

ANNA MICHALSKA, HENRYK ZIELIŃSKI

## PRODUKTY REAKCJI MAILLARDA W ŻYWNOSCI

### Streszczenie

Pod wpływem procesów cieplnych, a także długiego przechowywania, w żywności zachodzi szereg następujących po sobie reakcji pomiędzy cukrami redukującymi a aminokwasami, peptydami lub białkami zawierającymi wolną grupę aminową, które prowadzą do utworzenia licznej grupy nowych związków chemicznych. Grupa ta obejmuje różne substancje uznawane za kancerogenne lub mutagenne, co do których nie stwierdzono związku między ich występowaniem w żywności a rozwojem nowotworów, jak i również bogate spektrum substancji przeciwutleniających o potencjalnym pozytywnym wpływie na organizm człowieka.

Reakcje te noszą nazwę reakcji Maillarda albo inaczej reakcji nieenzymatycznego brązowienia. Niektóre z produktów reakcji Maillarda powstających podczas termicznej obróbki żywności zostały dopiero niedawno poznane dzięki rozwojowi nowoczesnych technik rozdzielania i identyfikacji. Określenie struktur chemicznych i właściwości kolejnych związków pozwoliłoby na udoskonalenie procesów technologicznych zarówno z punktu widzenia bezpieczeństwa żywności, jaki i jej funkcjonalności.

**Słowa kluczowe:** żywność, procesy termiczne, produkty reakcji Maillarda

### Wprowadzenie

Od czasu, kiedy określono powiązania pomiędzy zapachem, smakiem i barwą a procesami takimi, jak: prażenie ziaren kakao, kawy, wypiek chleba i ciast, obróbka termiczna surowców zbożowych czy też pieczenie mięsa, podjęto próby wyjaśnienia tego zjawiska. Oddziaływanie podwyższonej temperatury, jak i długi okres przechowywania artykułów spożywczych wywołuje wiele zmian wpływających na wartość odżywczą żywności.

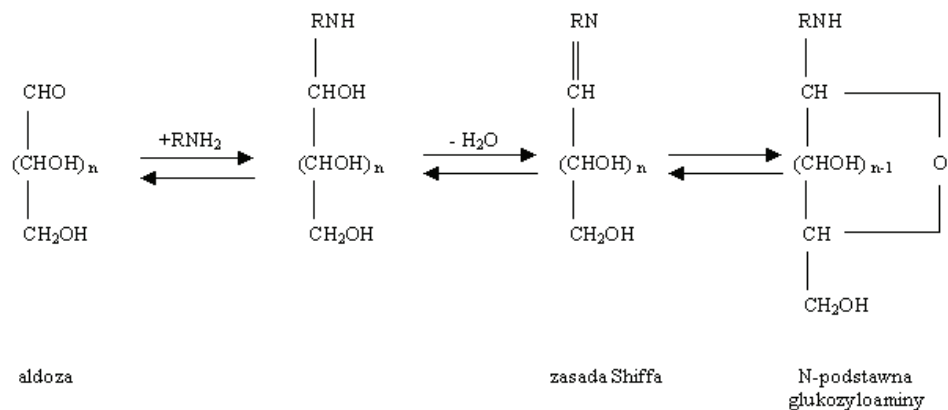
Wartość ta może ona ulec obniżeniu w wyniku zmniejszenia stopnia strawności danego produktu bądź też skutek tworzenia się toksycznych lub mutagennych związków. Z drugiej jednak strony mogą powstawać związki, które charakteryzują się właściwościami prozdrowotnymi. Dlatego też bardzo istotne jest określenie wpływu para-

metrów stosowanych procesów cieplnych na funkcjonalne cechy składników występujących w finalnych produktach żywnościowych. Dla konsumenta ważne jest, aby produkty charakteryzowały się odpowiednimi walorami sensorycznymi, ale także by dostarczały podstawowych składników odżywczych: witamin, makro- i mikroelementów oraz związków bioaktywnych, w tym przeciwutleniaczy. Niezbędne jest zatem poznanie interakcji poszczególnych składników żywności zachodzących w wyniku obróbki cieplnej, które mogą prowadzić do powstawania nowych związków chemicznych.

Dlatego celem niniejszego artykułu jest charakterystyka związków powstających pod wpływem reakcji zachodzących w czasie cieplnej obróbki żywności połączona z aspektami analityki oraz ich pozytywnych i negatywnych skutków żywieniowych.

### Reakcje Maillarda zachodzące w żywności pod wpływem obróbki cieplnej i długiego okresu jej przechowywania - rys historyczny

Podczas termicznego przetwarzania żywności, a także podczas długotrwałego jej przechowywania zachodzi wiele przemian chemicznych inicjowanych bezpośrednią reakcją pomiędzy grupą karbonylową lub hemiacetalową cukrów redukujących a grupą aminową aminokwasów lub peptydów. Proces ten jest bardzo złożony i prowadzi do powstania związków odpowiedzialnych za smak, zapach oraz atrakcyjność produktów spożywczych i nosi nazwę reakcji Maillarda. Nazwa reakcji pochodzi od nazwiska francuskiego chemika, Louisa Maillarda, który jako pierwszy w 1912 r. opisał reakcję zachodzącą pomiędzy cukrami a aminokwasami (rys. 1).

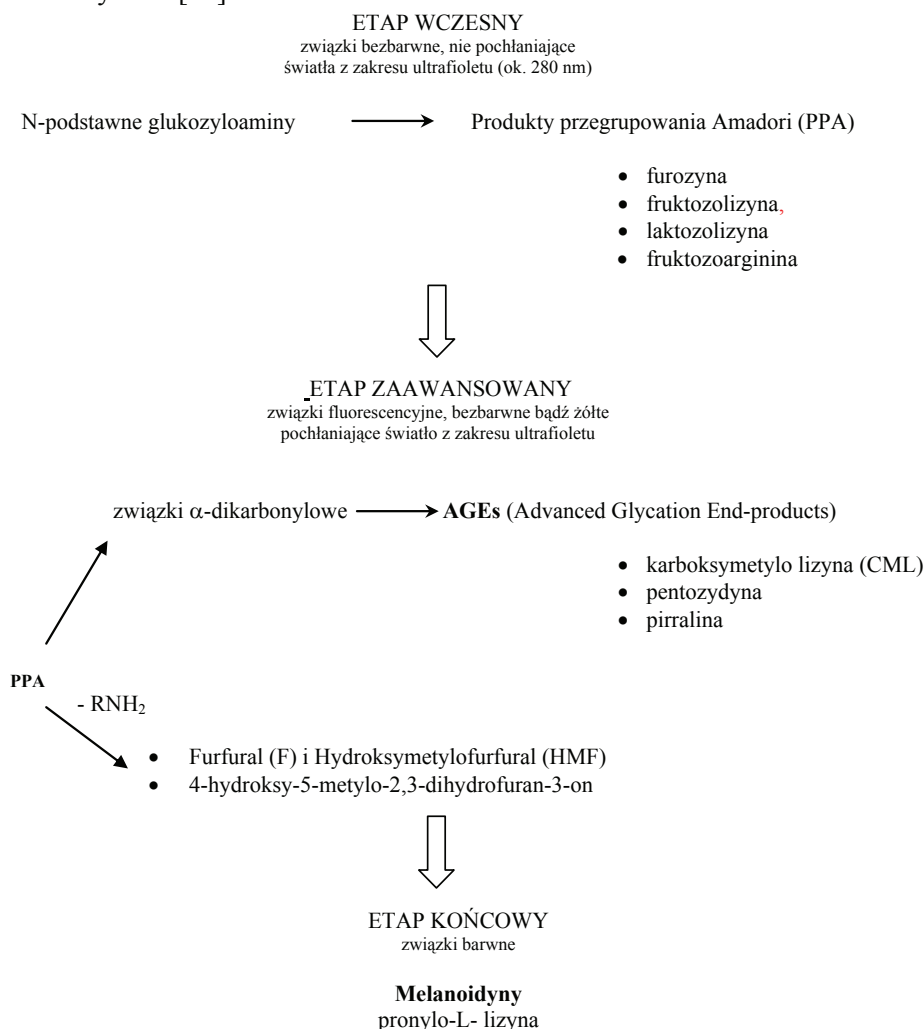


Rys. 1. Podstawowe równanie reakcji Maillarda.

Fig. 1. The fundamental scheme of Maillard reaction.

W 1953 r. Hodge opracował hipotetyczny schemat reakcji. Zaproponował on model składający się z następujących po sobie 3 etapów: wczesnego, zaawansowanego

i końcowego (rys. 2), prowadzący do powstania końcowych produktów reakcji zwanych melanoidynami [44].



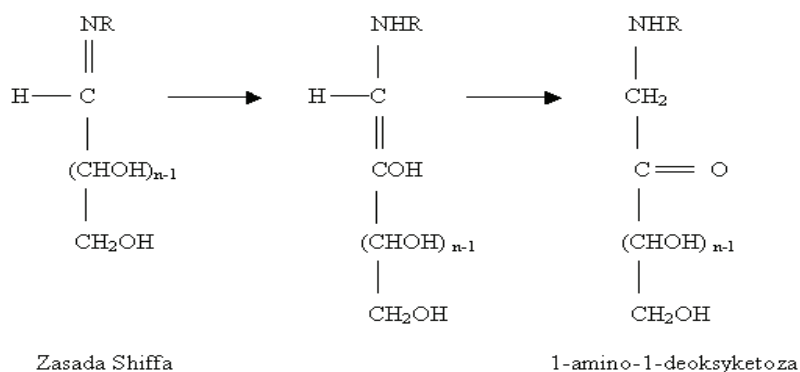
Rys. 2. Model reakcji Maillarda.

Fig. 2. Scheme of Maillard reaction.

### Produkty wczesnej fazy reakcji Maillarda

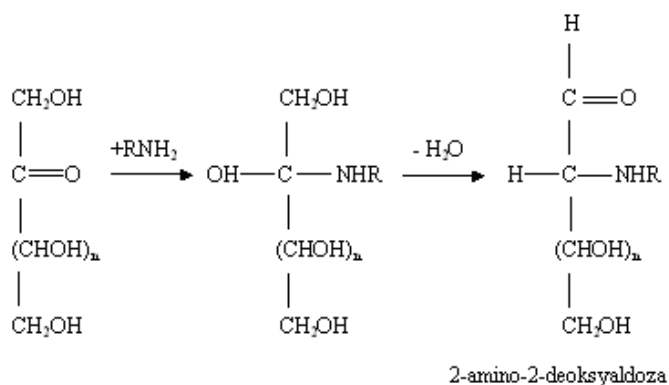
We wczesnym etapie reakcji cukier redukujący reaguje ze związkiem zawierającym wolną grupę aminową pochodzącą od aminokwasów, peptydów lub białek. Produktem tej reakcji są skondensowane N-podstawne glikozyloaminy – aldozamina lub ketozamina, które ulegają przegrupowaniu Amadori tworząc produkty przegrupowa-

nia Amadori (PPA) (1-amino-1-deoksyketoza) bądź przegrupowaniu Heynsa dając 2-amino-2-deoksyaldozę (rys. 3 i 4).



Rys. 3. Schemat przegrupowania Amadori.

Fig. 3. Scheme of Amadori rearrangement.



Rys. 4. Przegrupowanie Heynsa.

Fig. 4. Scheme of Heyns' rearrangement.

Produkty te po ich przekształceniu do 2-furoylometylo-aminokwasów mogą być oznaczane w próbkach żywności jako wskaźniki wczesnego etapu reakcji Maillarda [10]. Przykładem może być oznaczanie furozyny ( $\epsilon$ -*N*-2-furoylometylo-L-lizyny) powstającej podczas kwasowej hydrolizy produktów Amadori. Wykorzystując nowoczesne techniki rozdzielania i identyfikacji, np. jonowymienną, wysokosprawną chromatografię ciekłą oraz strefową elektroforezę kapilarną (z ang. CZE - Capillary Zone Electrophoresis) zidentyfikowano furozynę w wielu produktach zbożowych, takich jak: płatki zbożowe, ciastka, krakersy [32, 36] i chleb [11, 32, 34, 35, 36]. Ostatnio w produktach zbożowych za pomocą technik HPLC zidentyfikowano 2-furoylometylo pochodną kwasu  $\gamma$ -aminomasłowego (GABA) [31]. Obecność 2-furoylometylo aminokwasów stwierdzono także w soku pomarańczowym [8], produktach przetwarzania

pomidorów [37], nabiale [5] oraz w cebuli i czosnku po 2 tygodniach przechowywania [30]. Ponadto w koncentraty z czosnku wykryto fruktozoargininę wykazującą zdolność do wymiatania nadtlenu wodoru porównywalną z witaminą C [30]. Innym związkiem powstającym w żywności w wyniku termicznej obróbki mleka bogatego w laktozę jest laktozolinizyna [38].

Produkty przegrupowania Amadori są prekursorami wielu związków odpowiedzialnych za kształtowanie cech sensorycznych produktów żywnościowych. Jednocześnie procesy cieplnego przetwarzania żywności odpowiadają za obniżenie wartości żywieniowej białek, głównie poprzez blokowanie cennego egzogenego aminokwasu, jakim jest lizyna, co prowadzi bezpośrednio do zmniejszenia ilości dostępnej lizyny. Przykładem wpływu procesów termicznych na jakość białek występujących w danym produkcie jest zmniejszenie dostępnej lizyny w produktach zbożowych, takich jak: makaron, chleb, płatki śniadaniowe czy wyroby ciastkarskie [42]. Oznaczanie produktów przegrupowania Amadori w próbkach żywności jest skomplikowane. Produkty te mogą być oznaczane za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), chromatografii w odwróconym układzie faz (RP-HPLC) [31] oraz chromatografii gazowej [7] poprzedzonej kwasową hydrolizą białek.

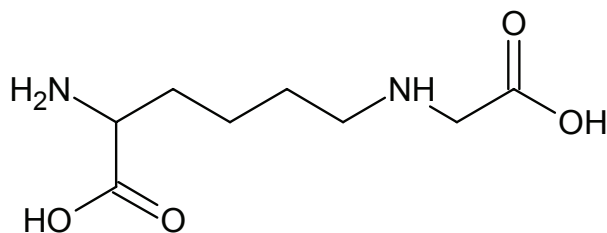
### **Produkty zaawansowanej fazy reakcji Maillarda (AMRP)**

Dalsze przemiany produktów zaawansowanej fazy reakcji Maillarda są zależne od pH środowiska. Przy pH = 7 oraz w środowisku kwaśnym w reakcji 1,2-enolizacji tworzą się głównie furfural (F) - gdy w próbce występują pentozy, lub hydroksyfurfural (HMF) - gdy w próbce występują heksozy. Związki te są niepożądane w produktach spożywczych, a kwestia ich toksyczności czy mutagenności pozostaje wciąż kontrowersyjna [6, 19, 21]. Wykorzystując wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) z detektorem UV określono poziom F i HMF w przetworzonych owocach [32], miodzie [13] oraz w mleku [28]. Ponadto HMF jest używany jako wskaźnik do oceny i optymalizacji procesów termicznych stosowanych w przetwórstwie zbóż [34]. Przy pH > 7 przemiany PPA obejmują głównie 2,3-enolizację, podczas której powstają reduktony tj. 4-hydrokso-5-metylo-2,3-dihydrofuran-3-on i tworzą się różne produkty rozszczepienia, włączając acetal, diacetyl i aldehyd pirogronowy. Wszystkie te związki są wysoce reaktywne i uczestniczą w dalszych reakcjach.

Podczas gotowania lub długotrwałego przechowywania artykułów spożywczych początkowo powstające w nich produkty przegrupowania Amadori mogą, w zależności od czasu i temperatury procesu, ulegać reakcjom degradacji do wysoce reaktywnych związków  $\alpha$ -dikarbonylowych (glioksal, metyloglioksal). W wyniku ich reakcji z aminokwasami tworzą się dalsze produkty pośrednie zwane zaawansowanymi końcowymi produktami glikacji (AGEs – z ang. Advanced Glycation End-products), które w reakcji Steckera ulegają degradacji do aldehydów [38]. AGEs są właściwie wynikiem

glikoksydacji, ale mogą być również końcowymi produktami oksydacji lipidów (ALEs – z ang. Advanced Lipoxidation End-products) [18]. Większość AGEs została wyizolowana z układów modelowych, mniej natomiast z żywności (AGEs egzogenne) czy układów biologicznych (AGEs endogenne). Do tej pory nie udało się ustalić struktur chemicznych zaawansowanych końcowych produktów glikacji pochodzących z żywności (AGEs egzogenne) [25]. Związki te wykazują specyficzną fluorescencję będącą rezultatem struktur molekularnych tworzonych pomiędzy cukrami redukującymi a resztami lizyny występującymi w białkach [1], której intensywność jest użytecznym wskaźnikiem zmian zachodzących w żywności pod wpływem procesów termicznych. Przykładem może być tzw. metoda FAST (z ang. Fluorescence of Advanced Maillard Products and Soluble Tryptophan) [2], która z jednej strony dostarcza danych o poziomie zaawansowanych produktów reakcji Maillarda (AMRP) podczas termicznego przetwarzania żywności, z drugiej natomiast informuje o poziomie uszkodzeń białek [42]. W produktach zbożowych FAST indeks wyrażany jest jako procentowy współczynnik pomiędzy intensywnością fluorescencji zaawansowanych produktów reakcji Maillarda (AGEs egzogenne) a intensywnością fluorescencji tryptofanu (Trp) [20].

Jednym z najlepiej scharakteryzowanych związków z grupy produktów zaawansowanej fazy reakcji Maillarda (AGEs egzogenne) jest N- $\alpha$ -karboksymetylolizyna (CML) (rys. 5).



Rys. 5. Struktura chemiczna N- $\alpha$ -karboksymetylolizyny (CML).

Fig. 5. Chemical structure of N- $\alpha$ -carboxymethyllysine (CML).

Tworzy się ona w wyniku połączenia lizyny i glioksalu podczas oksydacyjnej degradacji produktów przegrupowania Amadori i bardzo często jest wykorzystywana w badaniach żywności jako marker zachodzącej reakcji Maillarda. Obecnie CML jest oznaczana za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (RP-HPLC) oraz chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) [38].

Kolejnym związkiem z grupy AMRP jest pentozydyna powstająca w wyniku reakcji lizyny, argininy i cukru redukującego [15]. Wykazuje ona charakterystyczną fluorescencję, stąd też metodami chromatografii jonowymiennej z detekcją fluorescencyjną związek ten zidentyfikowano w termicznie przetwarzanej żywności m.in. w prażonej kawie i produktach piekarniczych, ale także w produktach mleczarskich [38].

Pochodną lizyny należąca do AMRP jest pirralina występująca w produktach żywnościowych w formie wolnej lub związanej z białkami. Związek ten został oznaczony w produktach piekarskich, makaronach, jak również w nabiale. Znajduje on coraz szersze zastosowanie jako wskaźnik uszkodzeń białek w żywności poddanej obróbce cieplnej [38].

### **Produkty zaawansowanej fazy reakcji Maillarda (AMRP) a nieenzymatyczna glikacja białek *in vivo* (AGEs)**

U człowieka zaawansowane końcowe produkty glikacji (AGEs) mogą być tworzone podczas procesów starzenia bądź też podczas procesów chorobowych (cukrzyca) [39]. Jednak AGEs, które pochodzą z diety, wpływają na znaczne zwiększenie ilości AGEs występujących w organizmie. Zwiększenie ich ilości wzmacnia występowanie stresu oksydacyjnego, a tym samym prowadzi do wielu chorób chronicznych, a także do przyspieszenia starzenia się organizmów. Przykładem może być poziom pentozydiny, używany jest jako marker AGEs procesów starzenia oraz mocznicy [15]. Związek ten obecny jest u cukrzyków, a jego głównym źródłem jest wolna ryboza powstająca w wyniku degradacji DNA i RNA. Stwierdzono również, że potencjalne zastosowanie może zyskać badanie pirraliny w ustroju człowieka. Przeprowadzone badania wykazały, że podczas stanów chorobowych, głównie cukrzycy, zwiększa się ilość tego związku w organizmie [14].

### **Produkty końcowej fazy reakcji Maillarda**

Końcowy etap reakcji Maillarda obejmuje wiele zachodzących po sobie reakcji tj. cyklizację, dehydratację i kondensację, które prowadzą do wytworzenia barwnych związków wielkocząsteczkowych. W zależności od masy molekularnej dzieli się je obecnie na dwie klasy: związki niskocząsteczkowe oraz melanoidyny - wysokocząsteczkowe polimery lub kopolimery o masie do 100 000 Da [4, 22].

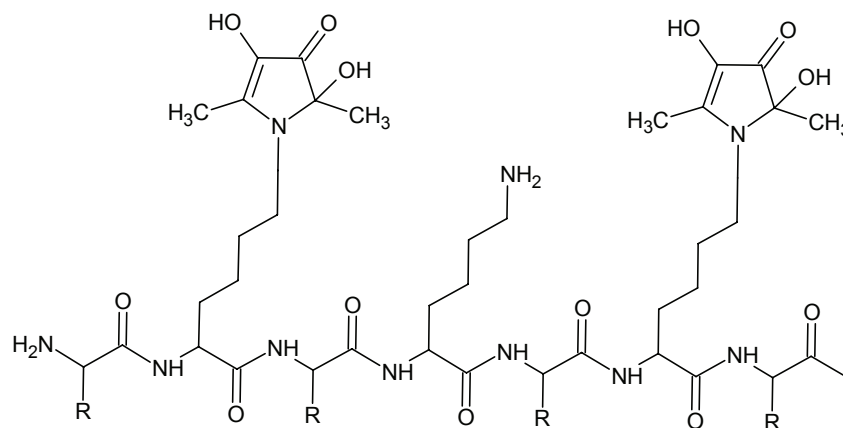
Melanoidyny są szeroko rozpowszechnione w produktach żywnościowych, którym w wyniku obróbki termicznej nadają brązowy kolor i wpływają na ich jakość. W dużych ilościach występują w kawie, kakao, chlebie i miodzie. W zależności od substratów biorących udział w ich wytworzeniu melanoidyny mogą obejmować związki złożone głównie ze szkieletu węglowodanowego z kilkoma pierścieniami nienasyconymi i związkiem azotowym lub związki mające strukturę białka połączoną z chromoforem [4]. Struktura chemiczna melanoidyn nie została do końca poznana pomimo udanych próby wyizolowania i oczyszczenia ich z kawy, sosu sojowego, ciemnego piwa i słodu [22]. Dotychczas dzięki zastosowaniu spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC/MS) udało się oznaczyć CROSSPY (związany z białkiem

kationorodnik 1,4-bis-(5-amino-5-karboksy-1-pentyl) pirazinium), który stanowi produkt pośredni w przemianach prowadzących do powstania melanoidyn [22].

### Melanoidyny – nowa grupa potencjalnych przeciwutleniaczy

Melanoidyny są szeroko rozpowszechnione w produktach żywnościowych. Szacunkowe spożycie melanoidyn wynosi około kilku gramów na dzień [3]. Związki te odpowiedzialne są za smak, zapach oraz barwę produktów żywnościowych. Jednym z ważniejszych aspektów dotyczących występowania melanoidyn w żywności są ich właściwości przeciwutleniające, które mogą wpływać na długość okresu przechowywania produktów żywnościowych [24] oraz na fizjologiczne procesy zachodzące *in vivo*. Wiąże się to z działaniem melanoidyn jako substancji wykazujących działanie przeciwutleniające [29], antymutagenne [12], obniżające poziom cholesterolu [33] oraz stymulujące wzrost bakterii jelitowych [4]. Melanoidyny mogą być również alternatywą w antybiotykoterapii stosowanej przeciw *Helicobacter pylori* [17]. Badania *in vitro* wykazały, że melanoidyny mogą działać jako chelatory metali [43] oraz reduktory [16]. Ich właściwości przeciwutleniające były przebadane w wielu systemach modelowych [26, 27], jak i w żywności, zwłaszcza w kawie [9], piwie [45], winie [29] oraz po obróbce termicznej zbóż [3, 9].

Interesującym związkiem pod względem właściwości przeciwutleniających jest pronylo-L-lizyna(2,4-dihydrokso-2,5-dimetylo-1-(5-acetoamino-5metoksykarbonylo-pentyl)-3-okso-2*H*-pirol) (rys. 6).



Rys. 6. Chemiczna struktura pronylo-L- lizyny.

Fig. 6. Chemical structure of pronyl-L-lysine.

Związek ten wchodzi w skład struktury melanoidyn i został zidentyfikowany w chlebie. Najwięcej pronylo-L-lizyny znajduje się w skórce chleba, mniej w miększu, natomiast nie stwierdzono jego obecności w mące. Dowodzi to, że ilość powstają-



cej pronylo-L-lizyny jest ściśle związana z udziałem ciepła w procesie pieczenia chleba [23]. Ze względu na stałe i wysokie spożycie chleba związek ten zasługuje na szczególną uwagę, uzasadnioną ostatnimi badaniami o jego silnych właściwościach przeciwnowotworowych [41].

### Podsumowanie

Reakcje Maillarda zachodzące w żywności pod wpływem obróbki cieplnej lub długotrwałego jej przechowywania mogą wywierać zarówno pozytywne, jak i negatywne efekty. W wyniku reakcji Maillarda tworzą się zaawansowane końcowe produkty glikacji (AGEs endogenne) odpowiedzialne za zniszczenia struktur podstawowych aminokwasów, obniżenie strawności białek, inaktywację enzymów oraz obniżenie podatności białek na proteolizę. Produktami reakcji są zatem zarówno substancje uznawane za kancerogenne i mutagenne, jednak nie stwierdzono związku między ich występowaniem w żywności a rozwojem nowotworów, jak i substancje wykazujące właściwości przeciwutleniające i przeciwbakteryjne, które mogą wywierać pozytywny wpływ na organizm człowieka. Dotychczas wpływ poszczególnych produktów reakcji Maillarda pochodzących z diety na organizm konsumenta nie jest w pełni poznany. Proces np. gotowania potraw znany jest ludziom od 40 000 lat, ale jest kwestią sporną czy organizmy ewolucyjnie zdążyły się przystosować do szerokiej gamy związków powstających podczas tej obróbki kulinarnej. Z drugiej jednak strony, reakcja Maillarda (nieenzymatycznej glikacji białek) zachodzi w organizmach żywych, przy czym szybkość reakcji jest znacznie mniejsza ze względu na niższą temperaturę. Produkty reakcji Maillarda, w której substratem są endogenne węglowodory i białka mogą być strukturalnie podobne lub też zupełnie różnić się od tych powstających podczas obróbki cieplnej żywności [40].

Obecnie, dzięki presji konsumentów, przemysł spożywczy i przetwórczy musi spełniać wysokie standardy jakości i zdrowotności produktów spożywczych. Wiele doniesień naukowych wskazuje, że produkty reakcji Maillarda mogą być istotnym źródłem funkcjonalnych składników żywności. Dlatego też badanie produktów reakcji Maillarda, zarówno wywołujących negatywne skutki, jak i wykazujących pozytywnie działanie na organizm człowieka staje się ważnym zagadnieniem przy wytwarzaniu żywności funkcjonalnej.

### Literatura

- [1] Birlouez-Aragon I., Leclere J., Quedraogo C.L., Birlouez E., Grongnet J.-F.: The FAST method, a rapid approach of the nutritional quality of heat-treated foods. *Nahrung/Food*, 2001, **45/3**, 201-205.
- [2] Birlouez-Aragon I., Nicolas M., Metais A., Marchond N., Grenier J., Calvo D.: A rapid fluorimetric method to estimate the heat treatment of liquid milk. *Inter. Dairy J.*, 1998, **8/9**, 771-777.
- [3] Borrelli R.C., Fogliano V.: Bread crust melanoidins as potential prebiotic ingredients. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2005, **49**, 673-678.

- [4] Borrelli R.C., Mennella C., Barba F., Russo M., Russo G.L., Krome K., Erbersdobler H.F., Faist V., Fogliano V.: Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products. *Food Chem. Toxicol.* 2003, **41**, 1367-1374.
- [5] Corzo N., Villamiel N., Arias M., Jimenez-Perez S., Morales F.J.: The Maillard reaction during ripening of Manchego cheese. *Food Chem.*, 2000, **71/2**, 255-258.
- [6] Cuzzoni M.T., Stoppini G., Gazzani G., Mazza P.: Influence of water activity and reaction temperature of ribose-lysine and glucose-lysine Maillard systems on mutagenicity, absorbance and content of furfurals. *Food Chem. Toxicol.*, 1988, **20**, 218-223.
- [7] Davidek T., Clety N., Devaud S., Robert F., Blank I.: Simultaneous quantitative analysis of Maillard reaction precursors and products by High-Performance Anion Exchange Chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51/25**, 7259 – 7265.
- [8] del Castillo M.D., Ames J.M., Gordon M.H.: Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 3698-3703.
- [9] del Castillo M.D., Corzo N., Olano A.: Early stages of Maillard reaction in dehydrated orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 4388-4390.
- [10] del Castillo M.D., Sanz M.L., Vicente-Arana M.J., Corzo N.: Study of 2-furoylmethyl amino acids in processed foods by HPLC-mass spectrometry. *Food Chem.*, 2002, **79**, 261-266.
- [11] Delgado-Andrade C., Rufian-Henares J.A., Morales F.J.: Fast method to determine furosine in breakfast cereals by capillary zone electrophoresis. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **221**, 707-711.
- [12] Faist V., Erbersdobler H.F.: Metabolic transit and in vivo effects of melanoidins and precursors compounds deriving from a Maillard reaction. *Annals Nutr. Metab.*, 2001, **45**, 1-12.
- [13] Fallico B., Zappala M., Arena E., Verzera A.: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chem.*, 2004, **85/2**, 305-313.
- [14] Foester A., Henle T.: Glycation in food and metabolic transit of dietary AGEs (advanced glycation end-products): studies on the urinary excretion of pyrroline. *Biochem. Soc. T.*, 2003, **31/6**, 1383-1385.
- [15] Gerrard J.A.: Protein-protein crosslinking in food: methods, consequences, applications. *Trends Food Sci. Tech.*, 2002, **13**, 389-397.
- [16] Hayase F., Shibuya T., Sato J., Yamamoto M.: Effects of oxygen and transition metals on the advanced Maillard reaction of proteins with glucose. *Biosci. Biotech. Bioch.*, 1996, **60**, 1820-1825.
- [17] Hiramoto S., Itoh K., Shizuuchi S., Kawachi Y., Morishita Y., Nagase M., Suzuki Y., Nobuta Y., Sudou Y., Nakamura O., Kagaya I., Goshima H., Kodama Y., Icatro F.C., Koizumi W., Saigenji K., Miura S., Sugiyama T., Kimura N.: Melanoidin, a food protein-derived advanced Maillard reaction product, suppresses *Helicobacter pylori* *in vitro* and *in vivo*. *Helicobacter*, 2004, **9**, 429-435.
- [18] Januszewski A.S., Alderson N.L., Metz T.O., Thorpe S. R., Baynes J.W.: Role of lipids in chemical modification of proteins and development of complications in diabetes. *Biochem Soc. Trans.*, 2003, **31**, 1413-1416.
- [19] Janzowski C., Glaab V., Samini E., Schlatter J., Eisenbrand G.: 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food Chem. Toxicol.*, 2000, **38/9**, 801-809.
- [20] Leclere J., Birlouez-Aragon I.: The fluorescence of advanced Maillard products is a good indicator of lysine damage during the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 4682-4687.
- [21] Lee Y.C., Shlyankevich M., Jeong H.K., Douglas J.S., Surh Y.: Bioactivation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to an electrophilic and mutagenic allylic sulfuric ester. *Biochem. Bioph. Res. Co.*, 1995, **209/3**, 996-1002.
- [2] Lindenmeier M., Faist V., Hofmann T.: Structural and functional characterization of pronyl-lysine, a novel protein modification in bread crust melanoidins showing in vitro antioxidative and phase I/II enzyme modulating activity. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 6997-700.
- [23] Lindenmeier M., Hofmann T.: Influence of baking conditions and precursor supplementation on the amounts of the antioxidant pronyl-L-lysine in bakery products. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52/2**, 350-354.

- [24] Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M.C., Lericci C.R.: Review of non enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 340-346.
- [25] Matiacevich S.B., Santagapita P.R., Buera P. M.: Fluorescence from the Maillard reaction and its potential applications in food science. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, **45/6**, 483-495.
- [26] Morales F.J., Babel M.B.: Antiradical efficiency of Maillard reaction mixtures in a hydrophilic media. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 2788-2792.
- [27] Morales F.J., Babel M.B.: Melanoidins exert a weak antiradical activity in water fluids. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 4657-4661.
- [28] Morales F.J., Jimenez-Perez S.: Hydroxymethylfurfural determination in infant milk-based formulas by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Food Chem.*, 2001, **72/4**, 525-531.
- [29] Morales F.J., Jimenez-Perez S.: Peroxyl radical scavenging activity of melanoidins in aqueous systems. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **218**, 515-520.
- [30] Moreno F.J., Corzo-Martinez M., del Castillo M.D., Villamiel M.: Changes in antioxidant activity of dehydrated onion and garlic during storage. *Food Res. Int.*, 2006, **39**, 891-897.
- [31] Rada-Mendoza M., Garcia-Banos J.L., Villamiel M., Olano A.: Study of nonenzymatic browning in cookies, crackers and breakfast cereals by maltulose and furosine determination. *J. Cereal Sci.*, 2004, **39**, 167-173.
- [32] Rada-Mendoza M., Luz Santz M., Olano A., Villamiel M.: Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. *Food Chem.*, 2004, **85/4**, 605-609.
- [33] Ragot F.I.J., Russel G.F., Schneeman B.O.: Effect of Maillard reaction products on bile acid-binding plasma and hepatic lipids and weight of gastrointestinal organs. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, **40**, 1634-1640.
- [34] Ramirez-Jimenez A., Garcia-Villanova B., Guerra-Hernandez E.: Effect of toasting time on browning of sliced bread. *J. Sci. Food Agric.*, 2001, **81**, 513-518.
- [35] Ramirez-Jimenez A., Guerra-Hernandez E., Garcia-Villanova B.: Browning indicators in bread. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48/9**, 4176-4181.
- [36] Resmini P., Pellegrino L.: Analysis of food heat damage by direct HPLC of furosine. *International Chromatography Laboratory*, 1991, **6**, 7-11.
- [37] Sanz M.L., del Castillo M.D., Corzo N., Olano.: Presence of 2-furoylmethyl derivatives in hydrolyses of processed tomato products. *J. Agric. And Food Chem.*, 2000, **48**, 468-471.
- [38] Silvan M.J., van de Lagemaat J., Olano A., del Castillo M.D.: Analysis and biological properties of amino acid derivatives formed by Maillard reaction in food. *J. Pharmaceut. Biomed.*, 2006, **41**, 1543-1551.
- [39] Singh R., Barden A., Mori T., Beilin L.: Advanced glycation end-products: a review. *Diabetologia*, 2001, **44**, 129-146.
- [40] Somoza V.: Five years of research on health risks and benefits of Maillard reaction products: An update. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2005, **49**, 663-672.
- [41] Somoza V., Wenzel E., Lindenmeier M., Grothe D., Erbersdobler H., Hofmann T.: Influence of feeding malt, bread crust, and a pronylated protein on the activity of chemopreventive enzymes and antioxidative defence parameters in vivo. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 8176-8182.
- [42] Villamiel M.: Chapter 24: Nonenzymatic browning for cookies, crackers, and biscuits. In: *Bakery products – science and technology* – ed. Y.H. Hui, Blackwell Publishing 2006, pp. 433-442.
- [43] Wijewickreme A.N., Kitts D.D.: Metal chelating and antioxidant activity of model Maillard reaction products. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 1998, **434**, 245-254.
- [44] Wilska-Jeszka J.: Monosacharydy i oligosacharydy. W: *Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności – pod red. Z.E. Sikorskiego*. WNT, Warszawa 1996, s. 122-131.
- [45] Woffenden H.M., Ames J.M. Chandra S.: Relationships between antioxidant activity, color, and flavor compounds of crystal malt extracts. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 5524-5530.

## MAILLARD REACTION PRODUCTS IN FOOD

### S u m m a r y

Under the influence of thermal processes and long storage time there are plenty of reactions followed in succession between reducing sugars with free amino group and amino acids, peptides or proteins leads the newly formed compounds. These compounds covers different substances called carcinogenic or mutagenic, but there has not been stated a connection between its presence in food and development a cancer, as long as a wide spectrum of positive antioxidant substances potentially influencing the human body. These compounds are formed during Maillard reaction. Some of the products of Maillard reaction have been developed lately thanks to development of new separation and identification techniques. The possibility of chemical structures and properties description in those compounds would allow to improve technological processes considering a food safety as well as its functionality.

**Key words:** food, thermal processes, Maillard reaction products ☒