

Mgr inż. Anna SADOWSKA

Dr inż. Elżbieta BILLER

Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW w Warszawie

## BRUNATNIENIE NIEENZYMATYCZNE WYBRANYCH PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH – SKUTKI NEGATYWNE I POZYTYWNE®

*W artykule przedstawiono rodzaje związków tworzących się podczas reakcji nieenzymatycznego brunatnienia wybranych produktów spożywczych. Związki te oprócz kształtowania w żywności odpowiednich cech sensorycznych cechować się mogą właściwościami kancerogennymi bądź mutagennymi. W artykule opisano negatywne i pozytywne aspekty wynikające z przebiegu reakcji nieenzymatycznego brunatnienia.*

**Słowa klucze:** brunatnienie nieenzymatyczne, reakcje Maillarda, akryloamid, furan, pochodne furanu, melanoidy.

### WSTĘP

W produktach żywnościowych reakcje nieenzymatycznego brunatnienia są reakcjami najczęściej zachodzącymi na skutek ogrzewania [5, 14]. Reakcje te zachodzą pomiędzy cukrami redukcyjnymi i aminokwasami. W ich wyniku powstają związki o brunatnym zabarwieniu [1]. Zainteresowanie reakcjami nieenzymatycznego brunatnienia wynika głównie z faktu, że ich skutkiem są zmiany wartości odżywczej i właściwości sensorycznych produktów spożywczych [10]. Powstające w tych reakcjach związki smakowo-zapachowe i barwne nie zawsze są pożądane. Wśród nich mogą znajdować się substancje potencjalnie kancerogenne bądź mutagenne. Zalicza się do nich m.in. akryloamid i furan [8]. Produkty reakcji nieenzymatycznego brunatnienia odpowiadają również za właściwości antyoksydacyjne [12].

**Celem artykułu jest przedstawienie skutków negatywnych i pozytywnych brunatnienia nieenzymatycznego, zachodzących podczas ogrzewania wybranych produktów spożywczych.**

### RODZAJE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW SZKODLIWYCH WŚRÓD ZWIĄZKÓW MAILLARDA

W badaniach naukowych prowadzonych w ostatnich latach coraz większą uwagę zwraca się na aktywność żywieniową, fizjologiczną i biologiczną związków Maillarda. Wielu badaczy analizowało ich toksyczność, ponieważ zaczęto je kojarzyć z chorobami takimi jak cukrzyca i nowotwory. Sformułowano również hipotezę, że podczas nieenzymatycznego brunatnienia zachodzącego w żywności, z aminokwasów i białek zawartych w mięsie powstają mutagenne i kancerogenne heterocykliczne aminy. Do innych szkodliwych produktów reakcji Maillarda zalicza się m.in.: akryloamid, związki zawierające podwójną grupę karbonylową, furan, pyrole, tiazole i ich pochodne oraz imidazole [12].

#### AKRYLOAMID

W 2002 roku szwedzcy naukowcy napisali o nowym zagrożeniu związanym ze spożywaniem produktów poddawanych obróbce cieplnej w wysokiej temperaturze. W produktach

tych wykryto występujący w dużych ilościach toksyczny związek chemiczny – akryloamid. Substancja ta, znana od dłuższego czasu, dopiero od niedawna podejrzewana jest o działanie rakotwórcze. Dotychczas nie przypuszczano, że występuje ona w tak znacznych ilościach i w tak wielu produktach spożywczych. Prawdopodobnie akryloamid tworzy się w wyniku reakcji Maillarda głównie podczas obróbki termicznej produktów bogatych w węglowodany [20]. **Akryloamid został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Nowotworami (IARC) za związek prawdopodobnie kancerogenny dla człowieka.** Badania nad jego toksycznością są nadal prowadzone m.in. przez WHO [6]. Wpływ akryloamidu na organizmy żywe badano na zwierzętach. U szczurów karmionych produktami zawierającymi duże dawki akryloamidu obserwowano zapadalność na raka. Udowodniono również, że akryloamid powoduje zmiany genetyczne w komórkach zwierzęcych, wpływa na reprodukcję oraz uszkadza system nerwowy [20]. Dotychczas żadne z przeprowadzonych badań nie wykazało jednoznacznie, że akryloamid występujący w żywności jest przyczyną powstawania nowotworów u ludzi. Jednak ze względu na widoczne, niekorzystne skutki wskazujące na jego toksyczność monitoruje się jego zawartość w produktach spożywczych. **Do szkodliwych następstw nagromadzenia akryloamidu w organizmie ludzkim zalicza się m.in.: odczuwanie zimna, mrowienie w kończynach dolnych, odczuwanie słabości w dłoniach i stopach** [17]. Związek ten w organizmie człowieka może być metabolizowany do glicidoamidu. Jest to reaktywna substancja uważana za mutagenną i jest ona składową nowotworów [6]. Mechanizm tworzenia akryloamidu w żywności nie został jeszcze dokładnie zbadany. Jedną z hipotez zakłada, że powstaje on w wyniku reakcji glukozy z asparaginą w podwyższonej temperaturze [21]. **Akryloamid tworzy się podczas cieplnej obróbki żywności, tj. podczas gotowania, pieczenia, prażenia, smażenia, czy sterylizowania.** Jego reaktywność jest w dużej mierze uzależniona od obecności w cząsteczce dwóch podwójnych wiązań. Gwałtownie powstaje w wysokiej temperaturze (powyżej 200 °C) i krótkim czasie ogrzewania (mniej niż 15 minut), bądź w niskiej temperaturze (poniżej 150 °C) i długim czasie ogrzewania (więcej niż 35 minut). **Najmniej akryloamidu tworzy się podczas 25 minutowego ogrzewania w temperaturze równej 181 °C** [23]. Przeprowadzono proste eksperymenty, w których odtworzono warunki sporządzania potraw stosowane na co dzień w kuchni. Na ich podstawie stwierdzono,

że zawartość akryloamidu w przyrządzanej żywności jest bardzo różna i zależy od sposobu przeprowadzania procesu technologicznego. **Pieczenie pieczywa psennego w wysokiej temperaturze powoduje gwałtowny wzrost zawartości akryloamidu. Dodanie, wraz z drożdżami, asparaginy powoduje dalszy wzrost jego zawartości z poziomu około 80 µg/kg do 600–6000 µg/kg.** Zawartość ta okazała się skorelowana ze stopniem przyrumienienia potrawy, np. gdy opiekano biały lub razowy chleb do uzyskania ciemnej barwy [21]. Chleb ogólnie zawiera niski poziom akryloamidu. Jednak ze względu na fakt jego częstego spożywania, produkt ten jest jego znacznym źródłem. Dostarcza około 20% całkowitej spożywanej ilości akryloamidu w ciągu doby [8]. Smażenie czy pieczenie ziemniaków powoduje powstawanie mniejszej zawartości akryloamidu niż ich grillowanie. **Ziemniaki gotowane zawierają minimalną ilość akryloamidu,** natomiast potrawy z ziemniaków przygotowywane w wysokiej temperaturze charakteryzują się jego znaczną ilością. Wykazano, że rodzaj oleju stosowanego podczas smażenia ziemniaków ma wpływ na ilość powstającego akryloamidu. **Więcej tworzy się go podczas smażenia ziemniaków z dodatkiem oliwy z oliwek (5600 ng/g) niż z dodatkiem oleju kukurydzianego (3500 ng/g).** Dwa sposoby przygotowywania ziemniaków, pieczenie i gotowanie, powodują znaczną różnicę w poziomie powstającego akryloamidu [21]. Znacznym źródłem akryloamidu jest kawa. W Szwecji dostarcza ona 39% całkowitej ilości spożywanego z pokarmem akryloamidu w ciągu dnia. Intensywne prażenie kawy przez zastosowanie np. wysokiej temperatury, powoduje powstanie w niej znacznej ilości akryloamidu [19]. Analiza zawartości tego związku w wielu gatunkach kawy, w tym także kawy bezkofeinowej, wykazała, że jego poziom waha się w granicach 45–374 ng/g ziarna. **Zawartość akryloamidu w 300 ml parzonej kawy jest niewielka i wynosi tylko 0,74–3,98 µg.** Prowadzono także badania jak zmienia się zawartość akryloamidu w kawie przechowywanej w otwartym opakowaniu. Stwierdzono, że **po około sześciu miesiącach** w temperaturze pokojowej maleje ona o 40–65% [21].

#### FURAN I JEGO POCHODNE

Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami (IARC) uznała furan za „substancję prawdopodobnie kancerogenną dla człowieka”. The European Food Safety Authority (EFSA) wydała opinię, że „furan jest wyraźnie kancerogenny dla szczurów i myszy” i „liczba dowodów wskazuje, że furan prawdopodobnie posiada genotoksyczny mechanizm”. Stwierdzono, że **znaczące ilości furanu powstają w produktach spożywczych zawierających serynę i cysteinę.** Seryna jest odpowiedzialna za produkcję około 30% całkowitej ilości furanu kiedy jest ogrzewana z sacharozą lub rybozą i około 25% podczas ogrzewania z fruktozą lub glukozą. **Przeprowadzone badania dowiodły, że zarówno glukoza jak i seryna są odpowiedzialne za powstanie furanu.** Znaczne zawartości furanu pochodzą z mieszanin glikoaldedydu z L-alaniną. W 2004 roku US Food and Drug Administration (FDA) wydała raport, w którym przedstawiono wyniki badań dotyczące zawartości furanu w różnych grupach produktów spożywczych. Raport dotyczył głównie żywności poddawanej obróbce termicznej, sprzedawanej w słoikach i puszkach. Większość opisanej żywności to wyroby dla dzieci i niemowląt. Pozostałe grupy uwzględniały

m.in.: warzywa w puszcze oraz konserwowane, owoce, kawę. **W raporcie FDA stwierdziła na podstawie badań, że żywność pakowana, poddawana obróbce termicznej zawiera furan.** Wyjątek stanowi pokarm przeznaczony dla dzieci sprzedawany w słoikach i puszkach. W pozostałych rodzajach żywności przeznaczonej dla dzieci furan był obecny w 262 z 273 próbach, ze średnią jego zawartością równą 28 µg/kg. **Najwyższe poziomy furanu stwierdzono w warzywach, a szczególnie w fasoli, kabaczkach i słodkich ziemniakach, pakowanych w słoikach bądź puszkach. Wysoki poziom furanu (20-200 µg/kg) odnotowano w gotowej żywności przechowywanej w pojemnikach, a szczególnie w chipsach, krakersach, pieczywie chrupkim i chlebie tostowym [7].**

Pochodne furanu to najliczniejsza grupa związków wśród produktów reakcji Maillarda. Do tej grupy należą: furfural, 5-hydroksymetyl-2-furfural (5-HMF), 5-metylfurfural, 5-sulfooksylmetylfurfural, 2,5-dimetyl-4-hydroksy-3(2H)-furanon (2,5-DMHF), 4-hydroksy-2-etyl-5-metyl-3(2H)-furanon [11]. Olbrzymia liczba pochodnych furanu tworzy się podczas termicznej degradacji i przemian węglowodanów, zachodzących w trakcie przebiegu reakcji Maillarda. **W ogrzewanej mieszaninie seryny, treoniny i sacharozy wykryto około 350 pochodnych furanu.** Podczas ogrzewania samych cukrów lub aminokwasów nie powstają zbyt duże ilości tych związków [7]. **Dowodzono, że pochodne furanu są mutagenami w organizmach bakteryjnych oraz uszkadzają DNA [18]. Zawartości tych związków powyżej 100 µg/kg produktu zostały głównie znalezione w kawie i pożywieniu dla dzieci.** Pochodne furanu dość długo były znane jako naturalne składniki lotnego aromatu kawy. Udowodniono, że 6,5% związków lotnych kawy to właśnie składniki zawierające furan. **Badania analityczne przeprowadzone w 1994 roku wykazały, że liczba lotnych pochodnych furanu zidentyfikowanych w prażonej kawie wynosiła powyżej 800.** Obecność dużej liczby tych związków w prażonych ziarnach kawy, to prawdopodobnie skutek procesu prażenia, gdzie wysoka temperatura przekracza temperaturę stosowaną przy innych metodach przetwarzania żywności [7].

Przy rozkładzie heksozy, szczególnie w niskim pH, tworzy się 5-HMF, który posiada cytotoksyczne, genotoksyczne i kancerogenne właściwości. Jednak nie powoduje on żadnego ryzyka zdrowotnego pod warunkiem zastosowania go jedynie jako składnika smaku [12]. **Obecność 5-HMF w żywności jest jednym z najważniejszych kryteriów przy badaniu jakości mleka sterylizowanego, soków i koncentratów owocowych.** Zawartość tego związku świadczy o pogorszeniu jakości badanych produktów. Międzynarodowa Federacja Przetwórstwa Soków Owocowych (IFFJP) uznała za maksymalnie dopuszczalną koncentrację HMF w sokach owocowych równą 5–10 mg/l i 25 mg/kg w koncentratkach [9].

#### POZYWYWNE SKUTKI NIEENZYMATYCZNEBO BRUNATNIENIA

Reakcje nieenzymatycznego brunatnienia zachodzące w produktach spożywczych wywierają istotny wpływ na jakość żywności [16]. Do pozytywnych aspektów reakcji nieenzymatycznego brunatnienia zalicza się powstawanie: odpowiednich cech smakowo-zapachowych oraz brunatnej barwy przetwarzanej żywności, jak również składników

antyoksydacyjnych, szczególnie ważnych w przedłużaniu czasu przechowywania żywności i jej odporności na psucie oraz gnicie [3].

## SUBSTANCJE SMAKOWO-ZAPACHOWE POWSTAJĄCE W REAKCJACH MAILLARDA

Powstawanie odpowiednich substancji smakowo-zapachowych w reakcjach Maillarda uzależnione jest od rodzajów substratów biorących w nich udział, temperatury, która wpływa na kinetykę przebiegu reakcji, czasu, pH oraz zawartości wody. Rodzaj cukrów i aminokwasów biorących udział w reakcjach odpowiada za rodzaj tworzonej substancji. W wyniku ogrzewania glukozy zmieszanej z pojedynczym aminokwasem rozpuszczonym w niewielkiej ilości wody można zaobserwować zmianę parametrów sensorycznych:

- cysteina – po krótkim ogrzewaniu wyczuwa się wyraźny zapach smażonego mięsa, natomiast po dłuższym – smażonej cebuli,
- metionina – krótkie ogrzewanie powoduje zapach ziemniaków gotowanych w mundurkach,
- prolina – krótkie ogrzewanie generuje zapach świeżego chleba,
- glicyna – krótkie ogrzewanie – jest związane z powstawaniem zapachu karmelu.

Wiele aldehydów powstałych w reakcjach nieenzymatycznego brunatnienia to ważne komponenty wpływające na smakowitość pożywienia. Są one również substratami w tworzeniu nowych substancji smakowych [3]. Za zapachy powstające w trakcie pieczenia odpowiedzialne są setki substancji znajdujących się w surowcach. Rodzaj aromatu zależy od proporcji i stężenia poszczególnych substancji. Zarówno czas jak i temperatura ogrzewania mają wpływ na zapach – przy różnej temperaturze można uzyskać zupełnie odmienne aromaty [2, 18].

## SUBSTANCJE BARWNE POWSTAŁE W REAKCJACH MAILLARDA

Mechanizm tworzenia się brunatnej barwy żywności zachodzący podczas jej nieenzymatycznego brunatnienia nie jest jeszcze poznany. Także struktura melanoidów – brunatnych pigmentów nadających zabarwienie nie została jeszcze do końca poznana [9]. Wiadomo, że melanoidy są to barwne polimery, będące końcowymi produktami reakcji Maillarda. Powstają w przemysłowych procesach produkcji żywności, jak również w wyniku jej cieplnej obróbki prowadzonej w gospodarstwach domowych [4], wskutek m.in. cyklizacji, dehydratacji, izomeryzacji i kondensacji produktów reakcji Maillarda. Dotychczas zidentyfikowano ich wysoko- i niskocząsteczkowe formy [13]. Wiadomo, że ilość powstających melanoidów jest silnie skorelowana z temperaturą oraz czasem trwania reakcji. Wraz ze wzrostem temperatury i czasu reakcji – ilość powstających brunatnych pigmentów również wzrasta.

## WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE PRODUKTÓW POWSTAŁYCH W WYNIKU REAKCJI MAILLARDA

Reakcje Maillarda wywierają istotny wpływ na całkowity potencjał antyoksydacyjny produktów spożywczych przez tworzenie nowych substancji posiadających antyoksydacyjne i pro-oksydacyjne właściwości [15]. Odkryto, że powstałe w wyniku tych reakcji związki o wysokich masach cząsteczkowych, a głównie substancje barwne, w dużej mierze są odpowiedzialne za właściwości antyoksydacyjne, które wzrastają proporcjonalnie do wzrostu stężenia produktów tych reakcji [4]. Potwierdzono, że **melanoidy neutralizują rodniki tlenowe oraz chelatuja niektóre metale, zabezpieczając przed ich toksycznością [22]. Działanie chelatujące melanoidów polega na wiązaniu jonów metali, np. miedzi, co umożliwia ich wchłanianie, transport i magazynowanie w organizmie oraz usuwanie ich szkodliwego nadmiaru. Do produktów spożywczych, które zawierają wysoki poziom antyoksydantów powstałych w wyniku reakcji Maillarda, zalicza się przede wszystkim kawę, owoce i warzywa poddane procesom cieplnym [11].**

## PODSUMOWANIE

Opisane w artykule reakcje nieenzymatycznego brunatnienia zachodzące w produktach żywnościowych to jedne z najważniejszych przemian chemicznych, ponieważ powstające związki są składnikami „aktywnymi” sensorycznie i biologicznie. Faktem jest również powstawanie toksycznych związków, którym przypisuje się działanie mutagenne, czy kancerogenne. Do tej pory szkodliwe działanie produktów reakcji nieenzymatycznego brunatnienia udowodniono w licznych doświadczeniach prowadzonych na zwierzętach. Ale jak dotąd żadne z przeprowadzonych badań jednoznacznie nie potwierdziło, że spożywanie produktów reakcji Maillarda stwarza poważne niebezpieczeństwo dla zdrowia człowieka. Jedynym rozwiązaniem minimalizacji toksyczności produktów nieenzymatycznego brunatnienia jest prowadzenie badań zmierzających w kierunku optymalizacji warunków przebiegu reakcji. Analiza parametrów wpływających na ich przebieg (modyfikacja temperatury, pH, aktywności wody) umożliwi kontrolę nad otrzymywaniem produktów spożywczych jak najbardziej bezpiecznych pod względem zdrowotnym oraz jak najkorzystniejszych pod względem sensorycznym.

## LITERATURA

- [1] AMES J. 1998. *Applications of the Maillard reaction in the food industry*. Food Chemistry, 62, 431-439.
- [2] AMEUR L., MATHIEU O., LALANNE V., TRYSTRAM G., BIRLOUEZ-ARAGON I. 2007. *Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures*. Food Chemistry, 101, 1424-1433.
- [3] BOEKEL M. 2006. *Formation of flavour compounds in the Maillard reaction*. Biotechnology Advances, 24, 230-233.

- [4] **BORRELLI R., FOGLIANO V., MONTI S., AMES J. 2002.** *Characterization of melanoidins from a glucose-glycine model system.* European Food Research and Technology, 215, 210-215.
- [5] **CIEŚLAK B., BILLER E. 2011.** *Wpływ zawartości wody na intensywność reakcji nieenzymatycznego brązowienia.* Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, Nr 1/2011, 38-40.
- [6] **CLAEYS W., VLEESCHOUWER K., HENDRICKX M. 2005.** *Quantifying the formation of carcinogens during food processing: acrylamide.* Trends in Food Science & Technology, 16, 181-193.
- [7] **CREWS C., CASTLE L. 2007.** *A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat-processed foods.* Trends in Food Science & Technology, 18, 365-372.
- [8] **DYBING E., FARMER P., ANDERSEN M., FENNEL T., LALLJIE S., MÜLLER D., OLIN S., PETERSEN B., SCHLATTER J., SCHOLZ G., SCIMECA J., SLIMANI N., TÖRNQVIST M., TUIJTELAARS S., VERGER P. 2005.** *Human exposure and internal dose assessments of acrylamide in food.* Food and Chemical Toxicology, 43, 365-410.
- [9] **GÖKMEN V., AÇAR Ö., KÖKSE H., ACAR J. 2007.** *Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies.* Food Chemistry, 104, 1136-1142.
- [10] **HOFMANN T., HEUBERGER S. 1999.** *The contribution of coloured Maillard reaction products to the total colour of browned glucose/L-alanine solutions and studies on their formation.* Zum Lebensm Unters Forsch, 208, 17-26.
- [11] **KAUR CH., KAPOOR H., C. 2001.** *Review, Antioxidants in fruits and vegetables - the millennium's health.* International Journal of Food Science and Technology, 36, 703-725.
- [12] **LEE K-G., SHIBAMOTO T. 2002.** *Toxicology and antioxidant activities of non-enzymatic browning reaction products: review.* Food Reviews International, 18, 151-175.
- [13] **MARTINS S., BOEKEL M. 2005.** *A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways.* Food Chemistry, 90, 257-269.
- [14] **MIAO S., ROOS Y.H. 2004.** *Comparison of Nonenzymatic Browning Kinetics in Spray-dried and Freeze-dried Carbohydrate-based Food Model Systems.* Journal of Food Science, 69, 7, 332-331.
- [15] **NICOLI M.C., ANESE M., MANZOCCO L., LERICI C.R. 1997.** *Antioxidant Properties of Coffee Brews in Relation to the Roasting Degree.* Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 30, 292-297.
- [16] **OGASAWARA M., KATSUMATA T., EGI M. 2006.** *Taste properties of Maillard-reaction products prepared from 1000 to 5000 Da peptide.* Food Chemistry, 99, 600-604.
- [17] **QUAYSON E., AYERNOR G. 2007.** *Non-enzymatic browning and estimated acrylamide in roots, tubers and plantain products.* Food Chemistry, 105, 1525-1529.
- [18] **SLAUGHTER J. 1999.** *The naturally occurring furanones: formation and function from pheromone to food.* Cambridge Philosophical Society, Biological Reviews, 74, 259-276.
- [19] **SUMMA C., A., CALLEA B., BROHEEA M., STADLERB R., ANKLAMA E. 2007.** *Impact of the roasting degree of coffee on the in vitro radical scavenging capacity and content of acrylamide.* LWT - Food Science and Technology, 40, 1849-1854.
- [20] **SVENSSON K., ABRAMSSON L., BECKER W., GLYNN A., HELLENÄS K., LIND Y., ROSEN J. 2003.** *Dietary intake of acrylamide in Sweden.* Food and Chemical Toxicology, 41, 1581-1586.
- [21] **SZCZERBINA T. 2005.** *Akryloamid — potencjalnie rakotwórcza substancja występująca w żywności.* Kosmos - Problemy Nauk Biologicznych, 54, 367-372.
- [22] **YILMAZ Y., TOLEDO R. 2005.** *Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products.* Food Chemistry, 93, 273-278.
- [23] **ZHANG Y., WANG J., ZHANG Y. 2007.** *Study on formation of acrylamide under low-moisture asparagine-sugar reaction system.* Food Chemistry, 104, 1127-1135.

## NONENZYMATIC BROWNING IN CARBOHYDRATE FOOD PRODUCTS – NEGATIVE AND POSITIVE EFFECTS

### SUMMARY

*This paper presents the types of compounds formed during reaction of non-enzymatic browning of selected food products. These compounds in addition to give foods the relevant sensory attributes can be characterized by mutagenic or carcinogenic properties. The article describes the negative aspects arising from non-enzymatic browning reaction, and the benefits associated with the occurrence of these reactions.*

**Key words:** *nonenzymatic browning, Maillard reactions, acrylamide, furan, furan derivatives, melanoids.*