

MAILLARD REACTION: USE IN FOOD TECHNOLOGIES AND EXPERTISE OF FOOD PRODUCTS

A. Loginova

National University of Food Technologies

Key words:

Maillard reaction

Sugar

Amino acids

Amadori products

Melanoidins

Aroma

Color

Article history:

Received 08.11.2023

Received in revised form

22.11.2023

Accepted 06.12.2023

Corresponding author:

A. Loginova

E-mail:

anna.ol.logi@gmail.com

Citation: A. O. Логінова (2023). Реакція Майяра: використання в харчових технологіях та експертизі харчових продуктів. *Наукові праці НУХТ*, 29(6), 102—121.

DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-6-10

ABSTRACT

The discovery of Louis Maillard in 1912 was of great importance for the development of chemistry and development of food science and nutrition in general.

The Maillard reaction or as it is also called, the reaction of melanoid formation, is a series of complex successive and parallel stages of the reaction, which was described by Hodge in 1953 and has not lost its relevance even today. Significant scientific achievements and key scientists who have made major contributions to the understanding of the Maillard reaction are presented. The food industry is directly concerned about the occurrence of this reaction in processed food products, and its own research has contributed significantly to the understanding of the phenomenon and the optimization of food preparation processes and conditions in order to preserve the nutritional, safe and sensory qualities of food products.

It is known that the products of the Maillard reaction have both positive and negative effects on public health. Various products of the Maillard reaction act as antioxidants, have bactericidal, antiallergenic or carcinogenic properties. Most of these properties depend on the way the food is processed and the duration of processing. Heating at high temperatures makes some foods nutritious, while some foods lose their nutritional value at the same time.

Two sensory indicators, which are important for food products during the course of the melanoid formation reaction, were characterized – formation of brown color (melanoidins) and aroma. Decomposition of sugars leads to the formation of volatile (caramel aroma) and brown compounds (caramel color). Colors and aromas depend on the sugar used (i.e., mono-, oligo-, or polysaccharide). That is why the study of this reaction is so important for understanding these quality indicators like color and aroma.

The Maillard reaction is also of great importance in the examination of food products, since a large part of food products in the production process is affected by this reaction. The reaction of melanoid formation is used in the identification of food products due to the formation of color, which is characteristic for the course of reaction.

DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-6-10

РЕАКЦІЯ МАЯРА: ВИКОРИСТАННЯ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ТА ЕКСПЕРТИЗІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

А. О. Логінова

Національний університет харчових технологій

Відкриття Луї Маяра у 1912 р. мало велике значення для розвитку хімії, харчової науки та харчування в цілому. Реакція Маяра або, як її ще називають, реакція меланоїдиноутворення — низка складних послідовних і паралельних етапів реакції, описаної Ходжем у 1953 р., не втратила своєї актуальності й нині. У статті представлено значні наукові досягнення та ключових науковців, які зробили великий внесок у розуміння реакції Маяра й оптимізацію процесів і умов приготування їжі з метою збереження поживних, безпечних та органолептичних якостей харчових продуктів.

Відомо, що продукти реакції Маяра мають як позитивний, так і негативний вплив на здоров'я людини. Окремі продукти реакції Маяра діють як антиоксиданти, мають бактерицидні, антиалергенні та канцерогенні властивості. Більшість цих властивостей залежить від способу оброблення їжі й тривалості оброблення. Нагрівання за високих температур робить деякі страви поживними, тоді як деякі продукти у той же час втрачають свою харчову цінність.

Охарактеризовано два органолептичних показники, важливих для харчових продуктів під час перебігу реакції меланоїдиноутворення — утворення коричневого кольору (меланоїдинів) та аромату.

Велике значення реакція Маяра може мати і в експертизі харчових продуктів, зокрема для їх ідентифікації та виявлення фальсифікації, завдяки утворенню кольору, характерного саме для продуктів цієї реакції.

Ключові слова: *реакція Маяра, цукор, амінокислоти, продукти Амадори, меланоїдини, аромат, колір.*

Постановка проблеми. Реакція Маяра або реакція меланоїдиноутворення — одна з основних реакцій, що широко використовується в різних галузях знань. Найбільше значення вона має для харчових технологій, оскільки впливає на такі важливі характеристики харчових продуктів, як колір, смак та аромат.

Незважаючи на те, що вивчення реакції Маяра, особливостей її перебігу чи застосування триває більше ста років, вона все ще залишається до кінця не вивченою.

Метою дослідження є визначення перспектив використання реакції Маяра в експертизі харчових продуктів, а саме — для ідентифікації та виявлення фальсифікації харчових продуктів.

Матеріали і методи. Матеріалами дослідження є наукові публікації зарубіжних і вітчизняних учених щодо реакції Луї Маяра. Пошук публікацій здійснювали з використанням світових наукометричних баз даних PubMed та Google Scholar.

Викладення основних результатів дослідження. Реакція Маяра (Maillard, & Hebd, 1912) є однією з основоположних реакцій у харчовій промисловості. Ця

реакція значною мірою відповідає за колір, смак, аромат і текстуру готових виробів у таких традиційних процесах виробництва, як випікання хліба чи тістечок, смаження кави, какао-бобів, м'яса, вологотермічне оброблення зерна тощо.

Відкриття Луї Маяра стало основою для розуміння неферментативних реакцій потемніння харчових продуктів під час технологічного процесу, обов'язковою умовою яких є наявність вільних амінокислот і редукувальних цукрів, а також високотемпературне оброблення продукту.

З моменту відкриття реакції Маяра минуло більше 100 років, але вона так до кінця і не вивчена, хоча вже є близько 50000 статей, присвячених перебігу реакції, перспективам використання її в різноманітних технологіях, користі чи загрозам продуктів реакції Маяра для організму людини тощо.

Низка вчених всього світу і нині вивчають реакцію Маяра, її хімізм, вплив на якість і безпечність харчових продуктів, здоров'я людини (Hodge, 1953; Nursten, 2005; Melton, & Stanley, 2006).

Хімізм реакції Маяра. У 1953 р. Hodge (Hodge, 1953) запропонував першу послідовну схему перебігу реакції Маяра (рис. 1).

Вважають, що реакцію Маяра важко контролювати. Особливо це стосується харчових технологій, оскільки на перебіг реакції впливають фактори, пов'язані зі способом оброблення сировини і напівфабрикатів. Реакцію поділяють на три основні етапи: ранній, проміжний і пізній.

У праці Ходжа, стверджується, що редукувальний цукор, наприклад, глюкоза конденсується зі сполукою, що містить у своєму складі вільну аміногрупу, з утворенням продукту конденсації N-заміщеного глюкозиламіну, який перегруповується з утворенням продукту перегруповування Амадорі (ARP).

Подальше руйнування продукту Амадорі залежить від активності іонів водню в розчині (рН). Так, наприклад, за рН менше 7 продукти Амадорі, здебільшого, піддаються 1,2-енолізації з утворенням фурфуролу (за участі пентоз) або гідроксиметилфурфуролу, або НМФ (за участі гексоз). Якщо рН середовища вище 7, то відбувається розкладання сполуки Амадорі. Існує думка, що цей процес включає також переважно 2,3-енолізацію, у якій редуктони, такі як 4-гідрокси-5-метил-2,3-дигідрофуран-3-он, і різноманітні продукти, такі як ацетол, пірувальдегід і діацетил, утворюються. Ці сполуки мають високу реакційну здатність і необхідні у подальших реакціях.

Карбонільні групи можуть конденсуватися з вільними аміногрупами, що призводить до включення азоту в продукти реакції, а дикарбонільні сполуки реагують з амінокислотами з утворенням альдегідів і α -амінокетонів. Ця реакція відома як деградація Штрекера. Далі на проміжній стадії відбувається низка реакцій, що включають циклізацію, дегідратацію, ретроальдолізацію, перегруповування, ізомеризацію та подальшу конденсацію, які в підсумку, на пізній стадії, призводять до утворення коричневих азотовмісних полімерів і співполімерів, більш відомих як меланоїдини (Martins, Jongen, & van Boekel, 2000).

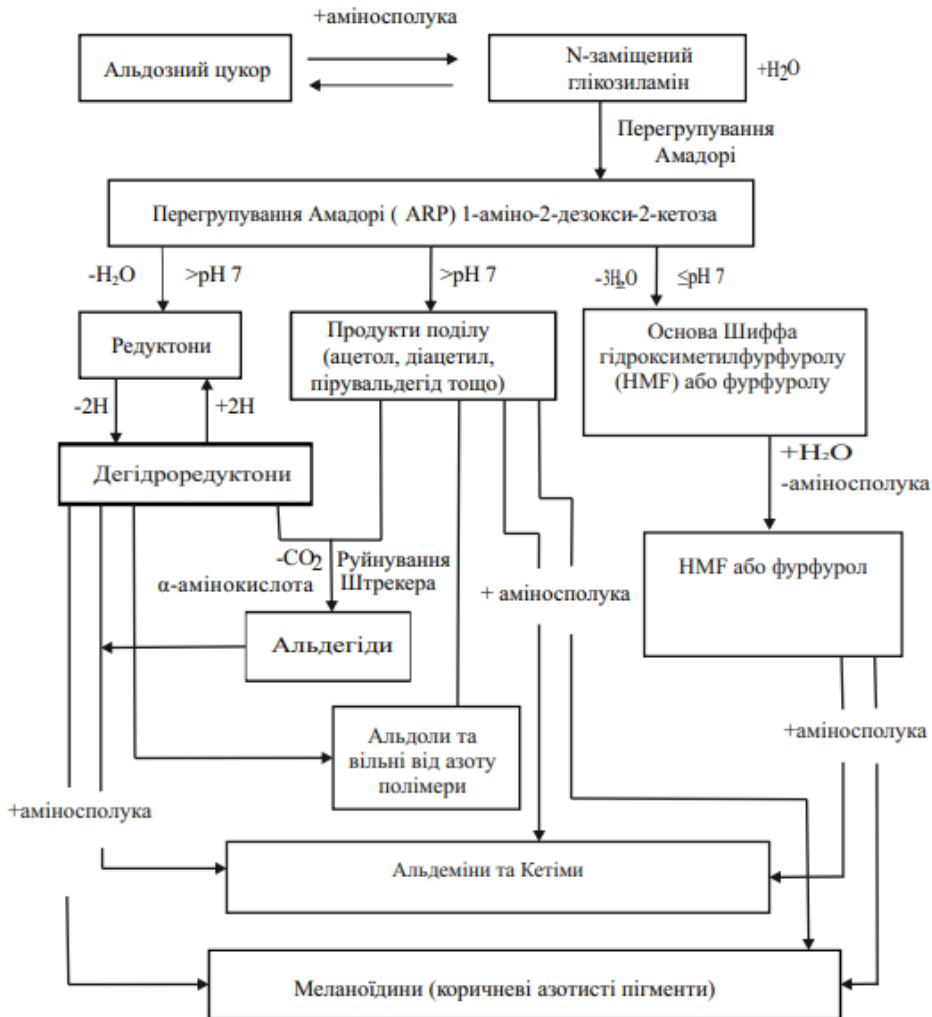


Рис. 1. Схема реакції Маяра, адаптована Ходжем (Hodge, 1953)

Завдяки зацікавленості різних вчених питаннями, що стосуються реакції Маяра, відбулись нові важливі відкриття. До прикладу, МакВіні та ін. (McWeeny, Knowels, & Hearne, 1974) зробили відкриття, що найважливішими проміжними продуктами, що формують колір є 3-дезоксигексосулози та 3,4-дідезоксиулози-3-ени. Трохи згодом Ghiron et al. (Ghiron, Quack, Mahinney, & Feather, 1988) повідомили, що 3-дезоксигексосулози, 1-дезоксигексосулози та ін. α -дикарбонільні проміжні сполуки можуть вступати в реакції нуклеофільного приєднання з амінокислотами, де в подальшому відбувається декарбоксилювання з утворенням альдегіду Штрекера.

А вже в 1990 р. вченими Huber, & Ledl (Huber, & Ledl, 1990) було виділено з нагрітих продуктів Амадорі та описано 1-дезоксигексосулози та 3-дезоксигексосулози. А в

1995 р. Трессл та ін. (Tressl, Nittka, & Kersten, 1995) відкрили новий погляд на схему реакції (рис. 2).

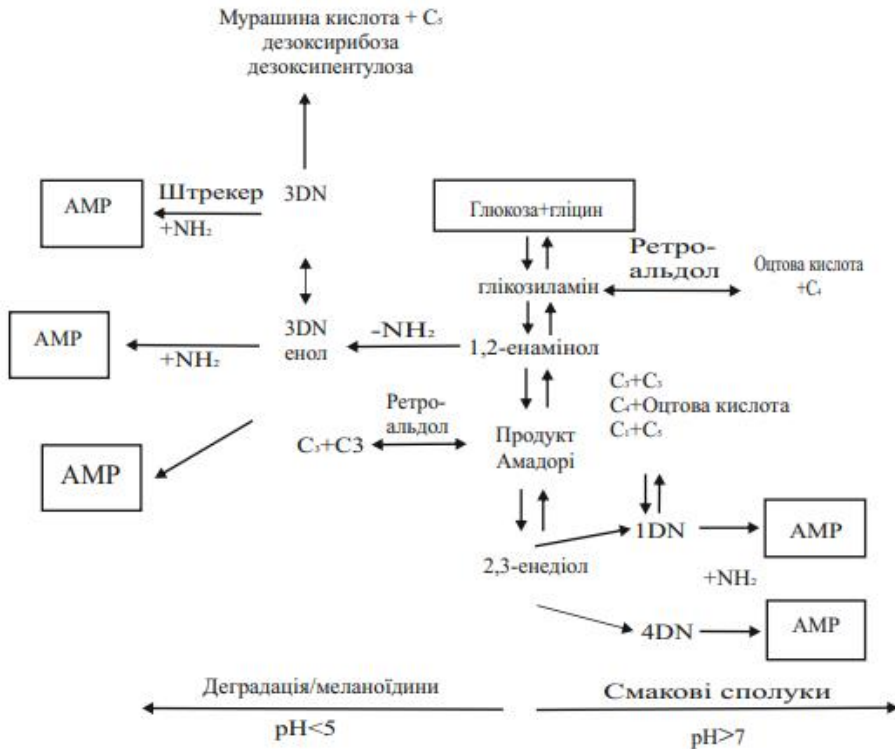


Рис. 2. Схема реакції Майяра глюкоза/гліцин*

Примітка.* Адаптована з (Tressl, Nittka, & Kersten, 1995), де AMP (Advanced Maillard Products) — продукти утворені внаслідок розширеної реакції Майяра; 1-DH (1-дезоксидеозит-2,3-дигідроксидеозит); 3-DH (3-дезоксисалядокетоза); 4-DH (4-дезоксидеозит-2,3-дигідроксидеозит)

Одночасно з реакціями енолізації продукт Амадорі та його дикарбонільні похідні можуть піддаватися ретро-альдольним реакціям, утворюючи більш реакційноздатні цукрові фрагменти C2, C3, C4 і C5, такі як похідні гідроксиацетону, гліцеральдегід і дикетони. Також слід зазначити, що ретроальдольні реакції стають більш активними при вищих значеннях pH.

Вчені Huyghues-Despointes & Yaylayan (Huyghues-Despointes & Yaylayan, 1996) дійшли висновку, що за основних умов APR може генерувати оцтову кислоту та пірувальдегід, а також інші нижчі цукри. Головним висновком цих вчених є те, що основною умовою формування смакоароматичних сполук є високе значення pH розчину.

Окрім ретро-альдольних реакцій виявлено три окисно-відновні механізми, в яких беруть участь α -гідроксикарбоніли, α -дикарбоніли і мурашина кислота. Berg, & Van Boekel (Berg, Van Boekel, 1994) повідомили про мурашину кислоту як про основний продукт реакції розкладання лактози в реакції Майяра. Van Boekel and Brands (Van Boekel, & Brands, 2005) повідомили, що мурашина кислота та оцтова

кислота є двома основними продуктами розкладання глюкози та фруктози в реакції Маяра.

Грунтуючись на висновках Тресла, Яйлаяном (Yaulyan, 1997) було розроблено концептуальне представлення процесів, що відбуваються під час реакції Маяра. Відповідно до цього представлення, реакція Маяра описується як перебіг шляхом утворення та взаємодії «хімічних пулів». Сукупність продуктів, що утворюються в результаті розкладання чітко визначеного прекурсора, називається пулом фрагментації, а група пов'язаних хімічних реакцій та їхніх продуктів називається пулом взаємодії. Фундаментальні реакції, які лежать в основі взаємодії пулу, класифікують відповідно до типу здійсненого хімічного перетворення. Важливість такої класифікації полягає в її здатності передбачати утворення продуктів реакції Маяра в модельних системах. Також відповідно до теорії Яйлаяна встановлено, що під час реакції Маяра амінокислоти та цукри також зазнають незалежної деградації, на додаток до звичайної деградації, де утворюється продукт Амадори.

Берг (Berg, 1993) у своїй дисертації дійшов висновку, що під час нагрівання молока реакції ізомеризації та деградації цукру, з кількісної точки зору, є більш важливими, ніж реакція Маяра. Також центральне значення продукту Амадори, яке раніше вважали основним проміжним продуктом реакції, ставиться під сумнів як у харчовій галузі (Molero-Vilchez, & Wedzicha, 1997), так і в медичній (Fu, Wells-Knecht, Blackledge, Lyons, Thorpe, & Baynes, 1994).

Отже, хімізм реакції Маяра, її перебіг, особливості та умови проведення все ще залишаються дискусійним питанням для вчених всього світу і вивчення цієї реакції продовжуються і нині.

Реакція Маяра та її вплив на якість і безпечність харчових продуктів.

Особливе місце реакція Маяра займає в харчових технологіях, оскільки її продукти впливають на колір, смак та аромат різноманітних харчових продуктів.

Позитивне значення цієї реакції в харчовій промисловості вперше було визнано 1912 р., коли з'ясувалося, що солодовий аромат в пивоварінні утворюється в результаті взаємодії редукувальних цукрів з лейцином (Lintner, & Brauw, 1912; Helling, & Henle, 2014), що пізніше було підтверджено Рукдешелем (Ruckdeschel, & Brauw, 1914). Але в цьому аспекті вже в 1927 р. Акаборі виявив, що альдегіди утворюються з високим виходом під час декарбосилювання амінокислот у присутності глюкози (Akabori, 1927). Інші карбонільні сполуки, такі як гліюксаль, метилгліюксаль або діацетил, також призвели до утворення альдегідів (Neuberg, & Kobel, 1927).

Шенберг і Мухабер вперше продемонстрували, що для перебігу «деградації Штрекера» (1948 р.) завжди необхідні *вік*-дикарбонільні сполуки (будь-які діюли, у яких дві гідроксифункціональні групи приєднані до сусідніх атомів вуглецю), які виникають як проміжні продукти під час реакції Маяра (Schönberg, & Moubacher, 1952), що підтверджує постулат Рукдешля про утворення 3-метилбутаналю, важливої ароматичної сполуки в солоді, з лейцину під час деградації Штрекера (Damm, & Kringstad, 1964).

Відомо, що реакція Маяра відбувається в три стадії (Hodge, 1953). На ранньому етапі карбонільна група глюкози або відновлених цукрів реагує з аміногрупою

амінокислоти з утворенням основи Шиффа, подвійний зв'язок якої мігрує з утворенням сполуки Амадорі, стабільної проміжної сполуки. У проміжній фазі зі сполуки Амадорі утворюються різні види карбонільних сполук, особливо дикарбонільні сполуки, такі як 1-дезоксиглюкозон, 3-дезоксиглюкозон і метилглюкозаль. Ці дикарбонільні сполуки більш реакційноздатні, ніж вихідний матеріал або відновлюючий цукор. Реакційноздатні дикарбоніли реагують один з одним й аміногрупами амінокислот і білків, утворюючи колір або аромат.

На пізній стадії реакції Маяра відбуваються різні хімічні реакції, такі як конденсація, полімеризація, деградація, циклізація тощо, з утворенням меланоїдинів, які є гетерогенними полімерами.

Велике значення реакція Маяра має для визначення якості та безпечності харчових продуктів. Як правило, продукти реакції Маяра стимулюють апетит, а деякі генотоксичні сполуки, такі як акриламід і гетероциклічні ароматичні аміни, продукуються в цій реакції (Freedman, 2003; Carthewa, DiNovib, & Setzer, 2010).

У літературі зустрічається небагато даних про можливі ролі реакції Маяра в пригніченні росту мікроорганізмів у харчових продуктах. Так, у праці (Hebashi, Fadel, & Soliman, 1991) виділяли продукти реакції Маяра шляхом дефлегмації розчинів, що містять у своєму складі аспарагін і ксилізу, а потім досліджували їх активність на патогенних мікроорганізмах і мікроорганізмах псування, що найчастіше знаходяться в харчових продуктах. Був помітний незначний інгібуючий ефект відносно *St. aureus*. Але в той же час спостерігався зворотний ефект щодо *Bac. subtilis* та *E. coli*, а *Candida tropicalis* виявилась практично нечутливою до продуктів реакції Маяра.

Цікавим є факт, що продукти реакції Маяра проявляють ефективність у боротьбі з дріжджами, що має позитивний вплив на безпечність харчових продуктів і термін їх зберігання (Tauer, Elss, Frischmann, Tellez, & Pischetsrieder, 2004).

У табл. 1 наведені попередні дані про вплив деяких продуктів реакції Маяра на мікроорганізми.

Вперше негативний вплив продуктів реакції Маяра на життєдіяльність дріжджів у виробництві спирту був підтверджений Саттлером у 1949 р. (Sattler, & Zerbahn, 1949; Finot, 2005). А вже за 10 років після цього Круг та ін. визначили ЛД₅₀ для різних продуктів реакції вільних амінокислот з глюкозою і встановили, що суміш лізину з цукром є найбільш токсичною (Krug, Prellwitz, Schäffner, Kieckbusch, & Lang, 1959).

Таблиця 1. Попередні звіти про вплив продуктів реакції Маяра на мікроорганізми *

Тип продуктів реакції Маяра	Мікроорганізми	Результат дослідження	Література
Акриламід	<i>Lactobacillus plantarum</i>	Зниження рівня акриламіду	(Baardseth et al. 2006)
	<i>Lactobacillus sakei</i> , <i>Pediococcus pentosaceus</i> та <i>P. acidilactici</i>	Зниження рівня акриламіду	(Chalova et al. 2012)

Продовження таблиці 1

Меланоїдини	<i>Salmonella Typhimurium</i>	Використання 15% меланоїдинів як джерела вуглецю та енергії	(Chalova et al. 2012)
	<i>E.coli</i>	Пригнічення темпів росту	(Rufian-Henares & Morales. 2008)
Гідроксиметилфурфурол	<i>Salmonella Typhimurium</i>	Мутагенність <i>Salmonella Typhimurium</i>	(Sommer et al. 2003)

Примітка. *Взято зі статті Аляхдалі & Карбонеро (ALjahdali, & Carbonero, 2017).

Фізіологічні ефекти зниження засвоюваності білків і всмоктування амінокислот, гіпертрофії органів, клітинних змін та зниження активності кишкових і підшлункових ферментів, печінкових ферментів, що метаболізують ліки, сироваткові трансамінази та лужної фосфатази, хелатування металів внаслідок вживання підсмажених і термічно оброблених продуктів або реакції між цукрами та вільними амінокислотами чи білками описано у багатьох працях, наприклад, Фіно та ін. (Finot, Deutsch, & Bujard, 1981; Finot, Aeschbacher, Hurell & Liardon, 1990). Усі ці ефекти були пов'язані з премеланоїдинами (Adrian, 1974).

Найбільш очевидним негативним ефектом є все ж токсичний ефект, що є результатом мутагенів і канцерогенів, що утворюються під час термічної обробки м'яса та риби (Sugimura, Takayama, Ohgaki, Finot, Aeschbacher, Hurrell, & Liardon, 1990). Також було ідентифіковано декілька гетероциклічних амінів, отриманих у результаті реакції Маяра в присутності креатиніну. Вони належать до класів імідазохінолінів та імідазохіноксалінів. Інші ж були виявлені в результаті нагрівання триптофану, глутамінової кислоти або фенілаланіну. Внаслідок цієї ідентифікації вдалося розробити чутливі методи виявлення деяких гетероциклічних амінів, що дало змогу уникнути їх утворення в м'ясній промисловості (Gross, & Aeschbacher, 1990).

Також до негативних наслідків реакції Маяра в харчових продуктах можна віднести втрату поживної цінності залучених білків із втратою якості та можливим зниженням безпеки харчових продуктів. Цю втрату пояснювали зниженням засвоюваності, руйнуванням та/або біологічною інактивацією амінокислот, включаючи незамінні амінокислоти, такі як лізін і триптофан, інгібуванням протеолітичних і гліколітичних ферментів і взаємодією з іонами металів (Ericksson, 1981; Namiki, 1988; Friedman, 1996). Окрім того, білкові молекули можуть бути зшиті продуктами реакції Маяра (Chuyen, Utsunomiya, & Kato, 1991; Pellegrino, Van Boekel, Gruppen, Resmini, & Pagani, 1999).

Втрату поживної цінності харчових продуктів пов'язують також з утворенням мутагенних сполук. Нагао та ін. ідентифікували мутагенні сполуки в розчинній каві та каві без кофеїну (Nagao, Takahashi, Yamanaka, & Sugimura, 1979). Вони склалися з дикарбонільних сполук, метилгліоксалу, діацетила та гліоксалу, з яких метилгліоксаль виявляє найвищу мутагенну активність; однак кількісної кореляції з канцерогенними властивостями виявлено не було.

У смаженому, особливо на грилі, м'ясі та рибі було ідентифіковано мутагенні сполуки, які в основному походять від гетероциклічних амінів (Arvidsson, Van Bo-

ekel, Skog, & Jagerstad, 1998). Але також було повідомлено, що флавоноїди інгібують утворення гетероциклічних мутагенів типу амінів (Lee, Jiaap, & Tsai, 1992). Є також відомості про антимутагенний ефект виявляють продукти реакції Маяра (Yen, Tsai, & Li, 1992; Lee, Chuyen, Hayase, & Kato, 1994).

Водночас механізм реакції має великий вплив на мутагенність продуктів реакції. До прикладу, кетозні цукри виявляють вищу мутагенну активність, ніж відповідні альдозні цукри (Brands, Alink, Van Boekel, & Jongen, 2000).

Щодо безпечності харчових продуктів, участь реакції Маяра в утворенні та елімінації мутагенів є питанням, яке ще потребує з'ясування. Донині немає даних про кореляцію цих сполук з раком людини.

Реакція Маяра також продукує антиоксидантні компоненти. Про одне з перших спостережень повідомили Гріффіт і Джонсон, які продемонстрували, що додавання 5% глюкози до цукрового печива спричинило помітне підрум'янювання печива та призвело до більшої стійкості до окиснювального згіркнення (Griffith, & Jonson, 1957). З моменту цього відкриття продукти реакції Маяра вивчалися з огляду на антиоксидантні властивості, здатні захищати їжу від окиснення ліпідів (Chuyen, Ijichi, Umetsu, & Moteki, 1998).

Цікавим є факт, що фізіологічні ефекти продукті реакції Маяра мають не тільки негативний вплив. Так, антимутагенні ефекти були продемонстровані в деяких продуктах Маяра, що певною мірою зрівноважує їх негативні дії.

У табл. 2 наведено характеристики впливу реакції Маяра на якість і безпечність для деяких харчових продуктів.

*Таблиця 2. Вплив реакції Маяра на якість і безпечність деяких харчових продуктів **

Якість і безпечність харчових продуктів	Приклад харчових продуктів або пояснення
Потемніння або пігментація	Колір пива, соєвого соусу, скоринки хліба та смаженої кави
Утворення аромату	Підсмажений хліб, м'ясо на грилі та смажена кава
Утворення підсилювача смаку	Варіння яловичого бульйону і дозрівання соєвого соусу
Властивість, схожа на харчові волокна	Меланоїдини є неперетравлюваними високомолекулярними речовинами
Антиоксидантна та антимутагенна активність	Окремі структури молекул ендіолу та енаміолу в меланоїдинах і різних сполуках, утворених за допомогою реакції Маяра
Втрата лізину	Тривале зберігання сухого молока
Утворення мутагенів	Акриламід і гетероциклічний ароматичний амін

Примітка. *Взято зі статті Мурата (Murata, 2021).

У табл. 3 наведено відомості, що характеризують зв'язок між реакцією Маяра та кольором, ароматом і смаком харчових продуктів. Як відомо, продукти реакції Маяра утворюються при нагріванні цукрів і амінокислот чи білків. Тож з цілковитою впевненістю можна казати, що коричневий колір і аромат карамелізації, який характерний для цієї реакції, свідчать про те, що продукт містить у своєму складі цукор та амінокислоту чи білок, що є важливо для споживачів, особливо

тих, кому споживати цукор протипоказано. Також, окрім підрум'янювання та аромату, останні дослідження показали, що різні продукти реакції Маяра діють як підсилювачі або модифікатори смаку (Shima, Yamada, Suzuki, & Harada, 1998; Ottinger, & Hofmann, 2003; Fetting, & Hofmann, 2010; Kaneko, Kumazawa, & Nishimura, 2011).

Таблиця 3. Зв'язок між реакцією Маяра та кольором, ароматом і смаком харчових продуктів *

Сприймання їжі людиною	Колір → (зовнішній вигляд) →	Аромат →	Смак → Споживання	Поживне або фізіологічне значення	Кількість споживання
Реакція Маяра	Підрум'янювання	Підігрітий або оброблений аромат	Підсилювач смаку	Впливає на колір, смак та запах їжі	Не нормується
Цукри та амінокислоти (при споживанні окремо одне від одного)	Характерний для спожитого продукту	Не утворюють	Солодкість і умами (цукор та амінокислоти відповідно)	Цукри — енергетичне значення; Амінокислоти — впливають на стан нервової системи, необхідні для формування росту м'язової маси	Цукор — у середньому 50 г/добу для дорослої людини. Амінокислоти — залежно від амінокислоти

Примітка. *Взято зі статті Мурата (Murata, 2021) та удосконалено.

Отже, існує багато аспектів якості і безпеки харчових продуктів, що стосуються реакції Маяра. Завдання технолога полягає в тому, щоб оптимізувати баланс між сприятливими та несприятливими ефектами реакції в технологічному процесі. Йдеться про оптимізацію втрат поживних речовин під час вологотермічного оброблення зернових, змін смаку та кольору при сушінні молока; максимізацію вироблення антиоксидантів тощо.

Розуміння реакції Маяра є додатковою умовою не лише для традиційних процесів смаження, випікання та варіння, але й для розроблення нових технологій, таких як мікрохвильова піч і технологія високого тиску (Ames, 1998; Shahidi, Ho, & Van Chuyen, 1998).

Вплив продуктів реакції Маяра на органолептичні характеристики продуктів. Походження летких сполук, що відповідають за формування аромату в тому чи іншому продукті й донині важко визначити через їх різноманітне походження та будову. Дослідники виявляють великий інтерес до вивчення цього питання, у т. ч. з метою контролю утворення характерних ароматів і кольорів харчових продуктів.

Розвиток останніми десятиріччями комбінованої газової хроматографії та мас-спектрометрії значно активізував аналіз сполук зі специфічним запахом, у т. ч. й ароматами, що утворюються під час реакції Маяра (Buckholz, 1988; Ho, 1996; Taylor, & Mottram, 1996; Chuyen, 1998). Так, наприклад, Лейн і Нурстен іденти-

фікували 12 амінокислот, п'ять-сім з яких, на їхню думку, разом із глюкозою беруть участь в утворенні аромату хліба, хрусткого печива, тістечок або тостів при кожній із чотирьох досліджуваних температур (Lane, & Nursten, 1983).

Форс, у свою чергу, опублікував літературний огляд сенсорних властивостей легких продуктів Маяра та споріднених сполук. У літературному огляді мова йде про якісний аромат і описи смаку, кольору та сенсорні порогові значення для різних сполук, класифікованих відповідно до хімічної структури (Fors, 1983).

Що ж стосується кольору, то відомо, що коричневий колір, який є характерним для реакції Маяра, зумовлюється меланоїдинами. Як відомо, на останній стадії реакції Маяра відбувається низка різних хімічних реакцій: конденсація, полімеризація, деградація, циклізація тощо, що супроводжується утворенням меланоїдинів, які є гетерогенними полімерами. Достеменно структура цих полімерів ще не вивчена й існує декілька теорій їх хімічної структури та утворення (Wang, Qjan, & Yao, 2011). Так, за однією з таких теорій основний скелет меланоїдинів складають насичені аліфатичні атоми вуглецю, що утворюється з продуктів розпаду цукру, розгалужених аміносполуками (Murata, 2021). Хаяс та ін. (Hayase, Kim, & Kato, 1986) завдяки спектроскопії ядерного магнітного резонансу запропонували інший полімер (Hayase, 1987; Murata, 2021). Відомо, що в модельній реакційній системі Маяра, яка містить лише моносахарид і амінокислоту, основний скелет, що утворює меланоїдини з високою молекулярною масою, вважається полімерами продуктів розпаду цукру, бо дикарбонільні сполуки, такі як 1-дезоксиглюкозон, 3-дезоксиглюкозон і метилглюксаль, можуть конденсуватися за допомогою альдольної реакції (Cammer, Jalyschko, & Kroh, 2002; Murata, 2021). Але самі по собі ці опорні структури не мають кольору. Тож згідно з цією теорією можна сказати, що меланоїдини повинні мати часткові структури різних хромофорів.

Відповідно до другої теорії утворення полімерів у реакції Маяра, що відповідають за колір, меланоїдини є полімерами низькомолекулярних пігментів, утворених із цукрів і амінокислот (Murata, 2021). Хаяс та ін. (Hayase, Usui, & Watanabe, 2006) продемонстрували, що блакитний пігмент, утворений під час реакції між ксилізою та гліцином, набуває коричневого кольору під час полімеризації. Канцлер і Гаазу (Kanzler, & Naase, 2020) припустили, що меланоїдини утворюються гетероциклічними проміжними продуктами реакції Маяра, через альдольну реакцію та доповнення Міхаеля (це реакція між донором Міхаеля (енолятом або іншим нуклеофілом) і акцептором Міхаеля (звичай α,β -ненасиченим карбонілом) з утворенням аддукту Міхаеля зі зв'язком вуглець-вуглець на β -вуглеці акцептора, тобто утворюються шляхом альдольної конденсації та приєднання за Міхаелем.

Хоффан у 1998 р. зробив припущення, що меланоїдини в їжі утворюються внаслідок зшивання білків (Hofmann, 1998). Також стало відомо, що меланоїдини не характеризуються специфічним максимумом поглинання області видимого світла (380—780 нм), що переконливо свідчить про те, що меланоїдини мають змішані хромофори.

Виділено та ідентифіковано різноманітні низькомолекулярні пігменти, утворені в результаті реакції Маяра. У деяких випадках ці пігменти значно підсилюють інтенсивність забарвлення (Murata, 2021). На завершальній стадії реакції Маяра кольорові проміжні продукти та інші реакційноздатні попередники (про-

дукти енамінолу, низькомолекулярні аналоги цукру, ненасичені карбонільні продукти) конденсуються та полімеризуються за участі амінного каталізатора з утворенням коричневих полімерів, що містять фуранове кільце з різноманітними функціональними групами, зокрема, карбонільні, карбоксильні, аміні, амідні, ефірні метильні та/або гідроксильні групи. (Ledl, & Schleider, 1990; Ames, Apriyanton, & Arnoldi, 1993; Tressl, Wondrack, Garbe, Krüger, & Rewicki, 1998).

Слід взяти до уваги, що виділення та ідентифікація забарвлених продуктів Маяра проводилися лише з використанням модельних систем, здебільшого для продуктів з низькою молекулярною масою (менше 500 Да). Так, Хашіба (Hshiba, 1982) порівнював активність взаємодії різних редукувальних цукрів з однією амінокислотою (гліцином) і зробив висновок, що потемніння прямо пропорційне відношуватиметься до здатності цукру та кількості гліцину.

Ріцці (Rizzi, 1997) зробив висновок, що багато кольорових продуктів є продуктами (ретро)альдолізації/дегідратації цукрів, які можуть або не можуть бути приєднані до білків або інших джерел амінного азоту.

Хофманн (Hoffman, 1999) за допомогою серії модельних дослідів та хімічних, інструментальних і сенсорних методів аналізу ідентифікував деякі продукти розкладання вуглеводів як попередники потемніння (дезоксизони, гліюксаль, метилгліюксаль, гідрокси-2-пропанон, 3-гідрокси-2-бутанон і гліюкоальдегід), що узгоджується з рис. 2, і продемонстрував, що їх активність у виробленні речовин, що зумовлюють колір продукту, змінюється під час термічного оброблення.

Ступінь потемніння часто визначається аналітично для оцінки інтенсивності реакції Маяра та, як правило, вимірюється за допомогою поглинання при 420 нм (Baisier, & Labuza, 1992).

Реакція Маяра в експертизі харчових продуктів. Перспективним є використання реакції Маяра в експертизі харчових продуктів.

Наприклад, з метою ідентифікації яблучних оцтів запропоновано вимірювати їх хроматичні характеристики, розроблено методику прогнозування термінів зберігання яблучних оцтів на підставі результатів вимірювання інтенсивності забарвлення оцтів, зумовленого продуктами реакції Маяра, та її зміни під час зберігання (Севодіна, 2009).

В органолептичній оцінці якості молочного кондитерського продукту дульсе де лече, популярного в регіоні Ріо-де-ла-Плата, колір є критично важливим параметром, що визначає вибір споживача. Розроблено метод (Rodríguez, Lema, Bessio, Moyna, Panizzolo, & Ferreira, 2019) отримання попередньої структурної характеристики хромофорів, утворених під час реакції Маяра в технології цього продукту. Встановлено, що утворені меланоїдини мають молекулярну масу в діапазоні від 300 до 2000 Да, проте сполуки з більшою молекулярною масою найбільше сприяють забарвленню молочного продукту.

Визначення фуринозу, одного з продуктів реакції Маяра та непрямого показника білково-зв'язаного лактулозил-лізину, широко використовується для оцінки якості макаронних виробів (García-Baños, Corzo, Sanz, & Olano, 2004), сухих молочних продуктів (Rutherford, Darragh, Hendriks et al. 2006).

Повідомлялося (Olano, Calvo, & Corzo, 1989) про відмінності в хімічному складі стерилізованого молока і молока, обробленого надвисокою температурою. При цьому рівень HMF, що утворюється під час нагрівання, може бути маркером

інтенсивності утворення продуктів реакції Маяра у виробництві пряженого чи згущеного молока. Однак кількість НМФ, що накопичується в молоці під час оброблення надвисокою температурою, залежить від таких факторів, як наявність вітаміну А, казеїну чи заліза (Albala-Hurtado, Vecianna-Nogues, Marine-Font, & Vidal-Carou, 1999). Індикатором завершення реакції Маяра може слугувати колір продукту (Park, & Hong, 1991).

Під час зберігання харчових продуктів і біологічних систем разом із коричневими пігментами через реакцію Маяра утворюються також і флуоресцентні продукти (Matiacevich, & Pilar Buera, 2006), які можуть слугувати ранніми індикаторами для цієї реакції. Матячевич і Пілар Буера (Matiacevich, & Pilar Buera, 2006) показали, що за несприятливих умов для реакції (низький рН, прискорювальні солі) флуоресцентні продукти можна вважати її адекватними маркерами, у т. ч. на ранніх етапах реакції.

Метод молекулярної флуоресценції надає можливість виявити фальсифікацію молока (Іщенко, 2018), завдяки визначенню зміни у спектрах поглинання та флуоресценції 330—420 нм. Флюорофорами молока є продукти реакції Маяра, ароматичні аміносполуки, NADH/FADH та рибофлавін.

У дослідженні (Ríos-Ríos, Vázquez-Barríos, Gaytán-Martínez, Olano, Montilla, & Villamiel, 2018) повідомляється про утворення 2-фурометил-амінокислот (2-FM-AA) як індикаторів реакції Маяра у виробництві чорного часнику з подальшим визначенням вмісту фуразину за допомогою іонної пари RP-HPLC-UV. Для цього було проведено аналіз продукції, отриманої традиційним способом — конвекційним сушінням (CDP), та за допомогою омичного нагрівання (OHP). Окрім фуразину (2-FM-лізин) виявлено 2-фуроїлметил-γ-аміномасляну кислоту та 2-FM-аргінін. Рівень фуразину був вищим у зразках, отриманих конвекційним сушінням (46,6—110,1 мг/100 г білка), ніж у зразках омичного нагрівання (13,7—42,0 мг/100 г білка), ймовірно, через суворіші умови оброблення, які використовувалися в першому. Ці результати підкреслюють придатність 2-FM-AA як хімічних індикаторів для моніторингу процесу оброблення часнику з метою отримання продуктів високої якості.

Завдяки дослідженням (del Castillo, Villamiel, Olano, & Corzo, 2000) встановлено утворення 2-фуроїлметильних похідних аміномасляної кислоти (2-FM-GABA) і аргініну (2-FM-Arg) як ранніх індикаторів неферментативного потемніння в різних типах апельсинового соку. Так, у зневодненому апельсиновому соку присутність 2-FM-GABA і 2-FM-Arg було виявлено вже з першого дня зберігання за 30 °C. У цьому типі соку вміст цих двох сполук збільшувався зі зростанням температури (30, 50 °C) і терміну (1—7 днів) зберігання. Встановлено, що утворення 2-FM-GABA та 2-FM-Arg у рідкому апельсиновому соку, нагрітому в умовах, подібних до тих, що використовуються в промисловості, не було виявлено. Згідно з отриманими результатами, вміст 2-FM-GABA і 2-FM-Arg може бути придатним індикатором для оцінки основних модифікацій внаслідок реакції Маяра, що виникає під час виробництва та/або зберігання концентратів апельсинового соку.

Окрім утворення кольору та смаку, реакція Маяра впливає на утворення аромату. Щоправда, отримані ключові ароматичні сполуки часто присутні лише в залишкових концентраціях від 1 мкг/кг до 1 мг/кг. Однак вони сприяють створенню

відповідного смаку через низький поріг сприйняття запаху. Хоча проміжні продукти Маяра, такі як сполуки Амадорі та дезоксиозони, утворюються у відсотках під час модельних реакцій, вихід ароматичних сполук, зокрема азотовмісних і сірковмісних, часто становить лише 0,001—0,01 мол.%, що вказує на їхнє утворення через побічні хімічні реакції. Так, Cerny (Cerny, 2007) стверджує, що леткі речовини реакції Маяра, які визначають смак їжі, як правило, присутні лише в невеликих кількостях. Кисневмісні ароматичні сполуки, такі як: 2,3-бутандіон, 2,3-пентадіон, метилпропаналь, 3-метилбутаналь, фенілацетальдегід, 3-гідрокси-4,5-диметил-2(3H)фуранон (сотолон) і 2,5-диметил-4-гідрокси-3(2H)-фуранон (Furapenol; Firmenich, Швейцарія) зустрічаються в концентраціях від 1 мкг/кг для сотолону до 100 мг/кг для 3-метилбутаналю і фуранолу. Водночас 2-етил-3,5-диметилпіразин, 2,3-діетил-5-метилпіразин і 2-ацетил-1-піролін є прикладами азотовмісних ароматичних сполук. Вони присутні в їжі в концентраціях 0,001—10 мг/кг. Загалом, сірковмісні ароматичні сполуки реакції Маяра є найпотужнішими ароматичними сполуками і часто відіграють, хоча й у невеликих кількостях, але все ж домінуючу роль у смаку вареного м'яса та смаженої кави. До прикладу, це можуть бути 2-фурфурилтіол, 20метил-3-фурантіол, 3-меркапто-2-пентанон та метіонал.

Xu et al. (Xu, Cui, Sun, Jia, Zhang, Hussan, & Hayat, 2019) дійшли висновку, що реакція Маяра у водному середовищі під дією температури в поєднанні з вакуумною дегідратацією є новою перспективною технологією для отримання проміжних продуктів реакції Маяра (MRIs), таких як продукти перегрупування Амадорі чи Гейнса, які вважають важливими нелеткими попередниками аромату зі стабільними фізико-хімічними властивостями порівняно з продуктами реакції Маяра (MRP). MRIs, отримані з глютамінової кислоти та ксилози, є потенційною заміною MRP для приготування харчових ароматизаторів.

Реагентами для отримання м'ясних ароматизаторів є ферментативні гідролізати (Cheserek, Hayat, Savio, Amédée, & Zhang, 2013; Lieske, 1994; Liu, Huang, Song, Hayat, Zhang, Xia, & Jia, 2012; Song, & Xia, 2008). Lieske і Konrad (Lieske, & Konrad, 1994) повідомили, що пептидна фракція 2000—5000 Да в курячому ферментативному гідролізаті відповідає за інтенсивний аромат смаженої курки. Тим часом Лю та ін. (Liu, Liu, He, Song, & Chen, 2015) показали, що MRP курячого ферментативного гідролізату, пептидна фракція яких менше 500 Да, сприяли аромату смаженої курки, пептидна фракція більше 1000 Да, отримана зшиванням пептидної фракції менше 500 Да, надала смаку кокумі, а пептидна фракція більше 3000 Да давала гіркий смак. Дослідження (Kang, Alim, & Song, 2019) продемонструвало можливість використання для приготування ароматизаторів фракцій RP-HPLC (F-3-F-8) як пептидів-попередників смаку. Проте літературних джерел, щодо структурних властивостей і механізму дії пептидів, які беруть участь у виробленні сполук м'яса за допомогою реакції Маяра, ще недостатньо. Подальші дослідження механізмів формування м'ясного аромату та смакоактивних речовин з MRP та MRIs є перспективними для проведення ідентифікації смакових речовин.

У дослідженні (Peresto, Silva, & Câmara, 2019) йдеться про профілювання летких речовин у винах Мадери та їх зв'язок з дескрипторами запахів. Установлено зв'язок між сортовими, ферментативними та старіючими ароматичними сполуками та їхніми дескрипторами запаху з сенсорним аналізом вина Мадера. За

складом аромату можна переконатися, що сорт винограду є важливим параметром, який впливає на сенсорні властивості молодих вин Мадери, тоді як на старі вина сильно впливає процес витримки. Реакція Маяра та дифузія з дуба були найважливішими факторами, пов'язаними з цими дескрипторами. Детальна база даних щодо летких речовин вина Мадера та відповідних дескрипторів аромату може бути майбутнім інструментом, який допоможе виноробам ідентифікувати аромат вина, його вік і сорт винограду, з якого виготовлено вино.

Отже, продукти реакції Маяра можуть бути маркерами для ідентифікації та виявлення фальсифікації широкого спектра харчових продуктів. Проте кількість розроблених методик недостатня, і рівень їх використання у практичній експертизі харчової продукції залишається обмеженим.

Висновок

Реакція Маяра — провідна реакція харчових технологій, в основі якої лежить взаємодія цукрів з амінокислотами. Ця реакція не втратила своєї міждисциплінарної актуальності навіть після понад ста років з моменту відкриття, проте є складною і досі повністю не вивченою.

Продукти реакції Маяра відіграють важливу роль в оцінці якості харчових продуктів, адже вони визначають колір, смак і аромат харчової продукції та можуть слугувати маркерами для ідентифікації, визначення показників якості та виявлення фальсифікації харчового продукту. Проте методик, які б дали змогу використати реакцію Маяра для цілей експертизи харчових продуктів, недостатньо, що робить напрям досліджень перспективним.

Література

- Іщенко, В. М., Кочубей-Литвиненко, О. В., Квітковська, Н. П., Якімінська, А. Г., & Іщенко, М. В. (2018). Застосування молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії для виявлення фальсифікації пастеризованого молока. *Наукові праці НУХТ*, 24(5), 236—243.
- Севодіна, К. В. (2009). Розроблення методу ідентифікації та оцінки термінів зберігання яблучного соку. (Doctoral dissertation, Кемеровський технологічний інститут харчової промисловості).
- Adrian, J. (1974). Nutritional and physiological consequences of the Maillard reaction. *World review of nutrition and dietetics*, 19, 71—122. DOI:10.1159/000394766.
- Akabori, S. (1927). Oxidation of Amino-acids with Sugars. *Proceedings of the Imperial Academy*, 3(10), 672—674.
- Aljehdali, N., & Carbonero, F. (2019). Impact of Maillard reaction products on nutrition and health: Current knowledge and need to understand their fate in the human digestive system. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(3), 474—487. DOI:10.1080/10408398.2017.1378865.
- Albalá-Hurtado, S., Veciana-Nogués, M. T., Mariné-Font, A., & Vidal-Carou, M. C. (1999). Progress of browning reactions during storage of liquid infant milks. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(10), 4033—4037. DOI: 10.1021/jf9813337.
- Ames, J. M. (1998). Applications of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chemistry*, 62(4), 431—439. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00078-8).
- Ames, J. M., Apriyantonio, A., & Arnoldi, A. (1993). 'Low Molecular Weight Colored Compounds Formed from Xylose-lysine Model Systems', *Food Chem.* 46, 121—127.
- Arvidsson, P., Van Boekel, M. A. J. S., Skog, K., & Jägerstad, M. (2005). Formation of mutagenic Maillard reaction products. In *The Maillard reaction in foods and medicine* (pp. 219—224). Woodhead Publishing.
- Baisier, W. M., & Labuza, T. P. (1992). Maillard browning kinetics in a liquid model system.

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(5), 707—713. <https://doi.org/10.1021/jf00017a001>.
- Baardseth, P., Blom, H., Skrede, G., Mydland, L. T., Skrede, A., & Slinde, E. (2006). Lactic acid fermentation reduces acrylamide formation and other Maillard reactions in French fries. *Journal of Food science*, 71(1), C28—C33. DOI:10.1111/j.1365-2621.2006.tb12384.x.
- Bartkiene, E., Jakobsone, I., Pugajeva, I., Bartkevics, V., Zadeike, D., and Juodeikiene, G. (2016). Reducing of acrylamide formation in wheat biscuits supplemented with flaxseed and lupine. *Lwt-Food Science and Technology*. 65: 275—282. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.002>.
- Berg, H. E. (1993). *Reactions of lactose during heat treatment of milk: a quantitative study*. PhD thesis, Wageningen University and Research, NL.
- Berg, H. E., & Van Boekel, M. A. J. S. (1994). Degradation of lactose during heating of milk. 1. Reaction pathways. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 48, 157—175.
- Brands, C. M., Alink, G. M., van Boekel, M. A., & Jongen, W. M. (2000). Mutagenicity of heated sugar — casein systems: Effect of the Maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2271—2275. DOI: 10.1021/jf9907586.
- Buckholz, L. L. (1988). THE ROLE OF MAILLARD TECHNOLOGY IN FLAVORING FOOD-PRODUCTS. *Cereal Foods World*, 33(7), 547—551.
- Cämmerer, B., Jalyschko, W., & Kroh, L. W. (2002). Intact carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(7), 2083—2087. DOI: 10.1021/jf011106w.
- Carthewa, P., DiNovib, M., Setzer, R. W. (2010). Application of the margin of exposure (MOE) approach to substances in food that are genotoxic and carcinogenic. Example: CAS No: 105650-23-5 PhIP (2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine). *Food Chem. Toxicol.* 48, 598—510.
- Cerny, C. (2008). The aroma side of the Maillard reaction. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1126(1), 66—71. DOI:10.1196/annals.1433.011.
- Chalova, V. I., Hernandez-Hernandez, O., Muthaiyan, A., Sirsat, S. A., Natesan, S., Luz Sanz, M., Javier Moreno, F., O'Bryan, C. A., Crandall, P. G., and Ricke, S. C. (2012). Growth and transcriptional response of *Salmonella Typhimurium* LT2 to glucose-lysine-based Maillard reaction products generated under low water activity conditions. *Food Res Int.* 45: 1044—1053.
- Chhuy, L. C., & Day, E. A. (1978). U.S. Patent No. 4,081,565. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Chuyen, N. V. (1998). Maillard reaction and food processing: application aspects. *Process-induced chemical changes in food*, 213—235. DOI:10.1007/978-1-4899-1925-0_18.
- Chuyen, N. V., Ijichi, K., Umetsu, H., & Moteki, K. (1998). Antioxidative properties of products from amino acids or peptides in the reaction with glucose. *Process-induced chemical changes in food*, 201—212. DOI:10.1007/978-1-4899-1925-0_17.
- Chuyen, N. V., Utsunomiya, N., & Kato, H. (1991). Nutritional and Physiological Effects of Casein Modified by Glucose Under Various Conditions on Growing and Adults Rats. *Agric. Biol. Chem.* 55, 657—664.
- Damm, E., & Kringstad, H. (1964). Volatile carbonyl compounds in barley and malts. *Journal of the Institute of Brewing*, 70(1), 35—42.
- Del Castillo, M. D., Villamiel, M., Olano, A., & Corzo, N. (2000). Use of 2-furoylmethyl derivatives of GABA and arginine as indicators of the initial steps of Maillard reaction in orange juice. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(9), 4217—4220. doi: 10.1021/jf991298j.
- Eric, K., Raymond, L. V., Huang, M., Cheserek, M. J., Hayat, K., Savio, N. D., ..., & Zhang, X. (2013). Sensory attributes and antioxidant capacity of Maillard reaction products derived from xylose, cysteine and sunflower protein hydrolysate model system. *Food Research International*, 54(2), 1437—1447. DOI:10.1016/j.foodres.2013.09.034.
- Ericksson, C., Asp, N. G., & Theander, O. (1981) 'Maillard Reaction in Food: Chemical, Physiological and Technological Aspects'. *Progress in Food and Nutrition Science* 5(1—6): 1—3.
- Festring, D., & Hofmann, T. (2010). Discovery of N 2-(1-carboxyethyl) guanosine 5'-monophosphate as an umami-enhancing Maillard-modified nucleotide in yeast extracts. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(19), 10614—10622. DOI: 10.1021/jf102899j.
- Finot, P. A. (2005). Historical perspective of the Maillard reaction in food science. *Annals of the*

New York Academy of Sciences, 1043(1), 1—8. DOI: 10.1196/annals.1333.001.

Finot, P. A. 1990. Metabolism and physiological effects of Maillard reaction products. In *The Maillard Reaction in Food Processing, Human Nutrition, and Physiology*. P. A. Finot, H. U. Aeschbacher, R. F. Hurrell, & R. Liardon, Eds.: 259—272. *Advances in Life Sciences*. Birkhäuser Verlag, Basel, CH.

Finot, P. Aeschbacher, H. U., Hurrell, R. F., & Liardon, R. (Ed.). (1990). *The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology*. Springer Science & Business Media. Basel, Switzerland.

Finot, P. A. (1981). The extent of the Maillard reaction during the processing of milk. *Prog. Food Nutr. Sci.*, 5, 345—355.

Fors, S. (1983). Sensory properties of volatile Maillard reaction products and related compounds, a literature review. In *The Maillard reaction in foods and nutrition*. ACS Symp. Ser., 1983 (Vol. 215, pp. 185—286). American Chemical Society.

Friedman, M. (2003). Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(16), 4504—4526. DOI: 10.1021/jf030204+.

Friedman, M. (1996). Food browning and its prevention: an overview. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 44(3), 631—653. <https://doi.org/10.1021/jf950394r>.

Fu, M. X., Wells-Knecht, K. J., Blackledge, J. A., Lyons, T. J., Thorpe, S. R., & Baynes, J. W. (1994). Glycation, glycooxidation, and cross-linking of collagen by glucose: kinetics, mechanisms, and inhibition of late stages of the Maillard reaction. *Diabetes*, 43(5), 676—683. DOI: 10.2337/diab.43.5.676.

Garcia-Banos, J. L., Corzo, N., Sanz, M. L., & Olano, A. (2004). Maltulose and furosine as indicators of quality of pasta products. *Food Chemistry*, 88(1), 35—38. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.01.018.

Ghiron, A. F., Quack, B., Mawhinney, T. P., & Feather, M. S. (1988). Studies on the role of 3-deoxy-D-erythro-glucosulose (3-deoxyglucosone) in nonenzymic browning. Evidence for involvement in a Strecker degradation. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 36(4), 677—680. <https://doi.org/10.1021/jf00082a002>.

Griffith, T., & Johnson, J. A. (1957). Relation of the browning reaction to storage of sugar cookies. *Cereal Chem.*, 34, 159—169.

Gross, G. A., & Aeschbacher, H. U. (1990). Micromethods for the determination of heterocyclic amines. *The Maillard Reaction in Food Processing, Human Nutrition, and Physiology*. P. A. Finot, H. U. Aeschbacher, R. F. Hurrell & R. Liardon, Eds, 355—360.

Hashiba, H. (1982). The browning reaction of Amadori compounds derived from various sugars. *Agricultural and Biological Chemistry*, 46(2), 547—548.

Hayase, F., Kim, S. B., & Kato, H. (1986). Analyses of the chemical structures of melanoidins by ¹³C NMR, ¹³C and ¹⁵N CP-MAS NMR spectrometry. *Agricultural and Biological Chemistry*, 50(8), 1951—1957. DOI:10.1271/bbb1961.50.1951.

Hayase, F., Usui, T., & Watanabe, H. (2006). Chemistry and some biological effects of model melanoidins and pigments as Maillard intermediates. *Molecular nutrition & food research*, 50(12), 1171—1179. DOI: 10.1002/mnfr.200600078.

Hayase, F. (1987). Chemistry of melanoidins (in Japanese). *Nippon Nōgeikagaku Kaishi*. 61, 970—973.

Hebash, K. A., Fadel, H. M., & Soliman, M. (1991). Volatile components of grape leaves. *Medical Journal of Islamic World Academy of Sciences*, 4(1), 26—28.

Hellwig, M., & Henle, T. (2014). Baking, ageing, diabetes: a short history of the Maillard reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(39), 10316—10329. DOI: 10.1002/anie.201308808.

Ho, C. T. (1996). 'Thermal Generation of Maillard Aromas' in *The Maillard Reaction: Consequences for the Chemical and Life Sciences* (Ikan, R., ed), pp. 27—53, John Wiley and sons Ltd, Chichester, England.

Hodge, J. E. Dehydrated foods: chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1953; 1(15): 928—943. DOI: 10.1021/jf60015a004.

Hofmann, T. (1999). Quantitative studies on the role of browning precursors in the Maillard reaction of pentoses and hexoses with L-alanine. *European food research and technology*, 209, 113—

121. <https://doi.org/10.1007/s002170050468>.

Hofmann, T. (1998). Studies on the relationship between molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose/amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 3891—3895.

Huber, B., & Ledl, F. (1990). Formation of 1-amino-1, 4-dideoxy-2, 3-hexodiuloses and 2-amino-acetylfurans in the Maillard reaction. *Carbohydrate research*, 204, 215—220. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(90\)84037-U](https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84037-U).

Huyghues-Despointes, A., & Yaylayan, V. A. (1996). Retro-aldol and redox reactions of Amadori compounds: mechanistic studies with variously labeled D-[13C] glucose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(3), 672—681. DOI:10.1021/jf9502921.

Kaneko, S., Kumazawa, K., & Nishimura, O. (2011). Isolation and identification of the umami enhancing compounds in Japanese soy sauce. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 75(7), 1275—1282. DOI: 10.1271/bbb.110041.

Kang L, Alim A, & Song H. Identification and characterization of flavor precursor peptide from beef enzymatic hydrolysate by Maillard reaction. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. 2019. Jan 1; 1104: 176—181. DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.10.025. Epub 2018 Oct 24. PMID: 30502563.

Kanzler, C., & Haase, P. T. (2020). Melanoidins formed by heterocyclic Maillard reaction intermediates via aldol reaction and Michael addition. *Journal of agricultural and food chemistry*, 68(1), 332—339. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b06258.

Krug, E., Prellwitz, W., Schäffner, E., Kiebusch, W., & Lang, K. (1959). Thermische Eiweissveränderungen und biologische Wertigkeit. *Naturwissenschaften*, 46, 534—534.

Lane, M. J., & Nursten, H. E. (1983). The variety of odors produced in Maillard model systems and how they are influenced by reaction conditions. 215, 141—158.

Ledl, F., & Schleicher, E. (1990). New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(6), 565—594.

Lee, H., Jiaan, C. Y., & Tsai, S. J. (1992). Flavone inhibits mutagen formation during heating in a glycine/creatine/glucose model system. *Food chemistry*, 45(4), 235—238. DOI: 10.1016/0308-8146(92)90152-R.

Lee, I. E., Van Chuyen, N., Hayase, F., & Kato, H. (1994). Desmutagenicity of melanoidins against various kinds of mutagens and activated mutagens. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 58(1), 18—23. DOI: 10.1271/bbb.58.18.

Lieske, B., & Konrad, G. (1994). Protein hydrolysis — The key to meat flavoring systems. *Food Reviews International*, 10(3), 287—312. DOI:10.1080/87559129409541004.

Lintner, C. J., & Brauw, Z. ges. (1912), 35, 545—548.

Liu, P., Huang, M., Song, S., Hayat, K., Zhang, X., Xia, S., & Jia, C. (2012). Sensory characteristics and antioxidant activities of Maillard reaction products from soy protein hydrolysates with different molecular weight distribution. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 1775—1789. DOI:10.1007/s11947-010-0440-3.

Liu, J., Liu, M., He, C., Song, H., & Chen, F. (2015). Effect of thermal treatment on the flavor generation from Maillard reaction of xylose and chicken peptide. *LWT-Food Science and Technology*, 64(1), 316—325. DOI:10.1016/j.lwt.2015.05.061.

Maillard, L. C., & Hebd, C. R. (1912). b. Réaction générale des acides aminés sur les sucres: Ses conséquences biologiques. *Seances Mem. Soc. Biol*, 72, 599—601.

Martins, S. I., Jongen, W. M., & Van Boekel, M. A. (2000). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in food science & technology*, 11(9—10), 364—373. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00022-X).

Matiacevich, S. B., & Buera, M. P. (2006). A critical evaluation of fluorescence as a potential marker for the Maillard reaction. *Food Chemistry*, 95(3), 423—430. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.027>.

Mc Weeny, D. J., Knowles, M. E., & Hearne, J. F. (1974). The chemistry of non-enzymic browning in foods and its control by sulphites. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25(6), 735—746. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740250616>.

- Molero-Vilchez, M. D., & Wedzicha, B. L. (1997). A new approach to study the significance of Amadori compounds in the Maillard reaction. *Food Chemistry*, 58(3), 249—254. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(96\)00227-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00227-0).
- Murata, M. (2021). Browning and pigmentation in food through the Maillard reaction. *Glyco-conjugate Journal*, 38, 283—292. <https://doi.org/10.1007/s10719-020-09943-x>.
- Nagao, M., Takahashi, Y., Yamanka, H., & Sugimura, T. (1979). Mutagens in coffee and tea. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 68(2), 101—106. DOI: 10.1016/0165-1218(79)90137-x.
- Namiki, M. (1988). Chemistry of Maillard reactions: recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. *Advances in food research*, 32, 115—184. DOI: 10.1016/s0065-2628(08)60287-6.
- Neuberg, C., M. Kobel, *Biochem. Z.* 1927, 185, 477—479.
- Nursten, H. E. (2005). *The Maillard reaction: chemistry, biochemistry and implications*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1021/ja059794d>.
- Olano, A., Calvo, M. M., & Corzo, N. (1989). Changes in the carbohydrate fraction of milk during heating processes. *Food Chemistry*, 31(4), 259—265. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(89\) 90067-8](https://doi.org/10.1016/0308-8146(89) 90067-8).
- Oliver, C. M., Melton, L. D., & Stanley, R. A. (2006). Creating proteins with novel functionality via the Maillard reaction: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 46(4), 337—350. DOI:10.1080/10408690590957250.
- Ottinger, H., & Hofmann, T. (2003). Identification of the taste enhancer alapyridaine in beef broth and evaluation of its sensory impact by taste reconstitution experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 6791—6796. DOI: 10.1021/jf034788r.
- Park, Y. H., & Hong, Y. H. (1991). Comparison of the heat treatment intensity in infant formulae. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 23(5), 627—632.
- Pellegrino, L., Van Boekel, M. A. J. S., Gruppen, H., Resmini, P., & Pagani, M. A. (1999). Heat-induced aggregation and covalent linkages in β -casein model systems. *International Dairy Journal*, 9(3—6), 255—260. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(99\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(99)00071-0).
- Perestrelo, R, Silva, C, Câmara, J. S. Madeira Wine Volatile Profile. A Platform to Establish Madeira Wine Aroma Descriptors. *Molecules*. 2019 Aug 21; 24(17): 3028. PMID: 31438523; PMCID: PMC6749321. DOI: 10.3390/molecules24173028.
- Ríos-Ríos, K. L., Vázquez-Barrios, M. E., Gaytán-Martínez, M., Olano, A., Montilla, A., Villamiel, M. (2018). 2-Furoylmethyl amino acids as indicators of Maillard reaction during the elaboration of black garlic. *Food Chem.* 1; 240: 1106—1112. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.08.016.
- Rizzi, G. P. (1997). Chemical structure of colored Maillard reaction products. *Food Reviews International*, 13(1), 1—28. <https://doi.org/10.1080/87559129709541096>.
- Rodríguez, A., Lema, P., Bessio, M. I., Moyna, G., Panizzolo, L. A., & Ferreira, F. (2019). Isolation and characterization of melanoidins from dulce de leche, a confectionary dairy product. *Molecules*, 24(22), 41—63. doi: 10.3390/molecules24224163.
- Rufián-Henares, J. A., & Morales, F. J. (2008). Microtiter plate-based assay for screening antimicrobial activity of melanoidins against *E. coli* and *S. aureus*. *Food chemistry*, 111(4), 1069—1074. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.027.
- Ruckdeschel, W., Z. ges. Brauw. 1914, 37, 430—432.
- Rutherford, S. M., Darragh, A. J., Hendriks, W. H., Prosser, C. G., & Lowry, D. (2006). True ileal amino acid digestibility of goat and cow milk infant formulas. *Journal of dairy science*, 89(7), 2408—2413. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(06)72313-X.
- Sattler, L., & Zerban, F. W. (1949). Unfermentable Reducing Substances in Molasses. Volatile Decomposition Products of Sugars and their Role in Melanoidin Formation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(7), 1401—1407. DOI:10.1021/ie50475a025.
- Schonberg, A., & Moubacher, R. (1952). The Strecker degradation of α -amino acids. *Chemical Reviews*, 50(2), 261—277. <https://doi.org/10.1021/cr60156a002>.
- Shahidi, F., Ho, C. T., & Van Chuyen, N. (Eds.). (1998). *Process-induced chemical changes in food* (Vol. 434). Springer Science & Business Media. DOI: 10.1007/978-1-4899-1925-0_1.
- Shima, K., Yamada, N., Suzuki, E. I., & Harada, T. (1998). Novel brothy taste modifier isolated from beef broth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(4), 1465—1468. DOI:10.1021/jf9708709.

Song, H., & Xia, L. (2008). Aroma extract dilution analysis of a beef flavouring prepared from flavour precursors and enzymatically hydrolysed beef. *Flavour and fragrance journal*, 23(3), 185—193. DOI:10.1002/ffj.1873.

Sommer, Y., Hollnagel, H., Schneider, H., & Glatt, H. R. (2003, March). Metabolism of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) to the mutagen 5-sulfoxymethyl-2-furfural (SMF) by individual sulfo-transferases. In *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology* (Vol. 367, pp. R166—R166). 175 FIFTH AVE, NEW YORK, NY 10010 USA: SPRINGER-VERLAG. DOI:10.1007/s00210-003-0739-y.

Sugimura, T., Takayama, S., Ohgaki, H., Wakabayashi, K., & Nagao, M. (1990). Mutagens and carcinogens formed by cooking meat and fish: heterocyclic amines. *The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology*, 323—334. DOI: 10.1111/j.1349-7006.2004.tb03205.x.

Tauer, A., Elss, S., Frischmann, M., Tellez, P., & Pischetsrieder, M. (2004). Influence of thermally processed carbohydrate/amino acid mixtures on the fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(7), 2042—2046. DOI:10.1021/jf034995r.

Taylor, A. J. and Mottram, D. S. (1996). 'Flavour in Science. Recent Developments', Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Tressl, R., Nittka, C., Kersten, E., & Rewicki, D. (1995). Formation of isoleucine-specific Maillard products from [1-13C]-D-glucose and [1-13C]-D-fructose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(5), 1163—1169. <https://doi.org/10.1021/jf00053a009>.

Tressl, R., Wondrak, G. T., Garbe, L. A., Krüger, R. P., & Rewicki, D. (1998). Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin-like Maillard polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(5), 1765—1776. DOI: 10.1021/jf970973r.

Van Boekel, M. A. J. S., & Brands, C. M. J. (2005). Heating of sugar-casein solutions: isomerization and Maillard reactions. In *The Maillard reaction in foods and medicine* (pp. 154—159). Woodhead Publishing. DOI:10.1533/9781845698447.4.154.

Wang, H. Y., Qian, H., & Yao, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food chemistry*, 128(3), 573—584. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.03.075.

Xu, M., Cui, H., Sun, F., Jia, C., Zhang, S. L., Hussain, S., ..., & Hayat, K. (2019). Preparation of N-(1-Deoxy-A-D-Xylulos-1-Yl)-Glutamic Acid via Aqueous Maillard Reaction Coupled with Vacuum Dehydration and Its Flavor Formation Through Thermal Treatment of Baking Process. *Journal of food science*, 84(8), 2171—2180.

Yaylayan, V. A. (1997). Classification of the Maillard reaction: A conceptual approach. *Trends in Food Science & Technology*, 8(1), 13—18. DOI:10.1016/S0924-2244(96)20013-5.

Yen, G. C., Tsai, L. C., & Lii, J. D. (1992). Antimutagenic effect of Maillard browning products obtained from amino acids and sugars. *Food and Chemical Toxicology*, 30(2), 127—132. DOI: 10.1016/0278-6915(92)90147-D.