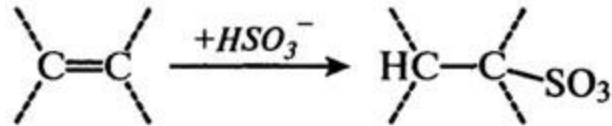


Реакция карамелизации

Карамелизация - прямой нагрев углеводов, особенно сахаров и сахарных сиропов, способствует протеканию комплекса реакций, называемых карамелизацией. Реакции катализируются небольшими концентрациями кислот, щелочей и некоторых солей. При этом образуются коричневые продукты с типичным карамельным ароматом.

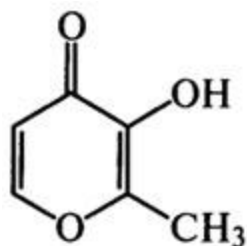
Умеренный (начальный) нагрев сахарных растворов приводит к аномальным изменениям, разрыву гликозидных связей, образованию новых гликозидных связей. Сопряженные двойные связи адсорбируют свет определенных длин волн, придавая продуктам коричневый цвет.

Обычно для получения карамельного цвета и запаха используется сахароза. Нагреванием раствора сахарозы в присутствии серной кислоты или кислых солей аммония получают интенсивно окрашенные полимеры ("сахарный колер") для применения в различных пищевых продуктах – при производстве напитков, карамели и др. Стабильность и растворимость этих полимеров увеличивается в присутствии HSO_3^- -ионов:

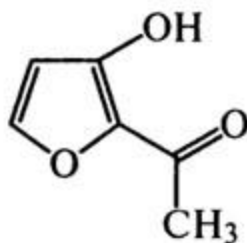


Скорость реакции образования карамельных пигментов увеличивается при увеличении температуры и pH. В отсутствие буферных солей может образоваться полимерное соединение гумин с горьким вкусом (средняя формула $C_{125}H_{188}O_{80}$); при производстве пищевых продуктов с этим необходимо считаться и не допускать его образования.

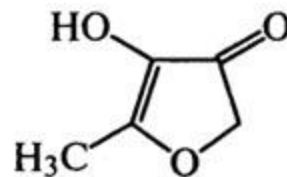
Комплекс реакций, имеющих место при карамелизации, приводит к образованию разнообразных кольцевых систем с уникальным вкусом и ароматом. Так, мальтол (3-гидрокси-2-метилпиранон) и изомальтол (3-гидрокси-2-ацетилфуран) имеют запах печеного хлеба, 2-Н-4-гидрокси-5-метилфуранон – аромат жареного мяса. Кроме того, эти продукты имеют сладкий вкус, что также определяет их положительную роль в пищевых продуктах.



мальтол



изомальтол



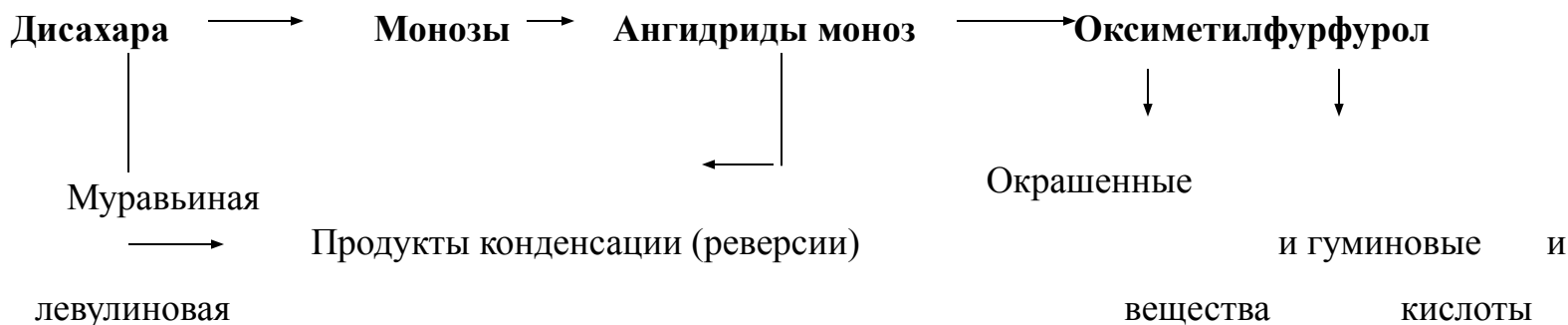
2-Н-4-гидрокси-
5-метилфуранон-3

Необходимо отметить двойственную функцию мальтола и изомальтола. Сами по себе они имеют сильный карамельный аромат и обладают сладостью. Кроме того, мальтол влияет на текстуру пищевого продукта, давая эффект большей «бархатистости». Изомальтол, по сравнению с мальтолом, примерно в 6 раз более эффективен по показателю сладости.

Основным является реакция дегидратации - отщепление от молекулы глюкозы одной или двух молекул воды, а образовавшиеся продукты соединяются друг с другом или с молекулой сахарозы; или может отщепиться три молекулы воды с образованием оксиметилфурфуrolа, дальнейшие превращения которого сопровождаются разрушением углеродного скелета и образованием разнообразных продуктов декструкции (муравьиная, леволиновая кислоты).

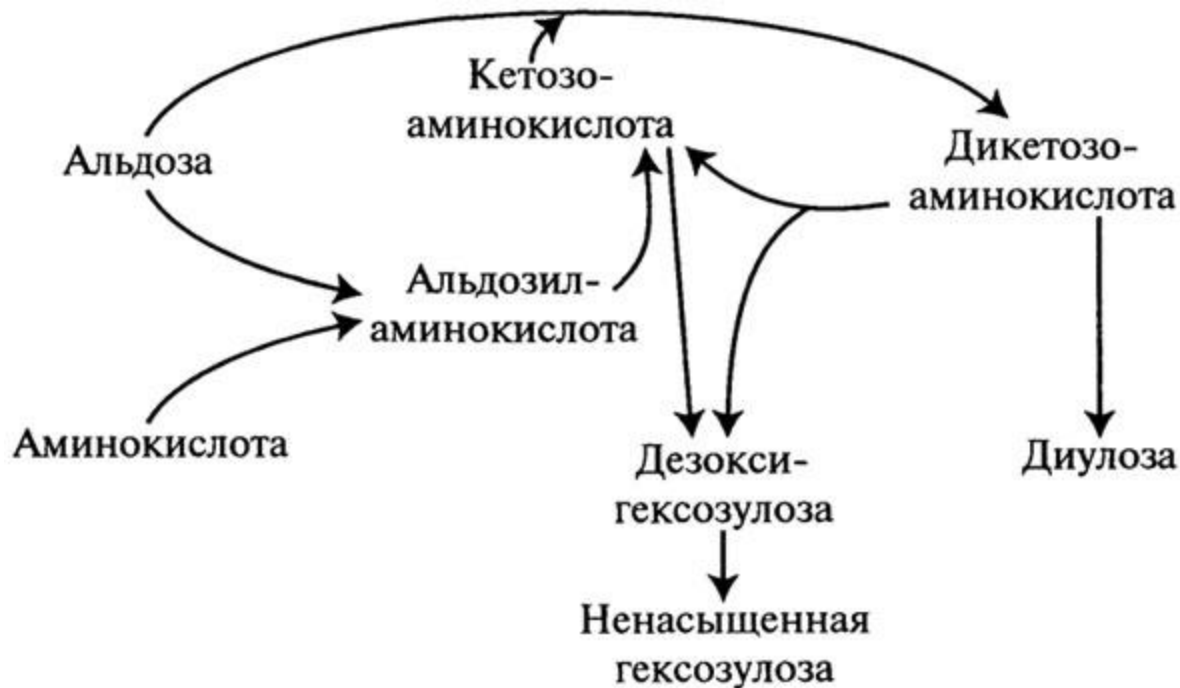
При отщеплении двух молекул воды от сахарозы образуется карамелан $C_{12}H_{18}O_9$ – растворимое в воде соединение желтого цвета, при отщеплении трех – карамелен $C_{36}H_{50}C_{25}$, имеющий ярко-коричневый цвет, затем – карамелин, трудно растворимое в воде соединение. Степень полимеризации образовавшихся продуктов может быть различной. Если концентрация углеводов невелика (10-30%), то легче протекает образование оксиметилфурфуrolа, при повышенных концентрациях (70-80%) активней идут процессы конденсации.

В общем упрощенном виде схему превращений сахаров при нагревании можно представить следующим образом:

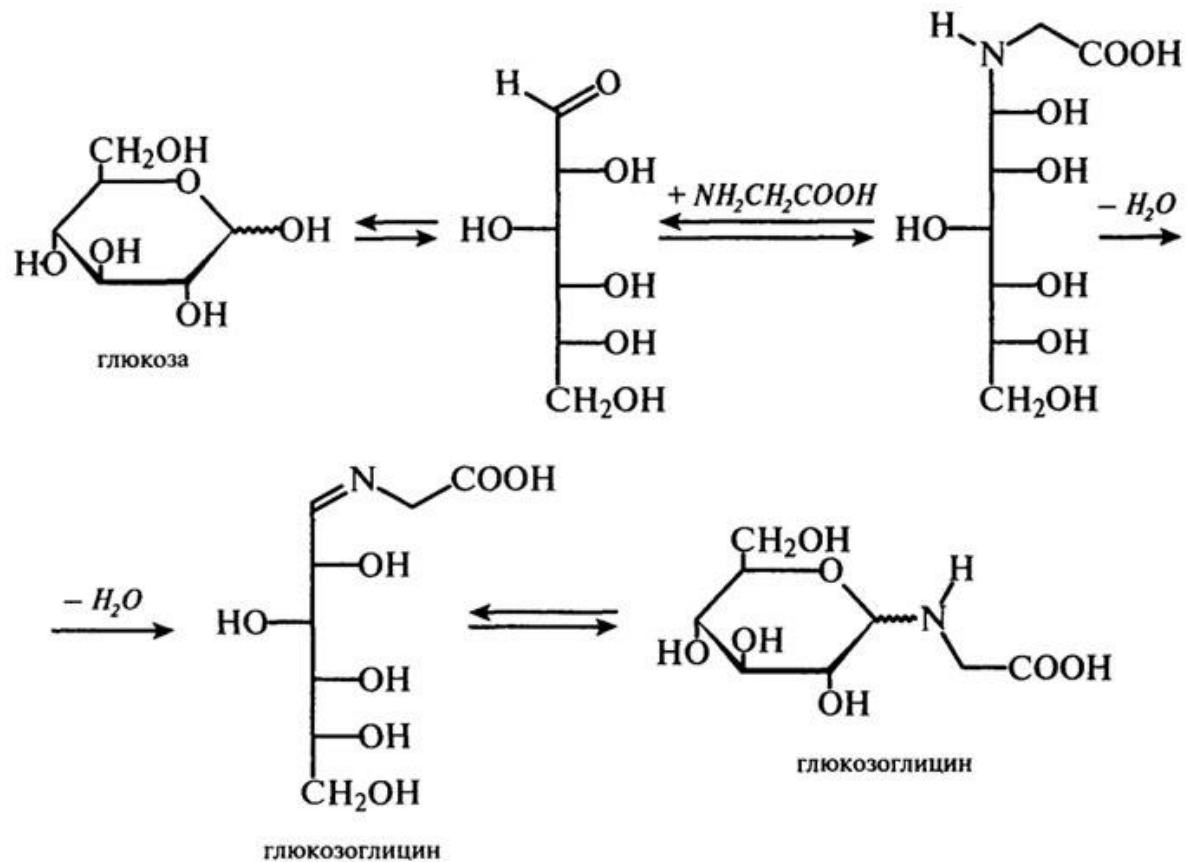


Реакция Майяра (меланоидинообразование)

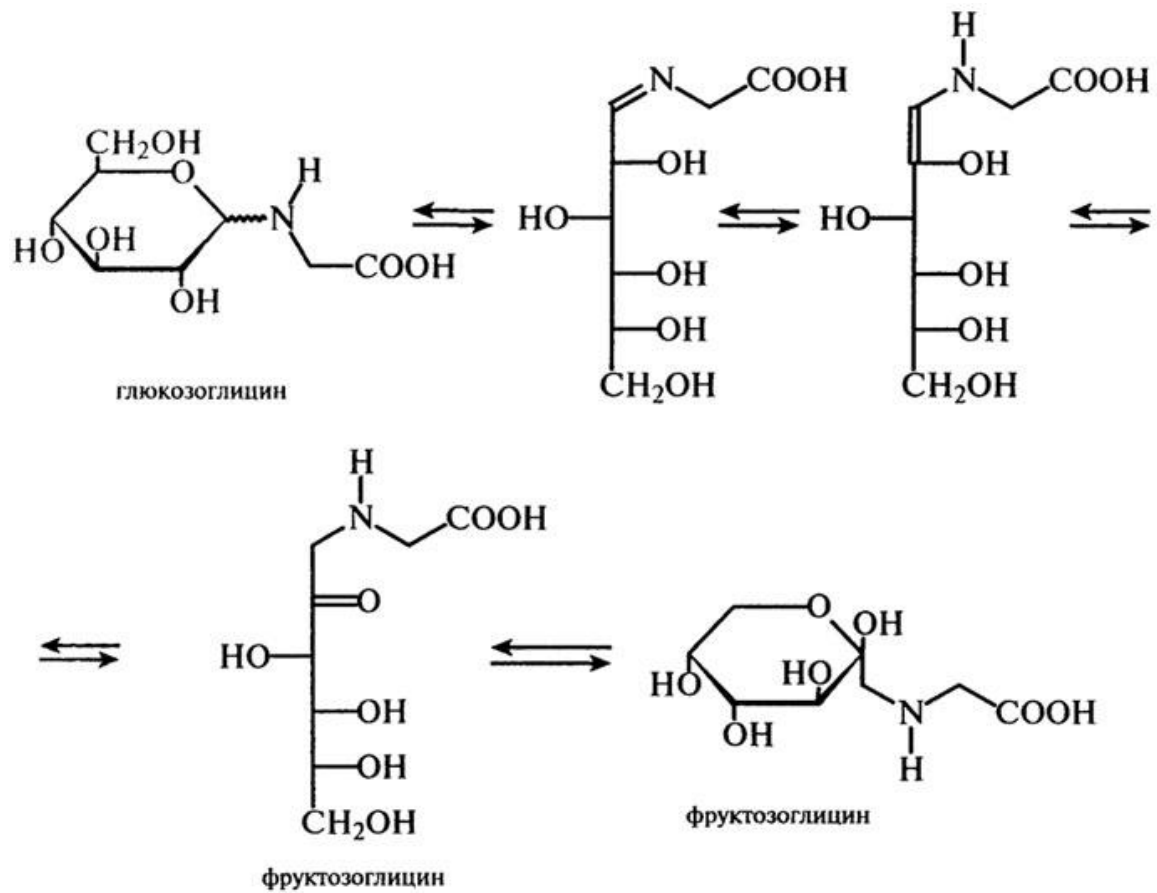
Реакция Майяра является первой стадией реакции неферментативного потемнения пищевых продуктов. Для протекания реакции требуется наличие редуцирующего сахара, аминного соединения (аминокислоты, белки) и немного воды.



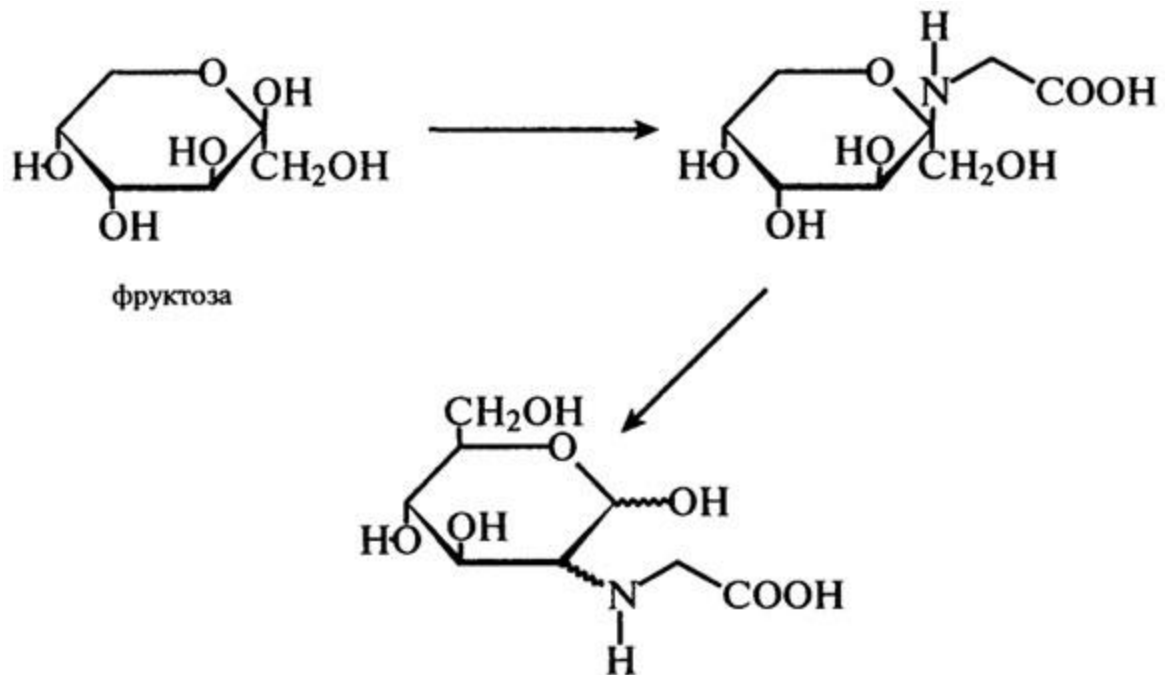
Схематическое изображение превращений при потемнении пищевых продуктов



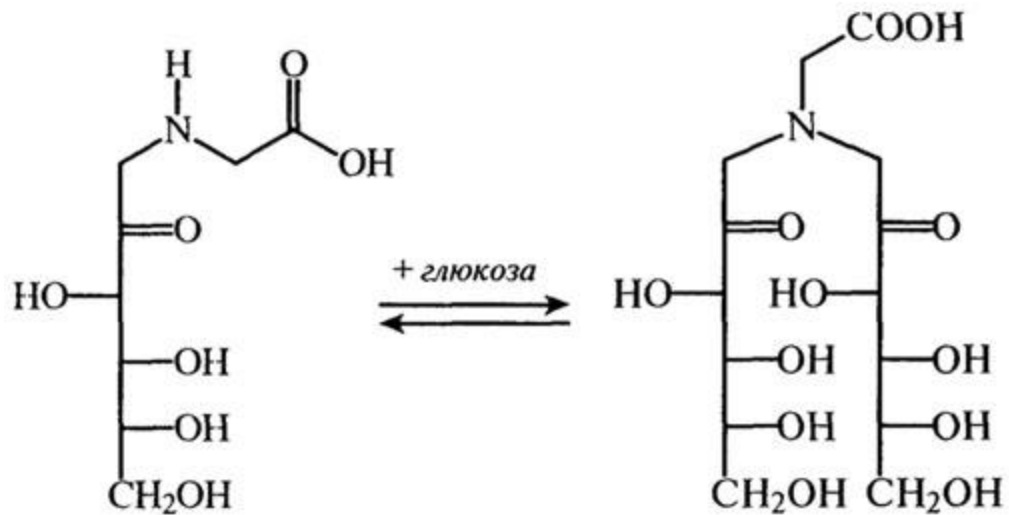
Образование глюкозоамина – начальная стадия реакции Майяра



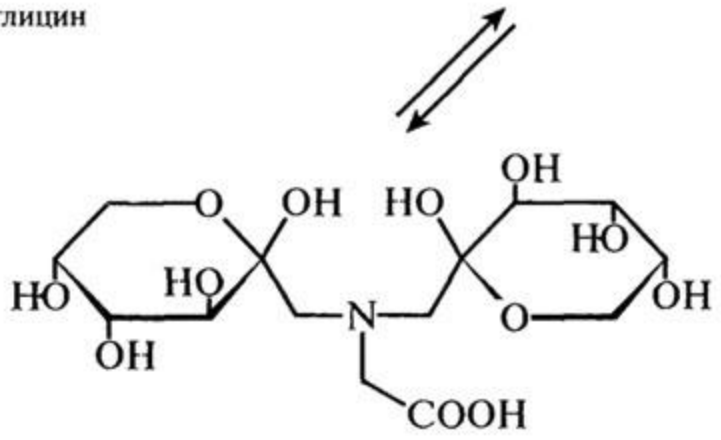
Образование кетозоамина (перегруппировка по Амадори)



Перегруппировка Хейтса (образование глюкозамина из кетоз)

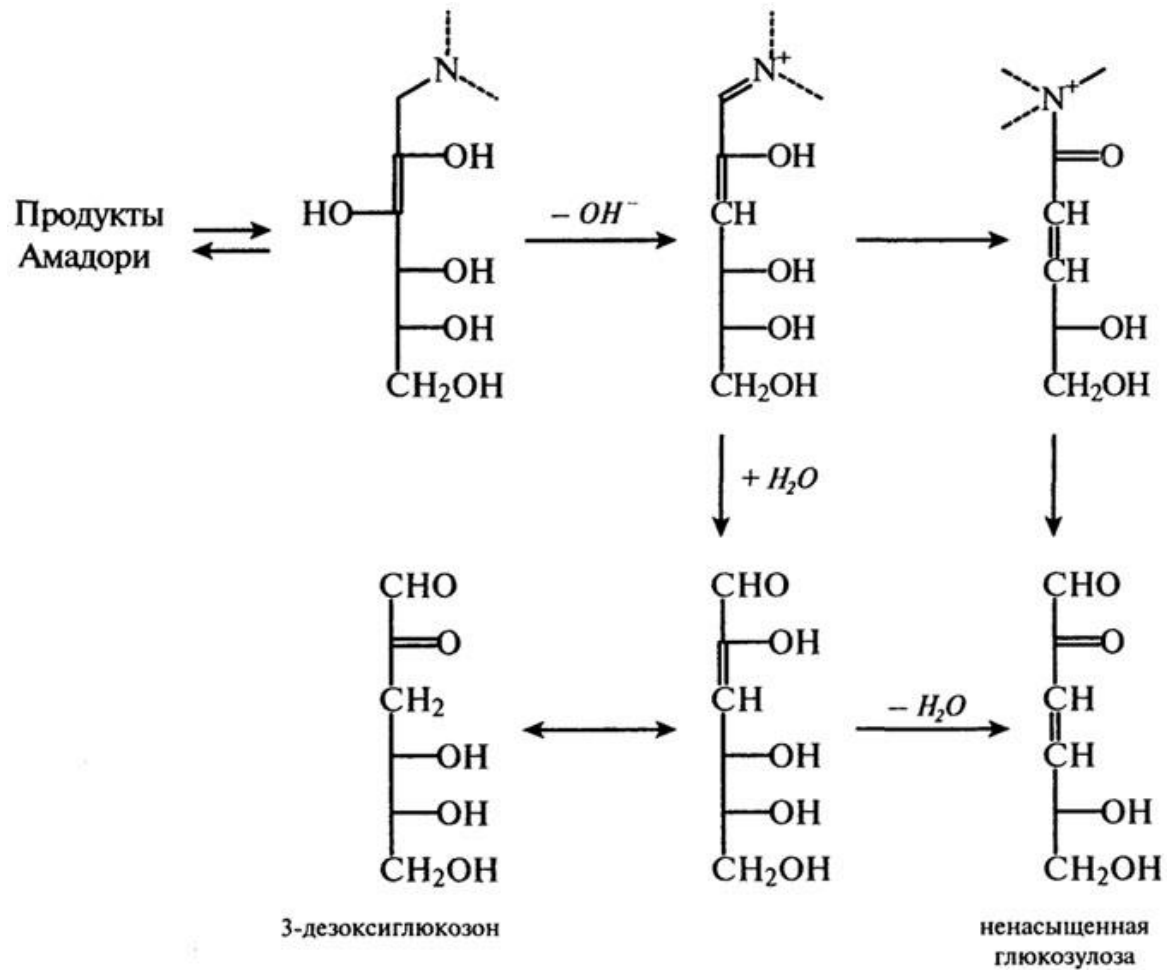


фруктозоглицин



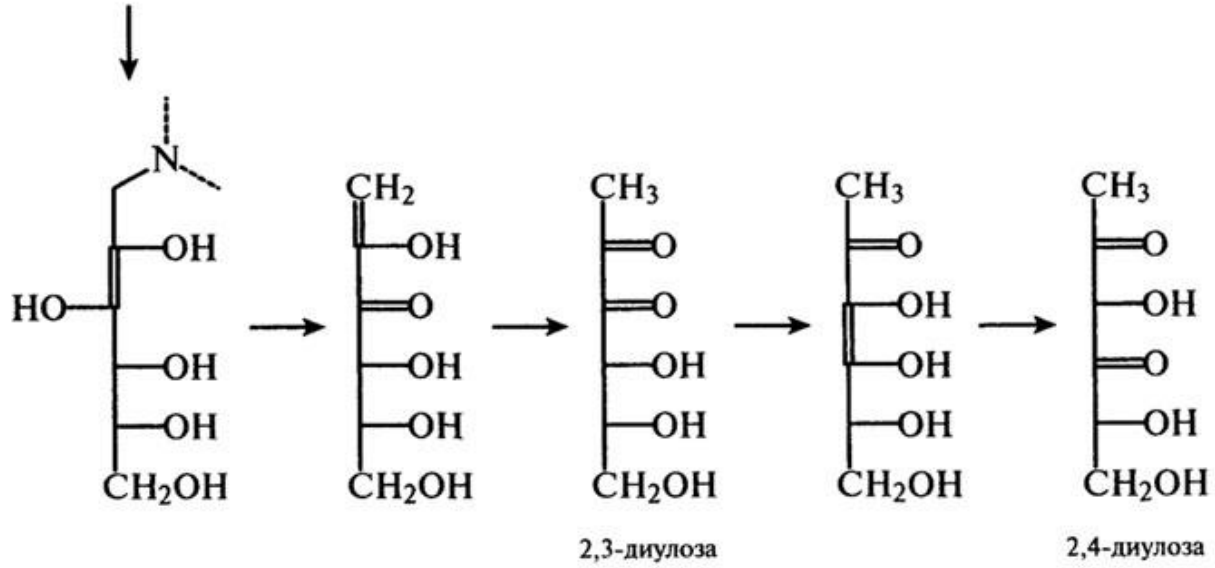
дифруктозоглицин

Образование дифруктозоглицина (последующая перегруппировка по Аматори)



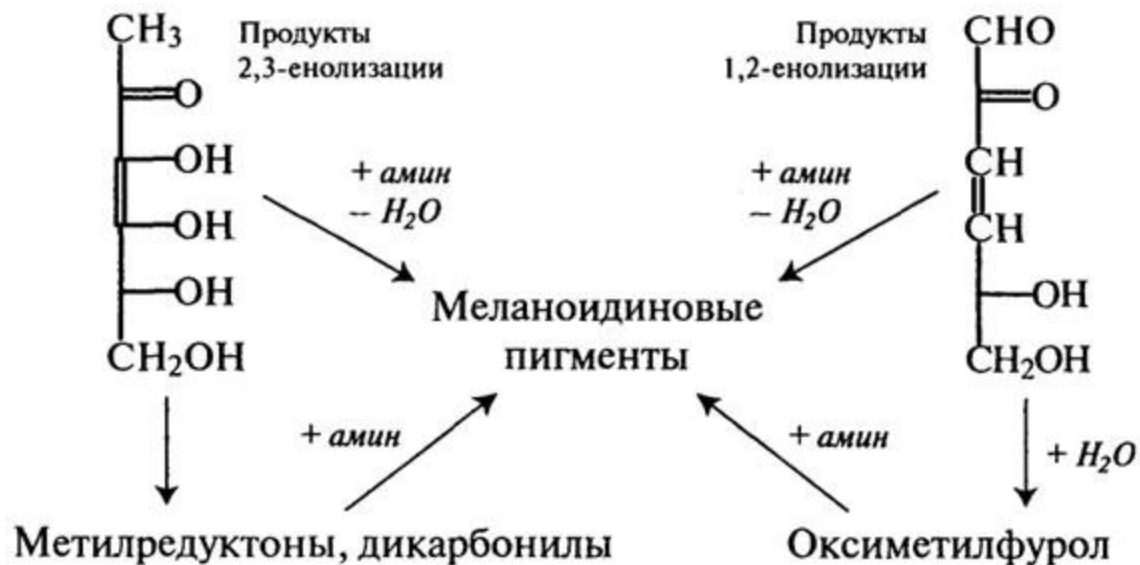
Распад продуктов Амадори (1,2-енолизация)

Продукты Амадори



Распад продуктов Амадори (2,3-енолизация)

Образование пигментов – сложная реакция и труднее поддается определению. Считается, что в образовании пигментов участвуют альдольная конденсация карбонильных промежуточных соединений или продуктов их последующих реакций (см. рис. 3.22). На этой стадии в реакцию опять вступают аминокислоты, что приводит к образованию азотсодержащих пигментов, называемых *меланоидинами*.

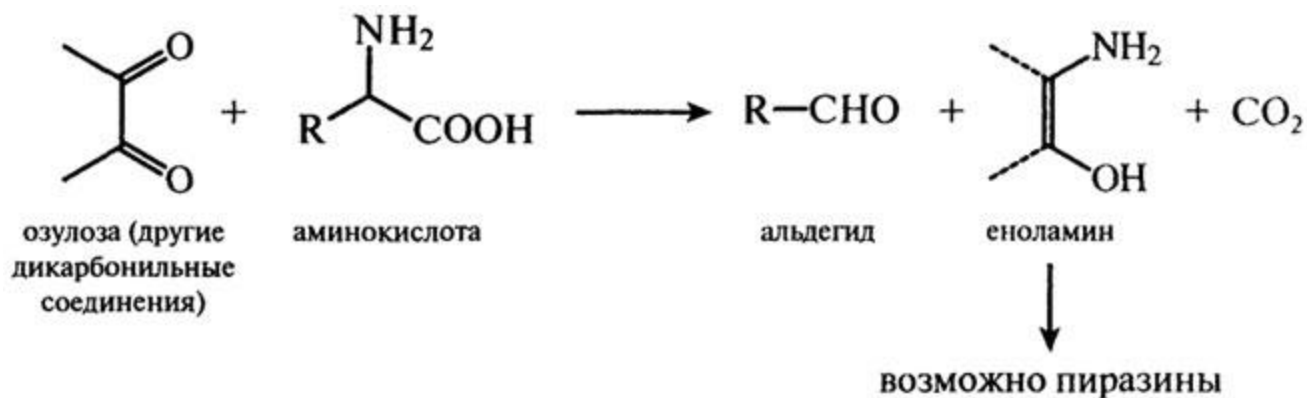


Образование меланоидиновых пигментов

В реакции Майяра участвуют белки и аминокислоты, очевидно, что имеет место определенная их потеря, как нутриента питания.

Реакции Майяра характерна не только для лизина, но и для других важных аминокислот – L-аргинина и L-гистидина. Все это говорит о том, что если реакция потемнения имеет место при производстве, консервировании и хранении пищевых продуктов, обязательно имеет место потеря некоторых аминокислот (в том числе незаменимых) и пищевой ценности. Причем в ряде случаев даже относительно мягкие условия обработки могут давать довольно большие потери. При воздействии в технологических операциях даже небольших температур в течение короткого промежутка времени в присутствии редуцирующих сахаров возможна потеря аминокислот (особенно основных) за счет реакции Майяра.

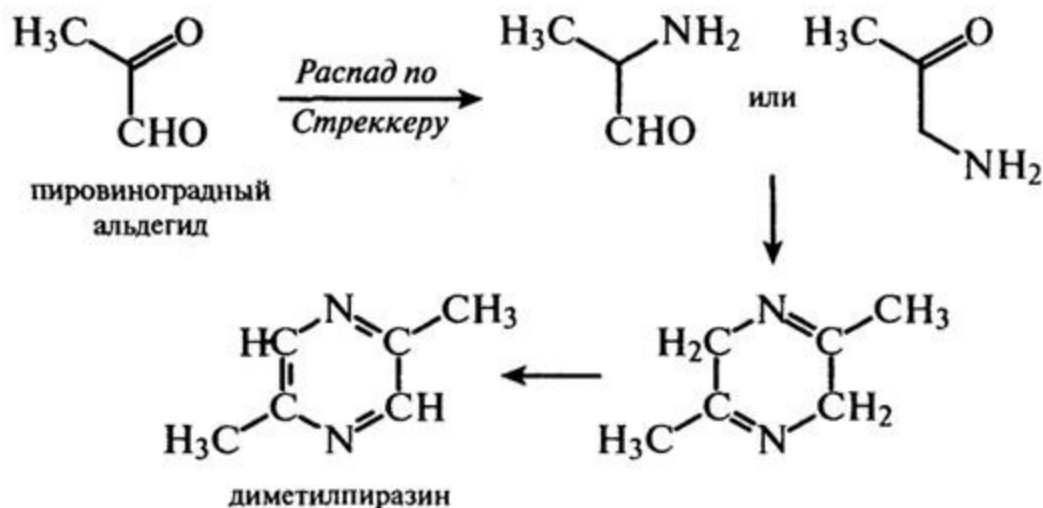
Потеря аминокислот может происходить не только при образовании меланоидиновых пигментов, но и за счет реакции распада по Стреккеру, который сопровождает эти превращения. Распад по Стреккеру (см. рис. 3.23) включает взаимодействие дикарбонильных промежуточных продуктов реакции меланоидинообразования и аминокислот.



Распад по Стреккеру

Эту реакцию используют, чтобы получать продукты с разным ароматом – шоколада, меда, хлеба и др. Образование ароматических веществ в общем виде представлено на рис. 3.24.

Можно отметить два основных пути формирования летучих ароматических веществ: 1,2- и 2,3-енолизация в результате упоминавшегося выше распада кетозоаминокислот. Меньшая роль принадлежит 1,2-енолизации, продуктами которой являются оксиметилфурфурол (из гексоз) и фурфурол (из пентоз). 3-Дезоксиулозы могут вступать в реакцию с аминными соединениями, дающую пиррольные альдегиды. В результате 2,3-енолизации образуется более широкий спектр продуктов реакции, включая дигидропираноны и фураноны.



Образование ароматических веществ

Влияние pH. Величина pH среды имеет значение для реакции Майяра. Из предполагаемого механизма можно заключить, что потемнение может быть менее значительным в сильноокислой среде, поскольку в этих условиях аминогруппа изотонируется, и образования глюкозамина происходить не будет. Показано, что при pH 6 имеет место небольшое потемнение, а наиболее благоприятная область pH для реакции 7,8–9,2.

Влажность. Изучение влияния влажности на систему D-ксилоза + глицин показало, что при очень низком и при очень высоком содержании влаги ($a_w = 0$ или $a_w = 1$) не наблюдается потемнения, максимальное же потемнение имеет место при промежуточных влагосодержаниях (см. гл. 10).

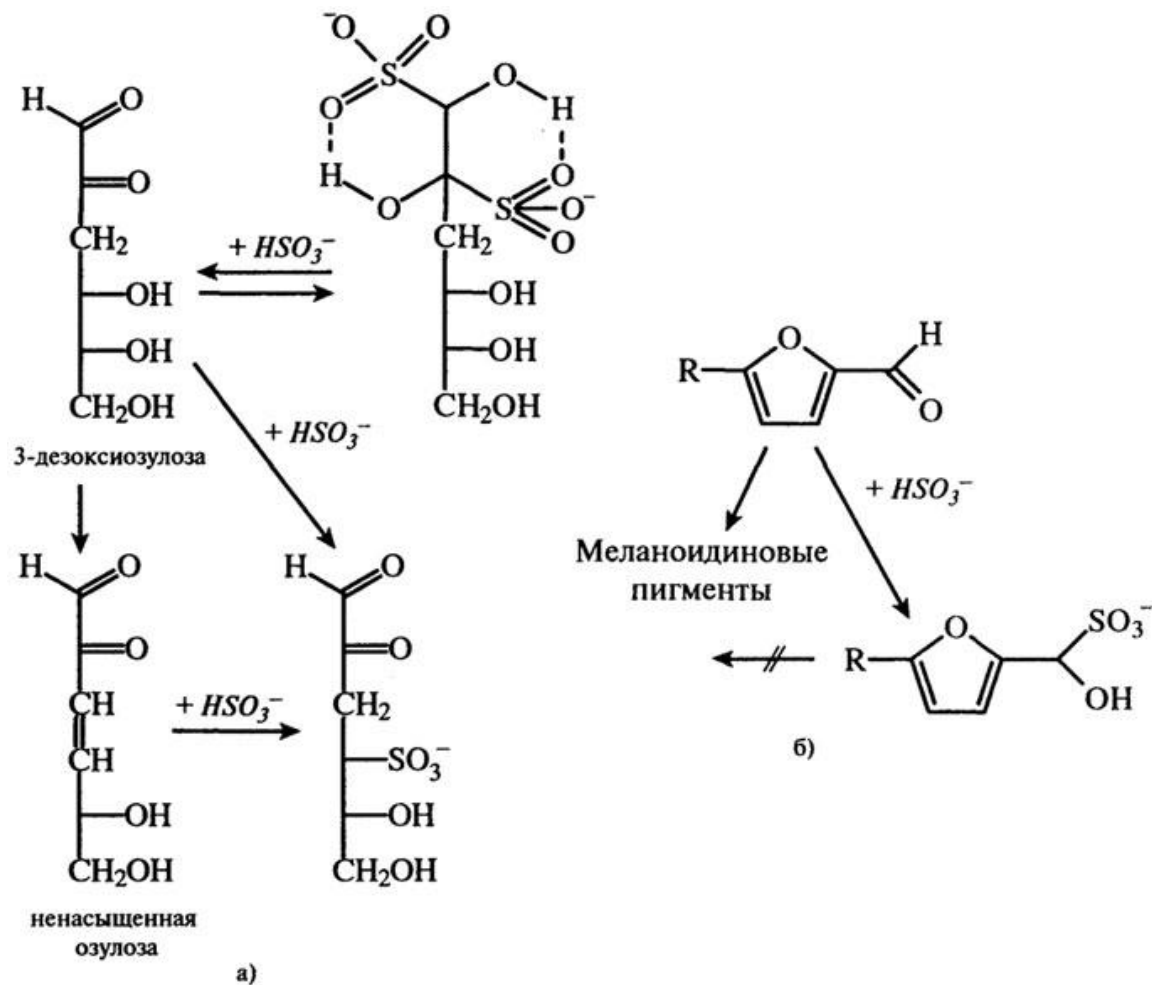
Температура. Наблюдается увеличение скорости реакции при повышенных температурах. Повышение температуры на 10°C дает увеличение скорости в 2–3 раза.

Ионы металлов. Установлено повышение интенсивности потемнения в присутствии ионов меди и железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), ионы Na^+ эффекта не давали.

Структура сахара. Наблюдается уменьшение способности образовывать коричневые пигменты в рядах: D-ксилоза – L-арабиноза (пентозы); D-галактоза – D-манноза – D-глюкоза – D-фруктоза (гексозы); мальтоза – гексозы – лактоза – сахароза (дисахара). Степень образования пигментов прямо пропорциональна количеству открытых цепей (свободный карбонил) сахара в растворе. Это подтверждает, что аминный азот реагирует с открытой цепью, как обсуждалось выше.

Если образование коричневых пигментов для пищевых продуктов нежелательно, можно ингибировать протекаемые реакции, например, значительным снижением влажности (для сухих продуктов), снижением концентрации сахара (разведением), рН и температуры (для жидких продуктов). Можно удалить один из компонентов субстрата (обычно, сахар). Например, при получении яичного порошка, чтобы не допустить появления запаха, перед сушкой добавляют глюкозооксидазу, что приводит к разрушению D-глюкозы и образованию D-глюконовой кислоты:





Возможные механизмы защитного действия гидросульфит-иона при потемнении пищевых продуктов

В заключение следует отметить важные моменты относительно реакции меланоидинообразования, которые должен знать и учитывать пищевик-технолог.

Образование меланоидиновых пигментов может быть желательно или нежелательно, так же как и развитие запаха – в зависимости от вида продукта.

Может иметь место потеря незаменимых аминокислот (особенно лимитирующих), т. е. потеря питательной ценности продукта.

Есть единичные публикации, в которых указывается, что некоторые продукты реакции Майяра могут быть мутагенными. В частности, приводятся данные о мутагенности некоторых продуктов реакции D-глюкозы и D-фруктозы с L-лизином или L-глутаминовой кислотой. Эффект был продемонстрирован на примере сальмонеллы TA-100, однако в большинстве работ мутагенность продуктов оспаривается.

Продукты реакций карамелизации и меланоидинообразования и образование ароматических компонентов, сопутствующее этим реакциям, имеют большое значение во многих пищевых производствах для получения продуктов с красивым цветом и характерным ароматом (хлебопечение, производство безалкогольных напитков и пива, кондитерских изделий и др.). В иных случаях (например, при кислотном способе получения глюкозы) образование таких продуктов характеризуется как недостаток, поскольку ухудшает качество получаемых сиропов и ведет к определенной потере важных компонентов перерабатываемого сырья.

Промежуточные продукты реакции Майяра обладают антиокислительной активностью. Есть данные на модельных средах, что продукты реакции потемнения глюкозы и глицина понижают степень поглощения кислорода и образования пероксидов из производных линоленовой кислоты. Это объясняется тем, что промежуточные продукты распада фруктозоамина, соединяясь с пероксидами или свободными радикалами, замедляют окислительный процесс. Соответствующее регулирование реакции Майяра в ходе производства пищевого продукта положительно скажется на его качестве в процессе хранения.

Помимо того, что реакция Майяра сокращает содержание аминокислот, есть доказательства, что образовавшиеся продукты затрудняют усвоение белков. Влияние продуктов реакции Майяра на эффективность использования белка можно показать на следующем примере. У крыс, содержащихся на казеиновом рационе, включавшем 0,2% смеси прореагировавших глюкозы и глицина, наблюдалось замедление роста на 40%. Норма удерживаемого с пищей азота падала с 49 до 31 %. Промежуточные