

Vznik pyridínov a pyrazínov v Maillardových a pyrolytických reakciách

MILAN KOVÁČ – MICHAL UHER – OLGA RAJNIAKOVÁ – JAROSLAV KOVÁČ

Súhrn. Príspevok uvádza poznatky o šesťčlánkových heterocykloch s jedným alebo dvoma dusíkovými atómami, menovite deriváty pyridínu a pyrazínu, ktoré majú význam v chémii aromatických látok potravín.

Uvádza sa možnosť ich tvorby v Maillardových a pyrolytických reakciách, ako aj v modelových systémoch orientovaných na potvrdenie reakčného mechanizmu ich vzniku.

V závislosti od reakčného prostredia (teplota, obsah vody a pH) podstatné zložky potravín – bielkoviny, cukry a lipidy – podliehajú jednak hydrolytickým reakciám za vzniku nízkomolekulových zlúčenín (peptidy, aminokyseliny, monosacharidy, mastné kyseliny, glycerol), jednak polymerizačným reakciám vedúcim k rôznym vysokomolekulárnym agregátom. Okrem toho sa musí počítať so vzájomnou reakciou vzniknutých zložiek, čo ešte rozširuje reakčné možnosti a množstvo vznikajúcich produktov. Vzájomné pôsobenie medzi cukrami a aminokyselinami, peptidmi alebo bielkovinami sú tzv. Maillardove reakcie. Ďalej sú to karamelizácia, termicky, kyslo či báziicky katalyzované vzájomné reakcie cukrov, reakcie aminokyselín a bielkovín s produktmi oxidačného odbúrania lipidov. Najvšeobecnejšou charakteristikou všetkých týchto reakcií je tvorba hnedosfarbených zlúčenín vznikajúcich (niekedy viac, inokedy menej) v systémoch uprednostňujúcich Maillardovu reakciu. Výsledkom týchto reakcií sú aj prchavé zlúčeniny – aromatické látky, ktoré dodávajú viacerým potravinám ich celkové senzorické vlastnosti.

V predchádzajúcich prácach sme opísali vznik derivátov tiofénu [1] a päťčlánkových dusíkatých heterocyklických zlúčenín [2] v uvedených reakciách. V priebehu Maillardových reakcií, alebo pyrolýzou jednotlivých zlo-

Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Doc. Ing. Michal Uher, CSc., Ing. Oľga Rajniaková, CSc., prof. Ing. Jaroslav Kováč, DrSc., Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

žiek potravín sa potvrdil aj vznik pyridínov a pyrazínov. Pyridíny a pyrazíny sa prejavujú výrazne odlišnými aromatickými vlastnosťami, napr. 2-alkoxy-pyridíny majú nepríjemnú fenolickú arómu, ale 2-alkoxy pyrazíny majú sladkú arómu orechov. Väčšie rozdiely v arómach závisia aj od rozvetvenia a dĺžky reťazca.

Deriváty pyridínu a pyrazínu vznikajú najčastejšie pri tepelnom spracovaní potravín. Tvoria charakteristické zložky pražených, smažených, pečených a varených jedál [3].

Tabuľka 1 uvádza niektoré deriváty pyridínu a zdroj ich výskytu. Pyridín a jeho substituované deriváty (alkyl- prípadne acyl-) sú zložkami arómy širokého spektra potravín; napr. 2-etylpyridín je charakteristický pre arómu varenej špargle [4], 4-metylpyridín je charakteristický pre arómu varenej červenej repy [5]. Nachádzajú sa aj v tabaku, tabakovom dyme, alkoholických nápojoch (rum a whisky) a pod.

Pomerne málo redukovaných pyridínových derivátov sa našlo v arómach potravín, napr. 2-acetyl-1, 4, 5, 6-tetrahydropyridín v aróme chlebovej [7], piperidín v tabaku [6].

Tabuľka 2 uvádza vybrané deriváty pyrazínu a zdroj ich výskytu. Pyrazín a jeho deriváty patria medzi najrozšírenejšie heterocyklické zlúčeniny vyskytujúce sa v arómach potravín. Tabuľka 2 uvádza najmä mono-, di-, tri- i tetraalkylderiváty pyrazínu, ktoré sa nachádzajú predovšetkým v mäse (hovädzom, bravčovom, kuracom), zemiakoch, hríboch, chlebe, kakau, káve, orechoch a tabaku. Tri- a tetrametylpyrazíny sa nachádzajú v rybách i alkoholických nápojoch. Trialkylpyrazíny sa tvoria v relatívne veľkom množstve počas praženia a sú zodpovedné za orechovú vôňu produktov praženia. Acetylpyrazín zistili aj v pražených sezamových semenách, káve, tabaku, sóji a sójových produktoch i v praženej kukurici.

Zaujímavé sú alkoxyalkylpyrazíny ako charakteristické vône korenia. Najzaujímavejšími vonnými komponentmi tejto série sú metoxyizopropyl- alebo metoxyizobutylpyrazín, ktoré boli pôvodne izolované z korenia, ale boli identifikované aj v aróme hrachu, v mrkve i alkoholických nápojoch. Prah arómy (vône) niektorých pyrazínov uvádza tab. 3.

Niektoré organoleptické vlastnosti pyrazínov opisujú práce Saucedu a kol. [85]. Náhrada metoxyskupiny v 2-metoxy-3-izobutylpyrazíne metylovou skupinou má malý vplyv na charakter vône. Zistilo sa, že najsilnejšie odoranty sú tie, ktoré majú objemné substituenty na tej istej strane molekuly [7].

Pyrazíny predstavujú 4 % aromatických látok používaných ako aditíva do potravín; napr. amóniová soľ 2-metoxy-3-etylpyrazínu dáva potravine zemiakovú vôňu, tetrametylpyrazín je aromatizujúcou zlúčeninou čokolád, kávy a pod.

azínov. Pyridíny a pyrazíny (nosiami, napr. 2-alkoxy-py-koxý pyrazíny majú sladkú a aj od rozvetvenia a dĺžky šie pri tepelnom spracovaní ch. smažených, pečených zdroj ich výskytu. Pyridín sú zložkami arómy široké-teristický pre arómu vare-re arómu varenej červenej byme, alkoholických nápo-vátov sa našlo v arómach v aróme chlebovej [7], pi- zdroj ich výskytu. Pyrazín kyklické zlučenie vysky-mä mono-, di-, tri- i tetra-ovšetkým v mäse (hovä-n, chlebe, kakau, káve, ťadajú v rybách i alkoho-ativne veľkom množstve produktov praženia. Ace-nách, káve, tabaku, sóji stické vône korenia. Naj-i metoxyizopropyl- alebo ě z korenia, ale boli iden-ah nápojoch. Práh arómy jiu práce Sauceedu a kol. pyrazine metylovou sku-najsilnejšie odoranty sú ne molekuly [7]. ívaných ako aditíva do u dáva potravine zemia-čeninou čokolád, kávy

T a b u l k a 1. Zdroj výskytu niektorých derivátov pyridínu
T a b l e 1. Occurrence of some pyridine derivatives

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Názov ¹	Výskyt ²	Literatúra ³
CH ₃	H	H	H	H	2-metylpyridín ⁴	b, e, f, i, j, l, m, n, r, t, z,	1, 6, 9, 11, 12, 17–19, 21, 25, 29–31, 33, 36
H	CH ₃	H	H	H	3-metylpyridín ⁵	a, g, l, m, n, r, z,	8, 13, 14, 21–26, 29–31, 36
H	H	CH ₃	H	H	4-metylpyridín ⁶	f, h, i, r, s, t, u	1, 5, 6, 15, 16, 29–34
C ₂ H ₅	H	H	H	H	2-etylpyridín ⁷	d, j, i, k, n, t, u, z	1, 4, 6, 12, 15–17, 20, 26, 33, 34, 36
H	C ₂ H ₅	H	H	H	3-etylpyridín ⁸	i, k, l, n, r, z	13–19, 21, 22, 36
H	H	C ₂ H ₅	H	H	4-etylpyridín ⁹	i, k, l, n, r	15, 16, 20–22, 26, 29–31
CH ₃	H	H	CH ₃	H	2,5-dimetylpyridín ¹⁰	g, f	6, 13, 14
CH ₃	H	H	H	CH ₃	2,6-dimetylpyridín ¹¹	f, g, k, l, n, o, p, t, u, w	1, 6, 12–14, 20–22, 26–28, 33, 35, 36
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	2-metyl-5-etyl-pyridín ¹²	e, i, l, w, z	11, 15, 16, 21, 22, 35, 36
CH ₃ CO	H	H	H	H	2-acetylpyridín ¹³	b, c, e, f, z	1, 6, 9–12, 36
H	CH ₃ CO	H	H	H	3-acetylpyridín ¹⁴	c, f	1, 6, 10, 12

a – káva; coffee, b – orechy; nuts, c – lieskovce; hazelnuts, d – špargľa; asparagus, e – kakao; cocoa, f – tabak; tobacco, g – tabakový dym;

T a b u l k a 2. Zdroj výskytu vybraných derivátů pyrazínu
T a b l e 2. Occurrence of selected pyrazine derivatives

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Názov ¹	Výskyt ²	Literatúra ³
H	H	H	H	pyrazín ⁴	a, b, c, e, f, g, ch, n, o, p, q, u, v, x, y, z	4, 6, 8–10, 15, 16, 19–22, 32, 36, 48–55, 58–60, 62, 71–77, 83, 84, 86
CH ₃	H	H	H	2-metylpyrazín ⁵	a, b, c, d, e, f, g, h, ch, i, j, k, l, m, n, o, p, q, u, v, w, y, z	4, 6, 7–11, 15, 16, 18–24, 28, 32, 36–39, 42–44, 51–60, 62–68, 71–77, 83, 84, 85, 89
C ₂ H ₅	H	H	H	2-etylpyrazín ⁶	a, b, c, e, g, ch, j, m, n, o, p, u, w, z	4, 6, 8–11, 15, 16, 19, 20, 32, 36–39, 43–50, 58–62, 65, 66, 68–77, 83, 84
CH ₃ CO	H	H	H	2-acetylpyrazín ⁷	a, b, c, d, f, g, m, n, o, p, z	6, 8–10, 19–22, 32, 36, 42, 44–51, 55–60, 69–77, 84, 87
CH ₃	CH ₃	H	H	2,3-dimetylpyrazín ⁸	a, b, c, d, e, f, g, i, j, m, n, o, p, q, u, v, y, z	4, 6, 8–11, 15, 16, 19–24, 26, 32, 36–39, 42, 44–65, 68–77, 83, 84, 89
CH ₃	H	CH ₃	H	2,5-dimetylpyrazín ⁹	a, b, c, d, e, f, h, ch, j, m, n, o, p, v, x, y, z	4, 6–11, 15, 16, 20–24, 32, 36–39, 42, 44–65, 68–77, 83, 84, 86, 87, 89
CH ₃	H	H	CH ₃	2,6-dimetylpyrazín ¹⁰	a, b, c, d, e, g, h, ch, i, j, k, l, m, n, o, p, x, u, v, w, z	4, 6–11, 15, 16, 19–22, 26, 28, 32, 36–39, 43–45, 48–54, 58–65, 67, 69–77, 83–86
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	2-metyl-3-etylpyrazín ¹¹	a, b, c, d, e, h, ch, m, o,	8, 11, 18–22, 32, 36–39, 42, 43, 45–54, 61, 69, 79, 82–84, 87, 89, 97

CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	trimethylpyrazin ¹⁵	a, b, c, e, f, g, h, ch, m, n, o, u, v, w, z	8-11, 20, 32, 36-39, 44, 58-61, 71-77
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	tetramethylpyrazin ¹⁶	a, b, c, e, g, h, n, p, y, z	4, 6-11, 15, 16, 18-20, 32, 36-41, 44, 52-55, 58-62, 69-77, 83-85
CH ₃ O	i-C ₃ H ₇	H	H	2-metoxi-3-izopropylpyrazin ¹⁷	a, i, r, t, v, w	4, 6, 9-11, 19, 20, 23, 24, 26, 36-42, 44-50, 52, 54, 58-61, 71, 72, 75-77, 84, 89
CH ₃ O	i-C ₄ H ₉	H	H	2-metoxi-3-izobutylpyrazin ¹⁸	p, r, s, t, w	7, 41, 63, 64, 78-80, 82, 85, 88
						8, 75-82, 88

a – surové, pražené, fermentované kakaové bôby; fried, fermented cocoa beans, b – bravčové mäso; pork, c – hovädzie mäso; beef, d – kuracie mäso; chicken meat, e – bielkovinové hydrolyzáty zo sóje; protein hydrolysates from soya, f – pražená kukurica; roasted corn, g – zelený a čierny čaj; green and black tea, h – droždie; yeast, ch – pivovarnický slad; brewery malt, i – dehydratované zemiaky; dehydrated potatoes, j – sušené hriby; dried mushrooms, k – pór; leek, l – zelené paradajky; green tomatoes, m – biely chlieb, chlebová kôrka; white bread, broad crust, n – pražené oriešky; roasted nuts, o – pražené sezamové semená; roasted sesame seeds, p – káva; coffee, q – papája; papaya, r – korenie; spices, s – mrkva; carrot, t – hrach; peas, u – špargľa; asparagus, v – rybacie omáčky; fish sauces, w – alkoholické nápoje; alcoholic beverages, x – syr; cheese, y – kraby, kôrovce; crabs, crustaceans, z – tabak; tobacco.

¹ – Name, ² – Occurrence, ³ – References, ⁴ – Pyrazine, ⁵ – 2-Methylpyrazine, ⁶ – 2-Ethylpyrazine, ⁷ – 2-Acetylpyrazine, ⁸ – 2,3-Dimethylpyrazine, ⁹ – 2,5-Dimethylpyrazine, ¹⁰ – 2,6-Dimethylpyrazine, ¹¹ – 2-Methyl-3-ethylpyrazine, ¹² – 2-Methyl-5-ethylpyrazine, ¹³ – 2-Methyl-6-ethylpyrazine, ¹⁴ – 2,5-Diethylpyrazine, ¹⁵ – Trimethylpyrazine, ¹⁶ – Tetramethylpyrazine, ¹⁷ – 2-Methoxy-3-isopropylpyrazine, ¹⁸ – 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine.

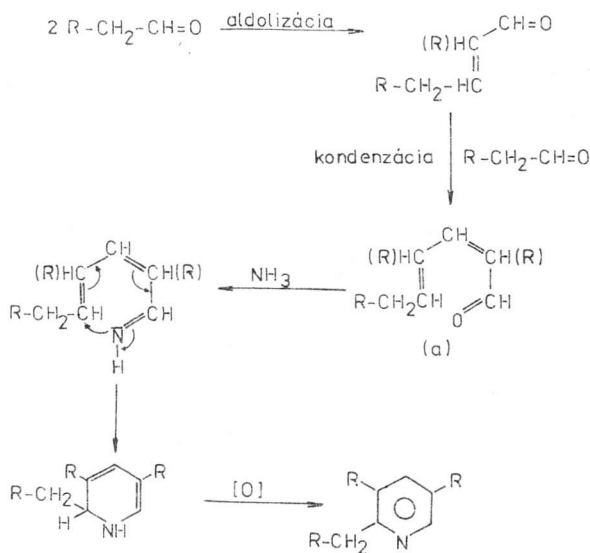
Tabuľka 3. Prah vône niektorých pyrazínov [8]

Table 3. Smell thresholds of some pyrazines [8]

Zlúčenina ¹	Na 10 ¹² častí vody ²
2-metoxy-3-izobutylpyrazín ³	2
2-metoxy-3-propylpyrazín ⁴	6
2-metoxy-izopropylpyrazín ⁵	2
2-metoxy-3-etylpyrazín ⁶	4.10 ²
2-metoxy-3-metylpyrazín ⁷	4.10 ³
2,5-dimetylpyrazín ⁸	1,8.10 ⁶
pyrazín ⁹	1,75.10 ⁹

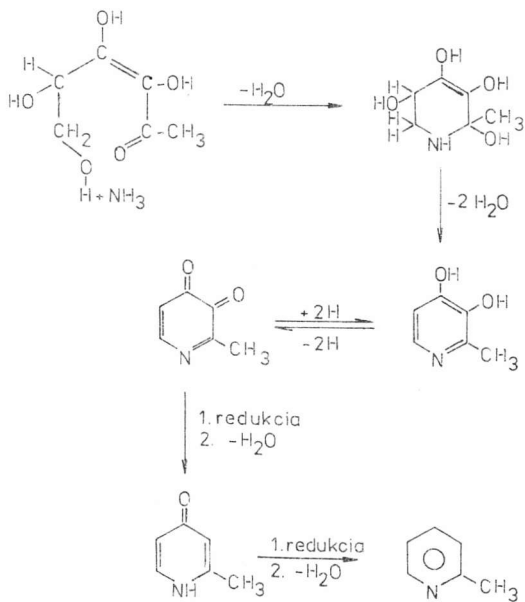
¹ – Compound, ² – Per 10¹² water parts, ³ – 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine, ⁴ – 2-Methoxy-3-propylpyrazine, ⁵ – 2-Methoxy-3-isopropylpyrazine, ⁶ – 2-Methoxy-3-ethylpyrazine, ⁷ – 2-Methoxy-3-methylpyrazine, ⁸ – 2,5-Dimethylpyrazine, ⁹ – Pyrazine.

Vznik derivátov pyridínu a pyrazínu v Maillardových reakciách možno naznačiť súborom spoločných reakcií po vzniku reduktónov a dehydroreduk-tónov (aldolizácia, Streckerova degradácia a heterocyklizácia). Napr.

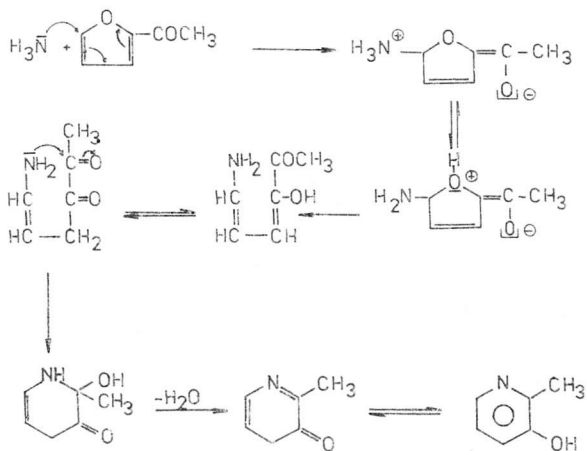


Vznikajúci aldehyd (a) v prítomnosti NH₃ (napr. z cysteínu) poskytuje imín, ktorý intramolekulovou cyklizáciou dáva dihydropyridíny a po oxidácii pyridíny.

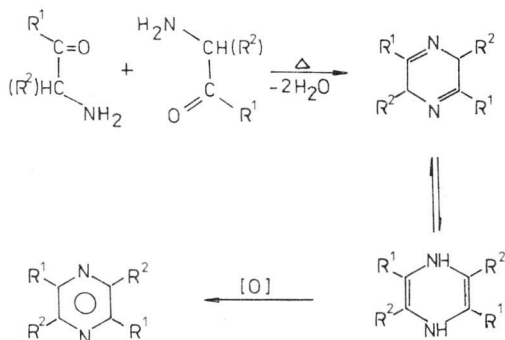
Mechanizmus vzniku 2-metylpyridínu cez intermediát Amadoriho je



Pyridíny v potravinách môžu vznikať aj termickým pôsobením na iné heterocykly v prítomnosti amoniaku, napr.

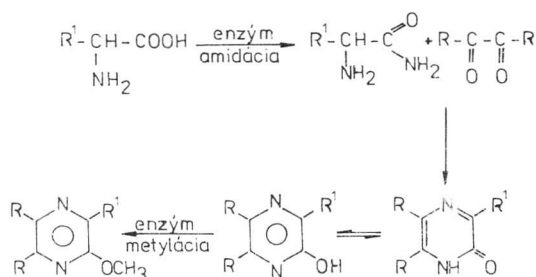


Kondenzáciou α -diketónov vznikajúcich fragmentáciou cukrov s α -aminokarboxylovými kyselinami Streckerovou degradáciou vznikajú α -aminoketóny, ktoré v následnom stupni kondenzáciou navzájom alebo s inými α -aminoketónmi poskytujú dihydropyrazíny; oxidáciou prechádzajú na alkylderiváty pyrazínu [86], napr.



Niektoré pyrazíny boli identifikované aj v produktoch pyrolýzy serínu a treonínu [90].

Možná biosyntéza 3-alkyl-2-acetoxypyrazínov v zelenine je



Okrem už opísaných možností vzniku pyridínových a pyrazínových derivátov sa pozoroval a potvrdil ich vznik v modelových systémoch (tab. 4 a 5), napr. 3-metylpyridín bol identifikovaný v systémoch glukóza-*n*-butylamín [88], sacharóza-serín alebo treonín [90], glukóza-*L*-cystein a UV ožiarenie pri λ_{max} 253,7 nm [92].

T a b u l k a 4. Vznik alkylderivátov pyridínu v modelových systémoch
T a b l e 4. Formation of alkyl derivatives of pyridine in model systems

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Názov ¹	Modelový systém ²	Literatúra ³
CH ₃	H	H	H	H	2-metylpyridín ⁴	a, b, d,	93, 94, 96
H	CH ₃	H	H	H	3-metylpyridín ⁵	b, d, e, f	94, 96, 97, 98
H	H	CH ₃	H	H	4-metylpyridín ⁶	d, f	96, 98
C ₂ H ₅	H	H	H	H	2-etylpyridín ⁷	d	96
H	C ₂ H ₅	H	H	H	3-etylpyridín ⁸	d	96
H	H	C ₂ H ₅	H	H	4-etylpyridín ⁹	d	96
CH ₃	H	H	CH ₃	H	2,5-dimetylpyridín ¹⁰	a, g	93, 99
CH ₃	H	H	H	CH ₃	2,6-dimetylpyridín ¹¹	a, c, d	93, 95, 96
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	2-metyl-5-etylpyridín ¹²	c, d, e	95, 96, 97

a – laktóza-kazeín; lactose-cascin, b – glukóza, xyloza-*n*-butylamín; glucose, xylose-*n*-butylamine, c – glukóza, xyloza-cysteín; glucose, xylose-cystein, d – sacharóza-cysteín, treonín; saccharose-cystein, threonine, e – α - a β -alanín-*n*-cysteín pri ožiarení UV λ_{max} 253,7 nm; α - and β -alanine-*n*-cysteine by UV radiation λ_{max} 253,7 nm, g – diacetylglýcín-NH₂; diacetyl-glycine-NH₂, h – N-ome, ¹ – Model system, ² – Model system, ³ – References, ⁴ 2-Methylpyridine, ⁵ 3-Methylpyridine, ⁶ 4-Methylpyridine, ⁷ 2-Ethylpyridine, ⁸ 3-Ethylpyridine, ⁹ 4-Ethylpyridine, ¹⁰ 2,5-Dimethylpyridine, ¹¹ 2,6-Dimethylpyridine, ¹² 2-Methyl-5-ethylpyridine.

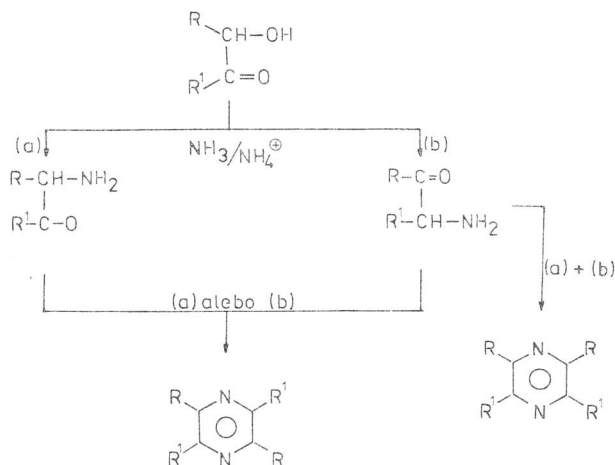
T a b u l k a 5. Vznik alkylderivátov pyrazínu v modelových systémoch
T a b l e 5. Formation of alkyl derivatives of pyrazine in model systems

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Názov ¹	Modelový systém ²	Literatúra ³
H	H	H	H	pyrazín ⁴	c, g, h, j, o, p, x	92, 95, 100, 106, 107, 109, 114
CH ₃	H	H	H	2-metylpyrazín ⁵	a, b, c, d, e, f, h, i, j, k, l, n	100–105, 107–111, 113
CH ₃	CH ₃	H	H	2,3-dimetylpyrazín ⁶	c, d, h, i, j, x	92, 102, 103, 107–109
CH ₃	H	CH ₃	H	2,5-dimetylpyrazín ⁷	b, c, d, h, i, k, m, n, s, u, x	92, 101–103, 107, 108, 110, 112, 113, 116
CH ₃	H	H	CH ₃	2,6-dimetylpyrazín ⁸	a, b, c, d, h, i, k, n, o, x	92, 95, 100–103, 107, 108, 110, 113
C ₂ H ₅	H	H	H	2-etylpyrazín ⁹	c, d, h, i, j, u	102, 103, 107–109, 118
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	trimetylpyrazín ¹⁰	e, d, h, i, k, n, s, t, x	92, 102, 103, 107, 108, 110, 113, 116, 117
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	tetrametylpyrazín ¹¹	c, h, i, r, v	102, 107, 108, 115, 119
CH ₃	H	CH ₂ H ₅	H	2-metyl-5-etylpyrazín ¹²	c, d, h, m, x	92, 102, 103, 107, 112
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	2-metyl-6-etylpyrazín ¹³	c, h, i, j, m, x	92, 102, 107–109, 112
C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	2,6-dietylpyrazín ¹⁴	d, j	103, 109
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	2,5-dimetyl-3-etylpyrazín ¹⁵	l	112

a – sacharóza-NH₃; saccharose-NH₃, b – oligo- a polysacharidy-NH₃; oligo- and polysaccharides-NH₃, c – D-glukóza-NH₃; D-glucose-NH₃, d – D-ramnóza-NH₃; D-ramnose-NH₃, e – fural-H₂S-NH₃; fural-H₂S-NH₃, f – glukóza-cysteín, UV ožiaranie; glucose-cystein, UV irradiation, g –

Z pyrazínových derivátov tab. 5 uvádza iba alkyllderiváty, z ktorých napr. tetrametylpyrazín bol identifikovaný v systémoch: glukóza–amoniak [96], sacharóza–serín, treonín [101], glukóza–sírovodík–amoniak [102], laktóza–kazeín [109], alebo 3-hydroxy-2-butanón–octan amónny [113].

Tvorbu pyrazínov z acyloínov navrhol Rizzi [119]



Na záver chceme pripomenúť, že deriváty pyrazínu a pyridínu ako veľmi výrazné látky s organoleptickými vlastnosťami vznikajú najčastejšie pri tepelnom spracovaní potravín. Tvoria zložky pražených, smažených a pečených jedál, prípadne pochutín. Shibamoto s Russelom [108] zistili, že v modelovom systéme *D*-glukóza–amoniak so zmenou koncentrácie amoniaku v reakčnej zmesi sa menila vôňa od praženého mäsa k toastovanému (podobná orieškom). Niektoré deriváty pyridínu a pyrazínu pre svoje charakteristické aromaticko-chutové vlastnosti už našli aj priemyselné použitie ako aditíva na zvýraznenie požadovaných senzorických profilov potravín. Tak možno na trhu potravinárskych aditív nájsť napr.

- pyrazín používaný do aróm smažených potravín,
- 3-acetylpyridín do kávových, kakaových a orechových aróm,
- 2-acetylpyrazín do aróm pražených arašidov a iných orieškov, pečených zemiakov i kukurice,
- 2,3-, resp. 2,5-dimetylpyrazíny do aróm pečeného, smaženého mäsa, rumu, whisky,
- trimetyl a tetrametylpyrazíny aplikované do aróm kakaa, kávy, rumu, whisky, polievok, omáčok i mliečnych produktov.

Záver

V práci sme opísali vznik pyridínových a pyrazínových derivátov v Maillardových alebo pyrolytických reakciách prebiehajúcich v potravinách a modelových systémoch.

Deriváty pyridínu a pyrazínu sa vyrábajú ako aditíva do potravín pre ich veľkú výdatnosť, kde postačujú v množstve niekoľko mg. kg⁻¹. Zvýrazňujú najmä chuť mäsa, orieškov, kakaa, kávy, nápojov a pečených pochutín.

Literatúra

1. KOVÁČ, M. – UHER, M. – RAJNIAKOVÁ, O. – KOVÁČ, J., Bull. potrav. Výsk., 27 (7), 1988, s. 9.
2. KOVÁČ, M. – RAJNIAKOVÁ, O. – UHER, M. – KOVÁČ, J., Bull. potrav. Výsk., 27 (7), 1988, s. 513.
3. VONÁŠEK, F. – TREPKOVÁ, E. – NOVOTNÝ, L.; Látky vonné a chuťové. Praha, SNTL-ALFA 1987, s. 231.
4. TRESSL, R. – BAHRI, D. – HOLZER, M. – KOSSA, T., J. Agric. Food Chem., 25, 1977, s. 459.
5. PARLIMENT, T. H. – KOLOR, M. G. – MAING, I. Y., J. Food. Sci., 42, 1977, s. 1592.
6. SCHMELTZ, I. – HOFFMANN, D., Chem. Rev., 77, 1977, s. 295.
7. VERNIN, G. (Ed.): Chemistry of Heterocyclic Compounds in Flavours and Aromas. Chichester, Ellis Horwood Ltd. 1982, s. 118.
8. STOFFELSMA, J. – SIPMA, G. – KETTENES, D. K. – PYPKER, J., J. Agric. Food Chem., 16, 1968, s. 1000.
9. WALRADT, J. P. – PITTET, A. O. – KINLIN, Th. E. – MURALIDHARA, R. – SANDERSON, A., J. Agric. Food Chem., 19, 1971, s. 972.
10. KINLIN, Th. E. – MURALIDHARA, R. – PITTET, A. O. – SANDERSON, A. – WALRADT, J. P., J. Agric. Food Chem., 20, 1972, s. 1021.
11. WITZHUM, O. G. – WERKHOFF, P. – HUBERT, P., J. Food Sci., 40, 1975, s. 911.
12. TAKESHI, S. – MASAYOSHI, K. – KATSUKO, N. – HIROHIKO, S. – SHIRO, S., Agric. Biol. Chem., 49, 1985, s. 132.
13. DMITRJEV, M. T. – RASTJANNIKOV, E. G. – MALŠEVA, A. G., Gig. Sanit., 1983, s. 7; CA, 99, 1983, 189571.
14. DMITRJEV, M. T. – MALŠEVA, A. G. – RASTJANNIKOV, E. G., Tabak (Moskva), 1985, s. 11; CA, 104, 1986, 66112.
15. WOBHEN, H. J. – TIMMER, R. – de VALOIS, R. J., J. Food Sci., 36, 1971, s. 464.
16. MAIJA, V., Found. Biotech. Ind. Ferm. Res., 1984, s. 227; CA, 106, 1987, 194690.
17. WATANABE, K. – SATO, J., Agric. Food Chem., 19, 1971, s. 1017.
18. HARTMAN, G. J. – JIU, G. Zh. – COLLINS, G. J. – LEE, K. N., CHANG, S. S., HO, C. T., J. Agric. Food Chem., 31, 1983, s. 1030.
19. McLEOD, G. – AMES, J., Flavour Fragrance J., 1, 1986, s. 91; CA, 107, 1987, 5922; J. Food Sci., 51, 1986, s. 1427; 52, 1987, s. 42.
20. MOTTRAM, D. S., J. Sci. Food Agric., 36, 1985, s. 377.

21. TANG, J. – JIU, Q. Zh. – SHEN, G. H. – HO, Ch. T. – CHANG, S. S., *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1983, s. 1287.
22. NOLEAU, I. – TOULEMONDE, B., *Lebensm.-Wiss. Technol.*, **19**, 1986, s. 122.
23. CHOI, S. H. – KOBAYASHI, A. – YAMANISHI, T., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1983, s. 337.
24. KUBOTA, K. – SHIJIMA, H. – KOBAYASHI, A., *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1986, s. 2867.
25. ŠENDERJUK, V. V. – GOLOVNJA, R. V. – ŽURAVLEVA, I. L. – MIŠURINA, T. A., *Ryb. Choz. (Moskva)*, 1987, s. 66; *CA*, **106**, 1987, 194951.
26. SVETLOVA, N. I. – GOLOVNJA, R. V. – ŽURAVLEVA, I. L. – GRIGORJEVA, D. N. – SAMUSENKO, A. L., *Prikl. Biochim. Mikrobiol.*, **22**, 1986, s. 373.
27. SCHREIER, P. – MICK, N., *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, **8**, 1984, s. 97.
28. CHUNG, T. Y. – HAYASE, F. – KATO, H., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1983, s. 343.
29. KUBOTA, K. – KOBAYASHI, A. – YAMANISHI, T., *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1982, s. 2835.
30. SVETLOVA, N. I. – GOLOVNJA, R. V. – ŽURAVLEVA, I. L. – GRIGORJEVA, D. N., *Nahrung*, **29**, 1985, s. 143.
31. JAKUŠ, E. V. – GOLOVNJA, R. V. – ŽURAVLEVA, I. L., *Ryb. Choz. (Moskva)*, 1986, s. 71.
32. HO, Ch. T. – LEE, K. N. – JIU, Q. Zh., *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1983, s. 336.
33. YAJIMA, I. – YANAI, T. – NAKANURA, M. – SAKAKIBARA, H. – UCHIDA, H., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1983, s. 729.
34. SANCEDA, N. G. – KURATA, T. – ARAKAWA, N., *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1984, s. 3047.
35. SAKWAI, K. – TAKAHASHI, K. – YOSHIDA, T., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1983, s. 2307.
36. SHIBAMOTO, T., *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1980, s. 237.
37. WAL van der, B. – KETTENES, D. K. – STOFFELSMA, J. – SIPMA, G. – SEMPER, A. Th. J., *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 1971, s. 276.
38. PRAAG, van, M. – STEI, H. S. – TIBBETTS, M. S., *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 1968, s. 1005.
39. MARION, J. P. – MÜGGLER-CHAVAN, F. – VIANI, R. – BRICOUT, J. – REYMOND, L. – EGLI, R. H., *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1967, s. 1509.
40. GILL, M. S., McLEOD, A. J. – MOREAU, M. C., *Phytochemistry*, **23**, 1984, s. 1937.
41. YAYAKSHMY, A. – NARAYAN, C. S. – MATHEW, A. G., *Lebensm.-Wiss. Technol.*, **18**, 1985, s. 350.
42. CARLIN, J. T. – LEE, K. N. – HSICH, O. A. L. – HWANG, L. S. – HO, Ch. T. – CHANG, S. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1986, s. 1031; *CA*, **105**, 1986, 170865.
43. SAIITAGAROON, S. – KAWAKISHI, S. – NANIKI, M., *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1984, s. 2301.
44. MUSSINAN, C. J. – WALRADT, J. P., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 1974, s. 827.
45. FLAMENT, I. – OHLOFF, G., *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1971, s. 1911.
46. MUSSINAN, C. J. – WILSON, R. A. – KATZ, J., *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 1973, s. 871.
47. PETERSON, J. R. – IZZO, H. J. – JUNGGERMANN, E. – CHANG, S. S., *J. Food Sci.*, **40**, 1975, s. 948.
48. CHANG, S. S. – PETERSON, R. J., *J. Food Sci.*, **42**, 1977, s. 298.
49. FOOLADI, M. H. – PEARSON, A. M. – MAGEE, W. T. – GRAY, J. I., *J. Food Sci.*, **51**, 1986, s. 504.
50. VACELLOTTI, J. R. – KUAN, J. Ch. W. – LIW, K. H. – LAGENDRE, M. G. – St. HUGÉLO, A. J., *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 1987, s. 1030.
51. WILSON, R. A. – KATZ, J., *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1972, s. 741.

52. MANLEY, Ch. H. – FAGERSON, J. S., *J. Agric. Food Chem.*, 18, 1970, s. 340.
53. AMES, J. – McLEOD, G., *J. Food Sci.*, 49, 1984, s. 1552.
54. TAKASAKI, S. – KUBATO, K. – KOBAYASHI, A. – AKATSUKA, S., *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 33, 1986, s. 329; *CA*, 105, 1986, 189636.
55. WALRADT, J. P. – LINDSAY, R. C. – LIBBEY, L. M., *J. Agric. Food Chem.*, 18, 1970, s. 926.
56. HARA, T. – KUBOTA, E., *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 58, 1984, s. 25; *CA*, 100, 1984, 208154.
57. MICK, W. – SCHREIER, P., *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 924.
58. YAMANISHI, T. – SEHONKO, S. – MASAYO, N. – KAWASHIMA, K. – NAKATANI, Y., *Agric. Biol. Chem.*, 37, 1973, s. 2147.
59. KUBOTA, E. – HARA, T., *Chagyo Gijutsu Kenkeyu*, 65, 1983, s. 59; *CA*, 101, 1984, 209449.
60. HORITA, H. – HARA, T., *Chagyo Gijutsu Kenkeyu*, 68, 1985, s. 17; *CA*, 105, 1986, 189550.
61. KASAHARA, K. – FUNAKOSHI, J. – NISHIBORI, K., *Nippon Suisan Gakkaishi*, 52, 1986, s. 751; *CA*, 105, 1986, 41474.
62. FORO, S. M. – ERIKSSON, C. E., *Dev. Food Sci.*, 13, 1986, s. 257; *CA*, 105, 1986, 151462.
63. SAPERS, G. M. – OSMAN, S. F. – DOOLEY, C. J. – PANASINK, O., *J. Food Sci.*, 36, 1971, s. 73.
64. BUTTERY, R. G. – LING, L. C., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 745.
65. THOMAS, A. T., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 955.
66. McLEOD, A. J. – PANCHASARA, Sh. D., *Phytochemistry*, 22, 1983, s. 705.
67. SCHREYEN, L. – DIVINCK, P. – WASSENHOVE van, F. – SCHAMP, N., *J. Agric. Food Chem.*, 24, 1976, s. 336.
68. MULDER, E. J. – ten NOEVER de BRAUW, M. C. – van STRATEN, S., *Z. Lebensm.*, 150, 1973, s. 306.
69. SCHIEBERLE, P. – GROSCH, W., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 177, 1983, s. 173; 178, 1984, s. 479; 180, 1985, s. 474.
70. SCHIEBERLE, P. – GROSCH, W., *J. Agric. Food Chem.*, 35, 1987, s. 252.
71. MASON, M. E. – JOHNSON, B., *J. Agric. Food Chem.*, 14, 1966, s. 455.
72. NEWELL, J. A. – MASON, M. E. – MALLOCK, R. S., *J. Agric. Food Chem.*, 15, 1967, s. 767.
73. MANLEY, C. A. – VALLON, P. D. – ERIKSSON, R. E., *J. Food Sci.*, 39, 1974, s. 73.
74. SOLIMAN, M. M. – EL-SAWY, A. A. – FADEL, H. M. – OSMAN, F., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 523; *Acta Chim.*, 15, 1986, s. 251.
75. GIANTURRO, M. A., *J. Agric. Food Chem.*, 19, 1971, s. 530.
76. DART, S. K. – NURSTEN, H. E., *Dev. Food Sci.*, 10, 1985, s. 239; *CA*, 103, 1985, 103710.
77. SILVAR, R. – KAMPERSCHROER, H. – TRESSL, R., *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 10, 1987, s. 176.
78. BUTTERY, K. G. – SEIFERT, R. M. – GUADAGAI, D. G. – LING, L. C., *J. Agric. Food Chem.*, 57, 1969, s. 1322.
79. WU, Ch. M. – LEON, Sh. E. – WANG, M. Ch., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1986, s. 1172; *CA*, 105, 1986, 189698.
80. WU, Ch. M. – LIU, Sh. E., *J. Agric. Food Chem.*, 34, 1986, s. 770.
81. CRONIN, D. A. – STANTON, Ph., *J. Sci. Food Agric.*, 27, 1976, s. 145.

82. MURRAY, E. E. – WHITFIELD, F. B., *J. Sci. Food Agric.*, 26, 1975, s. 973.
83. MAIJA, V., *Chromatographia*, 19, 1984, s. 448.
84. FUKUHARA, K. – SAKAKI, T. – SAKUMA, M. – SUYAWARA, Ch., *Agric. Biol. Chem.*, 49, 1985, s. 2177.
85. SAUCEDA, N. G. – KURATA, T. – ARAKAWA, N., *Agric. Biol. Chem.*, 50, 1986, s. 1201.
86. BOSSET, J. O. – LIARDON, R., *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 18, 1985, s. 178.
87. SCHREIER, P. – LEHR, M. – HEIDLAS, J. – IDSTEIN, H., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 180, 1985, s. 297.
88. HEYMANN, H. – NOBLE, A. C. – BOULTON, R. B., *J. Agric. Food Chem.*, 34, 1986, s. 268.
89. JAKUŠ, E. V. – GOLOVNJA, R. V. – ŽURAVLEVA, I. L., *Ryb. Choz. (Moskva)*, 1986, s. 71, 76; *CA*, 105, 1986, 224804; *CA*, 106, 1987, 3951.
90. GÓRA, J. – BRUD, W., *Nahrung*, 27, 1983, s. 413.
91. PITTET, A. O. – HRUZA, D. E., *J. Agric. Food Chem.*, 22, 1974, s. 264.
92. MILIČ, B. L. – PILETIČ, M. V., *Food Chem.*, 13, 1984, s. 165.
93. FERRETTI, A. – FLANAGAN, V. P. – RUTH, J. M., *J. Agric. Food Chem.*, 18, 1970, s. 13.
94. HAYASE, F. – SATO, M. – TSUCHIDA, H. – KATO, H., *Agric. Biol. Chem.*, 46, 1982, s. 2987.
95. GOLOVNJA, R. V. – SVETLOVA, N. I. – ŽURAVLEVA, I. L. – GRIGORJEVA, D. N., *Prikl. Biochim. Mikrobiol.*, 19, 1983, s. 277.
96. BALTES, W. – BOCHMAN, G., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 185, 1987, s. 6.
97. LIEU, Y. C. – NAWAR, W. W., *J. Food Sci.*, 39, 1974, s. 914.
98. SHELDON, S. A. – SHIBAMOTO, T., *Agric. Biol. Chem.*, 51, 1987, s. 2473.
99. PILOTY, M. – BALTES, W., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 168, 1979, s. 374.
100. JEŽO, I., *Chem. Zvesti*, 17, 1963, s. 126.
101. JEŽO, I. – LUŽÁK, I., *Chem. Zvesti*, 17, 1963, s. 255.
102. SHIBAMOTO, T. – AKIYAMA, T. – SAKAGUCHI, M. – ENOMOTO, Y. – MASUDA, H., *J. Agric. Food Chem.*, 27, 1979, s. 1027.
103. SHIBAMOTO, T. – BERNHARD, R. A., *J. Agric. Food Chem.*, 26, 1978, s. 183.
104. SHIBAMOTO, T., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 206.
105. SHELDON, S. A. – RUSSELL, G. F. – SHIBAMOTO, T., *Dev. Food Sci.*, 13, 1986, s. 145.
106. SHELDON, S. A. – SHIBAMOTO, T., *J. Food Sci.*, 53, 1988, s. 196.
107. BALTES, W. – BOCHMANN, G., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 184, 1987, s. 485.
108. SHIBAMOTO, T. – RUSSELL, G. F., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 109.
109. WANG, P. S. – ODELL, G. V., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 868.
110. HARTMAN, G. J. – SCHEIDE, J. D. – HO, Ch. T., *Lebensm. Wiss. Technol.*, 17, 1984, s. 222.
111. SHIGEMATSU, H. – KURATA, T. – KATO, H. – FUJIMAKI, M., *Agric. Biol. Chem.*, 36, 1972, s. 1631.
112. BERRY, S. K. – GRAMSHAW, J. W., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 182, 1986, s. 219.
113. HARMAN, G. J. – SCHEIDE, J. L. – HO, Ch. T., *Perfume Flavor*, 1983, s. 81, 85.
114. UMANO, K. – SHIBAMOTO, I., *Agric. Biol. Chem.*, 48, 1984, s. 1387.
115. FERRETTI, A. – FLANAGAN, V. P., *J. Agric. Food Chem.*, 19, 1971, s. 245.
116. DAWES, J. W. – EDWARDS, R. A., *Chem. Ind.*, 1966, s. 2203.
117. HARTMAN, G. J. – HO, Ch. T., *Lebensm. Wiss. Technol.*, 17, 1984, s. 171.

118. HAYASE, F. – SATO, M. – TSCHUCHIDA, H. – KATO, H., Agric. Biol. Chem., 46, 1982, s. 2987.
119. RIZZI, G. P., J. Agric. Food Chem., 36, 1988, s. 349.
Do redakcie došlo 10. 8. 1989

Образование пиридинов и пиазинов в реакциях Маяра и пиролитических реакциях

Резюме

В статьи описывается образование пиридиновых и пиазиновых производных в реакциях Маяра и пиролитических реакциях протекающих в пищевых продуктах и модельных системах.

Производные пиридина и пиазина выпускаются в числе добавок в пищевые продукты из – за их большую укрьивистость, хватают в количестве несколько мг.кг⁻¹. Подчеркивают вкус прежде всего мяса, орехов, какао, кофе, напитков, печеных и жареных пищевых продуктов.

The formation of pyridines and pyrazines in Maillard and pyrolytic reactions

Summary

The paper reviews the informations on six-link heterocycles with one or two nitrogen atoms, in particular the derivatives of pyridine and pyrazine, which are important in the chemistry of the aromatic compounds in foods.

The formation of such compounds in Maillard and pyrolytic reactions is given, as well as in model systems oriented to confirmation of the reaction mechanisms of their formation.