



Zachodniopomorski  
Uniwersytet Technologiczny

## CHEMIA ŻYWNOŚCI

Kierunek: **Technologia Żywności  
i Żywnie Człowieka**  
semestr III

### Wykład 7b

**Podstawowe reakcje chemiczne  
przebiegające podczas  
przechowywania i przetwórstwa**  
(brunatnienie w reakcjach karbonyloaminowych  
– reakcja Mailarda itp.)



WYDZIAŁ NAUK O ŻYWNOŚCI I RYBACTWA  
CENTRUM BIOIMMOBILIZACJI I INNOWACYJNYCH  
MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH



# Reakcje nieenzymatycznego brunatnienia żywności

**Brązowy kolor żywności** który pojawia się często podczas przetwórstwa, składowania i samego końcowego przygotowywania jest bardzo typowym zjawiskiem.

Reakcje brunatnienia żywności:

- **katalizowane enzymatycznie**, gdzie w większości przypadków reakcje mają charakter katalitycznego utleniania
- **nieenzymatyczne**.

Reakcje nieenzymatycznego brunatnienia:

- reakcje karmelizacji;
- reakcje Maillarda..

# Karmelizacja

W przypadku **roztworów wodnych mono-, di- i polisacharydów** podczas ogrzewania **w zakresie pH 3-7** nie obserwuje się zdecydowanych zmian chemicznych.

**Topienie czystego cukru** lub **ogrzewanie roztworów wodnych sacharydów** w obecności kwasowych lub zasadowych katalizatorów powoduje szereg następujących po sobie reakcji chemicznych z udziałem cukrów ogólnie nazywanych procesami karmelizacji.

**Karmel techniczny** jest produktem znacznie głębszej termolizy cukrów prostych czy syropu skrobiowego w temperaturze do 250°C, w rygorystycznie kontrolowanych warunkach z **dodatkami**, które katalizują termiczne przekształcenia karmelizowanych sacharydów.

Karmel taki **nie służy jako środek smakowy**, a jako **brunatny barwnik spożywczy**, chociaż nadaje on barwionym produktom charakterystyczny gorzkawy smak.

## Rodzaje i systematyka

Poszczególne karmele różnią się przede wszystkim intensywnością zabarwienia podawanego w absorbancji przy 560 nm oraz w jednostkach EBC (Europejskiej Korporacji Browarniczej).

Niezwykle ważne są też takie wielkości, jak zawartość **4(5)-metylo-imidazolu** oraz **punkt izoelektryczny**.

W Polsce produkuje się tylko jeden rodzaj karmelu, natomiast w świecie produkuje się cztery rodzaje i **10 typów karmeli**:

- (1) **karmel prosty** (*caramel color plain*) - 2 typy;
- (2) **karmel amoniakalny** (*caramel color ammonia process*) -3 typy;
- (3) **karmel siarczynowy** (*caramel color caustic sulfite*) -1 typ;
- (4) **karmel amoniakalno-siarczynowy** (*caramel color ammonia sulfite*) - 4 typy

## Podstawowe wielkości charakteryzujące karmele

Klasa	Rodzaj	Typ	EBC x 10 <sup>3*</sup>	A <sub>510</sub> x 10 <sup>3**</sup>	Sucha pozostałość [%]	4-Mei*** [mg/kg]
I	Zwykły	CP-1	2–12	5–35	55–75	25
		CP-2	15–25	40–80		
II	Siarczykowy	CCS-1	15–25	40–80	62–82	25
III	Amoniakalny	AC-1	16–24	60–90	55–75	200
		AC-2	27–37,5	100–140		
		AC-3	40–54	150–200		
IV	Amoniakalno-siarczykowy	SAC-1	8–16	35–70	55–75	200
		SAC-2	17,5–23	75–100	55–75	
		SAC-3	22,5–37	105–150	55–75	
		SAC-4	40–52	210–270	47–57	

\* Jednostki Europejskiej Korporacji Browarniczej

\*\* Absorbancja przy 510 nm 1% wodnego roztworu karmelu w 10 mm kuwecie kwarcowej

**Karmele** ogólnie dzieli się na te nadające się:

- do barwienia napojów alkoholowych wyżej procentowych oraz piwa,
- napojów bezalkoholowych, ciast, cukierków itp.

# Karmele – właściwości fizyko-chemiczne

**Karmel** jest substancją polimeryczną dającą roztwory koloidalne.

W zależności od punktu izoelektrycznego dzieli się karmele na:

- dodatnie (5,0-7,0);
- ujemne (4,0-6,0);
- spirytusowe (3,0).

**Karmele dodatnie i spirytusowe** wytwarza się wobec nieorganicznych katalizatorów kwasowych, **karmele zasadowe** wobec amoniaku lub niektórych aminokwasów.

## Wady:

Karmele o  $\text{pH} > 6,0$  są podatne na pleśnienie, a o  $\text{pH} < 2,5$  łatwo żywiczeją.

1. **Rozpuszczalność karmelu w wodzie** i jego **lepkość**.

Są to parametry sprzężone. Im niższa lepkość karmelu, tym lepsza jest jego rozpuszczalność.

2. **Stopień skarmelizowania** wpływa na **higroskopijność produktu**.

# Powstawanie karmeli

## SUROWCE

Praktycznie każdy z monomerycznych disacharydów nadaje się do produkcji karmelu, jednak ekonomiczne znaczenie mają właściwie tylko **syropy glukozy i skrobiowe**.

**Chemiczny charakter karmelu** zależy od warunków jego produkcji, a w początkowym stadium jego powstawania także od użytego surowca.

Rodzaj i udział poszczególnych związków barwiących i zapachowych zależy od:

- składu chemicznego i struktury substratów wyjściowych,
- dostępności prekursorów,
- temperatury i czasu jej działania oraz
- aktywności wody i pH,
- kontakt z powietrzem.



# Powstawanie karmeli

1. Karmel zaczyna się powoli tworzyć po dłuższym ogrzewaniu cukru w 100°C, lecz pierwsze indywiduum zostało wyizolowane po ogrzewaniu cukru **powyżej 120°C**.
2. Furanozy są mniej trwałe od piranoz, a monocukry mniej trwałe od dicukrów.
3. Cukry szeregu  $\alpha$  rozkładają się szybciej od cukrów szeregu  $\beta$ .

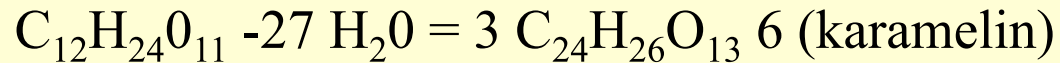
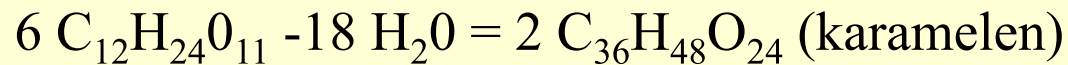
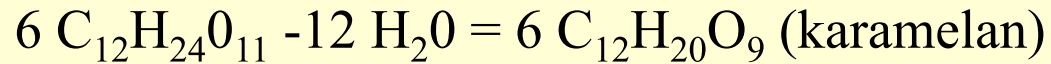
Produkty termolizy cukrów dzielą się między frakcje lotne i nieclotne.

Frakcję lotną stanowią, poza parą wodną, tlenek węgla, ditlenek węgla, metanal, etanal, metanol i etanol



# Powstawanie karmeli

**Wysokocząsteczkowa nietalna frakcja** karmelu otrzymywana bez katalizatora wydaje się zawierać trzy indywidua będące produktami stopniowego odwadniania cukrów:



Struktura tych związków nie jest znana, wiadomo tylko, że **karmelan jest ketozą**, a karmelen aldozą.

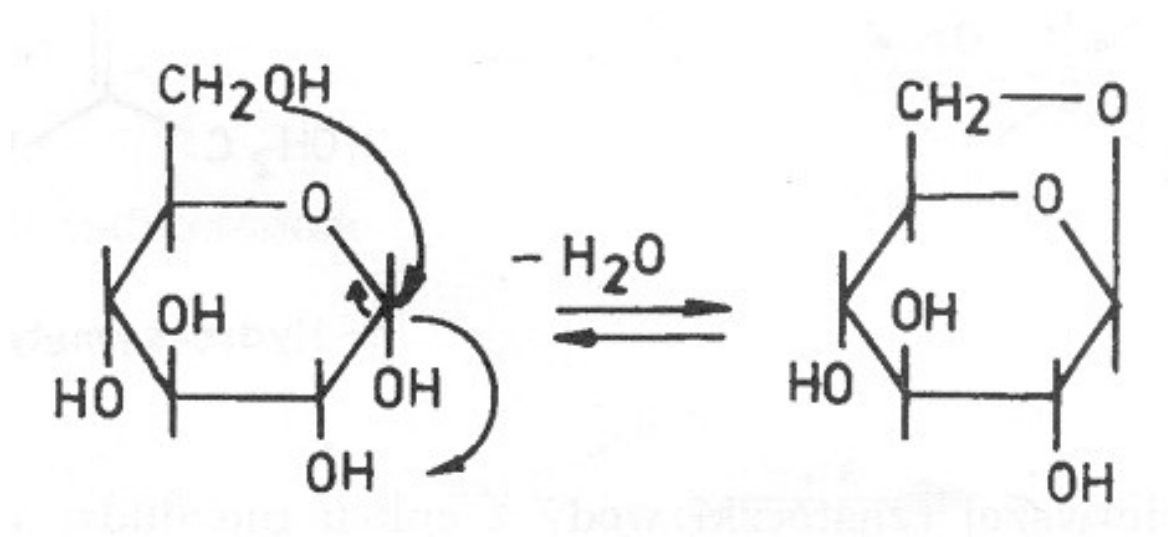
Na proces karmelizacji składa się szereg konkurencyjnych, równoczesnych i następczych reakcji. Rozróżnia się w nim następujące etapy:

1. **reakcje degradacji**,
2. **polimeryzacje i kondensacje**

# Karmelizacja - reakcje degradacji

Katalizowane kwasami lub zasadami reakcje degradacji prowadzące do bezbarwnych lub żółto zabarwionych związków (tzn. takich, które nie mają rozległego układu chromoforowego).

Są to dehydratacje prowadzące do anhydrocukrów.



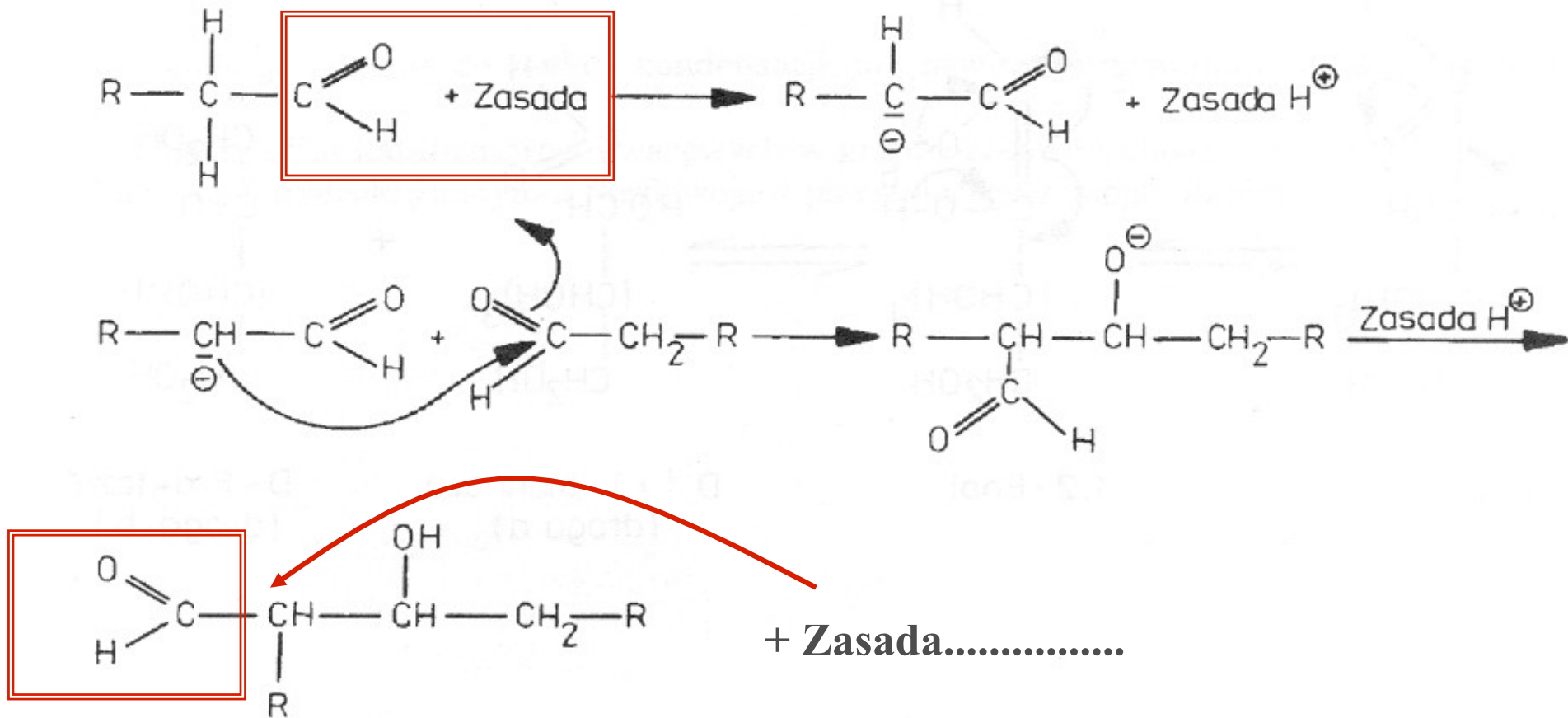
W przypadku ( $\alpha$ -D-glukozy powstaje 1,6- -anhydro- $\beta$ -D-glukoza, zwana lewoglukozanem

Mają też miejsce przekształcenia w pochodne furanu.

Furanozy dają aldehyd-2-furylowy, a piranozy aldehyd 5-hydroksymetylo-2-furylowy.

# Karmelizacja - reakcje polimeryzacji i kondensacji

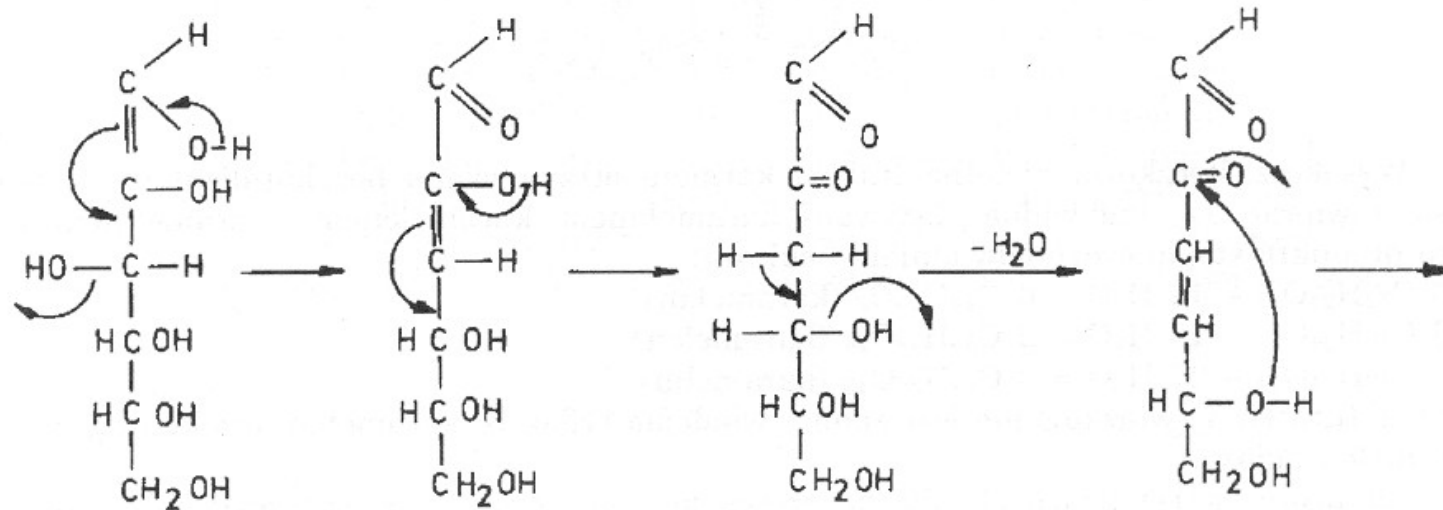
Polimeryzacje i kondensacje prowadzące do intensywnie zabarwionych związków.  
Reakcje kondensacji mają charakter kondensacji aldolowych.



# Karmelizacja sacharozy

Reakcje pierwszego etapu w przypadku sacharozy zaczynają się od **zerwania wiązania glikozydowego**.

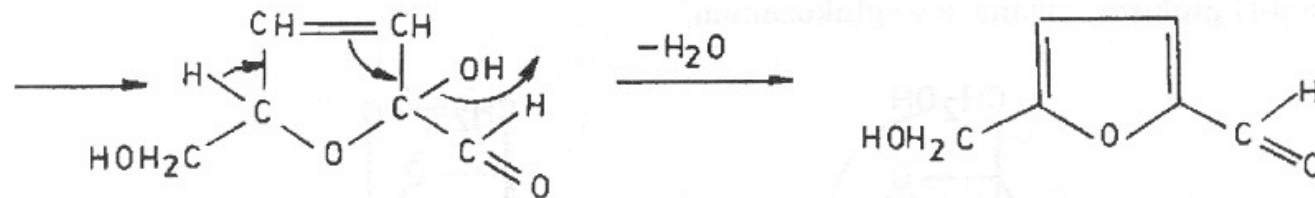
Ułatwiają to **wiązania wodorowe między grupami hydroksylowymi w położeniach 1' i 3'**. W wyniku tego powstaje  **$\alpha$ -D-glukopiranoza i karbokation fruktozylowy**.



3-Dezoksyaldoza

3-Dezoksyosuloza

Osuloza-3-en

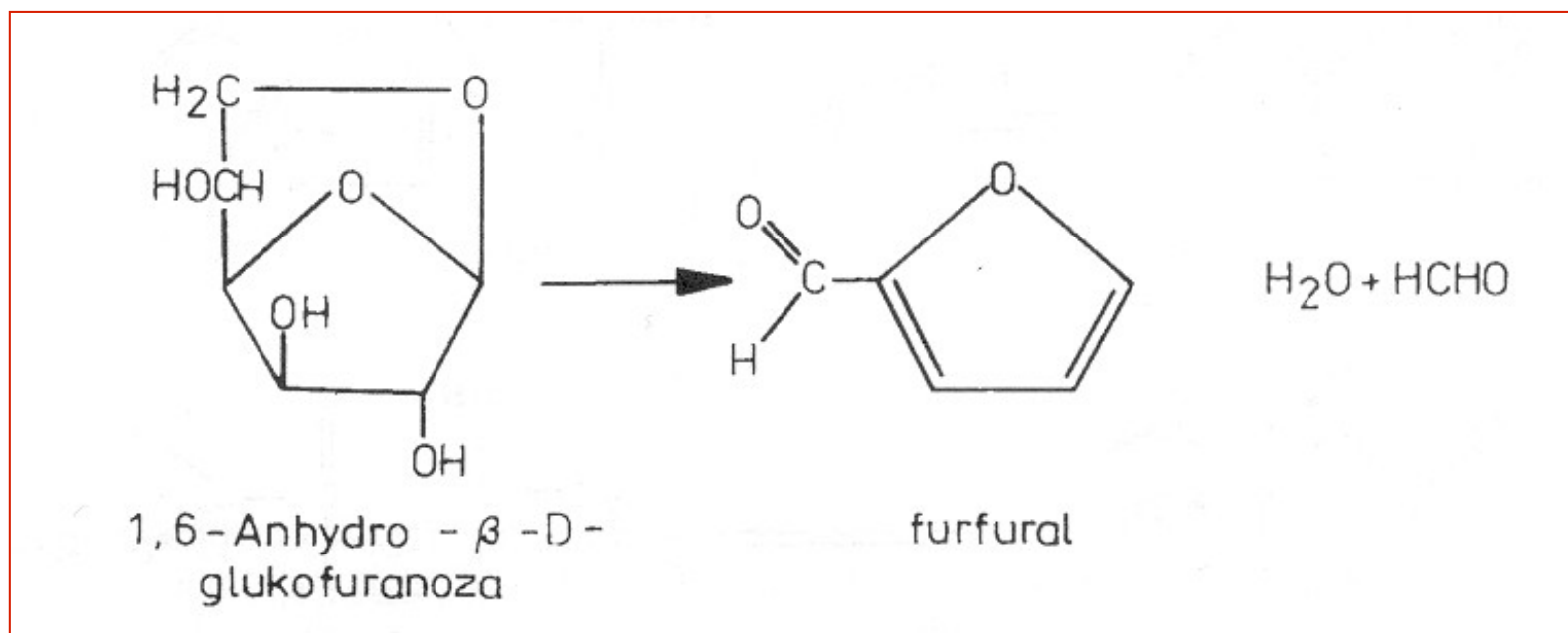


5-Hydroksymetylofurfural

to one prawdopodobnie dają **aldehyd 5-hydroksymetylo-2-furylowy**.

## Prekursory brunatnych substancji w karmelach

Za prekursorsy brunatnych substancji karmelu uważa się furan-2-al (pentozy) i jego 5-hydroksymetylową pochodną (heksozy).



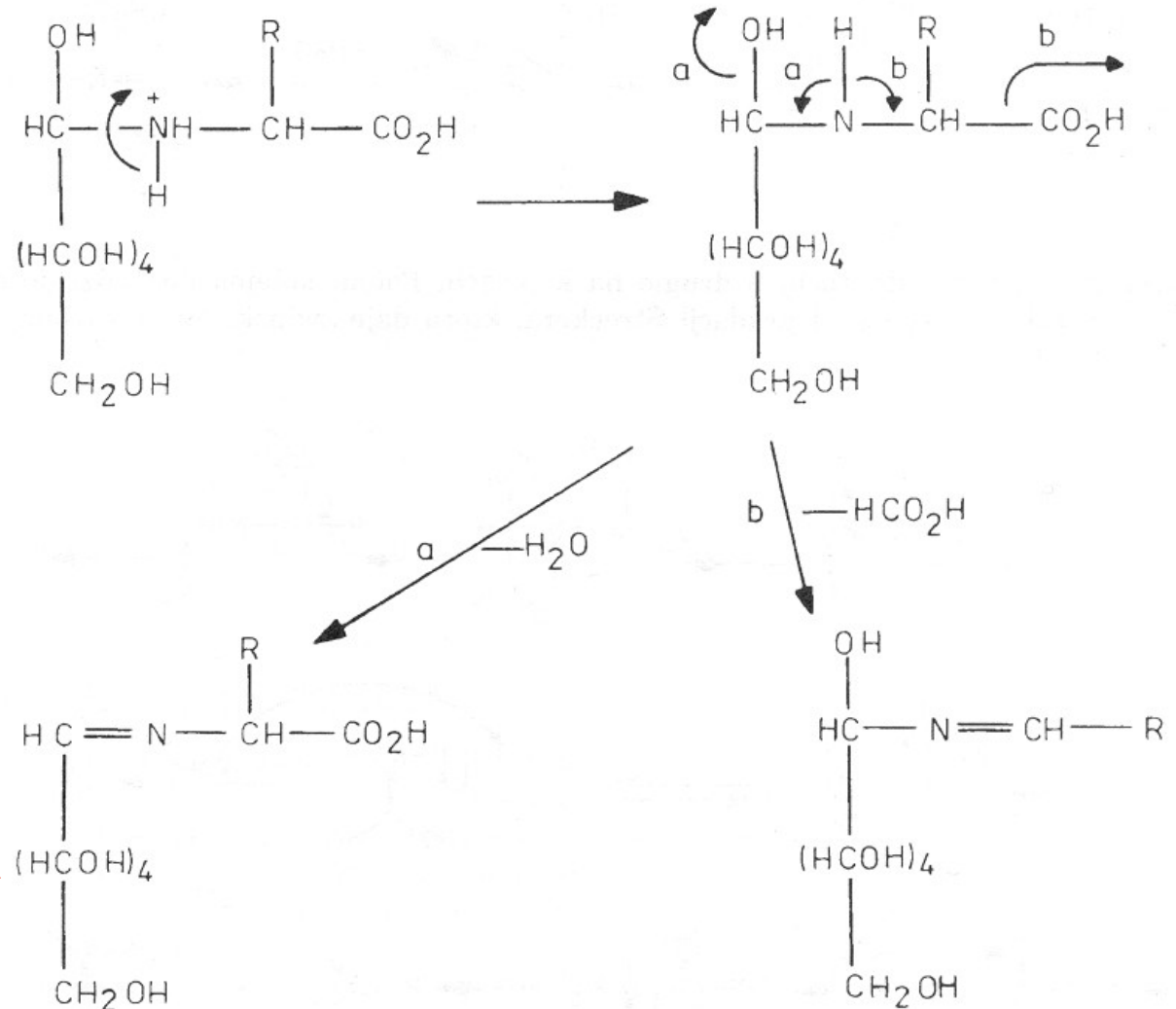
# Melanoidyny

Melanoidyny są to te składniki karmelu, którym zawdzięcza on swoją barwę. Reakcje prowadzące do tych barwników nazywa się reakcjami Maillarda.

Ani struktura melanoidyn, ani droga ich powstawania nie są dokładnie znane.

Istnieją w tym względzie [trzy teorie](#).

Pierwsza z nich, opracowana przez Hodge'a, zakłada, że **najpierw zachodzi reakcja cząsteczki cukru z aminokwasem na aldozyloaminokwas**

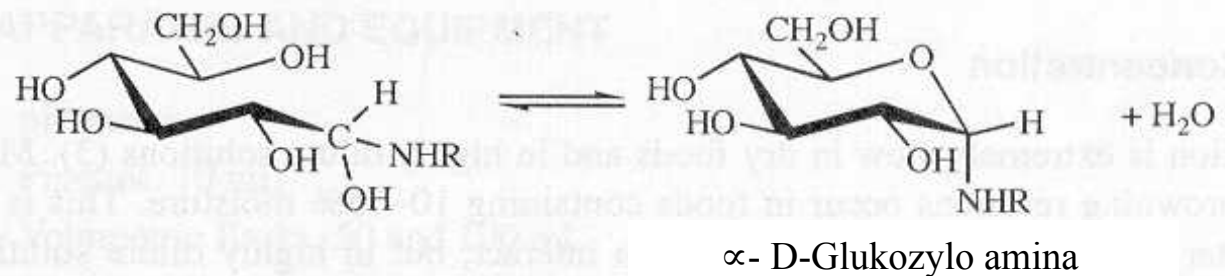
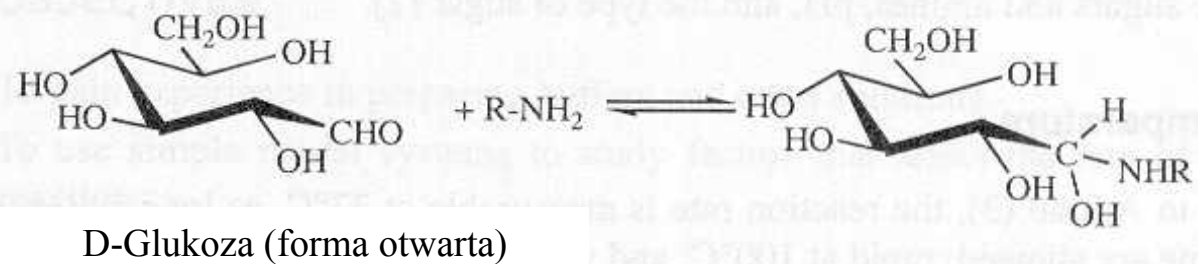
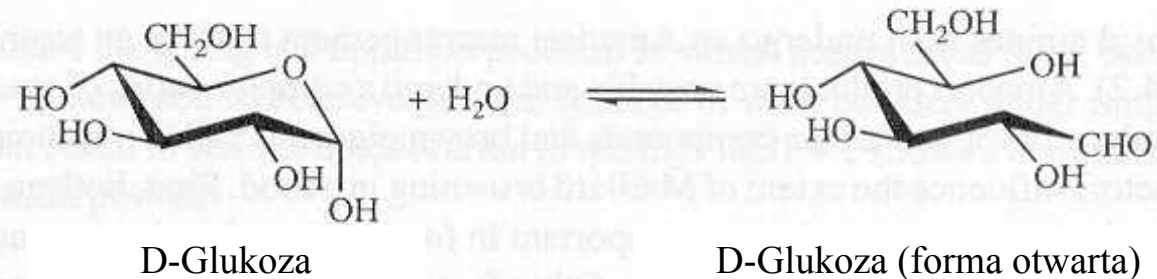


# Reakcja Maillarda

Jedną z bardziej interesujących z punktu widzenia chemizmu jest **reakcja Maillarda** (nazwa od nazwiska francuskiego chemika zajmującego się takimi reakcjami).

Praktyczne znaczenie w chemii żywności mają reakcje **grupy hydroksylowej -OH**

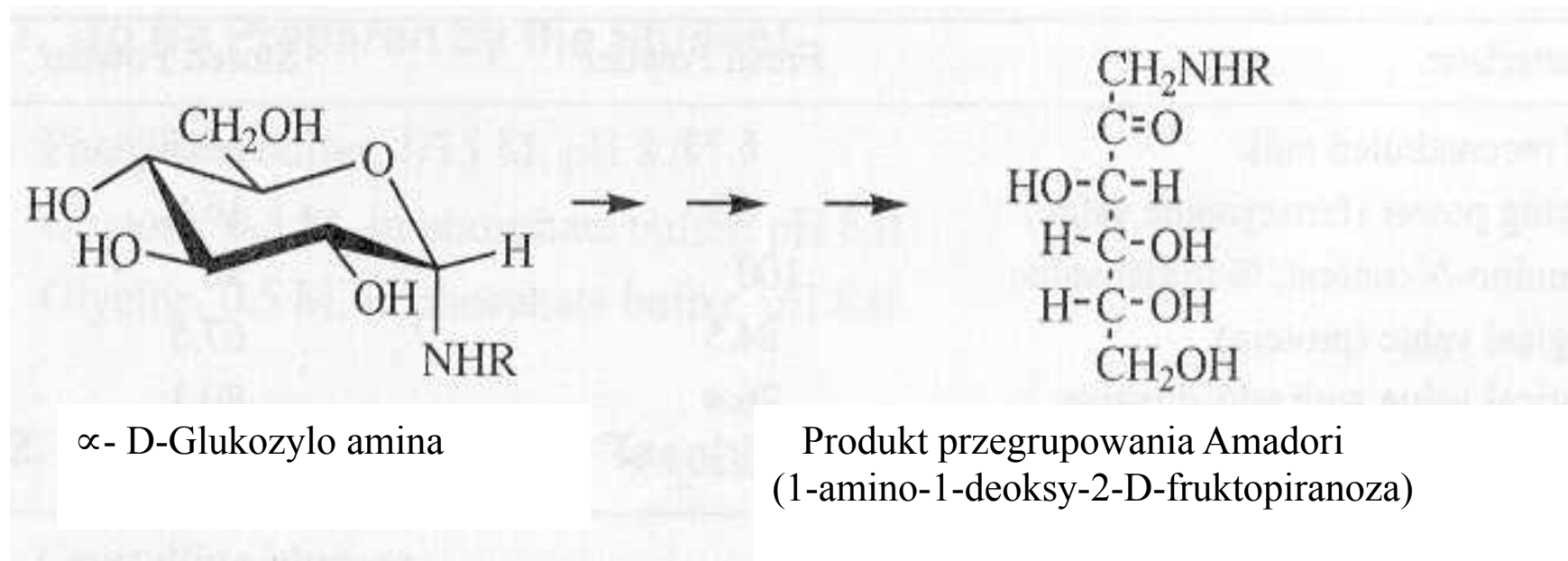
z **N-nukleofilami**, które są  **$\alpha$ -hydroksykwasami**,  **$\alpha$ -aminokwasami**, **nukleotydami**, **białkami**, a nawet **amoniakiem**. Reakcje te prowadzą do brunatnych barwników spożywczych oraz wtórnych aromatów żywności.





# Reakcja Maillarda

Produkty przyłączenia takich N-nukleofili do **aldoz** (aldozyloaminy) ulegają najpierw *przegrupowaniu Amadori* a następnie w kolejnych reakcjach przekształcają się w brunatne produkty nazywane ogólnie karmelem.

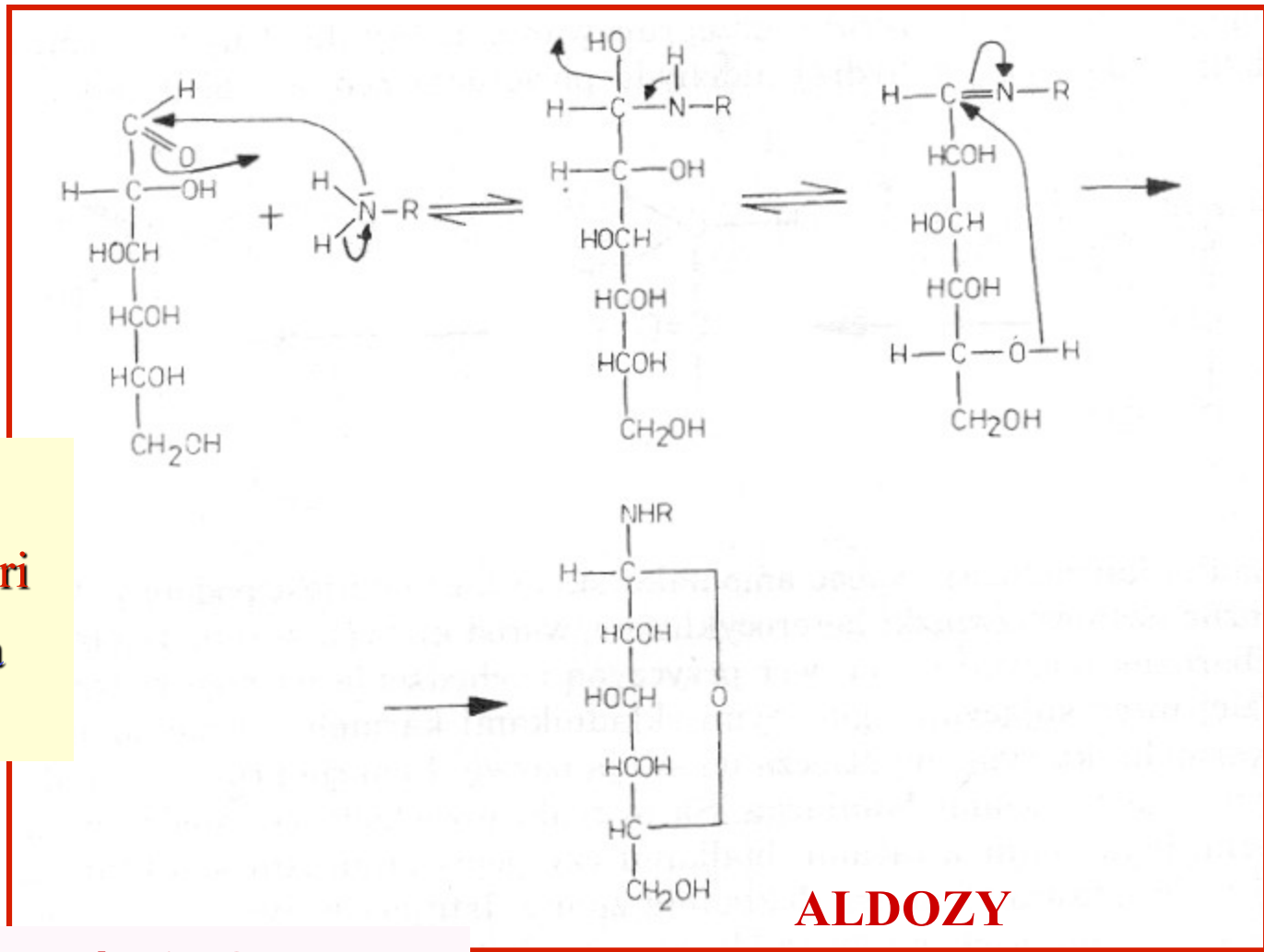


Produkty *przegrupowania Amadori* są niestabilne i przechodzą kolejno przez serię reakcji które ostatecznie prowadzą do **skomplikowanej mieszanki związków** powodujących **zmiany smaku i zapachu** jak również **powstawanie brązowego pigmentu**.

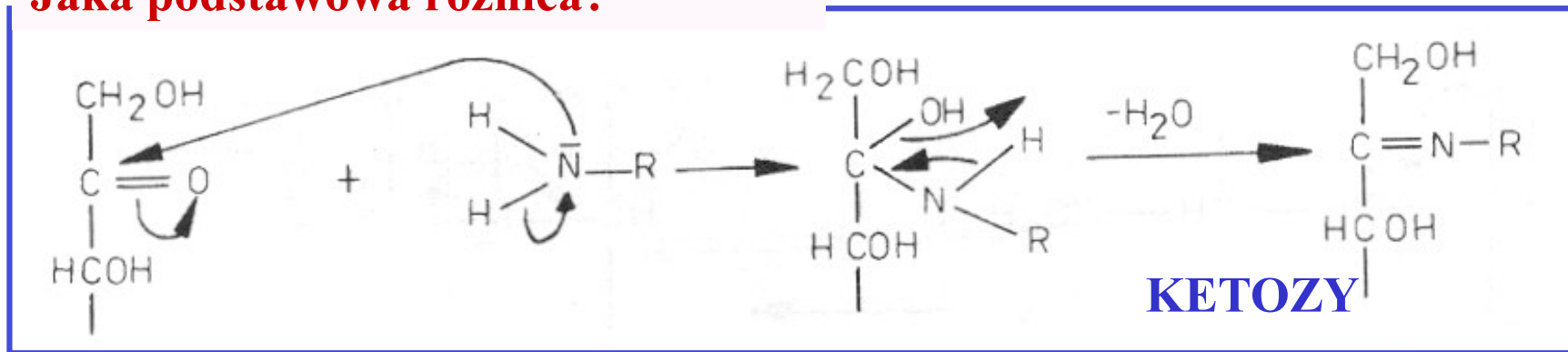
# Melanoidyny

## II etap:

- przegrupowanie Amadori
- przegrupowanie Heynsa (retro-Amadori)

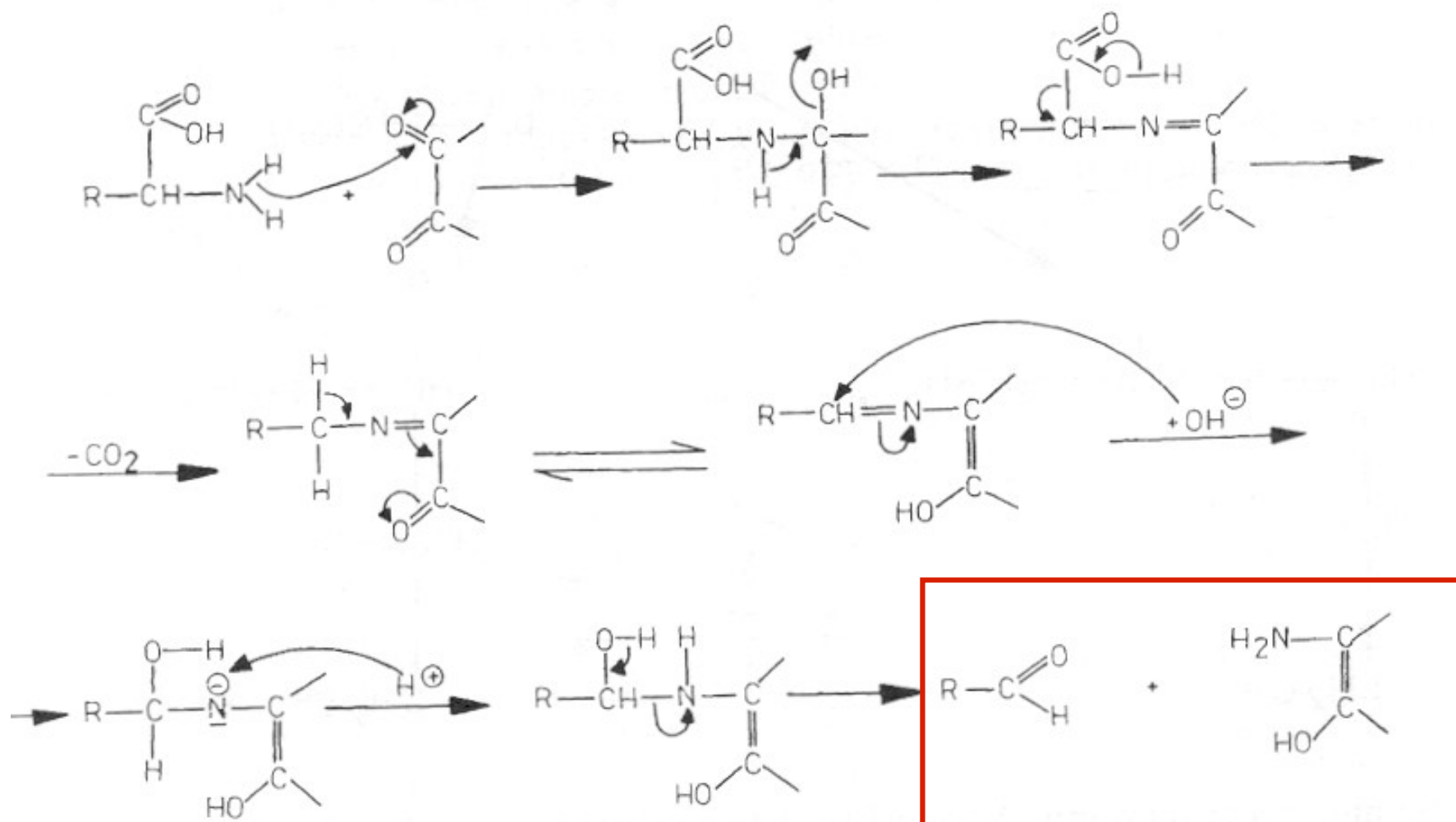


## Jaka podstawowa różnica?



# Degradacja Streckera

Potem kolejno dochodzi do dehydratacji i rozkładu cukrów, degradacji Streckera, która daje związki **aminokarbonylowe, aldehydy i CO<sub>2</sub>**.



## Ciekłe produkty z pirolizy glukozy

Związek	400°C		1000°C		Związek	400°C		1000°C	
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Aldehydy:									
Etanal	+	+	+	+	1-Butanal	+	+	+	-
Propanal	+	+	+	+	1,3-Pentadien-5-al	+	-	-	-
1-Me-Propanal	+	+	+	-					
Ketony:									
Propanon	+	+	+	+	2-Heksanon	+	+	+	-
2-Butanon	+	+	+	+	3-Heksanon	+	+	+	-
2-Pentanon	+	+	+	+	Cykloheksanon	+	+	+	+
4-Me-2-Pentanon	+	+	+	+	2-Me-Cykloheksanon	+	+	+	+
3-Pentanon	+	+	+	+	2-Butenon	+	-	-	-
Cyklopentanon	+	+	+	+	Butandion	+	+	+	+
					2,5-Heksadion	+	+	+	+
Węglowodory:									
Benzen	+	+	+	+	Etylobenzen	+	+	+	+
Toluen	+	+	+	+	Tri-metylobenzeny:				
o-Ksylen	+	+	+	+	1,3,5-	-	+	+	+
m-Ksylen	+	+	+	+	1,2,3-	-	+	+	+
p-Ksylen	+	+	+	+	1,2,4-	-	+	+	+
Izopropylobenzen	-	+	+	+	1,2-Dimetylnaftalen	-	-	-	+
1,2-Dietylobenzen	-	-	-	+					

## **Do samodzielnego przygotowania.....**

Z.E. Sikorski – Chemia żywności, WNT, Warszawa 2002

Rozdz. 12. Witaminy (str. 381-407)

Rozdz. 14. Barwniki (str. 431-457)

Rozdz. 15. Substancje zapachowe (str. 459-490)