporována zvýšenou teplotou při zrání vín nebo dlouhodobějším vyzráváním vín. Její sensoricky aktivní produkty bývají degustátory většinou hodnoceny kladně.

Tato reakce je obecně monitorována v potravinářství, z důvodu, vzniku toxických produktů (tj. například hydroxymethylfurfural a nitrosamin).

Cílem bakalářské práce je popis sacharidů, aminokyselin, bílkovin, probíhajících reakcí a produktů vznikajících během Maillardovi reakce. Zabývá se také významem MR v potravinářských technologiích.

1 SACHARIDY

Jsou základními složkami všech živých organismů, biologicky aktivními molekulami a nejrozšířenějšími organickými sloučeninami v biosféře. Většina monosacharidů a oligosacharidů má sladkou chuť, protože vyvolávají konformační změny chuťových receptorů.

Tato konformační změna se projeví právě vjemem sladké chuti [1].

Názvem sacharidy se označují polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony, které obsahují v molekule minimálně tři alifaticky vázané uhlíkové atomy a také sloučeniny, které se z nich tvoří vzájemnou kondenzací za vzniku glykosidových vazeb [14].

1.1 Rozdělení sacharidů

- podle počtu cukerných jednotek:

Monosacharidy

Oligosacharidy

Polysacharidy

Složené

- podle počtu uhlíků na triosy, tetrosy, pentosy, hexosy, ...
- podle funkční skupiny na aldosity a ketosy [14].

1.2 Monosacharidy

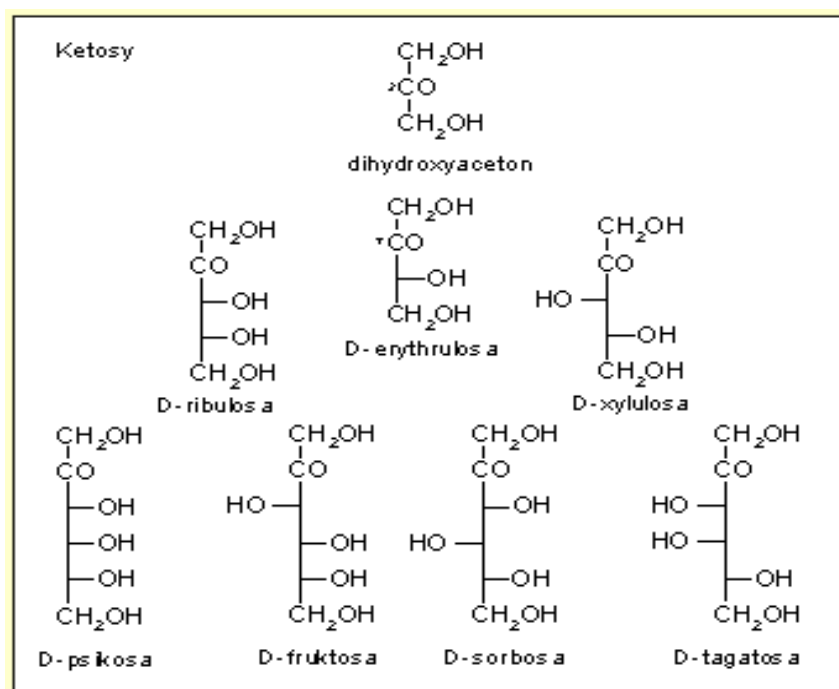
1.2.1 Struktura

Monosacharidy jsou sloučeniny uhlíku, vodíku a kyslíku. Jsou základní stavební jednotkou všech sacharidů, nepřesně nazývaných cukry. Jako cukry značíme jen sacharidy sladké chuti, tedy i většinu monosacharidů. Sacharidy jsou nejrozšířenějšími přírodními látkami.

Jsou to polyhydroxyaldehydy, tzv. aldosity, které obsahují aldehydovou skupinu $-CHO$ a několik hydroxydových skupin $-OH$, nebo polyhydroxyketony, tzv. ketosy, které obsahují místo aldehydové skupiny ketoskupinu CO .

Podle počtu uhlíků v řetězci je dělíme na triosy, tetrosy, pentosy, hexosy atd. Na první pohled by se mohlo zdát, že tedy nemůže existovat mnoho zástupců této skupiny látek.

Ketosy



Obrázek 2. Ketosy [14]

Cyklické formy

Aldehydy a ketony reagují s alkoholy za vzniku nestálých poloacetalů. Reakcí poloacetalu s další molekulou alkoholu vznikají stabilní acetaly. Naproti tomu ze sacharidů vznikají spontánně intramolekulární adicí jedné z hydroxylových skupin na karbonylovou skupinu cukrů cyklické poloacetaly, které jsou energeticky výhodné. Tyto cyklické formy aldós i ketos se nazývají obecně laktoly. Přednostně se tvoří šestičlenný, případně pětičlenný nebo výjimečně sedmičlenný cyklus. Struktury s pětičlenným cyklem se nazývají furanosy, se šestičlenným cyklem pyknosy, se sedmičlenným cyklem septanosy [3].

Na uhlíku karbonylové skupiny (u aldós uhlík C-1, u ketos C-2) potom vzniká nové chirální centrum. Uhlík karbonylové skupiny se nazývá anomerní uhlík, nově vytvořená hydroxylová skupina na anomerním uhlíku je anomerní hydroxylová skupina a odpovídající dvojice isomer jsou anomery.

Pro označení konfigurace substituentů na anomerním uhlíku se používají konfigurační prefixy α a β , udávají relativní konfiguraci vůči chirálnímu atomu uhlíku s nejvyšším číslem, tj. k tomu, který určuje příslušnost k řadě D nebo L. Anomer α má shodnou konfiguraci, anomer β opačnou [8].

1.2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti monosacharidů

Roztoky monosacharidů zpravidla vykazují určitou optickou otáčivost. Tyto roztoky otáčejí rovinu polarizovaného světla buď doprava, nebo doleva. Anomery vykazují rozdílné optické otáčivosti. Po rozpuštění čistého anomeru ve vodě se jeho otáčivost mění, až se ustálí na určité hodnotě, která je většinou stejná jak u α -anomeru, tak u β -anomeru. Tomuto jevu se říká mutarotace. V roztoku se také utvoří rovnováha mezi aldehydickou formou cukru a různými heterocyklickými formami. Monosacharidy jsou látky krystalické s vysokým bodem tání. Záleží na podmínkách krystalizace, zda vzniknou krystaly α - nebo β -anomeru.

Monosacharidy se velmi dobře rozpouští ve vodě a roztoky o vysoké koncentraci cukrů tvoří viskózní sirupy. Snadno se tvoří přesycené roztoky. Také v metanolu a etanolu se poměrně dobře rozpouštějí. Nerozpustné jsou v nepolárních rozpouštědlech [13].

Hydroxyaldehydy a hydroxyketony se snadno oxidují, a proto oxidační reakce jsou nejtypičtějšími reakcemi cukrů. Roztokem měďnatých solí v alkalickém prostředí se aldosa i ketosa oxidují na příslušné aldonové kyseliny, na tomto principu je založeno stanovení cukrů podle Fehlinga. Oxidovat na aldonové kyseliny se aldosa dají také pomocí chlornanu, bromnanu nebo jodnanu.

Redukcí cukrů vznikají alkoholické cukry. V potravinářské praxi jsou jedny z nejdůležitějších reakcí cukrů reakce s aminovými skupinami (Maillardovy reakce), při nichž vznikají glykosylaminy. Jsou to meziprodukty při reakcích neenzymového hnědnutí. Zředěné roztoky kyselin nemají na monosacharidy žádný vliv, jen urychlují jejich mutarotaci. Působením koncentrovaných kyselin za studena se mohou tvořit disacharidy, tento proces se označuje jako reverze. Za horka se působením koncentrovaných kyselin rozkládají na furaldehyd [13].

1.2.3 Výskyt monosacharidů

Monosacharidy a oligosacharidy jsou běžnou složkou téměř všech potravin, ale jejich obsah je značně proměnlivý, stejně tak jako zastoupení jednotlivých cukrů.

Ve velkém množství jsou monosacharidy přítomny v ovoci, kde se jejich obsah zvyšuje během zrání, značně však kolísá v závislosti na druhu ovoce, stupni zralosti, podmínkách posklizňového skladování, zpracování apod. D-glukosa nazývaná hroznový či škrobový cukr bývá s D-fruktosou nazývanou ovocný cukr hlavním monosacharidem většiny potravin.

Do mnoha potravinářských výrobků se sacharidy přidávají pro zlepšení organoleptických vlastností (chuť, textura). Monosacharidy se nejčastěji přidávají ve formě invertního cukru a glukosových nebo fruktosových sirupů [3].

1.3 Oligosacharidy

Mezi oligosacharidy se řadí takové monosacharidy, u nichž jsou na sebe vázány dvě a nejvýše deset molekul monosacharidů glykosidovou vazbou.

Podle počtu monosacharidových jednotek se oligosacharidy dělí, na di-, tri-, tetra-, penta-, až dekasacharidy. Monosacharidy se v oligosacharidech mohou vyskytovat ve formě pyranosy a furanosy. Nejčastěji se v oligosacharidech vyskytují hexosy.

Disacharid může teoreticky vznikat kondenzací α - nebo β - anomerní hydroxylové skupiny monosacharidu s libovolnou hydroxylovou skupinou jiného monosacharidu. Kondenzují-li vzájemně dvě poloacetalové hydroxylové skupiny, neobsahuje vzniklý disacharid anomerní hydroxylovou skupinu a je proto neredukující. V každém jiném případě vzniká redukující disacharid. Připojením dalších monosacharidů k disacharidům vznikají trisacharidy a vyšší oligosacharidy.

Nejvýznamnější oligosacharidy vyskytujícími se jako přirozené složky potravin jsou oligomery D-glukosy neboli glukooligosacharidy, ve kterých je glukosa jediným nebo převládajícím monosacharidem.

Další významnou skupinou jsou fruktooligosacharidy obsahující výhradně D-fruktosu nebo D-glukosu. Další významné oligosacharidy jsou galaktooligosacharidy, které se skládají z D-galaktosy, D-glukosy, D-fruktosy, případně i z dalších monosacharidů [15].

Lidský organismus hydrolyzuje některé oligosacharidy, jako je sacharosa, laktosa, maltosa na příslušné monosacharidy hydrolytickými enzymy. Využitelné oligosacharidy mají

podobný vliv na hladinu glukosy v krvi jako příslušné monosacharidy. Sacharosa a maltosa vykazují silné kariogenní účinky, slabší účinky má laktosa.

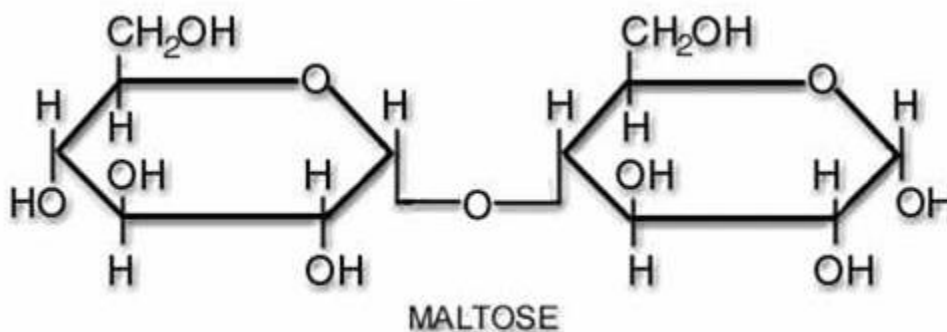
V současnosti se řada oligosacharidů vyrábí a používá jako potravinářská aditiva.

Mnohé z nich jsou nestravitelné, čehož se využívá při výrobě potravin s nízkým obsahem energie a potravin pro diabetiky [3].

1.3.1 Glukooligosacharidy

Mezi glukooligosacharidy se řadí velké množství disacharidů, trisacharidů a vyšších oligosacharidů, které se běžně ale v malém množství vyskytují v mnoha potravinách nebo se používají jako aditiva.

Nejvýznamnějším představitelem těchto oligosacharidů je disacharid maltosa.



Obrázek 3. Maltosa [14]

Maltosa též nazývaná sladový cukr, je ve vodném roztoku stabilizována vodíkovou vazbou mezi hydroxymethylovou skupinou jedné molekuly glukosy hydroxylovou skupinou na uhlíku C-3 druhé molekuly glukosy [3].

Výskyt

Maltosa se vyskytuje ve většině potravin.

V chlebovém těstě vzniká maltosa hydrolýzou škrobu působením enzymů kvasinek *Saccharomyces cerevisiae* a enzymů přítomných v mouce.

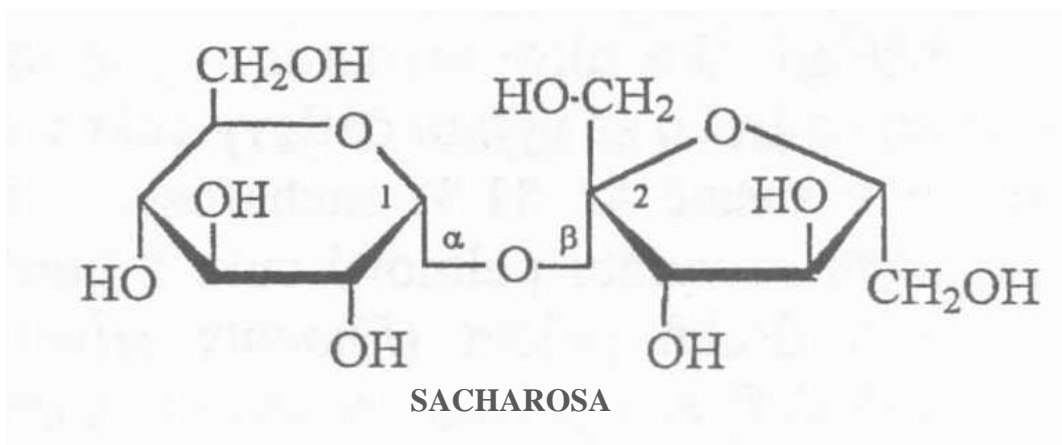
Maltosa je jako produkt enzymové hydrolýzy škrobu přítomna i v klíčících semenech.

V poměrně velkém množství se maltosa vyskytuje v medu.

1.3.2 Fruktooligosacharidy

Sacharosa – též nazývaná řepným nebo třtinovým cukrem, je nejvýznamnějším zástupcem neredukujících disacharidů.

První z vazeb je mezi hydroxyskupinou na uhlíku C-2 glukosy a hydroxyskupiny C-1 fruktosy, druhá vazba je mezi kyslíkem pyranosového cyklu glukosy a hydroxy skupinou na C-6 fruktosy.



Obrázek 4. Sacharos [14]

Výskyt

Sacharosa je velmi rozšířeným cukrem přítomným v mnoha rostlinách. Vyskytuje se v jejich listech, stoncích a plodech. Některé ovoce však sacharosu neobsahuje např. třešně, hrozny a fíky. Sacharosa je obsažena také v zelenině v hlízách a oddencích (topinambury, podzemnice).

Hlavním průmyslovým zdrojem sacharosy je cukrová třtina a v našich podmínkách cukrová řepa.

Surový cukr získaný krystalizací obsahuje asi 96% sacharosy. Je světle žlutý až tmavě hnědý, neboť obsahuje určité množství melasy. Používá se jako surový nebo se čistí afinací, kdy se získává afináda nebo rafinací kdy vznikne rafináda.

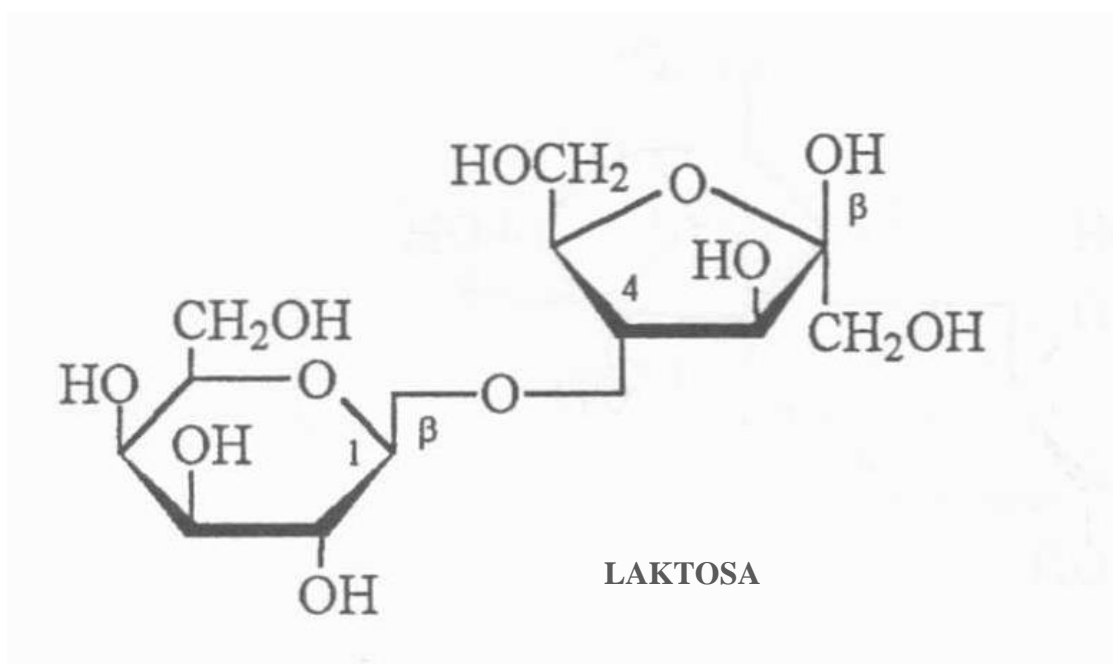
Sacharosa se používá jako univerzální sladidlo a je surovinou pro výrobu invertního cukru.

Invertní cukr – kyselou nebo enzymovou hydrolýzou, tzv. inverzí, se ze sacharosy vyrábí ekvimolární směs D-glukosy a D-fruktosy zvaná invertní cukr.

Ten se používá jako aditivní látka, nejčastěji ve formě sirupu [3].

1.3.3 Galaktooligosacharidy

Laktosa – je redukující disacharid vyskytující se v mléce savců, proto se také nazývá mléčný cukr.



Obrázek 5. Laktosa [14]

Výskyt

Laktosa je samozřejmě přítomna také ve všech výrobcích obsahujících mléko např. čokoláda, zmrzlina. Laktosa se získává ze syrovátky kravského mléka ultrafiltrací nebo ze syrovátky zahuštěné na 55-65% sušiny, zvané laktosový sirup, krystalizací.

Laktosa je využitelná jako zdroj energie, její příjem výrazně zvyšuje hladinu glukosy v krvi. Má malé kariogenní účinky.

Laktosa se hydrolyzuje na příslušné monosacharidy enzymem laktasou v tenkém střevě.

Laktasu produkují také bakterie mléčného kvašení, které štěpí laktosu až na mléčnou kyselinu [13].

1.4 Polysacharidy

Polysacharidy se skládají z více než 10 monosachridových jednotek a obsahují až také několik tisíc, stovek tisíc až kolem milionu strukturních jednotek spojených vzájemně glykosidovými vazbami.

Jsou tvořeny buď výlučně identickými monomery, častěji se však skládají z molekul dvou a více různých monosacharidů nebo obsahují deriváty monosacharidů.

Rozdělují se:

- homopolysacharidy (homoglykany)
- heteropolysacharidy (heteroglykany)

Homoglykany jsou např. složky škrobu amylosa a amylopektin, glykogen a celulosa, které jsou složeny pouze z molekul D-glukosy.

Heteroglykany jsou většina dalších polysacharidů.

Řetězce polysacharidů jsou: lineární (nevětvené a větvené) a cyklické [9].

1.4.1 Výskyt

Největší význam ve výživě člověka mají přirozené polysacharidy rostlin.

Polysacharidy mnohých rostlin, mořských řas, mikroorganismů se stávají součástí řady potravin jako aditiva [3].

U živočichů je zásobním polysacharidem glykogen.

Jako zásobní polysacharidy rostlin:

- škroby (obiloviny, luštěniny, hlízy brambor)
- neškrbové polysacharidy
- celulosa
- necelulosové polysacharidy
- hemicelulosa (ovoce, většina zeleniny, luštěniny)
- pektiny
- rostlinné gumy
- rostlinné slizy

V ovoci je převládajícím polysacharidem pektin, v menším množství celulosa, hemicelulosa a lignin. Škroby se vyskytují jen v nezralém ovoci a jejich obsah se snižuje během zrání.

Škroby jsou hlavním polysacharidem kořenové zeleniny, na rozdíl od ovoce obsah škrobu zráním stoupá. Jsou také hlavní složkou u obilovin [9].

Z nutričního hlediska rozeznáváme polysacharidy:

- využitelné
- nevyužitelné

Za využitelné se považují rostlinné škroby a živočišný glykogen.

Mezi nevyužitelné se řadí celulosy, hemicelulosy a pektin. Souhrnně se tyto látky nazývají vláknina. Podle rozpustnosti se vláknina dělí na rozpustnou a nerozpustnou.

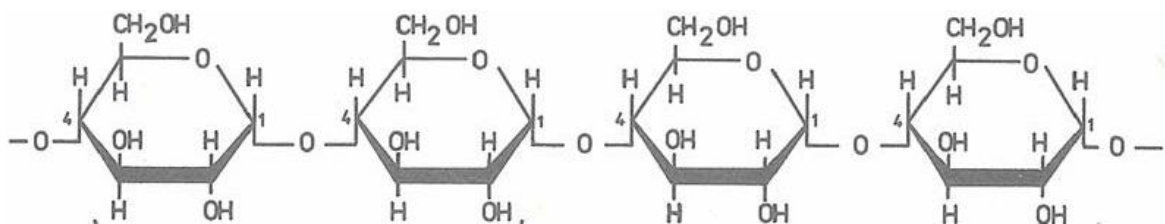
Hlavní složkou nerozpustné vlákniny je celulósa, hemicelulosy a lignin [11].

1.4.2 Význam

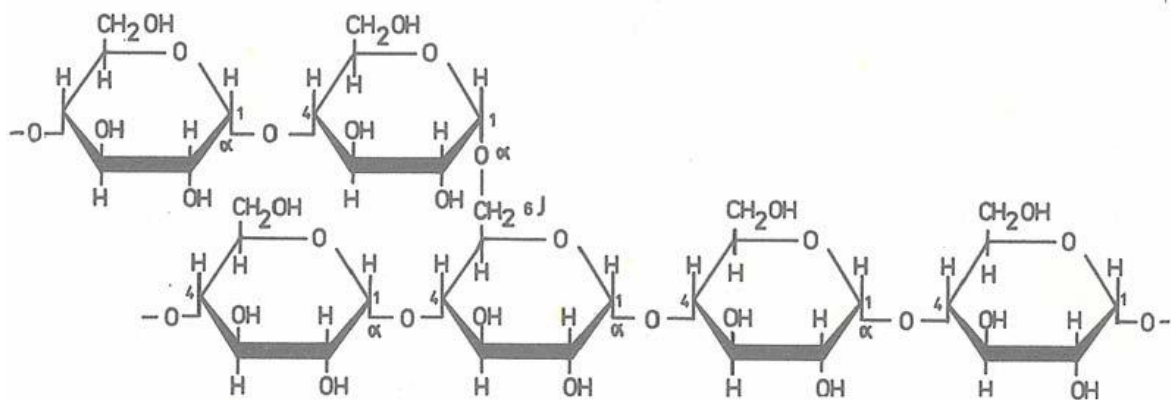
Polysacharidy se používají v potravinářství k formování textury a ovlivňují organoleptické vlastnosti potravin. Používají se jako plnidla, zahušťovadla, zvyšují viskozitu výrobku, stabilizátory a jsou gelotvorné.

Škrob – je zásobní polysacharid, pohotová zásoba glukosy

Většina nativních škrobů je směsí amylosy a amylopektinu 1:3 [7].



Obrázek 6. Amylosa [14]



Obrázek 7. Amylopektin [14]

2 REAKCE SACHARIDŮ

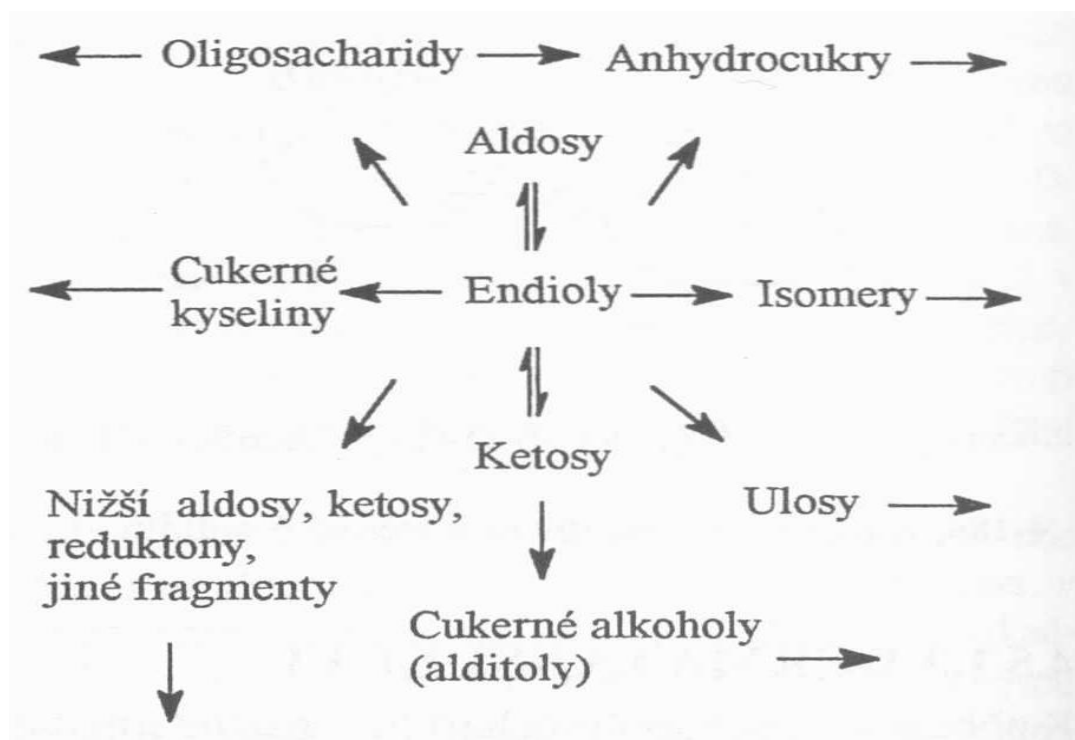
Formy cukrů s volnou karbonylovou skupinou a cyklické formy jsou v rovnováze a většiny reakcí se proto účastní reaktivní karbonylové skupiny a anomerní hydroxylové skupiny.

Aldehydová skupina aldosa se snadno oxiduje na cukerné, glykonové kyseliny, které cyklizují za vzniku laktonů, působením bází epimerizují, další oxidací se odbourávají na nižší aldosa. Redukcí aldosa a ketosa vznikají cukerné alkoholy [15].

Reakce cukrů v potravinách jsou zpravidla komplexní, enzymové i neenzymové a podílejí se na nich všechny funkční skupiny molekuly v závislosti na pH prostředí, teplotě, obsahu vody a na dalších faktorech.

Významné reakce cukrů:

- reakce samotných cukrů
- reakce s dalšími složkami potravin
- reakce s bílkovinami (Maillardova reakce)

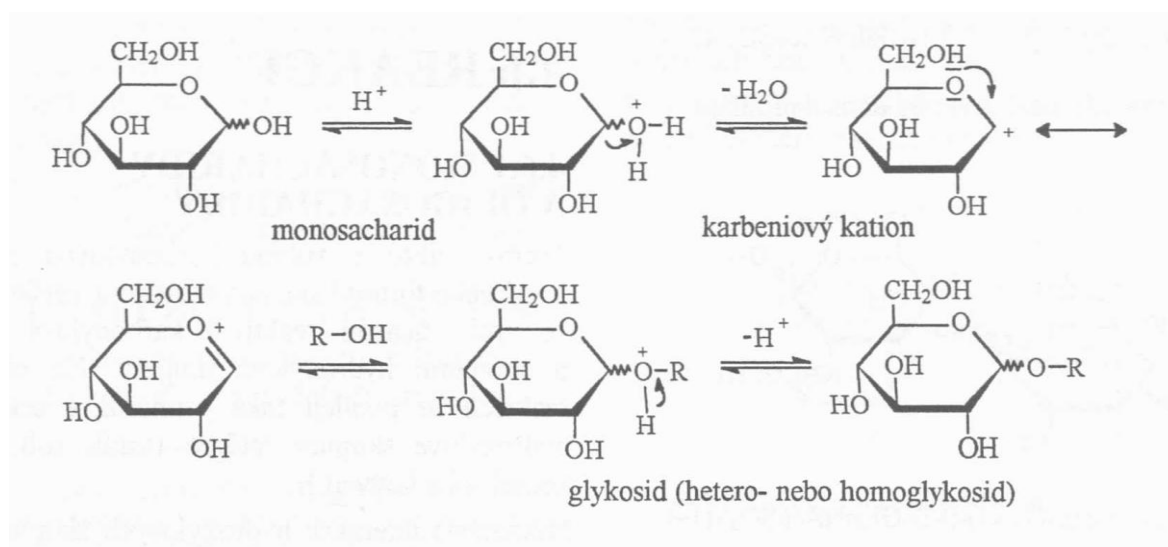


Obrázek 8. Hlavní reakce monosacharidů [15]

2.1 Reakce sacharidů v kyselém prostředí

2.1.1 Vznik glykosidů

Poloacetalová hydroxylová skupina pyranos a furanos je ve srovnání s ostatními hydroxylovými skupinami kyslejší v důsledku záporného indukčního efektu kyslíkového atomu kruhu a je proto reaktivnější. Působením kyselin se odštěpuje za vzniku stabilizovaného izomerního karbeniového kationtu. Reakce je vratná.

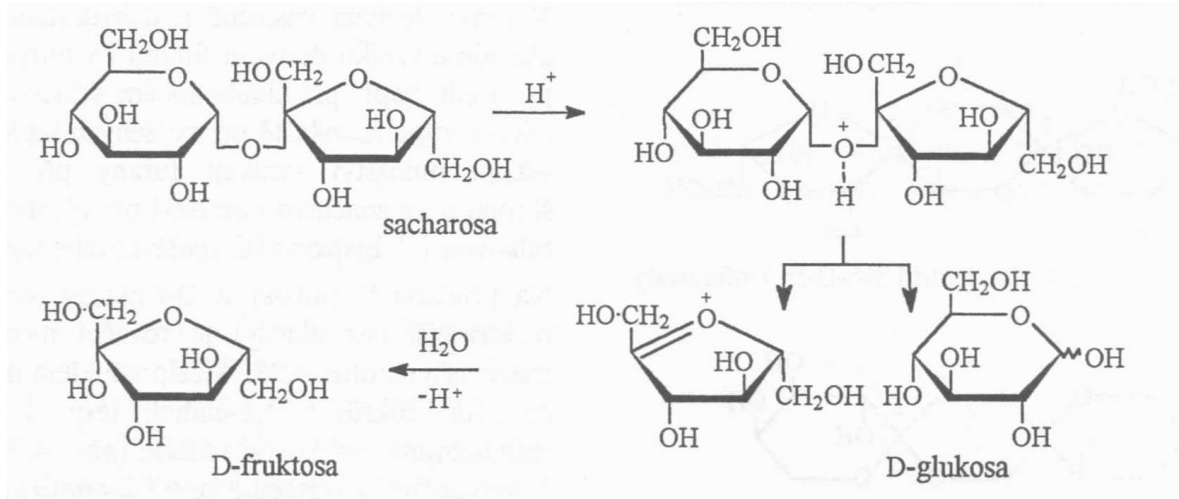


Obrázek 9. Mechanismus vzniku a hydrolýzy glykosidů [3]

Typickým příkladem je vznik oligosacharidů z monosacharidů v kyselém prostředí. Reakce se nazývá reverze. Produkty reverze se běžně vyskytují v hydrolyzátech sacharosy, škrobu a jiných polysacharidů a vznikají při karamelizaci.

2.1.2 Hydrolýza glykosidů

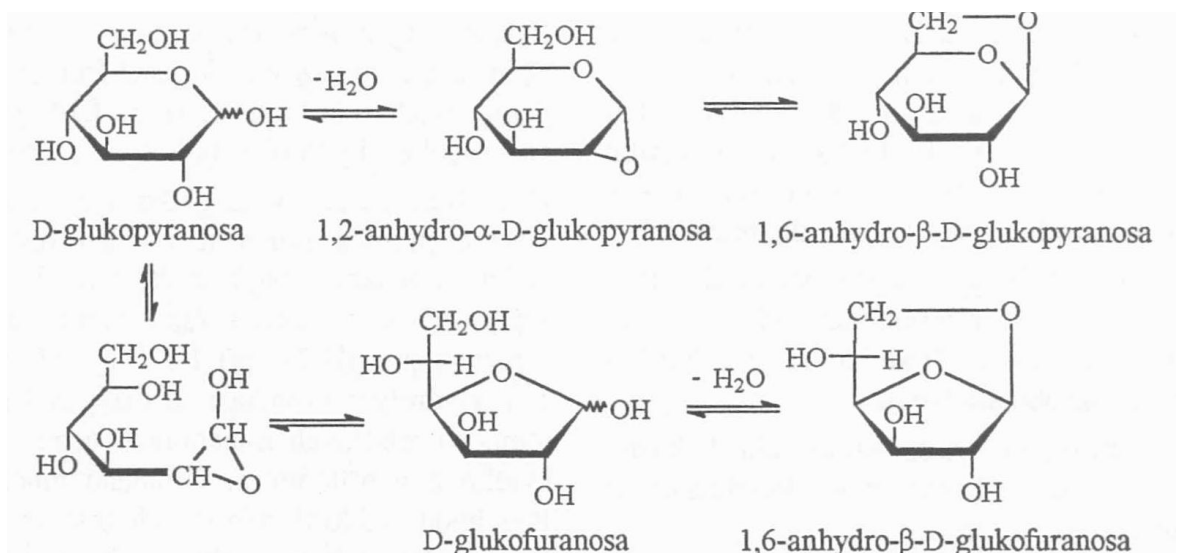
Hydrolýza sacharosy na glukosu a fruktosu neboli inverze probíhá mnohem rychleji než hydrolýzy jiných disacharidů.



Obrázek 10. Mechanismus hydrolyzy sacharosy [3]

2.1.3 Vznik anhydrocukrů

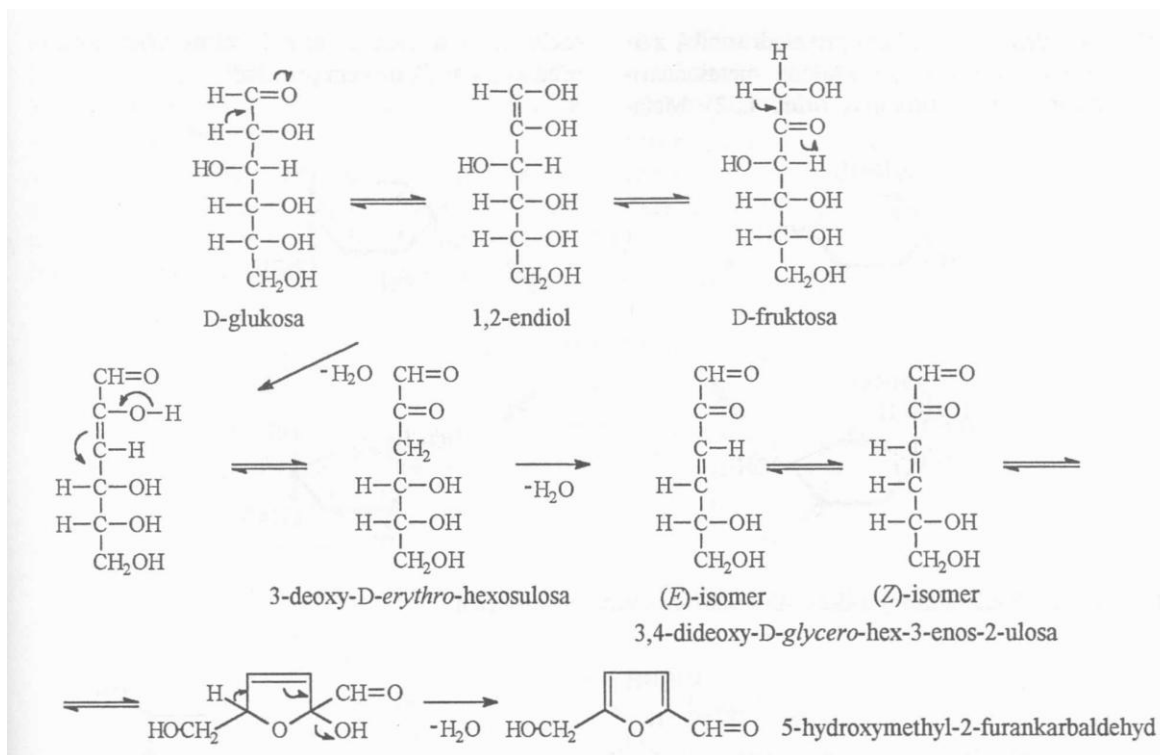
Kromě extramolekulární kondenzace na homoglykosidy probíhá u aldohexos také intramolekulární kondenzace poloacetalové a některé další hydroxyskupiny za vzniku příslušného anhydrocukru [3].



Obrázek 11. Vznik anhydridů D-glukosy [3]

2.1.4 Vznik derivátů furanu a pyranu

Hlavní reakcí monosacharidů v silně kyselém prostředí je dehydratace spojená se ztrátou jedné až tří molekul vody a vznikem derivátů furanu a pyranu. Oba typy sloučenin vznikají také při karamelizaci.



Obrázek 12. Dehydratace D-glukosy a D-fruktosy [10]

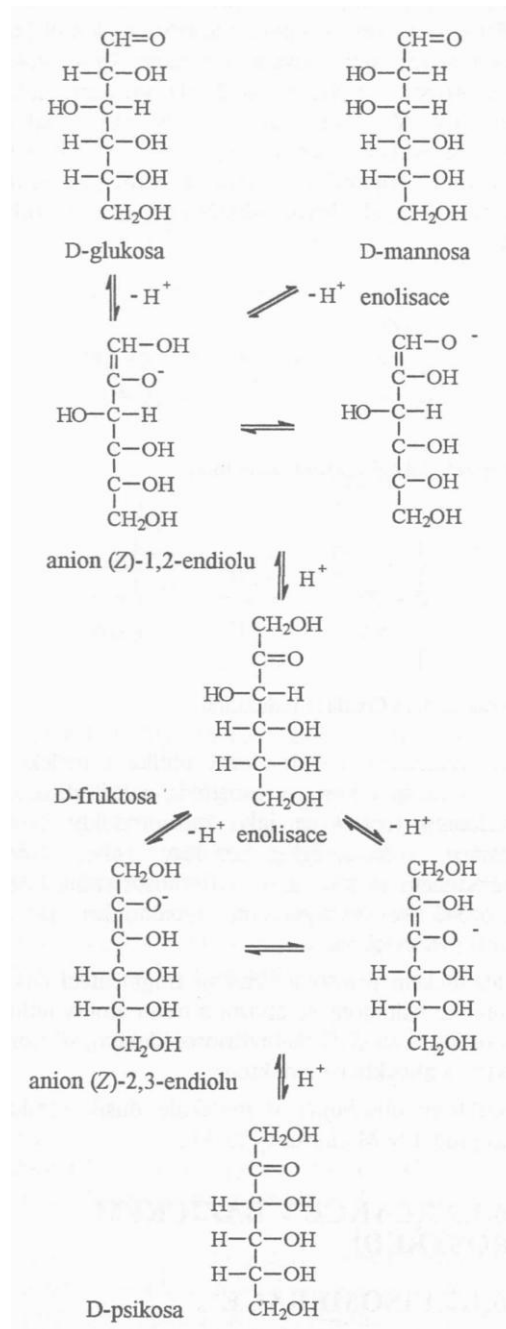
Eliminací jedné molekuly vody vzniká 3-deoxy-D-glykosulosa, ztrátou druhé molekuly vody vzniká 3,4-dideoxy-3-D-glukosulosen. Eliminací třetí molekuly vody vzniká 5-hydroxymethyl-2-furancarbaldehyd.

2.1.5 Reakce sacharidů v bazickém prostředí

Isomerace

V neutrálním a slabě alkalickém prostředí dochází k enolisaci acyklické formy redukujících monosacharidů stejně jako při dehydrataci v kyselém prostředí. Enolisací aldosy D-glukosy a ketosy D-fruktosy vznikají, 1,2-endioly. Enolisace je vratnou reakcí a

proto z D-glukosy a jejího epimeru D-mannosy i z D-fruktosy vzniká směs všech tří cukrů jako hlavní produkt [3].



Obrázek 13. Isomerace D-glukosy [3]

Isomerace glukosy na fruktosu nazýváme isomerií typu aldosa-ketosa, změnu konfigurace na uhlíku C-2 jako epimeraci nebo isomerií typu aldosa-aldosa a dvojici aldosa nazýváme epimery [2].

3 AMINOKYSELINY

3.1 Struktura, výskyt, názvosloví

Aminokyseliny se v potravinách nacházejí jako stavební jednotky všech bílkovin, peptidů a také jako volné látky. V přírodních materiálech bylo prokázáno asi 700 různých aminokyselin. Aminokyseliny jsou sloučeniny, v jejich molekule je přítomny alespoň jedna primární aminoskupina $-NH_2$ a současně alespoň jedna karboxylová skupina $-COOH$ [5].

3.2 Rozdělení aminokyselin

Podle výskytu:

- aminokyseliny nacházející se ve všech živých organismech (vázané v bílkovinách, peptidech nebo přítomné jako volné aminokyseliny)
- aminokyseliny vyskytující se jen v některých organismech, nejsou složkami bílkovin

Aminokyseliny vázané v bílkovinách (20 základních sloučenin) a tytéž aminokyseliny vyskytující se jako volné látky mají ve výživě stejné postavení jako bílkoviny. Některé volné aminokyseliny vykazují význačné biologické účinky, mají například funkci hormonů nebo mohou být pro člověka a jiné živočichy toxické [3].

Podle vzdálenosti aminové skupiny od karboxylové:

- α - aminokyseliny (2-aminokyseliny)
- β - aminokyseliny (3-aminokyseliny)
- γ - aminokyseliny (4-aminokyseliny)
- δ - aminokyseliny (5-aminokyselin)
- ϵ - aminokyseliny (6-aminokyselin) [3]

Podle polaritě postranního řetězce a jeho iontové formy, vyskytující se v neutrálním prostředí:

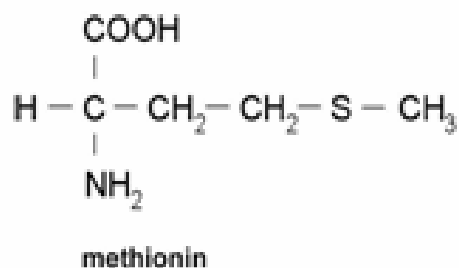
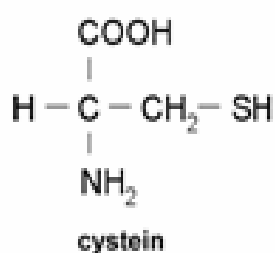
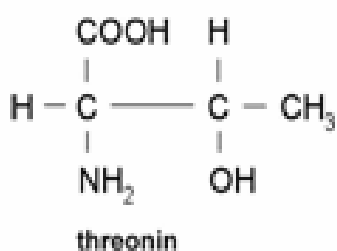
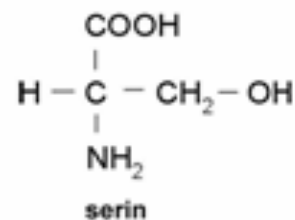
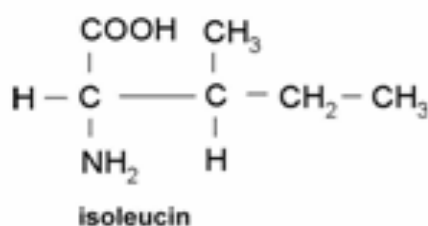
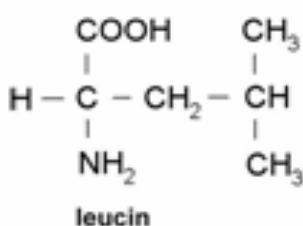
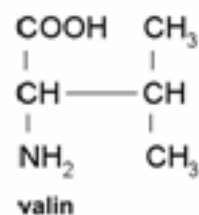
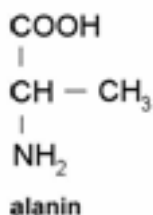
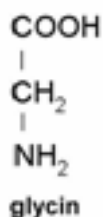
- **Hydrofobní** aminokyseliny s nepolárním postranním řetězcem: valin, leucin, izoleucin, metionin, fenylalanin, tyrosin a prolin

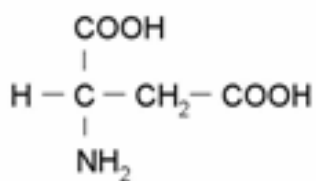
- **Hydrofilní** aminokyseliny s polárním postranním řetězcem: serin, threonin, cystein, kyseliny asparagová a glutamová a jejich amidy asparagin a glutamin, lysin, arginin a histidin

Hydrofilní aminokyseliny jsou podle iontové formy, ve které se vyskytují v živých organismech:

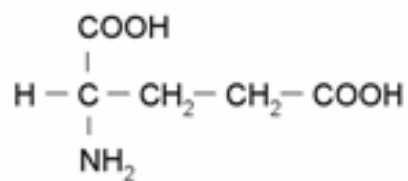
- **neutrální** (polární postranní řetězec nemá v neutrálním prostředí elektrický náboj) většina aminokyselin
- **kyselé** (polární postranní řetězec má v neutrálním prostředí záporný elektrický náboj) kyseliny asparagová a glutamová
- **zásadité** (polární postranní řetězec má v neutrálním prostředí kladný elektrický náboj) lysin, arginin, histidin [5].

3.2.1 Vzorce nejvýznamnějších aminokyselin

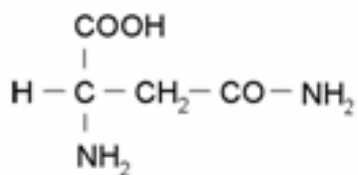




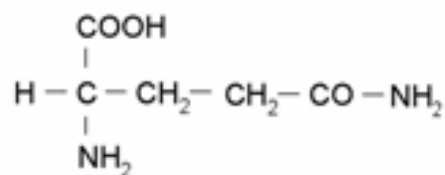
kyselina asparagová



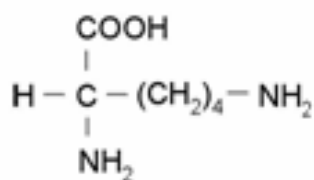
kyselina glutamová



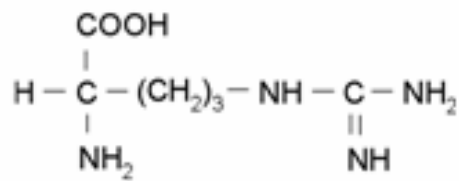
asparagin



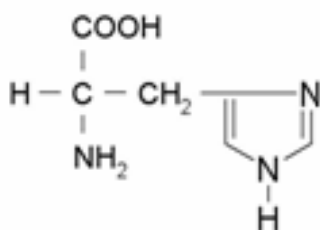
glutamin



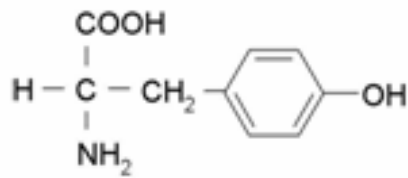
lysin



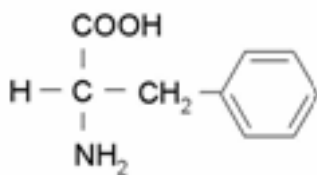
arginin



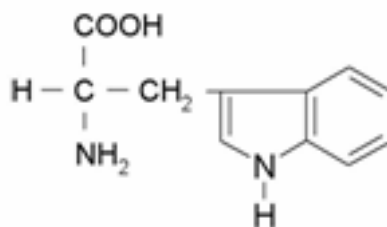
histidin



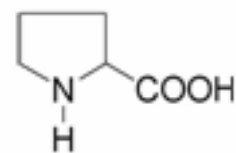
tyrosin



fenylalanin



tryptofan



prolin

Obrázek 14. Strukturální vzorce základních aminokyselin [13]

4 PEPTIDY

Peptidy jsou sloučeniny, ve kterých je karboxylová skupina jedné aminokyseliny vázaná amidovou vazbou na aminovou (nebo iminovou) skupinu druhé aminokyseliny. Příkladem je struktura dipeptidů (tj. sloučeniny dvou aminokyselin). Tato vazba se nazývá peptidová.

V případě spojení tří aminokyselin vznikají tripeptidy atd., až při spojení velkého množství aminokyselin vznikají polypeptidy [2].

4.1 Klasifikace a názvosloví

Peptidy se zpravidla klasifikují podle velikosti molekuly, tvaru řetězce, druhu vazeb v peptidovém řetězci i podle dalších hledisek.

Podle počtu vázaných aminokyselin se peptidy rozdělují:

- oligopeptidy (obsahují obvykle 2-10 molekul aminokyselin v řetězci)
- polypeptidy (obvykle 11-100 molekul aminokyselin)

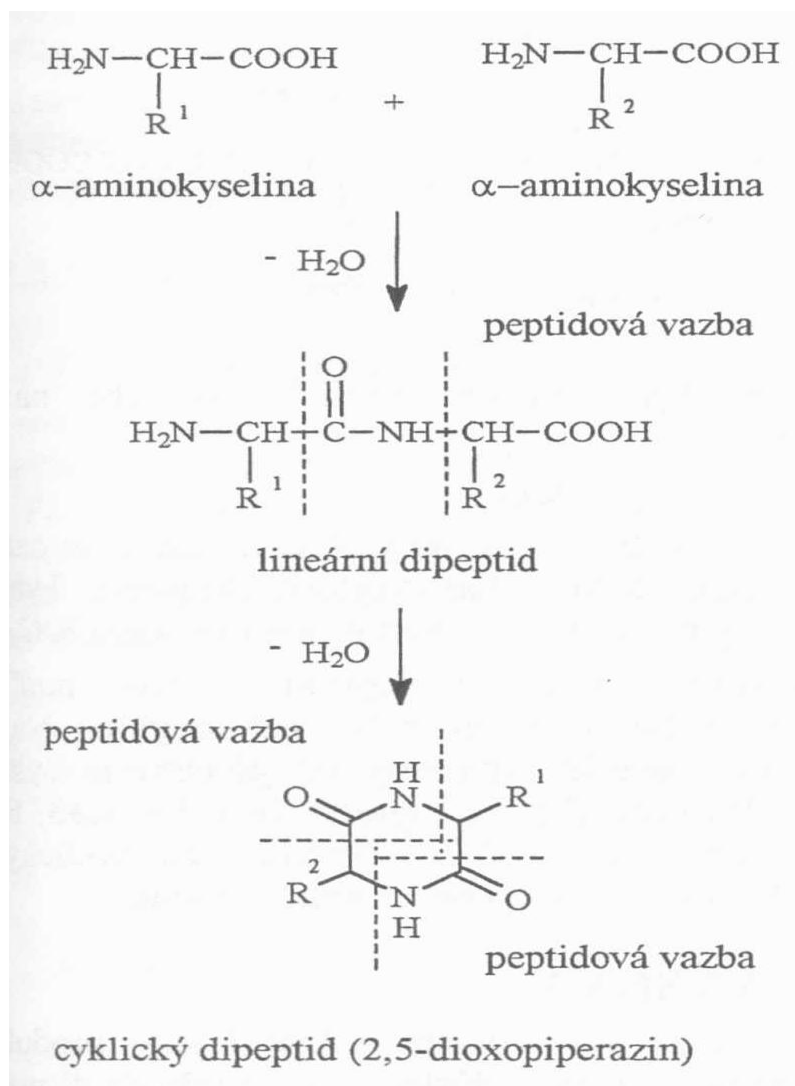
Podle typu řetězce:

- lineární peptidy (kterých je většina)
- cyklické peptidy

Kromě peptidové vazby se v molekule peptidu mohou vyskytovat také disulfidické nebo esterové vazby. Pokud jsou peptidy složeny jen z aminokyselin, nazývají se homopeptidy, pokud obsahují i jiné složky, nazývají se heteropeptidy. Do této skupiny látek patří:

- nukleopeptidy
- lipopeptidy
- glykopeptidy
- fosfopeptidy
- chromopeptidy
- metalopeptidy

Peptidy obsahující aminokyseliny vázané pouze peptidovou vazbou se nazývají homodetní, pokud jsou přítomny i esterové, disulfidické nebo thioetherové vazby, jde o peptidy heterodetní. [13].



Obrázek 15. Vznik lineárního a cyklického dipeptidu [3]

4.2 Výskyt

Peptidy se v rostlinném i živočišném materiálu vyskytují poměrně hojně a některé z nich mají značný význam v potravinářství. Kromě aminokyselin běžně přítomných v bílkovinách jsou v peptidech často vázány i aminokyseliny v bílkovinách neobvykle, např. β -alanin [13].

5 BÍLKOVINY (PROTEINY)

Bílkoviny jsou polymery aminokyselin, které vznikly procesem proteosyntézy. Představují velkou skupinu látek, které mají rozmanité složení a tím i rozmanité vlastnosti. Obsahují v molekule běžně více než 100 aminokyselin vzájemně vázaných peptidovou vazbou do nerozvětvených řetězců. Na molekuly bílkovin jsou vázány dále molekuly vody a různé anorganické ionty. Některé bílkoviny obsahují ještě jiné fyzikálně nebo chemicky vázané organické sloučeniny (lipidy, cukry, nukleové kyseliny, aj.) [2].

5.1 Dělení bílkovin

5.1.1 Podle biologické funkce

- strukturní (stavební složky buněk, tkání živočichů a rostlinných pletiv)
- katalytické (enzymy, hormony)
- transportní (umožňují přenos různých sloučenin)
- pohybové (svalové proteiny aktin, myosin, aktomyosin)
- obranné (protilátky, imunoglobuliny)
- zásobní (ferritin)
- senzorické (rhodopsin)
- regulační (histony, hormony)
- výživové (zdroj esenciálních aminokyselin pro živočichy) [3].

5.1.2 Z výživového hlediska

- **plnohodnotné**, obsahují všechny esenciální aminokyseliny v množství potřebném pro výživu člověka
- **téměř plnohodnotné**, některé esenciální aminokyseliny jsou mírně nedostatkové (živočišné svalové bílkoviny)
- **neplnohodnotné**, některé esenciální aminokyseliny jsou nedostatkové (veškeré rostlinné bílkoviny, bílkoviny živočišných pojivových tkání). [1].

5.1.3 Podle struktury

- **Jednoduché proteiny**

Jednoduché bílkoviny, jsou tvořeny pouze aminokyselinami. Dělí se podle tvaru molekuly na dvě skupiny:

- **globulární proteiny**, molekula má tvar oblý až kulovitý, nepolární funkční skupiny jsou uvnitř molekuly, polární funkční skupiny tvoří vnější obal molekuly. Jsou dobře rozpustné ve vodě a zředěných roztocích solí.
- **fibrilární proteiny**, mají tvar makroskopických vláken, špatně rozpustné ve vodě až nerozpustné (kolageny, keratiny, elastiny) [3].

Potravinářsky významné rozpustné proteiny:

- **albuminy** (dobře rozpustné ve vodě, laktalbumin z mléka, ovalbumin a konalbumin, aj.)
- **globuliny** (nerozpustné ve vodě, ale ve zředěných roztocích solí, např. myosin a aktin)
- **gliadiny** (nerozpustné ve vodě, ale ve zředěných roztocích solí, kyselin a zásad)
- **gluteliny** (nerozpustné ve vodě, ale rozpustné ve zředěných roztocích solí, pšeničný glutenin a oryzenin z rýže)
- **protaminy** (dobře rozpustné ve vodě)
- **histony** (dobře rozpustné ve vodě, zředěných kyselinách a zásadách) [2].

- **Složené proteiny**

Složené proteiny, obsahují kromě aminokyselin další složky. Podle typu kovalentně vázaného nebílkovinného podílu se složené proteiny dělí:

- **nukleoproteiny**, obsahují esterově vázané nukleové kyseliny
- **lipoproteiny**, proteiny s neutrálními lipidy, fosfolipidy, steroly
- **glykoproteiny**, obsahují vázané sacharidy
- **fosfoproteiny**, obsahují vázanou kyselinu fosforečnou
- **chromoproteiny**, obsahují vázané deriváty porfyrinu a flavinu (hemoglobin, myoglobin)
- **metaloproteiny**, v molekule obsahují koordinačně vázány některé kovy [6].

5.1.4 Stavba molekul proteinů

Rozeznávají se čtyři úrovně struktury:

Primární struktura – vyjadřuje počet a pořadí aminokyselin v peptidovém řetězci, charakter základních peptidových vazeb, počet, charakter a polohu vedlejších vazeb.

Sekundární struktura – vyjadřuje představu o prostorovém uspořádání. Jsou dvě možnosti a to buď uspořádání ve formě šroubovice, nebo paralelně uspořádaných řetězců vzájemně propojených, např. vodíkovými můstky.

Terciární struktura - vyjadřuje zprohýbání šroubovice a její svinutí v jakékoli klubko.

Kvartérní struktura – vyjadřuje uspořádání řetězců v makromolekule, tedy vlastně kombinované uspořádání terciárních struktur ve velké celky. [2].

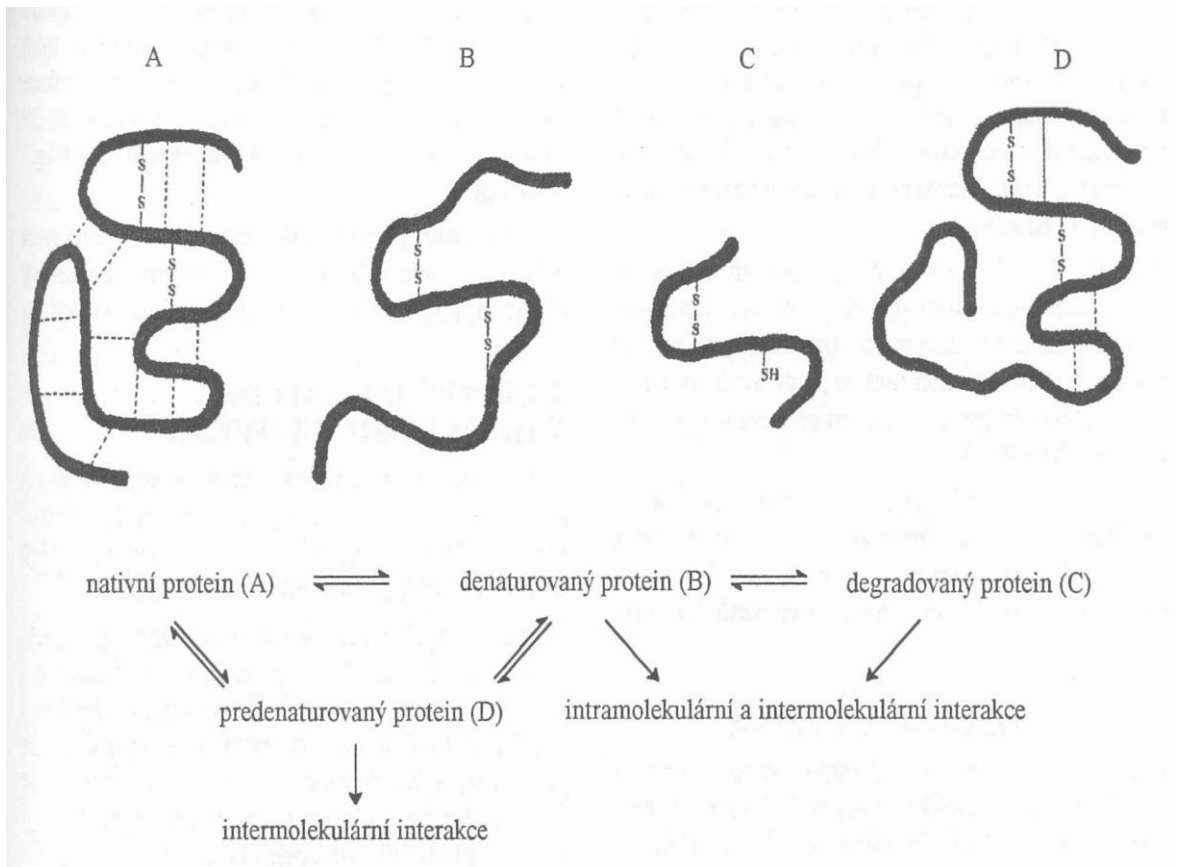
5.1.5 Vlastnosti bílkovin

Řada funkčních skupin proteinů má díky svojí struktuře schopnost vázat vodíkovým můstkem molekuly vody. Tím je vysvětlena snadná hydratace proteinů, která může vést k vytváření koloidních roztoků, přesněji molekulárně disperzních roztoků. Rozpustnost proteinů závisí zejména na povaze rozpouštědla, složení a koncentraci rozpouštědla, hodnotě pH, terciární a kvartérní struktuře proteinů.

Stupeň hydratace je ovlivněn přidavkem organických rozpouštědel a solí. Při určité koncentraci dochází k vysrážení proteinů a této vlastnosti se využívá při srážení a čištění proteinů. Oblast pH, kde je počet + a – nábojů stejný, označujeme *izoelektrický bod*. V tomto bodě má protein minimální rozpustnost a jeho roztok minimální viskozitu a bobtnavost. [2].

Denaturace

Denaturace je soubor změn proteinů, které postihují fyzikální nebo biologické vlastnosti proteinů. Podstatou je změna konformace, tj. uspořádání molekul. Denaturace je v počátečním stádiu většinou vratná, pokročilá denaturace naopak nevratná. Důsledkem těchto změn je ztráta biologické aktivity a původní funkce proteinu [4].



Obrázek 16. Termická denaturace bílkovin [3]

Na denaturaci má vliv složení proteinů, teplota, složení a koncentrace prostředí, tedy i pH. Rychlost denaturace značně závisí na obsahu vody. K denaturaci dochází nejen při tepelném zpracování potravin, ale i vlivem nízkých teplot [2].

6 REAKCE AMINOKYSELINA BÍLKOVIN

6.1 Oxidace

Sírné aminokyseliny, tryptofan a tyrosin jsou poměrně oxylabilní sloučeniny. Některé z produktů oxidace těchto aminokyselin jsou zdrojem příslušné aminokyseliny nevyužitelné a některé produkty jsou dokonce toxické.

6.2 Isomerace

K rozsáhlé racemizaci všech aminokyselin i při relativně nízkých teplotách však dochází v alkalickém prostředí používaném někdy k inaktivaci enzymů, mikroorganismů, mikrobiálních toxinů, nebo při loupání ovoce a zeleniny [10].

6.3 Reakce se složkami potravin

Reakce s minerálními látkami – nejvýznamnější reakcí je vznik solí a komplexů. Reakce s oxidovanými lipidy – oxidované lipidy reagují vzájemně a také s nelipidovými složkami potravin. Na reakcích s proteiny se hlavně podílejí volné radikály a hydroperoxidové a aldehydové funkční skupiny oxidovaných lipidů. Touto reakcí vznikají hlavně tmavé nerozpustné produkty, které obsahují proměnlivý podíl lipidové a proteinové frakce. Důsledkem je snížená rozpustnost, stravitelnost a využitelnost bílkovin [10].

6.4 Streckerova degradace aminokyselin

Oxidace aminokyselin působením oxidačních činidel, při níž vzniká karbonylová sloučenina obsahující o jeden atom uhlíku méně než výchozí aminokyselina.

Mechanismus reakce se liší podle druhu oxidačního činidla a reagující aminokyseliny. Streckerova degradace aminokyselin je významnou reakcí, při skladování a termickém zpracování potravin. Hlavní produkty této reakce jsou vonné látky a chuťové látky vzniklé následnými reakcemi těchto aldehydů a dalších produktů Streckerovy degradace [3].

6.5 Hydrolýza

Proteolytické enzymy jsou přítomny ve všech potravinách a v řadě potravin tak probíhá při skladování spontánní hydrolýza proteinů. Proteasy hrají význačnou roli v různých rostlinných materiálech, uplatňují se při zrání těsta. U potravinářských výrob se využívá proteolytických enzymů různých mikroorganismů, např. zrání sýrů, sojové omáčky, jedná se o částečnou hydrolýzu.

Hydrolýza bílkovin, téměř totální hydrolýza pro získání kořenících přípravků se provádí minerálními kyselinami [10].

6.6 Reakce při zpracování a skladování potravin

Při zpracování potravin za vyšších teplot (pečení, smažení, grilování, pražení, atd.) dochází k rozkladu aminokyselin za vzniku mnoha produktů. Některé se uplatňují jako složky arómatu potravin. Současně probíhá více reakcí a reakční produkty vstupují do vzájemných reakcí a reagují s dalšími složkami potravin [10].

7 MAILLARDOVA REAKCE SACHARIDŮ

Mezi nejvýznamnější a nejrozšířenější chemické reakce probíhající během skladování a zpracování potravin patří reakce redukujících sacharidů s aminosloučeninami. V průběhu těchto reakcí vzniká řada velmi reaktivních karbonylových sloučenin, které reagují vzájemně a také s přítomnými aminosloučeninami. Soubor reakcí se označuje jako Maillardova reakce.

Během těchto reakcí dochází ke vzniku hnědých pigmentů, *melanoidinů*, a proto se tyto reakce nezývají reakce *neenzymového hnědnutí*.

K neenzymovému hnědnutí dochází také při jiných reakcích, např. karamelizace cukrů nebo reakce bílkovin s oxidovanými lipidy. Sloučeniny vznikající během reakce jsou převážně nízkomolekulární sloučeniny, které jsou relativně stálé.

Mezi nejvýznamnější sacharidy podílející se v potravinách na Maillardově reakci patří z monosacharidů glukosa, fruktosa a někdy pentosa a ribosa. Z disacharidů především laktosa a maltosa.

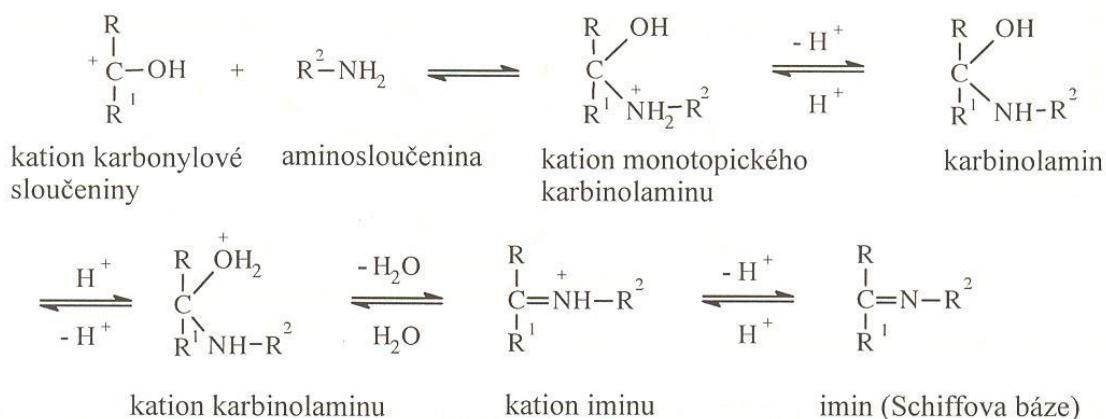
Reakčním partnerem sacharidů jsou hlavně bílkoviny a volné aminokyseliny. U některých potravin se kromě bílkovin a aminokyselin podílejí na Maillardově reakci také biogenní aminy. Vedle sacharidů se do reakce také zapojují karbonylové sloučeniny již přítomné v potravinách jako primární látky a karbonylové sloučeniny vznikající v potravinách z jiných prekurzorů než sacharidů [3].

Rozeznáváme tři fáze reakce:

- počáteční fáze zahrnuje tvorbu glykosylaminů a Amadoriho přesmyk
- střední fáze zahrnuje dehydrataci a fragmentaci sacharidů a Streckerova degradace aminokyselin
- závěrečná fáze jsou reakce meziproductů vedoucí k tvorbě heterocyklických sloučenin a vysokomolekulárních pigmentů melanoidinů, které jsou nositeli hnědého zbarvení [3].

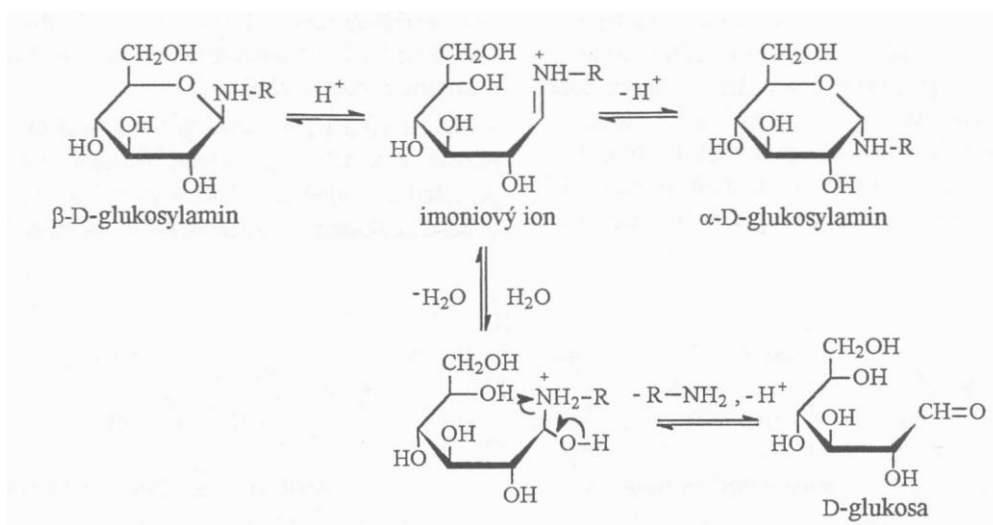
7.1 Tvorba glykosilaminů a amadoriho přesmyk

Maillardova reakce začíná adicí neprotonizované aminoskupiny aminosloučeniny na elektodeficitní uhlíkový atom polarizované karbonylové skupiny redukujícího cukru. Vzniklý produkt dehydratuje a vzniká imin čili *Schiffova báze*.

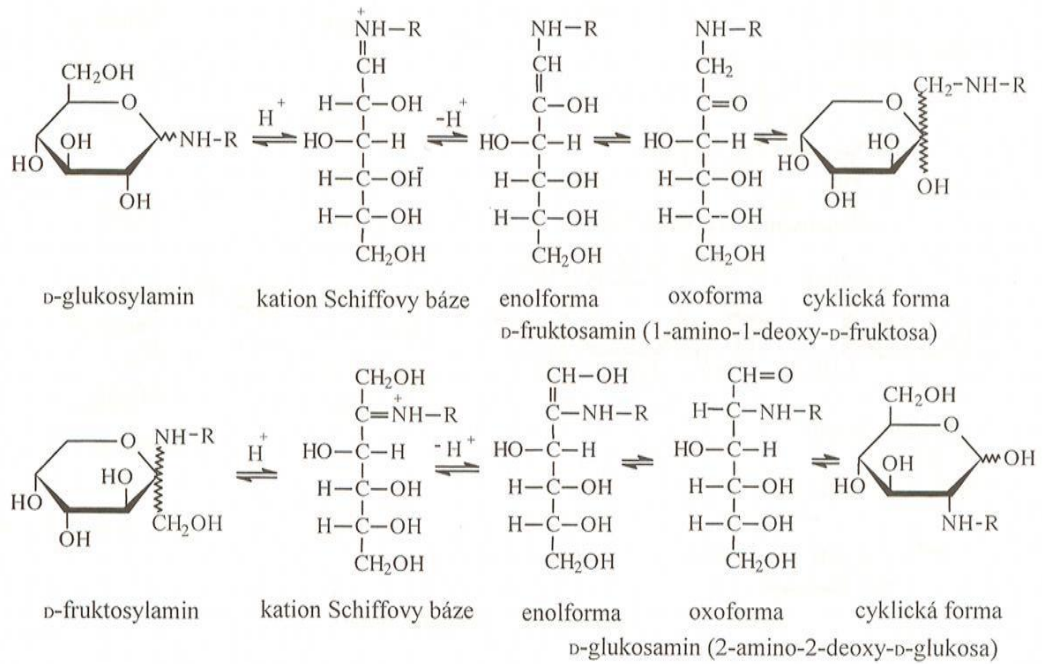


Obrázek 17. Schéma reakce karbonylových sloučenin a aminosloučenin [3]

Koncentrace obou reaktantů se mění s hodnotou pH prostředí v opačném směru, takže rychlost reakce dosahuje maxima v mírně kyselém prostředí až v mírně bazickém prostředí. Schiffovy báze jsou nestálé sloučeniny a stabilizují se dalšími reakcemi.

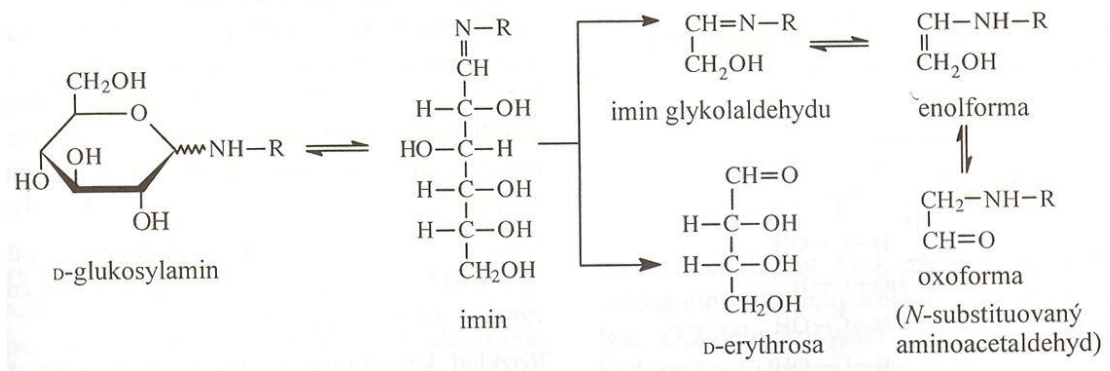


Obrázek 18. Mutarotace a hydrolýza glykosylaminů [3]

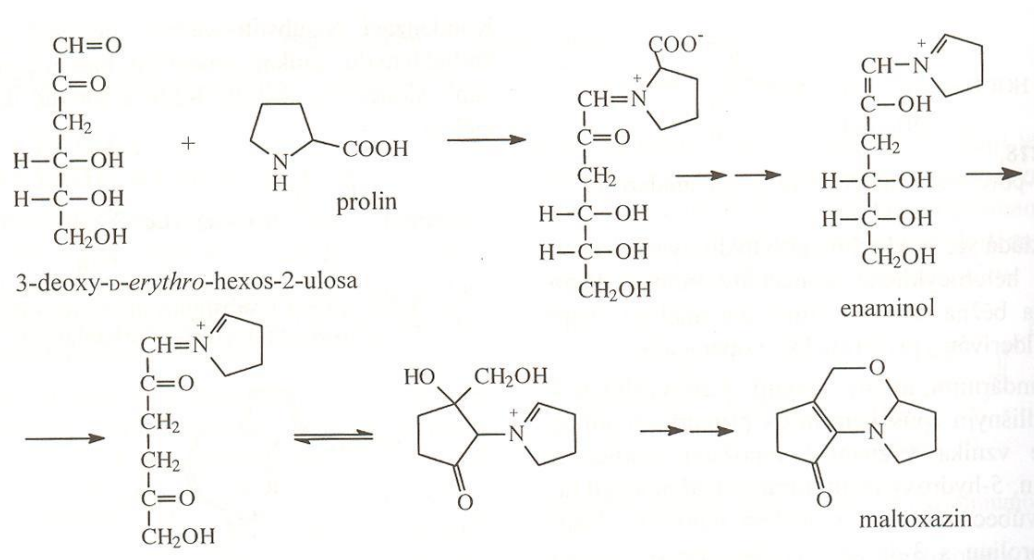


Obrázek 19. Amadoriho přesmyk [10]

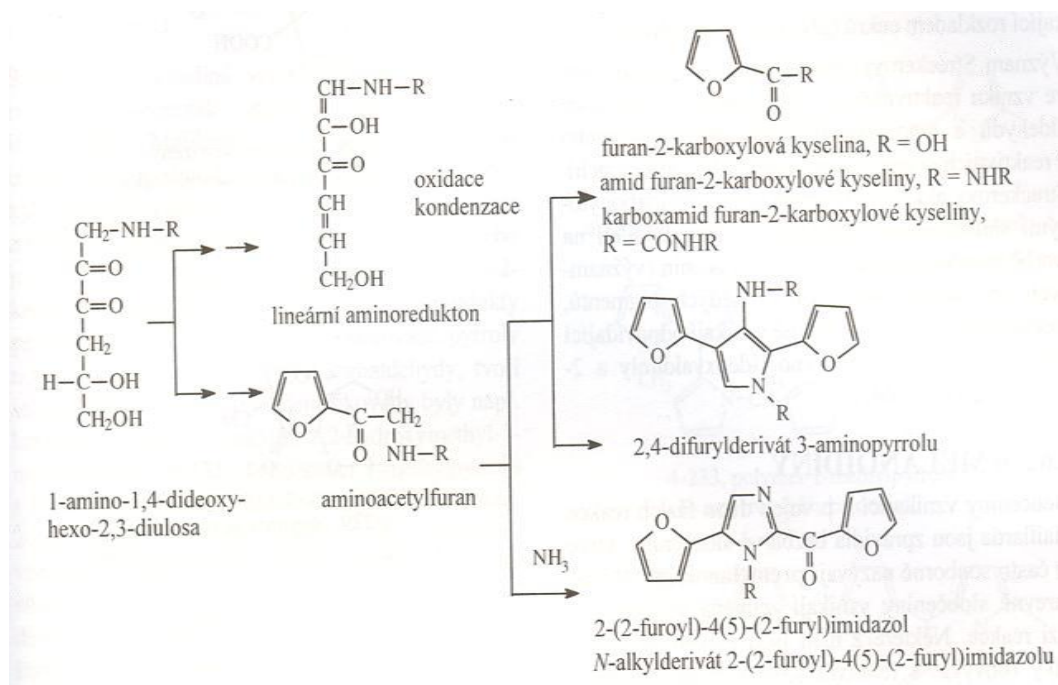
7.2 Dehydratace a fragmentace sacharidů a streckerova degradace aminokyselin



Obrázek 20. Retroaldolizace glykosylaminů [3]



Obrázek 21. Vznik maltoxazinu [3]

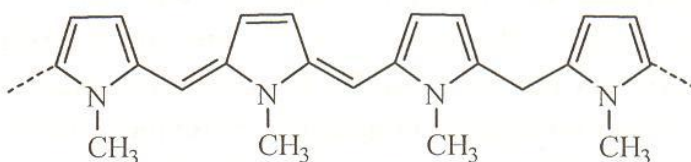


Obrázek 22. Reakce 1- amino-1,4-dideoxyhexo-2,3-diolos [3]

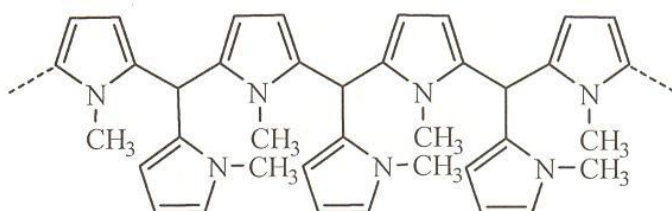
Význam Streckerovy degradace spočívá především ve vzniku reaktivních a často senzorycky aktivních aldehydů a amoniaku. Streckerovy aldehydy se spolu s α -aminokarbonylovými sloučeninami významnou měrou podílejí na tvorbě mnoha heterocyklických sloučenin a hnědých pigmentů, melanoidinů.

7.3 Vznik heterocyklických sloučenin a pigmentů melanoidinů

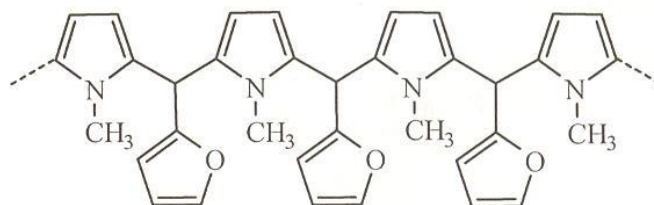
Sloučeniny vznikající v prvních dvou fázích reakce Maillarda jsou zpravidla bezbarvé sloučeniny, které se často souborně nazývají *premelanoidiny*. Různé barevné sloučeniny vznikají převážně v závěrečné fázi reakce. Některé z nich jsou nízkomolekulární látky, další barevné látky, nazývající se *melanoidiny*, mají relativní molekulovou hmotnost vyšší než 1000Da. Identifikovány byly např.: [10].



polymer 2-hydroxymethyl-1-methylpyrrolu

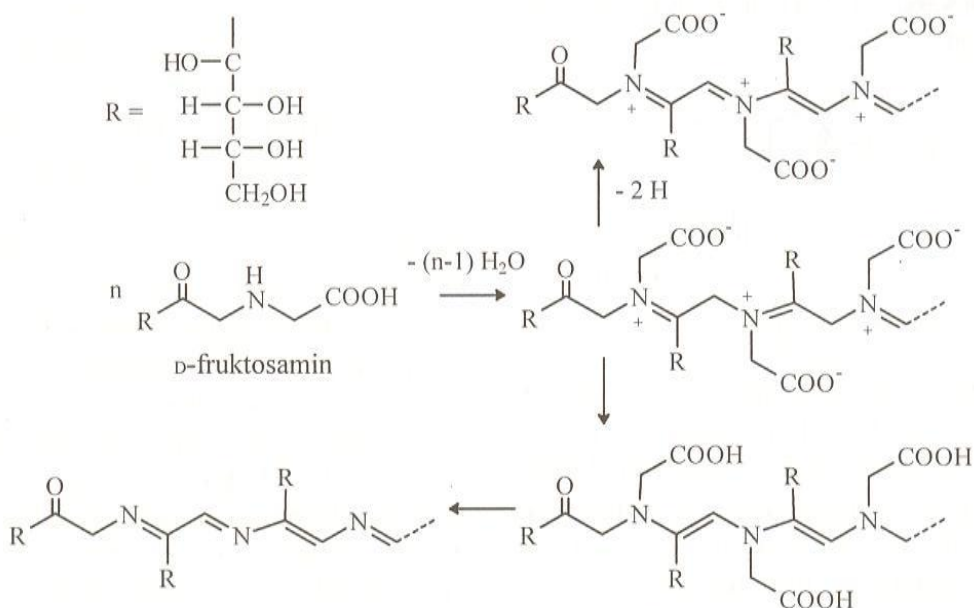


polymer 1-methylpyrrolu a pyrrol-2-karbaldehydu



polymer 1-methylpyrrolu a furan-2-karbaldehydu

Další dva typy polymerů vznikají nukleofilní adicí aminoskupin Amadoriho sloučenin na karbonylové sloučeniny a následnou dehydratací. Vznikající polymer se oxiduje a vzniká konjugovaný systém dvojných vazeb. Dekarboxylací a jinými eliminačními reakcemi se tyto polymery transformují na další konjugované systémy [12].



Obrázek 23. Předpokládaná struktura pigmentů vznikajících reakcí glukosy s glycinem [3]

7.4 Nutriční a toxické aspekty

Důsledkem Maillardovi reakce jsou žádoucí změny organoleptických vlastností potravin, např. typická vůně, chuť a barva. Dochází však také ke změnám nežádoucím, nezávažnější je vznik netypické chuti a vůně, nežádoucí zbarvení a snížení nutriční hodnoty.

Nutriční ztráty jsou dány ztrátou aminokyselin, vazbou aminokyselin do nevyužitelných komplexů a snížením stravitelnosti bílkovin. Nejvíce postihují reakce neenzymového hnědnutí aminoskupinu lysinu a sirté aminokyseliny.

Počáteční fáze Maillardovi reakce neovlivňuje negativně nutriční hodnotu potravin, následující fáze, kterou je přesmyk N-glykosylaminu na aminodeoxycukr, má vliv na snížení nutriční hodnoty potravin.

Ke snížení nutriční hodnoty dochází především u tepelně namáhaných potravin s nízkým obsahem vody (sušení, pečení, smažení, pražení). Jako produkt Maillardovi reakce vznikají četné toxické látky, které vykazují klastrogenní, mutagenní a karcinogenní účinky [3].

Mutagenitu zuhelnatělých povrchů masa, ryb vyvolávají nejen neutrální polyaromatické uhlovodíky benzpyren, ale hlavně sloučeniny obsažené v bazické frakci materiálu. Jedná se především o primární heterocyklické aminy. Dnes se rozdělují na *non-IQ mutageny* a *IQ mutageny*.

Obsah mutagenů v potravinách závisí na teplotě a obsahu vody. V nejvyšším množství vznikají na povrchu potravin vystavených vyšším teplotám. Při vaření ve vodě tyto mutageny nevznikají [10].

7.5 Faktory ovlivňující průběh reakce

Hlavními faktory ovlivňujícími průběh Maillardovi reakce jsou:

- **teplota** – vliv teploty bývá vyjadřován jako aktivační energie reakce
- **doba reakce**
- **pH prostředí** – rychlost reakce roste s růstem hodnoty pH, dosahuje maxima při pH 9-10
- **aktivita vody** – hodnotu aktivity vody, při níž rychlost reakce dosahuje maxima, lze ovlivnit přidavkem glycerolu nebo etylenglykolu. Přídavkem těchto látek do systému s vyšší aktivitou vody snižuje rychlost reakce, jejich přidavek do systému s nízkou aktivitou vody rychlost reakce zvyšuje
- **druh reaktantu**- rychlost adice souvisí hlavně s hodnotou pKa aminosloučeniny, která určuje koncentraci reaktivní formy při určitém pH reakční směsi
- **dostupnost reaktantu** [3].

7.6 Inhibice reakce

Inhibice Maillardovy reakce spočívá hlavně ve vytváření podmínek nepříznivých pro její průběh. Nejčastěji se k inhibici Maillardovi reakce využívá:

- odstranění jednoho z reakčních partnerů
- úprava obsahu vody
- snížení teploty
- zkrácení doby záhřevu
- úprava pH
- přidavek látek zpomalujících nebo inhibujících reakci

7.7 Význam v potravinářských technologiích

7.7.1 Extruze

Technologický efekt extruze spočívá v tom, že ve výtlačné části extrudéru - těsně před matricí - vzrůstá prudce tlak na zpracovávanou surovinu, takže se část mechanické energie šneku mění na tepelnou. Tímto teplem se materiál během několika sekund ohřeje na teplotu až 180 °C, v důsledku toho se veškerá vlhkost přemění v páru, která ovšem nemá kam unikát, škrob zmazovává a bílkoviny denaturují. V tomto stavu materiál prochází tryskami matrice a za ní dochází k prudkému rozpětí (expanzi) páry, výrobek zvětší svůj objem a získává typickou porézní, křehkou strukturu.

Vysoká teplota i nízká aktivita vody zpracovávaného materiálu, vytváří příznivé podmínky pro Maillardovu reakci. Negativním aspektem je ztráta lysinu, pozitivní je vznik žádoucí vůně a chuti výrobku.

Ztráty lysinu lze snížit snížením teploty a zvýšením obsahu vody, záměnou redukcujícími sacharidy za neredukující (sacharosu).

Nejvýznamnější sensoricky aktivní látka v extrudovaných materiálech je pyrazin [3].

7.7.2 Mikrovlnný ohřev

Mikrovlnný ohřev je ohřev pomocí mikrovln (část elektromagnetického spektra), které se v potravinách absorbují a tím potraviny ohřívají. Přenos tepla je tedy u mikrovlnného ohřevu zcela odlišný od klasického ohřevu, kde je k přenosu tepla třeba prostředníka (teplonosným médiem je většinou voda, pára, tuk nebo vzduch). V důsledku toho je účinnost a rychlost klasických ohřevů mnohem nižší než ohřevu mikrovlnného.

Uživatel mikrovlnné trouby si musí být vědom, že ohřev je rychlý, ale bohužel nerovnoměrný.

Mikrovlnný ohřev se rozšířil v posledních desetiletích a jeho předností je zejména rychlost vaření. Nejvyšší teplota je uvnitř potraviny, což je hlavní nevýhodou, protože dochází k nedostatečnému zahřátí a vysychání povrchu, podstatnému snížení vývinu zbarvení a aróma.

7.7.3 Pražení

Pražení je jedním z tradičních procesů, ve kterém se uplatňuje Maillardova reakce. Pražení má vliv na barvu, vůni a chuť suroviny.

Během pražení dochází k rozkladu redukujících sacharidů, později se do reakce zapojují i neredukující oligosacharidy a polysacharidy, po rozštěpení na redukující. Rychlost rozkladu redukujících sacharidů závisí na teplotě. Nižší teplota pomalejší rozklad, světlejší barva kávy. Během pražení při vysoké teplotě (až 288 stupňů), vzniká celá řada chemických reakcí. Přítomné škroby se mění na jednoduché sacharidy, které částečně karamelizují. Některé kyseliny se vytvářejí, některé naopak zanikají. Základní buňkový skelet se roztaví a zrna začnou pukat, tento zvuk připomíná pukání kukuřice. Tehdy se začíná měnit zrnům barva, začínají se vytvářet melanoidiny, a zároveň probíhá rozklad proteinů na peptidy a vznikají různé fenolové látky. V tomto stádiu začnou pronikat delikátní oleje na povrch zrn, jedná se o tvorbu asi 700 prchavých látek, které jsou nosiči chuti a vůni kávy, jsou ve vodě rozpustné [12].

7.7.4 Vaření, pečení a smažení

Při vaření, pečení a smažení je Maillardova reakce žádoucí, může mít však současně negativní důsledky, např. snížení nutriční hodnoty potravin, tvorba mutagenů. Pozitivní aspekty však převládají, např. vznik chlebové kůrky, aróma vařeného a pečeného masa [12].

7.7.5 Sušení

Sušení je typickým příkladem kde se Maillardova reakce projevuje negativně. Sušení mléka, ovoce a zeleniny.

Dochází ke ztrátám hlavně lysinu, tato aminokyselina se stává litující aminokyselinou. Ztráta lysinu závisí na použité technologii a i na dodržování technologických postupů [12].

7.7.6 Infračervený ohřev

Infračervený ohřev, je ohřev využívající tepelné vlastnosti infračerveného záření, jehož paprsky o vlnové délce 1400 nm mnohými látkami dobře procházejí, dopadají-li na ně, prohřívají je i zevnitř.

Infračervený ohřev se používá při pečení masa, výrobě sušenek či chleba. Výhodou je kratší čas pečení a úspora energie [12].

ZÁVĚR

Maillardova reakce je obecně soubor chemických reakcí redukujících sacharidů. (fruktosa, glukosa, maltosa, xylosa) a aminosloučenin (aminokyseliny a bílkoviny). V průběhu reakcí vzniká řada reaktivních karbonylových sloučenin, které reagují vzájemně a také s přítomnými aminosloučeninami (tzv. neenzymatické hnědnutí potravin). Tato reakce je obecně monitorována v potravinářství, z důvodu, že některé produkty MR jsou toxické (tj. například hydroxymethylfurfural a nitrosamin).

Maillardova reakce je například příčinou vzniku hnědého zabarvení kůrky, vytvářející se na povrchu chleba během pečení. V průběhu tohoto komplexu chemických reakcí vznikají barevné a aromatické látky, které pokrmu dodávají lákavější vzhled, vylepšují jeho vůni a chuť, na druhé straně dochází i k tvorbě některých sloučenin s mutagenními a karcinogenními vlastnostmi. V nejvyšším množství vznikají v povrchových vrstvách potravin vystavených vyšším teplotám. Při vaření ve vodě tyto mutageny nevznikají. Maillardova reakce způsobuje také zlatavou (u černého černou) barvu piva.

Z nutričního hlediska dochází ke snížení nutriční hodnoty potravin (ztráty lysinu). Počáteční fáze MR, kdy vzniká Schiffova báze stabilizující se cyklizací, neovlivňuje negativně nutriční hodnotu potravin, neboť oba tyto meziprodukty reakce se snadno hydrolyzují na původní složky. Ke snížení nutriční hodnoty Maillardovou reakcí dochází především u tepelně namáhaných potravin s nízkým obsahem vody při pečení, smažení, pražení, sušení apod.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ALTERS, S., *Biology Understanding Life*, International Standard Book Number 0- 8151-3846-6
- [2] HAVELKA, K., DUFEK, M., HOCH, K., BUDSKÁ, E., *Potravinářská chemie*, České vysoké učení technické v Praze, 1989
- [3] VELÍŠEK, J., *Chemie potravin I*, vydala firma OSSIS, 1999 – 1. Vydání, ISBN 80 – 902391-5-3
- [4] HAVELKA, K., DUFEK, M., HOCH, K., BUDSKÁ, E., *Potravinářská chemie str.61*. České vysoké učení technické v Praze, 1989
- [5] ŠÍPAL, Z., ANZENBACHER, P., PEČ, P., POSPÍŠIL, J., RŮŽIČKA, I., *biochemie, kap. 4, str. 139*. Státní pedagogické nakladatelství v Praze 1992
- [6] DAVÍDEK, J., HAJŠLOVÁ, J., POKORNÝ, J., VELÍŠEK, J., *Chemie potravin*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1986
- [7] ŠÍPAL, Z., ANZENBACHER, P., PEČ, P., POSPÍŠIL, J., RŮŽIČKA, I., *Biochemie*, Státní pedagogické nakladatelství v Praze, 1992, ISBN 80-04-21736-2
- [8] JINDRA, A., KOVÁCS, P., PŠENÁK, M., ŠÍPAL, Z., *Biochémiá*, Vydavatelství Osveta, 1985
- [9] HOZA, I., KRAMÁŘOVÁ, D., *Potravinářská biochemie I.*, 1. vyd., Zlín: UTB ve Zlíně, Academia Centrum, 2005, ISBN 80-7318-295-5.
- [10] VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ, J., *Chemie potravin I*, vydalo nakladatelství OSSIS, 2009 – 3. Vydání, ISBN 978-80-86659-15-2

- [11] DRDÁK M., STUDNICKÝ J., MÓROVÁ E., KAROVIČOVÁ J., *Základy potravinářských technologií*, Vydavatelství Malé centrum Bratislava, 1996, ISBN 80-967064-1-1
- [12] VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ, J., *Chemie potravin I, str. 359*, vydalo nakladatelství OSSIS, 2009 – 3. Vydání, ISBN 978-80-86659-15-2
- [13] Chemie a analýza potravin - Vzdělávací portál Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně [online].
- [14] Biochemie - Vzdělávací portál Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně [online].
[cit. 17-11-2008].
Dostupné na: <<http://utb.cepac.cz/Screens/Explorer.aspx?id=16>>.
- [15] VELÍŠEK, J., *Chemie potravin I, str. 256*, vydala firma OSSIS, 1999 – 1. Vydání, ISBN 80 – 902391-5-3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MR Maillardova reakce

AM Aminokyseliny

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Aldosy [14]

Obrázek 2. Ketosy [14]

Obrázek 3. Maltosa [14]

Obrázek 4. Sacharos [14]

Obrázek 5. Laktosa [14]

Obrázek 6. Amylosa [14]

Obrázek 7. Amylopektin [14]

Obrázek 8. Hlavní reakce monosacharidů [15]

Obrázek 9. Mechanismus vzniku a hydrolýzy glykosidů [3]

Obrázek 10. Mechanismus hydrolýzy sacharosy [3]

Obrázek 11. Vznik anhydridů D-glukosy [3]

Obrázek 12. Dehydratace D-glukosy a D-fruktosy [10]

Obrázek 13. Isomerace D-glukosy [3]

Obrázek 14. Strukturní vzorce základních aminokyselin [13]

Obrázek 15. Vznik lineárního a cyklického dipeptidu [3]

Obrázek 16. Termická denaturace bílkovin [3]

Obrázek 17. Schéma reakce karbonylových sloučenin a aminosloučenin [3]

Obrázek 18. Mutarotace a hydrolýza glykosylaminů [3]

Obrázek 19. Amadoriho přesmyk [10]

Obrázek 20. Retroaldolizace glykosylaminů [3]

Obrázek 21. Vznik maltoxazinu [3]

Obrázek 22. Reakce 1- amino-1,4-dideoxyhexo-2,3-diulos [3]

Obrázek 23. Předpokládaná struktura pigmentů vznikajících reakcí glukosy s glycinem [3]