

Élelmiszerbarnulásokat okozó vegyületek keletkezése és kémiai szerkezete

SPANYÁR PÁL

Konzerv, Hús és Hűtőipari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1957. április 16.

Közel ötven évi kutatás után tisztázódott azoknak a láncreakcióknak mechanizmusa, melyek élelmiszerbarnulásokhoz vezetnek. A kutatások túlnyomórésztben e folyamatoknak arra a két csoportjára vonatkoznak, melyeket „enzimes” és „nem-enzimes” barnulásoknak neveztek el.

Az enzimes barnulások lefolyása tekintetében hamarabb alakult ki egységes kép (13). E szerint az enzimes barnulások alapanyagai fenol-, elsősorban difenol-, aminofenol-, vagy poli-fenol-csoportot tartalmazó vegyületek. Ezek polifenoloxidáz és — emellett — gyakran peroxidáz hatására lépnek a levegő oxigénjével reakcióba. A folyamatokat esetleg még más enzimek (pl. „sárga” enzim, citokromoxidáz) is elősegíthetik. A több lépcsőben lejátszódó reakció során először kinon csoportot tartalmazó vegyületek keletkeznek. Ezek a továbbiakban polimerizálódnak, fokozatosan nagyobb molekulasúlyú, és vízben, alkoholban, illetőleg lúgban egyre oldhatatlanabb vegyületekké alakulnak át. Az így keletkezett vörös, vörösesbarna, barna, majd feketeszínű anyagokat *melaninoknak* nevezik.

Az enzimes barnulás megindulásának feltétele a növényi és az állati eredetű anyagokban a sejtszisztéma megsérülése. A reakció leggyakrabban az élelmiszereknek a levegő oxigénjével érintkező sérült felületén jelentkezik. Előfordulhat azonban valamely élelmiszer belsejében is barnulás, ha abban szabad oxigén van jelen és a sejtroncsolódás bekövetkezett. A folyamat — irodalmi közlések szerint — enzimhatásra indul meg, de a későbbi számos részletakció folyamán csak egyesekben vesznek részt enzimek, mások ezek közbejötté nélkül bonyolódnak le (20).

A reakciónak *pH és hőmérséklet optimuma van*, ahol a reakciósebesség a legnagyobb. Ettől a ponttól számított mindkét irányban a reakciósebesség csökken. Bizonyos határon túl a reakció meg sem indul, illetőleg a már megindult reakció megáll.

A *pH optimum* az egyes élelmiszereknél pH 4,5 — 6,0 között van. Értéke rendszerint megfelel az illető anyag természetes kémhatásának. A folyamat jelentkezését, illetőleg meg-

szüntetését csak olyan pH változtatással lehetne elérni, amelyen értékek ($< 2,0$ illetve $> 9,0$) élelmiszerekben természetes körülmények között nem fordulnak elő.

A hőmérséklet optimum $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ között mutatkozik. $0\text{ }^\circ\text{C}$ alatt és $65\text{ }^\circ\text{C}$ fölött lényeges barnulás nincsen. Az enzim irreverzibilis inaktiválódása a hideg-zónában még igen kis hőmérsékleten sem történik meg. Átmeneti, igen erős lehűtés után is — kedvező hőmérsékleten — megindulhat az enzimes barnulás. Ezzel ellentétben hosszabb ideig tartó erős hőhatás által az enzim inaktiválódása megtörténhetik, tehát enzimes barnulás ezután már nem jöhet létre. A pH-tól is függően $5\text{--}30$ perces hőhatás $70\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ között inaktiválja a barnulásban résztvevő enzimeket.

Az enzimes barnulás reakciósebessége az élelmiszertárolás szokásos körülményei között más élelmiszerbarnulásokhoz viszonyítva igen nagy. Hangsúlyozásra szorul, hogy a folyamat csak szabad oxigén jelenlétében indul meg s annak reakciósebességét a jelenlévő oxigén mennyisége, illetve az élelmiszereknek az oxigénnel érintkező felülete döntően befolyásolja. Ezért többen (3, 11, 25) javasolták az utóbbi időben, hogy ezt a láncreakciót *oxidációs barnulásnak* nevezzék el.

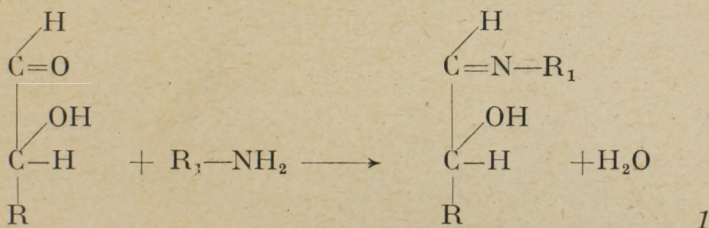
Az élelmiszerekémia területén végzett újabb kutatások (11, 25) főleg arra mutattak rá, hogy az élelmiszerekben képződő melaninok alapanyagai között — az úgynevezett tannin-csoportba sorozott anyagok mellett — azok az antocianidin, flavon, flavonol és flavonon csoportot tartalmazó vegyületek is szerepet játszanak, amelyek, mint glükozidok, a növényi íz, illat és színanyagok közé tartoznak. Nem történt sem a múltban, sem az utóbbi időben utalás arra, hogy az élelmiszerbarnulást okozó színanyagoknak, a melaninoknak, milyen kémiai szerkezetük van. Erre a következőkben mi mutatunk rá.

Megfigyeléseink alapján már korábban felhívtuk a figyelmet (25) arra, hogy — az irodalmi adatokkal ellentétben — a növényekben lévő polifenol-csoportot tartalmazó vegyületek az enzimhatást feltétlenül megszüntető időtartamú és hőmérsékletű hőhatás után is átalakulhatnak melaninokká. Az eddigi enzimes barnulásnak nevezett folyamat tehát enzimek közbejötté nélkül is végbemeget. Megfigyelésünket később *Biedermann* (3) kísérletekkel is alátámasztotta. *Thiele* és *Kettner* (30) modellkísérletekben igazolták, hogy a polifenolok oxidációja polifenoloxidáz jelenlétében, illetve anélkül azonos módon megy végbe és a keletkezett végtermékek mindkét esetben

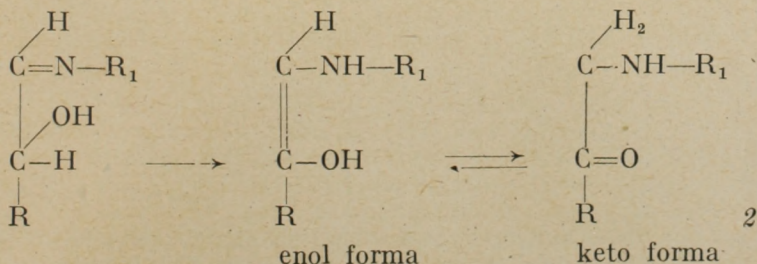
azonos tulajdonságúak. A polifenol csoportot tartalmazó vegyületek változása enzimek jelenlétében, illetőleg azok nélkül legfeltűnőbb módon a reakció sebességében különbözik egymástól. Az utóbb megfigyelt reakció sebessége ugyanis természetesen lényegesen kisebb. Annak megállapítása, hogy a két reakció sebessége közötti különbség élelmiszerekben a barnulási végtermékek összetételét milyen mértékben befolyásolja, még további kísérleteket igényel.

Az élelmiszerbarnulások másik csoportjába az úgynevezett nemenzimes barnulásokat sorolják, melyeket a kutatók túlnyomó része (4, 11, 26) a *Maillard* (19) által leírt barnulási folyamatokkal azonosnak veszi.

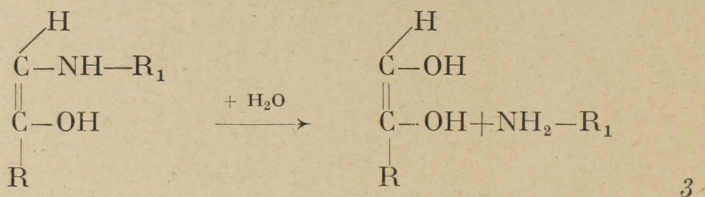
A *Maillard*-reakcióban szabad redukáló csoportot tartalmazó szénhidrátok, illetőleg szénhidrát származékok és szabad aminos-csoportot tartalmazó vegyületek, elsősorban fehérjék és fehérje származékok, megfelelő kedvező körülmények között reakcióba lépnek egymással, melynek következtében barna színű vegyületek keletkeznek. A folyamat egyes részletakciói az utóbbi időben tisztázódtak (4, 5, 11, 12, 17, 25, 26). Ezek szerint a reakció első lépéseként *Schiff* bázis keletkezik:



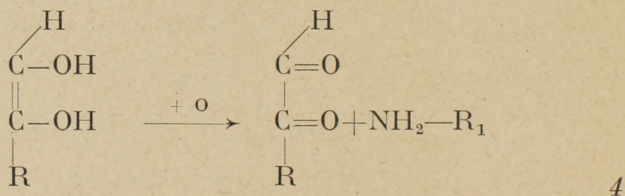
Ezután létrejön az *Amadori*-féle átrendeződés, melynek során egymásba átalakuló enol és keto formájú vegyületek keletkeznek:



Az *Amadori* átrendeződés után a reakció két irányban haladhat. Az első esetben az amino-csoport átmeneti leválása mellett *redukton* típusú vegyületek jönnek létre, melyekre az $\text{HOC} = \text{C}^{\text{OH}}$ csoport a jellemző (9).

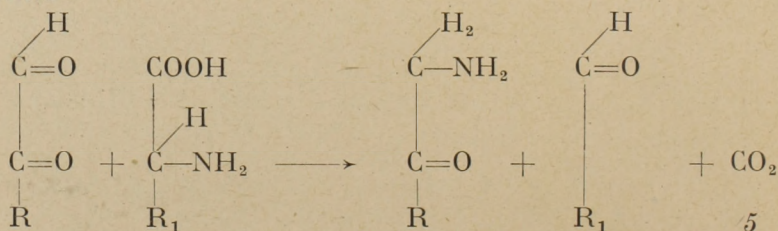


Ezek a továbbiakban dehidrogéneződnek és *dehidroreduktonok* keletkeznek, melyek $\text{O}^{\text{C}}-\text{C}^{\text{O}}$ csoportot tartalmaznak.



A dehidroreduktonok egy részének láncá bezárul, furanóz, illetőleg piranóz-szerű, laktol-gyűrűt alkotó vegyületek jönnek létre. Ezek a ciklikus vegyületek fokozatosan polimerizálódva barna pigmenté alakulnak át. Itt is, mint az enzimés barnulásnál, egyre nagyobb molekulásúlyú és oldhatatlanabb polimerek jönnek létre, melyeket *melanoidineknek* neveznek.

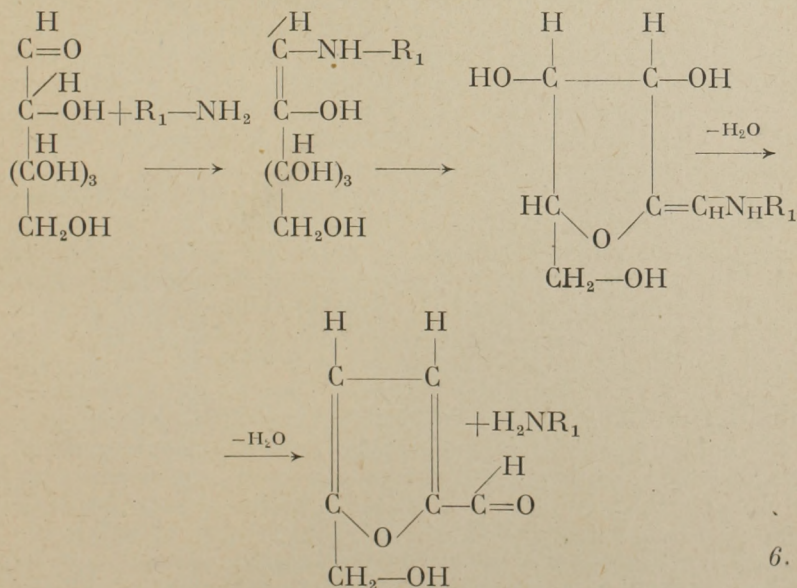
A dehidroreduktonok másik része a rendszerben jelenlévő szabad amino- és szabad karboxil-csoportot tartalmazó vegyületekkel kapcsolódik. Ilyen esetben létrejön a *Strecker*-féle lebontás:



Ez a reakció egyrészt a közeg savasságának csökkentésével és széndioxid képződésével jár, másrészt új redukáló,

illetőleg új szabad amino-csoportot tartalmazó vegyületek létrejöttét eredményezi. A redukáló csoportot tartalmazó vegyületek az előbb közölt 1—4 reakciók alapján a rendszerben még jelenlévő amino-csoportot tartalmazó vegyületekkel léphetnek reakcióba. A *Strecker*-féle lebontás révén keletkezett új, amino-csoportot tartalmazó vegyületek már olyan alakúak, mint amilyenek különben az *Amadori*-féle átrendeződés után jönnek létre (2 képlet keto forma). Ezek tehát előbb az enol formába mehetnek át, majd reduktonokká alakulhatnak és a már ismertetett úton haladhatnak a polimerizálódás felé.

Az *Amadori* átrendeződés után azonban egy másik út is lehetséges (10, 25, 31, 32, 33). Ebben az esetben az átrendeződés folyamán keletkezett enol típusú vegyület lánc azzonnal bezárul, majd — az amino-csoport leszakadása után — furfuraldehid jellegű vegyületek jönnek létre. Egy hexózra vonatkozólag a reakció a következőképpen alakul:



6.

Az *Amadori*-féle átrendeződés után egy rendszerben, egymás mellett, egyidőben mindkét folyamat lejátszódhatik. Arányukat a közeg pH-ja szabja meg (21,31, 32). Minél kisebb a pH értéke, annál nagyobb a valószínűség a furfuraldehid csoportba tartozó vegyületek keletkezésére.

Egyes szerzők (10) szerint a gyűrű bezáródása, furanóz típus vegyületek keletkezése az aminos-csoport leszakdása nélkül is megtörténhetik. Ezek szerint a további polimerizáció során mind aminos-csoportot tartalmazó, mind pedig attól mentes polimerek keletkezésére van lehetőség.

Mint említettük a nem enzimés barnulás folyamatát gyakran azonosítják a *Maillard*-féle barnulással. Véleményünk szerint a *Maillard*-féle barnulás a nemenzimes barnulásnak csupán egyik — bár kétségtelen leggyakoribb — fajtája. Ezért helyesnek tartanók a nemenzimes barnulás fogalmát — a fentiektől eltérően — kiterjeszteni, viszont a *Maillard*-féle barnulás fogalmát beszűkíteni.

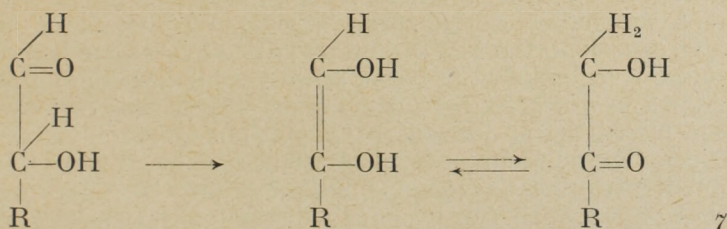
Kísérleteink ugyanis azt mutatják, hogy a *Strecker*-féle lebontás és az ezzel kapcsolatos savképződés kizárólag akkor jöhet létre, ha a reakcióba redukáló csoportot tartalmazó szénhidrát származékokkal *aminosavak*, illetőleg más *szabad aminos és szabad karboxil-csoportot együttesen* tartalmazó vegyületek (elsősorban fehérjék vagy fehérje származékok) lépnek reakcióba. A széndioxid ugyanis minden esetben a szabad karboxilcsoport leszakadása révén képződik. Ezért a *Maillard*-féle reakció fogalmából azokat a folyamatokat ki kell iktatni, melyek olyan aminok részvételével jönnek létre, melyek szabad karboxil-csoportot nem tartalmaznak.

Az utóbbi csoportba tartozó folyamatok tehát abban különböznek a *Maillard* reakciótól, hogy azokban a *Strecker*-féle lebontás elmarad. E tekintetben viszont hasonlítanak azokhoz a barnulásokhoz, amelyek egyrészt ugyancsak redukáló szénhidrát származékok, másrészt viszont aminos-csoportot nem tartalmazó szerves savak (pl. citromsav, borkősav) kapcsolata révén jönnek létre (12, 22, 23, 24). Kísérleteink szerint (25) itt sincsen szénsav képződés, viszont itt is van mind redukton, mind furfuraldehid típusú vegyületek képződésére lehetőség.

Végül ugyancsak a nemenzimes barnulás fogalmába, de szintén külön csoportba kell sorolnunk az élelmiszerekben viszonylag ritkán előforduló azokat a barnulásokat, amelyek egymagukban szénhidrátokból, illetőleg szénhidrát származékokból kisebb-nagyobb hőhatásra keletkeznek. Ezeket a reakciókat karamell képződésnek nevezik, de fogalomkörüket különböző szerzők (15, 31, 36) nem egységesen határolják. Kísérleteinket más szerzők megfigyeléseivel összehasonlítva úgy látjuk, hogy karamellképződésnek kell nevezni mindazokat a reakciókat, melyek a fenti feltételeket kielégítik, függetlenül a hőhatás mértékétől és a jelenlévő víz mennyiségétől. Tehát ide kell

sorolni egyrészt a cukor és keményítő 100 C° felett lefolyó pörkölését, amely lényegében csekély víztartalmú vagy vízmentes anyagokban jön létre. Ide tartoznak a cukortartalmú oldatoknak semleges vagy enyhén lúgos vizes közegben történő változásai is, melyek 100 C° alatt és felett — bár különböző sebességgel — egyaránt lefolynak.

A szénhidrát származékok és amino-csoportot nem tartalmazó szerves savak együttes, illetve a szénhidrát származékok egymagában történő barnulására az a reakció vet világot, amelyet először *Lobry de Bruyn* és *Ekenstein* (18) írtak le. Ezek szerint redukáló szénhidrát származékokban enyhén savas vagy enyhén lúgos közegben enolizáció áll be.



7

Itt is reduktonok keletkeznek, melyek oxidálódása dehidroreduktonokká, majd polimerizációja ugyanúgy megtörténhetik, mint a *Maillard* reakció termékeinél. Hasonlóképpen megtörténhetnek az enolizált termékek közvetlen átalakulása furfuraldehid alakú vegyületekké is.

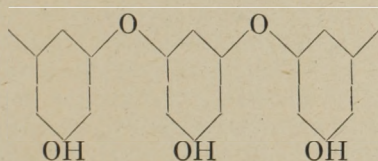
Mindezek alapján úgy látszik, hogy a szénhidrát termékek barnulással járó változásai valamennyien egy csoportba tartoznak és a reakciók mechanizmusa is hasonló egymáshoz. Mindegyikben lényegében szerepet játszik a szénhidrát származékok redukáló csoportjainak enolizációja: a *Lobry de Bruyn* féle átrendeződés. Ennek csupán egyik, speciális alakja az *Amadori*-féle átrendeződés, amelyben amino-csoportot tartalmazó vegyület átmeneti bekapcsolódása révén érkezik el ugyanaz a kiindulási anyag ugyanazon végtermékhez. Minthogy az első, általános reakciónak sebessége — egyébként azonos körülmények között — jóval kisebb, mint a második, speciális reakcióé, az amino-csoport bekapcsolódását *katalitikus tényezőnek* kell tekinteni. Ennek számszerű igazolását bonyolulttá teszi az a körülmény, hogy a redukáló szénhidrát származékok és amino-csoportot tartalmazó vegyületek nem csupán *Schiff* bázis alakjában kapcsolódnak egymáshoz (5, 25). Kísérletileg igazoltuk

azt is (25), hogy az amino-csoportot tartalmazó anyagok és redukáló szénhidrát származékok kapcsolódásának arányát nem csupán a reakcióképes csoportok mennyisége és aránya szabja meg, hanem függ a reakcióba lépett anyagoknak e csoportoktól független kémiai összetételétől is. Ismeretes, hogy a barnulási folyamatokban más anyagok (pl. foszfátsók) jelenléte is katalitikus hatású (22, 23, 27). Ennek mechanizmusa azonban ismeretlen. Ugyancsak köztudomású, hogy e reakciók sebessége mind a pH számértékének, mind a hőmérsékletnek emelkedésével nő. A reakció-sebességet emelő tényezők hatása a folyamatokban összeadódik, tehát több tényező együttes bekapcsolása, illetőleg fokozatosabb érvényesítése, a folyamat sebességét arányosan emeli.

A szénhidrát származékok valamennyi barnulós reakcióját egy csoportba kell sorolni azért is, mert végeredményben a reakció végtermékei (a barna színű vegyületek) mind a melanoidinek csoportjába tartoznak. Ha e folyamatok régi elnevezését megkívánjuk tartani, legcélszerűbb valamennyit „nemenzimes“ barnulásnak nevezni. Általánosságban ez igaz is, noha vannak arra vonatkozólag is adataink (28, 29), hogy egyes élelmi anyagokban (pl. húspan, halakban) a barnulási reakció csak akkor megy végbe, ha e folyamatban résztvevő riboz — enzim hatására — a ribonukleinsavból, illetőleg annak származékaiból szabaddá válik. Tehát van olyan nemenzimes barnulás is, melynek előfeltétele egy enzim behatás.

Kevés szó esett eddig arról, hogy a polifenol származékokból, illetőleg szénhidrát származékokból keletkezett barna pigmentek milyen összetételűek. Ez annál feltűnőbb, mert már *Maillard* feltételezte (19), hogy az általa leírt reakcióban keletkezett melanoidinek a humin vegyületek csoportjába tartoznak. Később *Enders* és munkatársai (6, 7) a melanoidinek és huminok kémiai és fizikai tulajdonságainak párhuzamos összehasonlítása alapján igazolták a két ismeretlen szerkezetű vegyület-csoport közeli rokonságát. Vizsgálataik alapján joggal állították, hogy a melanoidinek és a huminok közös vegyület-csoportot alkotnak. A melanoidinek összetételére és szerkezetére azonban csak azóta tudunk közelebbről rámutatni, mióta számos kutató (16, 30) vizsgálata nyomán maguknak a humin vegyületeknek szerkezetét megismertük. Ezek szerint a huminok olyan polimer vegyületek, melyeket ciklikus, rendszerint 5—6 szénatomból álló, úgynevezett „mikroalapvegyületek” alkotnak. A gyűrűket egy-egy aktív csoport kapcsolja össze, amely a gyűrűk összekapcsolódásánál, azok között, mintegy

hidat alkot. Az egyes gyűrűkön ezen felül még egy vagy több olyan aktív csoport van, amely az egyes huminvegyületek kémiai jellegzetességét adja meg. Az eddig közelebbről megismert huminanyagok „mikroalapvegyület”-eként legtöbbször benzolgyűrűt tartalmazó vegyület szerepel. Elképzelhető azonban más, homo és heterociklikus aromás, illetőleg piranóz, vagy furanóz típusú, laktol-gyűrűt alkotó alapvegyület is. Összekötő hídaként rendszerint -O-, CH-, CH₂-, NH-, N-, S-, csoportok szerepelnek. A jellegzetes aktív csoportok között az -OH, -COOH, -CH₃, -NH₂, -PO₃H₂ a leggyakoribbak. A polimer vegyületek szerkezetét példaképpen az alábbi képlet szemlélteti:



és

Az azonos „mikroalapvegyület”-et tartalmazó polimer vegyületek egymástól molekulasúlyban különböznek, amelyet az egymáshoz kapcsolt ciklikus csoportok száma határoz meg. A különböző molekulasúlyú polimerek (amelyek természetesen számos fizikai tulajdonságban eltérnek egymástól) elnevezése az egyes szerzőknél (1, 2, 14, 30) nem mindig következetes és azonos, mert lényegében fizikai tulajdonságuk alapján osztották fel különböző csoportokra még akkor, amikor kémiai összetételük, illetőleg szerkezetük nem volt ismeretes. Általában az alkoholban oldható, erősen savanyú közegben sem kicsapódó, viszonylag legkisebb molekulasúlyú anyagot *fulvósavnak* nevezik. A 0,05 n alkáliában oldható, erősen savanyú közegben kicsapódó anyagot, ha a molekulasúlya 1,000 alatt van, *himatomelansavnak* hívják. 1.000 és ennél nagyobb molekulasúlyú, lúgban oldható hasonló szerkezetű anyagoknak, melyek rendszerint 10 „mikroalapvegyületet” kapcsolnak össze, *huminsav* a neve. Gyakran azonban gyűjtőnéven huminsavaknak nevezik valamennyi ebbe a csoportba tartozó és alkáliákban oldható anyagot — tehát a huminsav mellett — a fulvósavat és a himatomelansavat is. *Thiele* és *Kettner* (30) szerint 10 „mikroalapvegyületet” alkotó csoport, tehát egy huminsav, alkot egy *u. n.* „alapvegyületet”. Ez ilyen nagyságrendű egységekben polimerizálódik tovább. Ezek a polimer anyagok vízben, alkoholban, lúgban oldhatatlanok és — már nagy molekulasúlyuknál fogva is —

kolloid tulajdonságaik. Tekintettel azonban arra, hogy a barnulási folyamat egyes szakaszain a rendszerben lévő anyagok teljes mennyiségére vonatkozólag nem azonos időpontban mennek végbe, egy időben és egy rendszerben a huminok különböző molekulásúlyú polimerjei vannak, vagy lehetnek jelen.

Enders és munkatársai (6, 7, 8) igazolták és utána számosan (2, 5, 10, 24, 25, 30) megerősítették, hogy melanoidinek a huminok csoportjába tartoznak. Igazolást nyert az is (30), hogy a melanoidinek keletkezése ugyancsak fulvósavon, himatomelansavon, illetőleg a huminsavnak megfelelő melanoidinsavon keresztül történik. Ismerve a nemenzimes barnulás és a melanoidin képződés összefüggését, megállapítható, hogy a nemenzimes barnulás — tehát nem csupán a Maillard-féle folyamat, hanem a redukáló szénhidrát-származékok és az aminok, illetőleg az amino-csoportot nem tartalmazó szerves savak kapcsolódása következtében előálló barnulás, továbbá a karamell-képződés — termékei valamennyien melanoidinek, tehát olyan huminok, melyeknek alapvegyületei furanóz, vagy piranóz típusu, laktólglyürüs vegyületek. Ezért a nemenzimes barnulás termékeit a humin vegyületek egyik alcsoportjának kell tekinteni.

E kérdés közelebbi vizsgálata azonban rámutat arra is, hogy nem csupán a nemenzimes barnulás termékei, a melanoidinek, hanem az enzimes barnulás származékai, a melaninok is a huminok csoportjába tartoznak. Ismeretes (16, 25, 30) ugyanis, hogy éppen a poli- és aminofenolok oxidációja és polimerizációja által sikerült az első humin vegyületeket szintetikusán előállítani és ennek segítségével volt lehetséges a huminsavak keletkezésének módját és polimerizációjának mechanizmusát tisztázni. Ezen kiindulási anyagok felhasználásával igazolták, hogy a reakció enzimes behatására is megindítható és a fiziológias körülmények között is végbemehet. Ezzel kapcsolatban derült ki az is, hogy különben azonos körülmények között az enzimek behatására megindított reakció sebessége lényegesen nagyobb.

Másfelől bebizonyosodott, hogy az enzimes barnulás kiindulási anyagai részben polifenol csoportot tartalmazó tannin-szerű vegyületek, másrészt ugyancsak polifenol csoportot tartalmazó flavon, illetőleg antocianidin vegyületek származékai, és ezek oxidációja, majd polimerizációja a melaninok képződéséhez vezet.

A kétoldali megállapítások alapján úgy látszik, hogy az enzimes barnulás megindulásának feltétele olyan változás, melynek következtében a felsorolt alapvegyületekből redukton-szerű

(tehát $\text{HO}=\text{C}=\text{OH}$ csoportot tartalmazó) vegyületek keletkeznek. Ezek a vegyületek a szénhidrát származékokból származó reduktonoktól abban különböznek, hogy itt a jellemző $\text{HO}=\text{C}=\text{OH}$ csoport egy aromás gyűrű részét alkotja. A továbbiakban a reduktonokból — enzim hatására — oxigén felvétele mellett kinonok keletkeznek, melyek aromás gyűrűben foglalt $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ csoportot tartalmaznak. Ezek a vegyületek már — mint a melanin mikroalapvegyületei — polimerizálódnak és fulvó, illetőleg himatomelansav keletkezésén keresztül barna színű huminsavak, majd huminok képződéséhez vezetnek.

Feltevésünk szerint (25) teljesen azonos mechanizmust mutatnak azok az élelmiszer barnulások is, melyek polifenol származékokból indulnak ki, de enzimes behatás nélkül mennek végbe. A már említett szintézisek (16, 30) e feltevés egyik bizonyítékainak tekintendők. A másik bizonyíték az élelmiszerekben azonos kiindulási termékekből keletkező azonos fizikai tulajdonságú anyagok keletkezése mind enzimes behatásra, mind anélkül.

Az élelmiszerekben előforduló szénhidrátokból, illetőleg polifenol csoportot tartalmazó vegyületekből keletkező enzimes és nemenzimes barnulási folyamatok párhuzamos vizsgálata rávilágít arra, hogy ezek bármennyire is különböznek a kiindulási anyagok és a folyamatok egyes szakaszai tekintetében, lényegében feltűnően sok közöttük az azonos vonásai. Az élelmiszerbarnulás folyamata mindig az, hogy polimer anyagokban olyan bomlási folyamatok, vagy monomer anyagokban olyan változások indulnak meg, melyek végeredményben redukáló hatású aktív csoportok felszabadításával vagy keletkezésével járnak. Ezeknek a redukáló csoportoknak oxidálódása a folyamat második szakasza. Végül bekövetkezik a monomer jellegű vegyületek polimerizálódása, amely ezek hidrogén és oxigén tartalmának viszonylagos megfigyatozásával és széntartalmának megnövekedésével jár. Ily módon akár melanin, akár melanoidin jellegű vegyületek jönnek is létre, végeredményben valamennyien a huminsavak csoportjába tartoznak. Ezek a vegyületek a fokozatos polimerizáció során egyre nagyobb molekulásúlyú anyagokká alakulnak, előbb vízben, illetőleg alkoholban oldhatatlanok lesznek, majd alkáliákban is oldhatatlanokká válnak és kolloid tulajdonságokat mutatnak.

A különböző élelmiszerbarnulások mechanizmusai azonban nemcsak egymáshoz hasonlatosak, hanem egyszersmind a növények humifikálódásának egyes folyamataira (8, 30, 34.) is emlékeztetnek. Ennek alapján e két területen nyert eredmé-

nyek rendszeres összehasonlítása mindkét típusú folyamat részleteinek további feltárásában komoly szerepet játszhatnak.

IRODALOM

- (1) *Béres, T., Király, I.*: Agrokémia és Talajtan 5. 245. 1956.
- (2) *Béres, T., Maczelka, L.*: Élelmezési Ipar 10. 72. 1956.
- (3) *Biedermann, W.*: Mitteil. Lebensmittelunt. u. Hygiene 47. 86. 1956.
- (4) *Cremer, H. D., Menden, E.*: Z. U. L. 140. 33. 1956.
- (5) *Danehy, J. P., Pigman, W. W.*: Advances in Food Research 3. 241. 1951.
- (6) *Enders, C., Theis, K.*: Brennstoff-Chemie-19. 445. 1938.
- (7) *Enders, C.*: Koll. Zeitschr. 85. 71. 1938.
- (8) *Enders, C.*: Biochem. Zeitschr. 314. 388. 1943.
- (9) *Euler, H., Hasselquist H.*: Reduktone. Stuttgart 1950.
- (10) *Gottschalk, A., Patridiges, S. M.*: Natur 165. 684. 1950.
- (11) *Heintze, K.*: Deutsche Lebensmittelrundschau 51. 69. 1955.
- (12) *Hodge, J. E.*: Agric. and Food Chemistry, 1. 928. 1943.
- (13) *Joslyn, M. A., Pointing, S. D.*: Advances in Food Research, 3. 1. 1951.
- (14) *Juckenack, A.*: Handb. d. Lebensmittelchemie VIII/3. Berlin 1941. p. 209.
- (15) *Karácsony, D., Rajky A.-né.*: Élelmezési Ipar 7. 368. 1953.
- (16) *Laatsch, W.*: Beitr. für. Agrarwiss. 3.
- (17) *Lea, C. H.*: Food Ind. South Afr. 6. 35. 1953.
- (18) *Lobry de Bruyn, v. Ekenstein, A.*: Trev. Chim. des Pans-Bas 14. 203. 1895. 1 p. 257. 1897.
- (19) *Maillard, L. C.*: C. r. Acad. Sci. Paris 154. 66. 1912.
- (20) *Raper, H. S.*: Enzymforsch. 1. 270. 1932.
- (21) *Shiga, N.*: Journ. Biochem. Tokyo. 27. 307. 1938.
- (22) *Spányár, P.*: KOHIKI Évkönyve 1951–1952. Budapest, p. 16.
- (23) *Spányár, P.*: Acta Chimica 3. 395. 1953.
- (24) *Spányár, P.*: Mezőgazd. és Élelmip. I. Nemz. Kongr. Előadásai 1954. Budapest, 1955. p. 28.
- (25) *Spányár, P.*: Doktori dissert. 1955.
- (26) *Stadlman, R.*: Advances in Food Research 1. 325. 1948.
- (27) *Streuli, H.*: Mitteil. Lebensmittelunt. u. Hygiene. 47. 221. 1956.
- (28) *Tarr, H. L.*: Natur 171. 344. 1953.
- (29) *Tarr, H. L.*: Food Techn. 8. 15. 1944.
- (30) *Thiele, H., Kettner, H.*: Koll. Zeitschr. 130. 131. 1953.
- (31) *Telegdy Kováts, L.*: MTA. Közl. 5. 89. 1954.
- (32) *Telegdy Kováts, L.*: MTA. Közl. 6. 347. 1955.
- (33) *Traiteur, H.*: Brauwissenschaft 1. 153. 1951.
- (34) *Wette, E.*: Angewandte Chemie 67. 153. 1955.
- (35) *Zerban, F. W.*: Sug. Res. Found. Techn. Rp. 2. 1947.