



Maillardova  
reakce

reakce během skladování a zpracování potravin

### Maillardova reakce

nejrozšířenější reakce během zpracování potravin

**redukující sacharidy + aminosloučeniny** → reaktivní karbonyly → další produkty (melanoidiny)

*“reakce neenzymového hnědnutí”*

i další reakce produkující hnědé zbarvení (karamelizace, reakce cukrů s oxidovanými lipidy)

MR = zvláštní případ těchto reakcí



## Maillardova reakce

## Historie

### Louis Camille Maillard



French chemist and physician

**Born** February 4, 1878  
Pont-à-Mousson, France

**Died** May 12, 1936 (aged 58)  
Paris, France

L.C. Maillard:

Lékařská fakulta Pařížské univerzity,  
Fakulta lékařských věd v Alžíru

Studoval zejména ledvinnové nemoci.

1912: Pozoroval tvorbu hnědých pigmentů při zahřívání glukosy s glycinem. Předpokládal, že reakce má vliv na změny živin při úpravě potravin.

### navazovatelé

1953: Hodges popsal pochody při MR

1955: Kunkel a Walleius: objev glykovaného hemoglobinu

1986: izolovaný glykovaný protein *in vivo*

V současnosti **Maillardova reakce** studována sto let

Současné znalosti

-faktor kvality jídla

-zdravotní dopady (škodlivé x prospěšné)

-stále nelze prezentovat kompletní schéma



Maillardova  
reakce

## Důsledky Maillardovy reakce



→ hnědé zbarvení

→ aromatické látky

→ výživové změny

→ toxické produkty

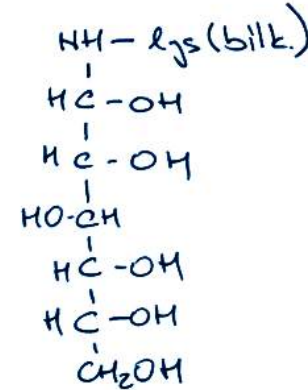
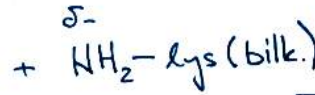
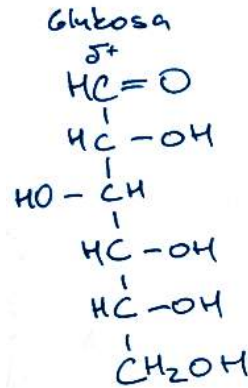
→ antioxidační produkty



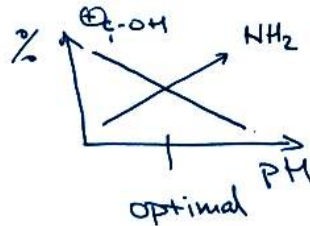
# Maillardova reakce



1. fáze

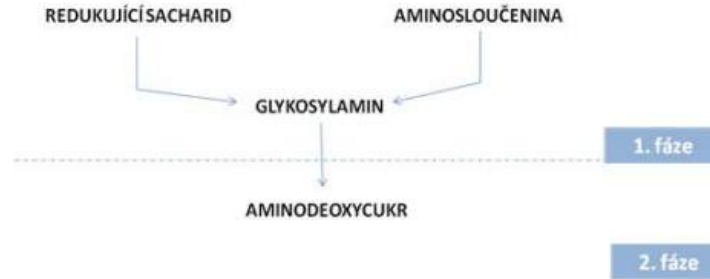


H-Glukosamin

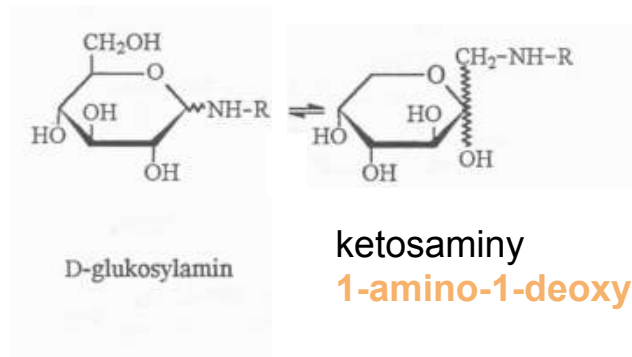




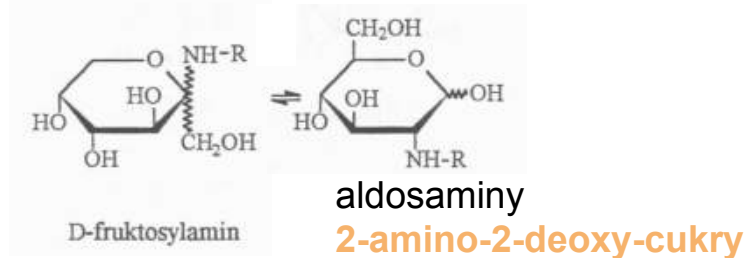
Maillardova reakce



**Amadoriho přesmyk**

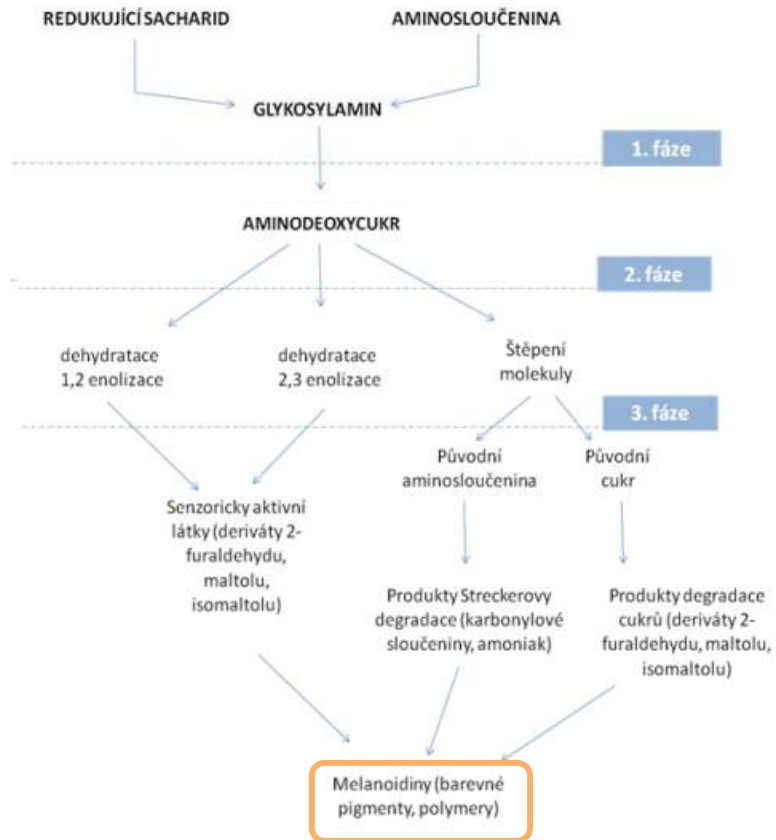


**Heynsův přesmyk**





## Maillardova reakce



# MAILLARD REACTION



PROCESS

32°F/0°C    70°F/21°C    212°F/100°C    250°F/110°C    300°F/149°C    330°F/166°C    400°F/204°C

years? days  
flavor + rot

bland

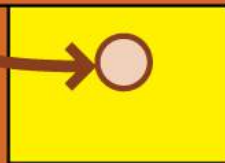
maillard reaction  
flavor-full

caramelization  
sugary

burn  
no taste



1 hour



5 minutes





## Maillardova reakce

### Důsledky Maillardovy reakce

#### **melanoidiny**

směs sloučenin,  $M_R > 1000$   
MR → dusíkaté melanoidiny

#### **nutriční změny**

pečení, smažení → ztráty lysinu

#### **antioxidanty**

brání: žluknutí těsta, mraženého masa, suš. mléka

#### **toxikologické aspekty**

heterocyklické aminy, mutageny  
non-IQ: pyrolyzáty AMK  
IQ: v mase (kreatin) při  $\Delta T$





## Maillardova reakce

## Důsledky Maillardovy reakce



## melanoidiny

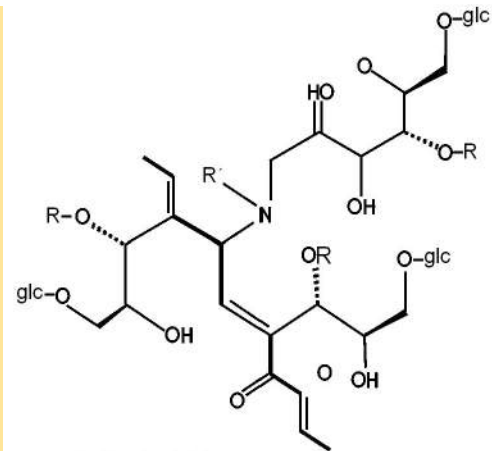
v prvních fázích MR: bezbarvé *premelanoidiny*  
v závěrečné fázi: barevné *melanoidiny*

### nízkomolekulární

zejména v systémech s volnými amk

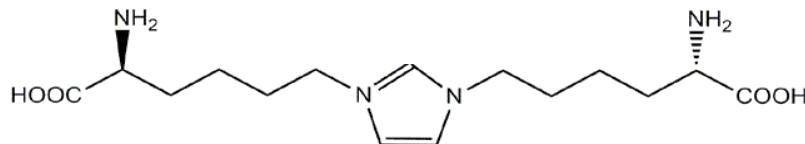
### makromolekulární

-barevné, v systémech s bílkovinami, případně kondenzací  
-kovalentní vazba transformačních produktů cukrů  
na řetězcích bílkovin



R: H; glc: (glc)<sub>n</sub>

základní struktura melanoidinů

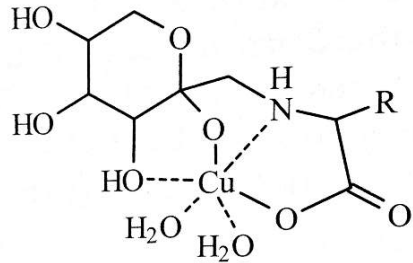


radikál *crosspy*: klíčový prekursor melanoidinů v kůrce a kávě



## Maillardova reakce

## Důsledky Maillardovy reakce



obecná struktura Amadoriho komplexu s kovy

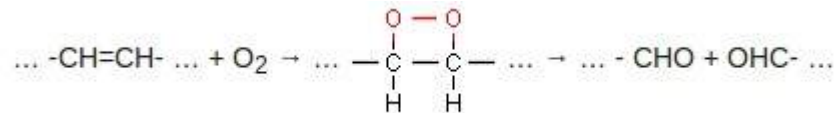
### antioxidanty

antioxidační vlastnosti jsou závislé na charakteru výchozích látek  
využívány i v průmyslové praxi

AMK: antioxidanty. Cukry a jejich transformáty: nevykazují vlastnosti a-o.  
například však:  
přídavek Glu a AMK (Gly, Lys, Val) do těsta zvyšuje odolnost vůči žluknutí

### využití

stabilizace těsta  
skladování párek  
sušene mléko  
+přídavek antioxidantů → synergie



žluknutí (oxidace) MK



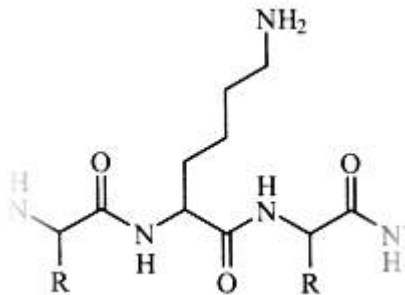
## Maillardova reakce

## Důsledky Maillardovy reakce

### nutriční změny

- kromě žádoucích změn (vůně, aroma, barva) i nežádoucích: netypická vůně, barva
- snížení nutriční hodnoty:

- ztráty aminokyselin (degradace, komplexace)
- snížení trávitelnosti bílkovin (příčné vazby)
- postiženy zejména lys a sirmé amk



Ztráty v první fázi (Shiffova báze) jsou vratné.

Přesmyk glykosylamin už je nevratný.

Amadoriho sloučeniny = hlavní formy nevyužitelného lysinu.

Teplota a nízká aktivita vody: hlavní faktory.

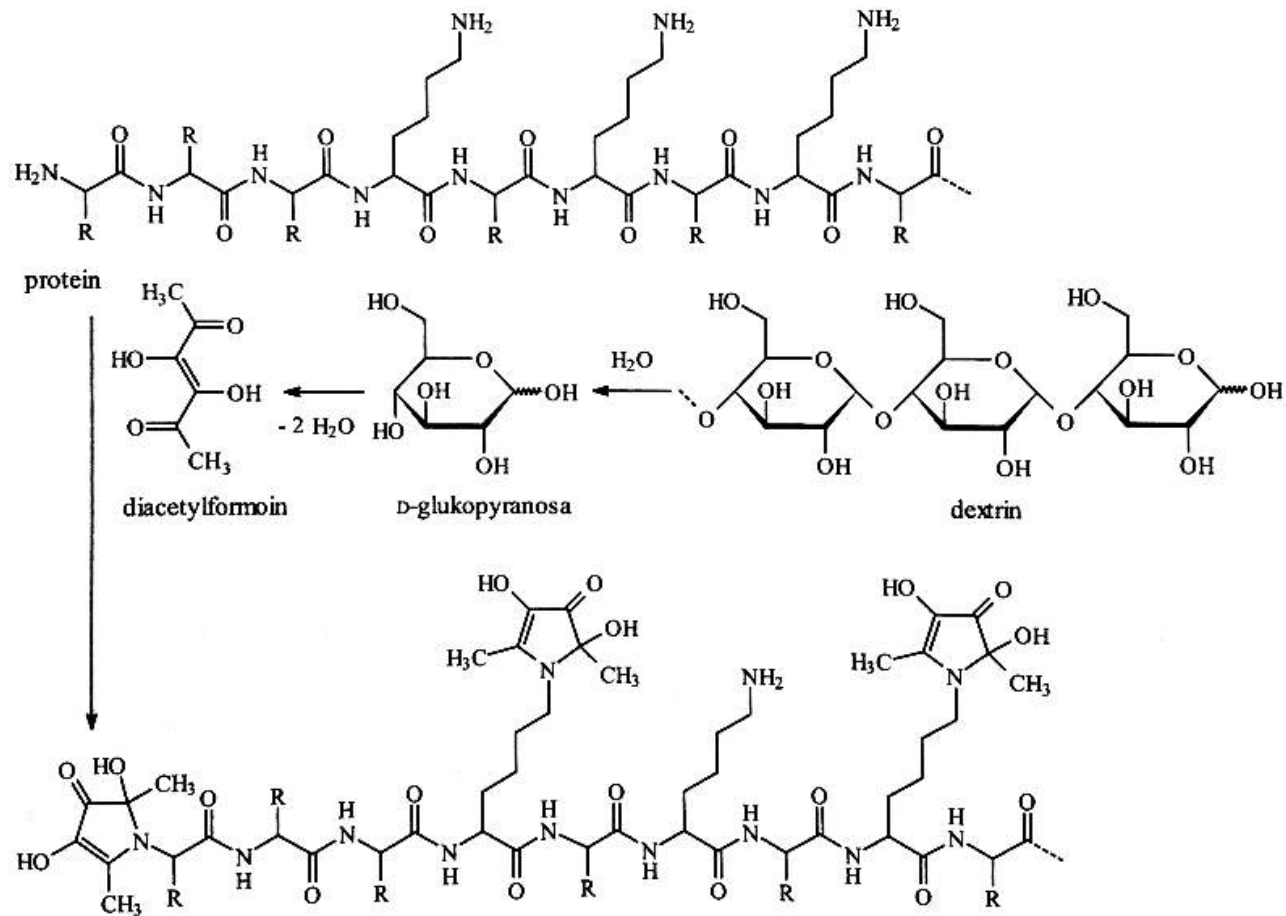
(sušení, pečení, smažení, pražení).

Chleba: ztráty lys oproti mouce 10 až 70 %. Mléko: až 30 %.

Mel. s vysokým obsahem polysacharidů = prebiotika (kůrka, káva).



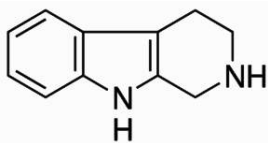
## Maillardova reakce



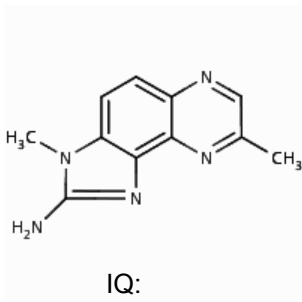


## Maillardova reakce

## Důsledky Maillardovy reakce



non-IQ:  
tetrahydro**pyridoindol**



**IQ:**  
MeIQx

## toxikologické aspekty

- vznikají mnohé toxické látky (klastogeny, mutageny a karcinogeny)
- zejména pyridoimidazoly, pyridoindoly, tetraazafluorantheny
- vznikají sekundární aminy (s kys. dusitou → nitrososloučeniny)

Odvěká představa: mutagenitu tabáku a připáleného masa → benzo(α)pyren, avšak i bazická frakce - heterocyklické aminy (HA):

- **non-IQ mutageny**  
pyridoimidazoly, pyridoindoly  
vznikají hlavně >300 °C - izolovány v pyrolyzátech AMK
- **IQ mutageny**  
aminoimidazochinoliny, aminoimidazochinoxaliny, aminoimiazopyridiny  
souhrně: aminoimidazoazaaren



Maillardova  
reakce

## Důsledky Maillardovy reakce

### toxikologické aspekty

#### nonIQ a IQ mutageny:

vznikají i při grilování a roštování masa  
zejména v kůrce (odvod vody a kumulace AMK)  
prekurzor: kreatinin a produkty MR

hojně nalezeny v burgerech, steacích, grilovaném mase, rožněných rybách  
obsaženy také v pivu, vínu, cigaretovém kouři

#### možnosti snížení rizika

obsah mutagenů závislý na teplotě, době zpracování, aktivitě vody, pH  
přímý vs. **nepřímý ohřev** (gril vs. pára)

**antioxidanty** (flavanony aj.)

**marinování** (pouze pro vysoké teploty, marináda s obsahem cukru. Marinováním  
drůběžího v oleji a cukru a koření byl snížen obsah HA až o 90 %)

**vláknina** snižuje vstřebatelnost heterocyklických aminů





## Maillardova reakce

### ovlivnění průběhu reakce

#### hlavní faktory MR

- teplota
- doba
- pH prostředí
- aktivita vody
- druh reaktantů
- dostupnost reaktantů

nutná výrobní optimalizace

složitost MR optimalizaci znesnadňuje

faktory nepůsobí odděleně ale ovlivňují se



## Maillardova reakce

## ovlivnění průběhu reakce

### faktory MR

➤ teplota

### Teplota ~ aktivační energie

vyšší aktivační energie = větší závislost na teplotě

AE MR 10 až 160 kJ/mol

AE závislá na aktivitě vody (AW)

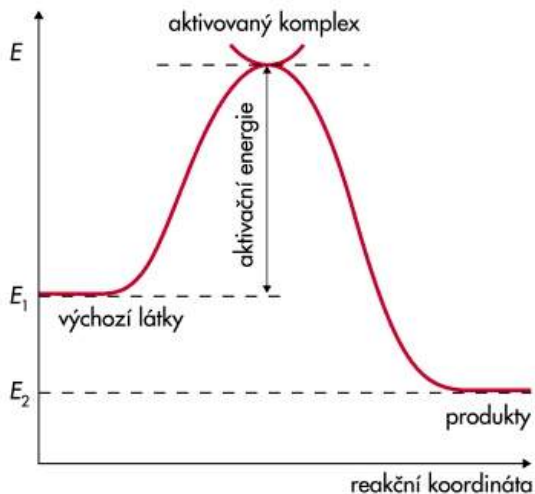
málo dostupné vody ⇒ vznik Amadoriho komplexů vyžaduje více tepla

AE závislá také na pH: obecně **MR roste s pH** (maximum při pH 9-10)

(jsou výjimky - např. lysin/glukosa vzrůstá s klesajícím pH)

teplota i pH ovlivňují nejen rychlost, ale i produkty

⇒ různé teploty ~ odlišné aroma potravin







## Maillardova reakce

ovlivnění průběhu reakce

## faktory MR

➤ aktivita vody

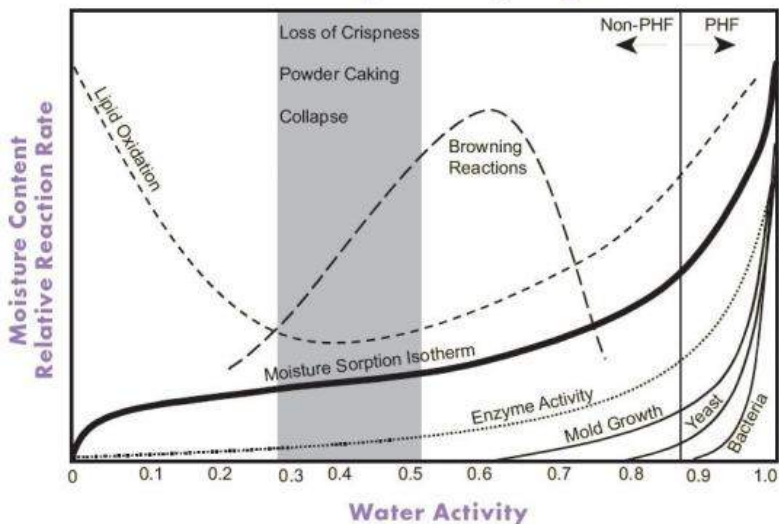
**aktivita voda** (AW - available water)

voda nevázaná, dosažitelná pro reakce i mikroorganismy

aktivita vody neodpovídá celkové vodě (poměr tlaku vodních par potraviny k tlaku par destilované vodě (0;1) )

Ideál pro MR:  $0,3 < AW < 0,7$  , více → zředění, méně → imobilita, možnost regulace: glycerol

Water Activity - Stability Diagram



## Skupiny potravin podle aw

- potraviny velmi vlhké (HMF, high moisture foods): 1,00-0,90
- potraviny středně vlhké (IMF, intermediate): 0,90-0,60
- potraviny suché (LMF, low): <0,60

Minimální hodnota pro bakterie 0,90-0,91  
kvasinky 0,87-0,94  
plísně 0,70-0,80

převážná část MO inhibována < 0,60

vliv na trvanlivost (sušení, proslazování, solení)



## Maillardova reakce

## ovlivnění průběhu reakce

MR ne vždy žádoucí →

### **inhibice**

především vytváření  
nepříznivých podmínek

volba způsobu značně  
závisí na potravině a  
technologii

### **hlavní faktory MR**

- teplota
- doba
- pH prostředí
- aktivita vody
- druh reaktantů
- dostupnost reaktantů

**X**

### **inhibice MR**

- nižší teplota
- zkrácená doba
- změna pH
- obsah vody
- přidavek inhibitoru
- odstranění reaktantů



Maillardova  
reakce

ovlivnění průběhu reakce

### inhibice MR

- nižší teplota
- zkrácená doba
- změna pH
- obsah vody
- přidavek inhibitoru
- odstranění reaktantů

### příklady inhibice MR

sušená vejce: odstranění glukosy glukosaoxidasou

sušené ovoce: snížení teploty i času množstvím  
(hlavně v době s kritickým množstvím vody)

marmelády: menší objem → kratší ohřev ( $\frac{1}{3}$ )

SO<sub>2</sub>: blokáce cukrů adicí na karbonyl, reakce s  
meziprodukty, konzervant, antioxidant



*jahodový jam vyráběný  
stejnou recepturou v  
různých objemech*



Maillardova  
reakce

potravinářské technologie:  
klasické

## pražení



tradiční proces výroby kakaa, kávy, ořechů  
pražení kakaových bobů → 350+ těkavých sloučenin  
vliv podmínek i předchozí fermentace (uvolnění amk a sach.)

**pražení kávy:** vliv na výsledné senzorní vlastnosti

- rozklad redukujících sacharidů
- později MR i štěpy neredukujících oligo- a polysacharidů

## smažení, pečení



**nižší teplota pražení** → uvolňování red.sacharidů z polysacharidů  
vyšší než rozklad → světlejší barva, 1% Glu, Fru

## sušení



**vyšší teplota pražení** → rozklad sacharidů (částečně na kyseliny)  
a vznik polymerních pigmentů → tmavé zbarvení, nakyslá chuť

současná praxe: rychlé pražení (>230°C po krátkou dobu)  
→ reakce sacharosy, avšak stále zachování polysacharidů →  
méně kyselin



Maillardova  
reakce

potravinářské technologie:  
klasické

pražení



**vaření, pečení, smažení**

pozitiva MR značně převažují - chlebová kůrka, aroma masa  
aromatické látky masa: předmět současného výzkumu  
negativa: HA, mutageny

smažení, pečení



**sušení** mléka, ovoce

- typicky negativní vliv MR

**Mléko** obsahuje laktosu a bílkoviny syrovátky → neenzymové hnědnutí během zpracování i skladování: ztráty lysinu až 30 % (limitující)

sušení



lysin + laktosa → příslušný glykosilamin (využitelný) → Amadoriho sl. (nevyuž.)  
následná degradace → pyridosin, furosin (indikátory stupně poškození mléka)

ztráta lysinu v sušeném mléce je důležitý parametr pro kojenecké výživy



Maillardova reakce

potravinářské technologie:  
klasické x nové

extruze



mikrovlnný ohřev



infračervený ohřev



Tradiční technologie se opírají o bohaté empirické zkušenosti.

**Nové technologie** je nutné optimalizovat pro dosažení srovnatelných výsledků.

### mikrovlnný ohřev

+rychlost (nejvyšší teplota však uvnitř → chabá kůrka i aroma)

řešení:

- umělá aromata
- natírání povrchu premixy (cukr+amk)
- kombinace s grilováním
- balení do absorpčních fólií (metalizovaný papír, regulace jeho tloušťky)

### IČ ohřev

ideální pro pečení masa, chleba, sušenek

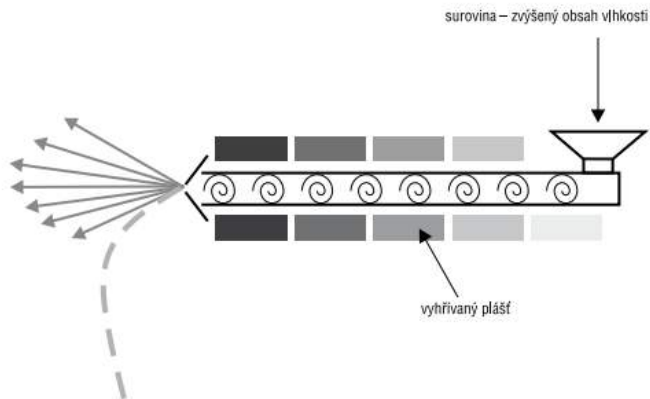
kratší čas pečení → úspora energie

senzoricky podobné výsledky



## Maillardova reakce

## potravinářské technologie: klasické x nové: extruze

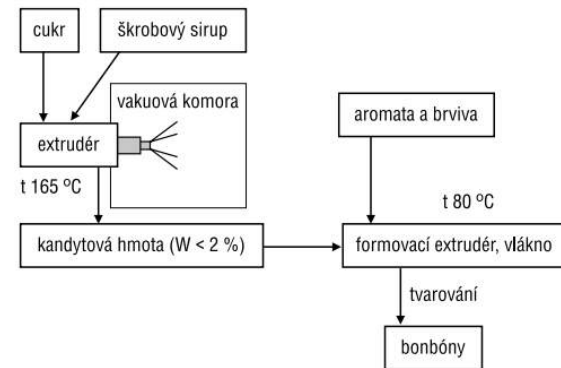


**Extruze** v současnosti velmi rozšířená (sušenky, cereálie). Krátká doba, vysoká teplota, tlak a stříhové síly.

vysoká teplota a nízká aktivita vody  $\Rightarrow$  **příznivé podmínky MR**

### negativa:

- ztráty lysinu až 50 % (avšak mnoho možností ovlivnění procesu)
- teplota  $< 180^{\circ}\text{C}$  vede ke ztrátám jen 15%
- nepřidávat redukující cukry



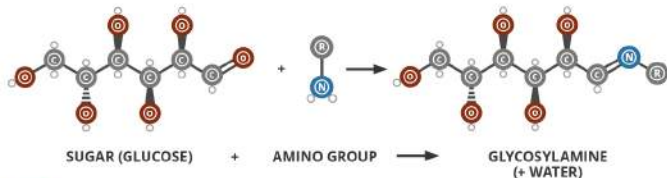


# A GUIDE TO THE MAILLARD REACTION

The Maillard reaction occurs during cooking, and it is responsible for the non-enzymatic browning of foods when cooked. It actually consists of a number of reactions, and can occur at room temperature, but is optimal between 140-165°C. The Maillard reaction occurs in three stages, detailed here.

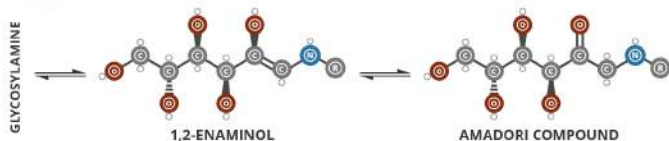
1

The carbonyl group on a sugar reacts with a protein or amino acid's amino group, producing an N-substituted glycosylamine.



2

The glycosylamine compound generated in the first step isomerises, by undergoing Amadori rearrangement, to give a ketosamine.



3

The ketosamine can react in a number of ways to produce a range of different products, which themselves can react further.



## Classes of Maillard Reaction Products



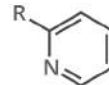
The Maillard reaction produces hundreds of products; a small subset of these contribute to flavour and aroma, some groups of which are described below. Melanoidins are also formed, brown, polymeric substances which contribute to the colouration of many cooked foods.



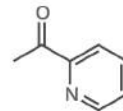
PIRAZINES  
cooked  
roasted  
toasted



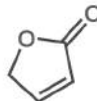
PYRROLES  
cereal-like  
nutty



ALKYLPYRIDINES  
bitter  
burnt  
astringent



ACYLPYRIDINES  
cracker-like  
cereal



FURANONES  
sweet  
caramel  
burnt



FURANS  
meaty  
burnt  
caramel-like



OXAZOLES  
green  
nutty  
sweet



THIOPHENES  
meaty  
roasted

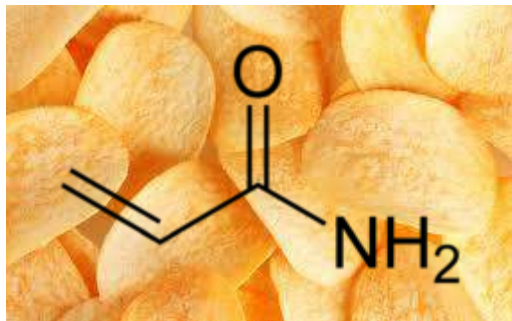






Maillardova  
reakce

akrylamid v potravinách



*přesmažené bramborové chipsy  
jsou typickým zdrojem akrylamidu*

## Akrylamid

sledován od r. 2002 (NFA, Swe)

smažené, pečené, grilované, pražené potraviny

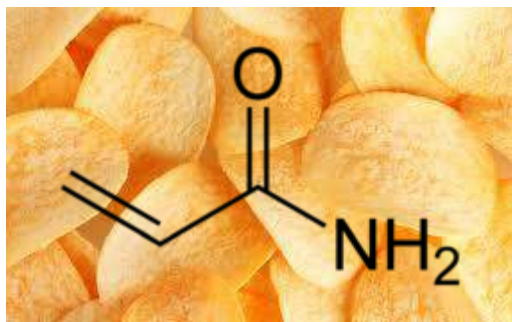
horní hranice příjmu dle WHO: 1 µg/kg těl hm.

denní příjem až 0.3–2 µg/kg těl hm.



Maillardova  
reakce

akrylamid v potravinách



*přesmažené bramborové chipsy  
jsou typickým zdrojem akrylamidu*

## Akrylamid

dietární příjem v Evropě:

- smažené hranolky
- smažené chipsy
- káva
- pečivo, sušenky

poměr ovlivňuje složení potravního koše různých zemí  
(Švédsko převažuje káva, USA hranolky, u nás chipsy)



## Maillardova reakce

### Analysis of Acrylamide, a Carcinogen Formed in Heated Foodstuffs

EDEN TAREKE,<sup>†</sup> PER RYDBERG,<sup>†</sup> PATRIK KARLSSON,<sup>‡</sup> SUNE ERIKSSON,<sup>‡</sup> AND  
MARGARETA TÖRNQVIST<sup>\*,†</sup>

Department of Environmental Chemistry, Stockholm University, S-106 91 Stockholm, Sweden, and  
AnalyCen Nordic AB, Box 905, S-531 19 Lidköping, Sweden

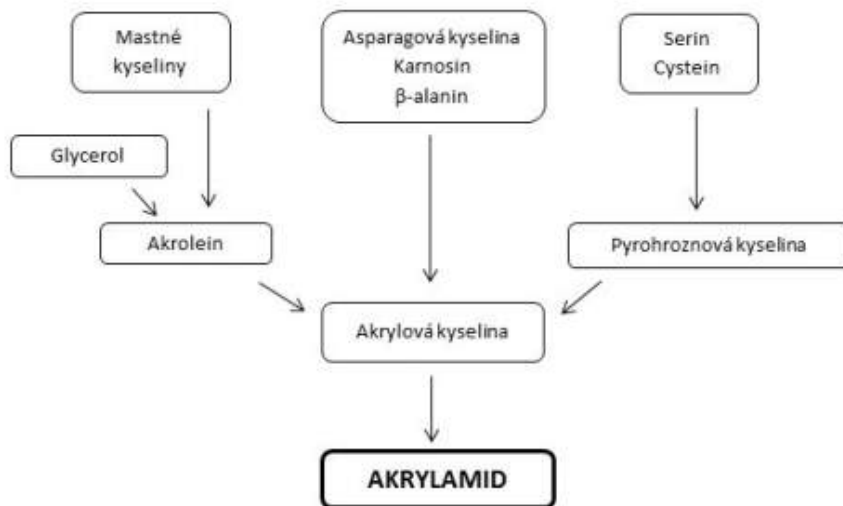
Reaction products (adducts) of acrylamide with N termini of hemoglobin (Hb) are regularly observed in persons without known exposure. The average Hb adduct level measured in Swedish adults is preliminarily estimated to correspond to a daily intake approaching 100  $\mu\text{g}$  of acrylamide. Because this uptake rate could be associated with a considerable cancer risk, it was considered important to identify its origin. It was hypothesized that acrylamide was formed at elevated temperatures in cooking, which was indicated in earlier studies of rats fed fried animal feed. This paper reports the analysis of acrylamide formed during heating of different human foodstuffs. Acrylamide levels in foodstuffs were analyzed by an improved gas chromatographic–mass spectrometric (GC-MS) method after bromination of acrylamide and by a new method for measurement of the underivatized acrylamide by liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS), using the MS/MS mode. For both methods the reproducibility, given as coefficient of variation, was  $\sim 5\%$ , and the recovery close to 100%. For the GC-MS method the achieved detection level of acrylamide was 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and for the LC-MS/MS method, 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The analytic values obtained with the LC-MS/MS method were 0.99 (0.95–1.04; 95% confidence interval) of the GC-MS values. The LC-MS/MS method is simpler and preferable for most routine analyses. Taken together, the various analytic data should be considered as proof of the identity of acrylamide. Studies with laboratory-heated foods revealed a temperature dependence of acrylamide formation. Moderate levels of acrylamide (5–50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) were measured in heated protein-rich foods and higher contents (150–4000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in carbohydrate-rich foods, such as potato, beetroot, and also certain heated commercial potato products and crispbread. Acrylamide could not be detected in unheated control or boiled foods ( $< 5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Consumption habits indicate that the acrylamide levels in the studied heated foods could lead to a daily intake of a few tens of micrograms.

**KEYWORDS:** Acrylamide; analysis; mass spectrometry; cooking; food; carcinogen



Maillardova  
reakce

akrylamid v potravinách





Maillardova reakce

akrylamid v potravinách



## způsoby eliminace akrylamidu

- obsah redukujících cukrů
- obsah asparaginu a dalších AMK
- teplotní profil zpracování
- pH
- obsah vody
- aditiva



Výběr surovin	Návrh receptury	Návrh procesu	Vlastnosti hotového výrobku
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Použijte pouze vhodné (nízký obsah cukru) odrůdy brambor.</li> <li>• Skladujte prostředí řízené teploty (&gt; 6 ° C) a vlhkosti vzduchu.</li> <li>• Potlačte klíčení skladovaných brambor pomocí vhodných přípravků.</li> <li>• Kontrolujte v továrně dodávky brambor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Některé předem připravené látky mohou již obsahovat vysoké množství akrylamidu, který by mohl mít vliv na úroveň v konečném produktu.</li> <li>• Silnější řez plátků může vést ke zvýšení akrylamidu, neboť vyžaduje větší tepelný příkon k vytvoření konečného produktu.</li> <li>• Ppoužití některých složek, přidávaných do koření, může, kromě zlepšení chuti, kompenzovat světlejší barvu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Optimalizované a přesně definované podmínky, fritování (živení oleje / teplota / čas fritování) zajistí produkci výrobků zlatohlavé barvy.</li> <li>• Zavést zpětnou vazbu fritování v závislosti na vlhkosti.</li> <li>• Barevná detekce na výstupu z fritézy/vytřídění vadných</li> <li>• Mytí lupínků v teplé/horké vodě, aby se odstranily přebytečné cukry.</li> <li>• Odpovídající škrábání. Redukující cukry se mohou nacházet těsně pod slupkou.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kontrola barvy / hnědnutí lupínků.</li> </ul>

výňatek z brožury "nástroje pro řízení akrylamidu ve smažených bramborových lupínkách" FoodDrinkEurope (Acrylamide toolbox)







# Maillardova reakce

