

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER ZWISCHEN GLUCOSE UND LYSIN VERLAUFENDEN MAILLARDSCHEN REAKTION

Von

F. ÖRSI

Lehrstuhl für Biochemie und Lebensmitteltechnologie,
Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 19. September 1979

Vorgelegt von Prof. Dr. R. LÁSZTITY

1. Einleitende Überlegungen

Unter den chemischen Veränderungen die im Laufe der Lebensmitteltechnologie durch Wärmebehandlung hervorgerufen werden, ist die Maillardsche Reaktion von größter Bedeutung. Nährwert und biologischer Wert der Produkte verringern sich während dieser Prozesse und neuerdings berichten mehrere Publikationen über die Bildung von toxischen oder wenigstens physiologisch nicht gleichgültigen Verbindungen [1]. Der Maillardschen Reaktion kommt auch in den thermischen aromabildenden Reaktionen eine wichtige Rolle zu. In der Ausbildung der braunen Farbe einzelner Produkte wirken die Melanoidine (Produkte der Maillardschen Reaktion wie Brotkruste, geröstete Produkte usw.) mit, während in anderen Fällen die sich bildenden braunen Farbstoffe die ursprüngliche günstige Farbe des Produktes ändern [2].

An der Maillardschen Reaktion sind meistens Kohlenhydrate und Aminosäuren beteiligt, doch ist jede Verbindung aus der eine ungesättigte Oxoverbindung gebildet wird, oder den basischen Stickstoff enthält ein potentieller Reaktionsteilnehmer.

Den basischen Aminosäuren kommt in der Maillardschen Reaktion eine besondere Bedeutung zu, da diese auch nach Eingliederung in die Proteinkette über vom Gesichtspunkt der Maillardschen Reaktion aktive Aminogruppen verfügen. Die übrigen Aminosäuren bleiben nur als N-Endgruppen [3, 4] aktiv. Die am meisten untersuchte Aminosäure ist Lysin, das oft die limitierende Aminosäure ist, oder durch die in der Maillardschen Reaktion auftretenden Verluste zu einer solchen wird. Die Anfangsabschnitte der Reaktion sind gut bekannt und werden in Abb. 1 gezeigt [5]. Mehrere Reaktionsschritte wurden bereits auch kinetisch untersucht, doch sind die Verhältnisse der verschiedenen Reaktionswege unbekannt.

Gemeinsam mit DWORSCHÁK [6, 7] wurde der Derivatograph bereits mit Erfolg zur Untersuchung der Maillardschen Reaktion von Glucose und Methionin, bzw. von Triptophan verwendet. Bei beiden Aminosäuren trat die im

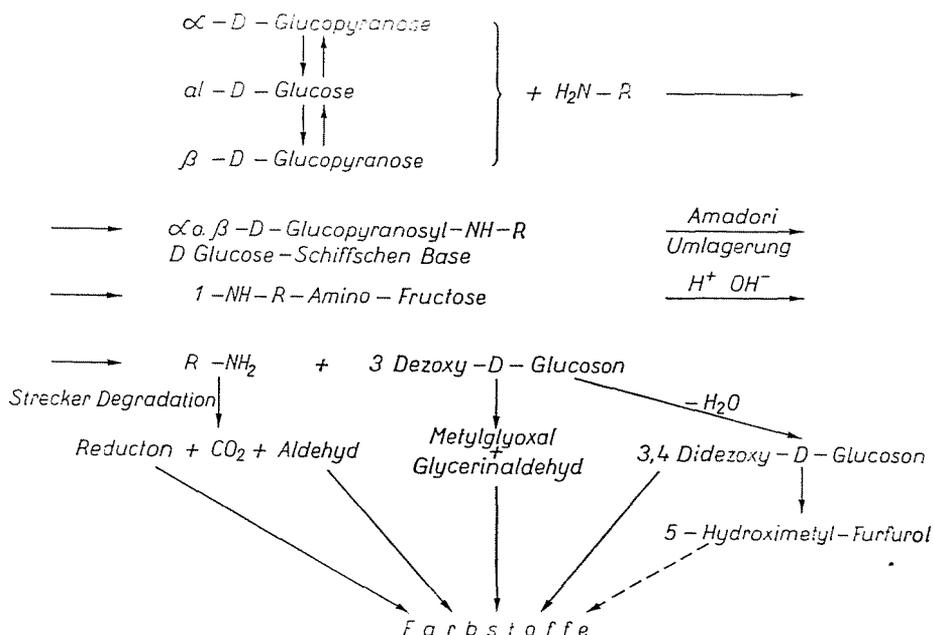


Abb. 1. Bekannte Reaktionsschritte der Maillard-Reaktion

wässrigen Medium und die am Derivatogramm beobachtete optimale Reaktionsgeschwindigkeit bei identischem Zucker: Aminosäureverhältnis auf.

Vorliegende Arbeit berichtet über die derivatographische Untersuchung der Lysin-Glucose-Reaktion.

2. Experimenteller Teil

Testsubstanzen, Methoden

Zu den Untersuchungen wurden D-Glucose und L-Lysin-Hydrochlorid, hergestellt von REANAL, und ein Derivatograph Typ PAULIK—PAULIK—ERDEY, Fabrikat MOM, verwendet.

Der Derivatograph ist eine automatische Thermowaage, die für die reproduzierbare Wärmebehandlung der Probe sorgt und die dabei verlaufenden Änderungen, namentlich Temperaturänderung (T-Kurve), Gewichtsänderung (TG-Kurve), Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG-Kurve), sowie die Enthalpieänderungen (DTA-Kurve) automatisch aufzeichnet.

Die Interpretierung der derivatographischen Kurven erfordert meistens die Durchführung zahlreicher ergänzenden Untersuchungen. So kann z. B. die Isolierung und Untersuchung der Zwischenprodukte der Reaktion benötigt werden.

Umstände der derivatographischen Untersuchung

Bei der Registrierung der Derivatogramme wurde 100 mg des Gemisches in den größten Platintiegel eingewogen, der Inertstoff-Tiegel wurde leer auf den Halter aufgesetzt.

Die Galvanometer DTA und DTG wurden bei einer Empfindlichkeitsstufe von 1/5 betätigt.

Die Aufheizung wurde von Zimmertemperatur mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min vorgenommen, was durch eine Anfangsheizung von 90 V und eine Spannungserhöhung von 1 V/min erzielt wurde. Das Derivatogramm wurde mit einem Vierkanal-Punktschreiber Fabrikat MOM registriert.

Zur Entfernung der Brenn- und Pyrolyseprodukte wurde durch den Derivatographofen 0,5 Lit./min Luft durchgesogen.

Präparative Herstellung der Zwischenprodukte der Maillardschen Reaktion

3 g L-Lysin-Hydrochlorid und 7 g D-Glucose wurden in einem Becher vermischt und in einem Thermostat bei 160 °C 60 Minuten lang thermisch behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und in 50 ml Wasser gelöst. Der unlösliche Teil wurde filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das abfließende Waschwasser farblos blieb. Der Rückstand wurde filtriert und an Luft getrocknet. Diese trockene Substanz wurde dann unlöslicher Farbstoff genannt. Ausbeute: etwa 2 g.

Das Filtrat wurde in Portionen von 10 ml an eine 45 × 4 cm Sephadex G 25 Kolonne aufgetragen und mit destilliertem Wasser eluiert. Die Elutionskurve (Abb. 2) wies zwei Spitzen auf, die dazugehörigen Eluate wurden separat gesammelt. Der ausschüttelbare Teil enthielt einen löslichen Farbstoff von hohem Molekulargewicht, während der Farbstoff von niedrigem Molekulargewicht die Säule gemeinsam mit den anderen Komponenten von niedrigem

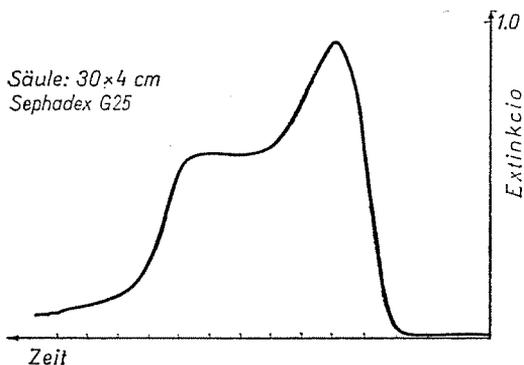


Abb. 2. Die Elutionskurve der Farbstoffe

Molekulargewicht verließ. Die niedermolekulare Fraktion wurde von den ionogenen Komponenten durch Zugabe von mit Lauge behandeltem und mit destilliertem Wasser neutral gewaschenem Ionenaustauscher Varion AD befreit, sodann an einer $30 \times 2,5$ cm Kieselgel-Säule mittels Elutionschromatographie mit 80%igem Methanol gereinigt.

3. Ergebnisse und ihre Auswertung

Abb. 3 zeigt das Derivatogramm von 100 mg Glucose, deren Abschnitte bereits früher durch eingehende Untersuchung gedeutet wurden [8].

Die Reaktion beginnt bei 165°C durch das Schmelzen von Glucose und ihr erster Abschnitt endet bei 240°C . In diesem Abschnitt werden durch Verlust von Wasser Reversionsprodukte gebildet. Mit zunehmender Temperatur erscheinen jedoch stets mehr und mehr Zersetzungsprodukte neben Wasser, vor allem Oxoverbindungen. Bei 240°C sind nur mehr Farbstoffe und Reversions-Polysaccharide anwesend. Zwischen 240 und 305°C wird der Farbstoff unlöslich. Von 305°C an werden die Farbstoffe und die Reversions-Polysaccharide in einer stark endothermen Reaktion pyrolysiert, sie zünden sich an der Luft an und die Reaktion gestaltet sich exotherm. Im 400 – 600°C Bereich verbrennen schließlich die Pyrolyserückstände.

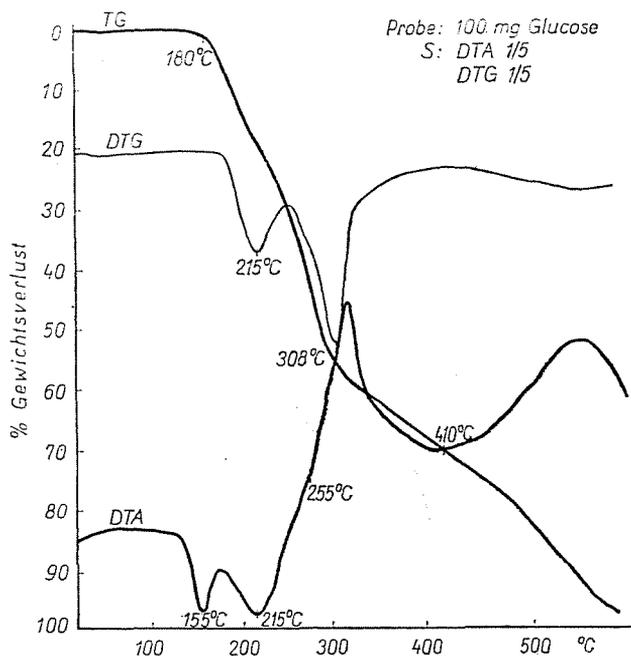


Abb.3. Das Derivatogramm von 100 mg Glucose

Abb. 4 zeigt das Derivatogramm von 100 mg Lysin-Monohydrochlorid in Gegenwart von Luft. Aus der Abbildung ist es ersichtlich, daß bis 240 °C weder die DTA-Kurve noch die TG-Kurve ein auf Änderung hinweisendes Zeichen enthalten. Bei 240 °C schmilzt die Verbindung, dies wird an der DTA-Kurve durch die im Temperaturbereich 240—270 °C mit einer Spitzentemperatur von 265 °C sich meldenden endothermen Spitze angezeigt, die sich jedoch von der den ersten Schritt der Zersetzung anzeigenden, bis 295 °C reichenden endothermen Spitze von 278 °C Spitzentemperatur kaum trennt. Der letztere Vorgang ist von einem Gewichtsverlust von 18% begleitet.

Der zweite Schritt der Lysinzerersetzung dauert von 295 °C bis 318 °C, ist ebenfalls ein endothermer Prozeß mit 315 °C Spitzentemperatur und ist von einem Gewichtsverlust von 10% begleitet. Dieser Prozeß trennt sich kaum vom dritten endothermen Prozeß, der bei 405 °C endet. Diese dritte Zersetzungsstufe ist durch einen Gewichtsverlust von 37% gekennzeichnet.

Über 405 °C sind die weiteren Zersetzungsstufen exotherm und das vollkommene Verbrennen der Probe erfolgt in zwei Schritten. Zwischen 405 und 455 °C beträgt der Gewichtsverlust 8,0%, zwischen 455 und 600 °C 27%.

In der thermischen Behandlung von Lysin-Glucosegemischen konnte ein Zersetzungsabschnitt beobachtet werden, der weder am Derivatogramm der Glucose noch an dem des Lysins anwesend ist. Abb. 5 zeigt das Derivatogramm von 100 mg eines 70 : 30 Glucose-Lysingemisches.

Aus dem Derivatogramm ist es ersichtlich, daß die Reaktion bereits bei 125 °C beginnt und bis 195 °C kann in einer endothermen Reaktion ein Ge-

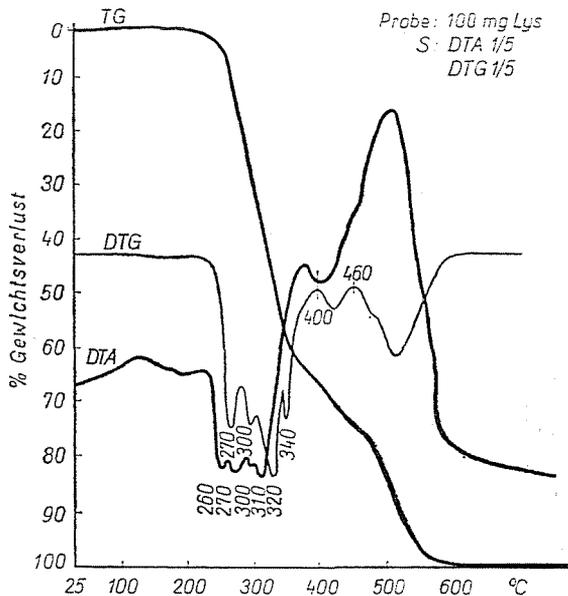


Abb. 4. Das Derivatogramm von 100 mg Lysin-Monohydrochlorid

wichtsverlust von 20% beobachtet werden. Zwischen 195 und 230 °C kann eine bedeutend schwächere, von 5% Gewichtsverlust begleitete endotherme Reaktion beobachtet werden. Der darauf folgende Abschnitt von 230 bis 380 °C entspricht dem bei der Zersetzung des Lysins beobachteten Abschnitt. Die Zersetzung kann auch hier, vor allem aufgrund der DTA-Kurve in zwei Schritte getrennt werden. Der erste Abschnitt verläuft im 230–300 °C Bereich, der zweite im 300–380 °C Bereich. Das Ende des letzteren Abschnittes kann genauer von der DTG-Kurve abgelesen werden. Wegen Beginn des Brennens der Probe wird die DTG-Kurve mittlerweile exotherm. Die erste Stufe ist von 15%, die zweite von 13% Gewichtsverlust begleitet. Die Reaktion wird zwischen 380 und 620 °C durch eine die Verbrennung der Probenrückstände anzeigenden exothermen Reaktion unter 47% Gewichtsverlust beendet.

Der Vergleich dieses Derivatogramms mit der die Zersetzung des Lysins veranschaulichenden Abb. 4 zeigt, daß auch hier in den der Zersetzung des Lysins entsprechenden Gebieten von 230 bis 400 °C und von 400 bis 600 °C ein mit endothermem, bzw. exothermem Wärmeeffekt verbundener Gewichtsverlust zu finden ist, doch trennt sich der 230–400 °C Bereich bloß auf zwei Stufen und der in der Zersetzung von Lysin im 400–450 °C Bereich beobachtete, kleinere Gewichtsverluste aufweisende Abschnitt ist abwesend. Dies wird nur teilweise durch die zufolge der kleineren Lysinmenge auftretende

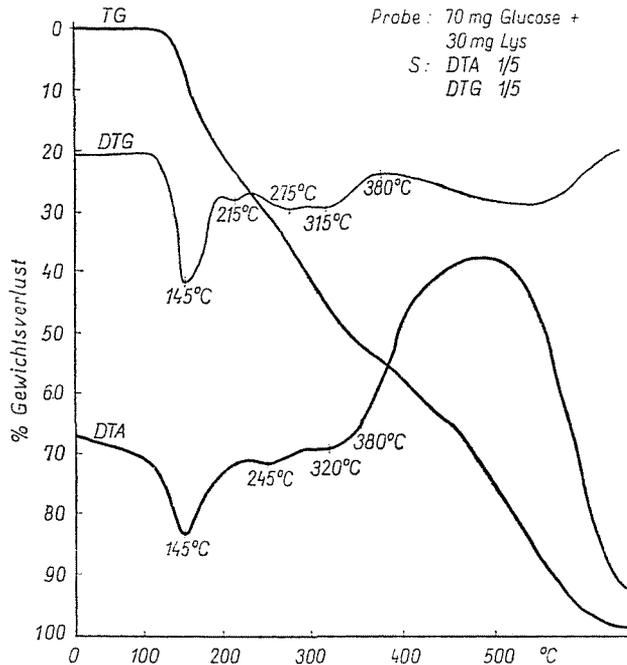


Abb. 5. Das Derivatogramm von 100 mg eines 70 : 30 Glucose-Lysingemisches

geringere Wirkung erklärt, vielmehr dürfte die Wirkung der aus der Zersetzung der Glucose bzw. der aus der Maillardschen Reaktion stammenden Zersetzungsprodukte bedeutender sein.

Mit dem Derivatogramm der Glucose verglichen sind die Änderungen sehr wesentlich.

An die Stelle des für die Karamellisation charakteristischen Gewichtsverlustes im 180—240 °C Bereich tritt die sich vorschiebende Maillardsche Reaktion, die im 240—330 °C Bereich beobachtete Pyrolysereaktion, die am Derivatogramm der Glucose der mit dem größten Gewichtsverlust verbundene Schritt war, wird durch die Lysinzerersetzung vollkommen verdeckt, wobei ihre Anwesenheit nur dadurch angezeigt wird, daß der beobachtete Gewichtsverlust auf Lysin bezogen bedeutend größer ist, als der für die Zersetzung des reinen Lysins gefundene Wert.

Der im Bereich von 195 bis 230 °C auftretende, mit endothermer Reaktion verbundene Gewichtsverlust dürfte eine Folge der Reaktionen sein, die den Farbstoff unlöslich machen.

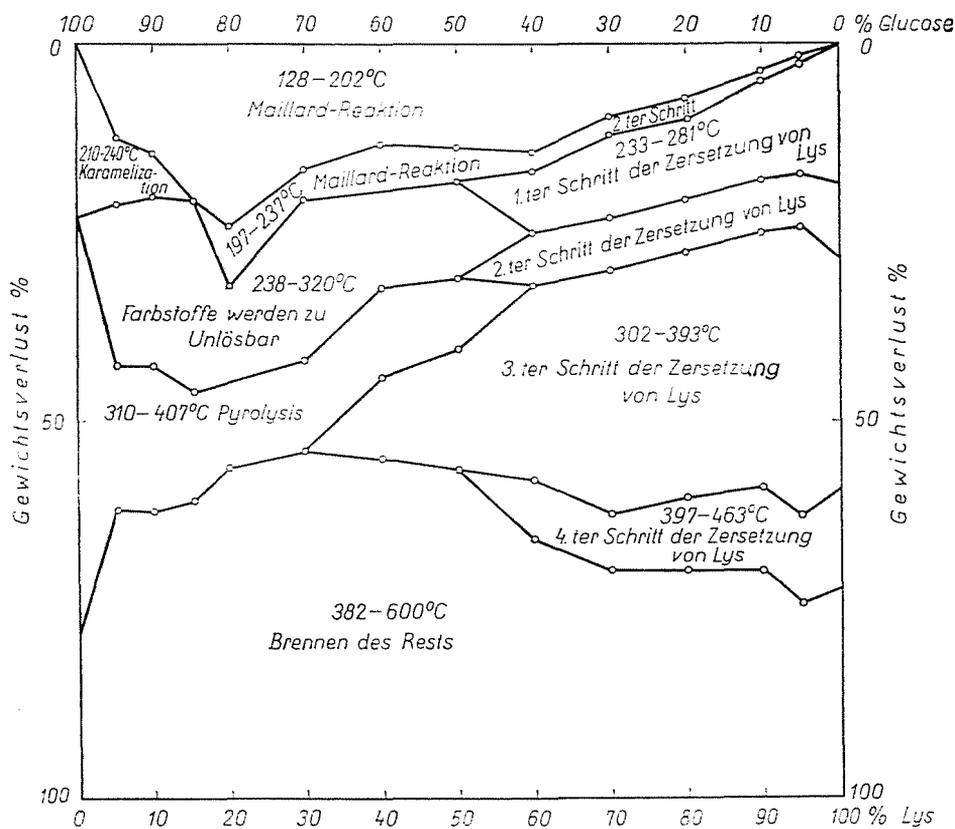


Abb. 6. Die Gewichtsverlust-Isothermen der Glucose-Lysin Reaktion

Um den Einfluß der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches auf die stattfindenden Prozesse zu klären, wurden die Untersuchungen mit Glucose-Lysingemischen verschiedener Proportionen vorgenommen. Die an den einzelnen Derivatogrammen abgelesenen Gewichtsverluste wurden in Funktion der Zusammensetzung dargestellt, indem die zu identischen Temperaturen gehörenden, bzw. die mit Kreisen bezeichneten Anfangs- und Endwerte der identische Prozesse representierenden Gewichtsverluste für Gemische verschiedener Zusammensetzung durch Linien verbunden wurden. Das derart erhaltene Diagramm stellt Gewichtsverlust-Isothermen in Funktion der Zusammensetzung dar. (Abb. 6) Die eingeschlossenen Gebiete representieren identische Prozesse.

Die angeführten Gewichtsverlust-Isothermen der Lysin-Glucosegemische ergeben ein ziemlich kompliziertes Diagramm. In Funktion der Zeit fortschreitend kann das 128—202 °C Gebiet eindeutig der Maillard'schen Reaktion zugeordnet werden, da diese mit so niedrigen Anfangstemperaturen weder am Derivatogramm der Glucose noch des Lysins zu finden ist. Der Gewichtsverlust erreicht bei 20% Lysingehalt ein Maximum und nimmt in beiden Richtungen ab, da eine der Komponenten in Überschuß gelangt, doch der Überschuß der Komponente nimmt an der Reaktion nicht mehr Teil. Die in Reaktion tretenden Komponenten weichen von ihren ursprünglichen Eigenschaften bedeutend ab, was dadurch angezeigt wird, daß sowohl der auf die Karamellisation von Glucose hinweisende Abschnitt von 210 bis 240 °C, wie auch die die Zersetzung des Lysins repräsentierenden 4 Bande nach dem Äquivalenzpunkt, also dort, wo die andere Komponente in Überschuß gelangt, abwesend sind. Wenn weni-

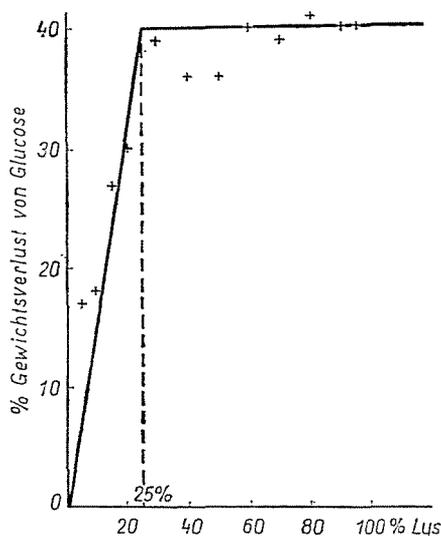


Abb. 7. Der Gewichtsverlust in Prozent des Glucose als Funktion des Lysingehalts des Gemisches

ger als 20% Lysin anwesend sind, steigt der Gewichtsverlust dem Verhältnis des Lysins proportional an, während über einem Lysingehalt von 25% der in der Maillardschen Reaktion beobachtete Gewichtsverlust auf Glucose bezogen nahezu konstant ist (38% der Glucose). Dies ist aus Abb. 7 klar ersichtlich, in der der Gewichtsverlust in Prozent des Glucose als Funktion des Lysingehalts des Gemisches dargestellt ist.

Im Falle von Aminosäureüberschuß schließt sich im Gebiet von 197—237 °C der zweite Abschnitt der Maillardschen Reaktion an. Der beobachtbare Gewichtsverlust weist bei 20% Lysingehalt ein Maximum auf und ist dem Glucosegehalt proportional (etwa 10% desselben). Dies weist darauf, daß hier die Reaktion des gebildeten Farbstoffes mit dem Aminosäureüberschuß vor sich gehen dürfte.

Im Falle eines Glucoseüberschusses schließt sich dem Gebiet der Maillardschen Reaktion bei 210—240 °C das Gebiet an, in dem Glucose-Karamell unlöslich wird. Der erfolgende Gewichtsverlust wird bei 15% Lysingehalt zu 0, d. h., daß der Glucoseüberschuß aufhört. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Gewichtsverluste zusammengefaßt und daneben stehen die berechneten Werte in Prozent der reinen Glucose, die einen solchen Gewichtsverlust verursacht hätten. Dies entspricht dem mit Aminosäure nicht reagierten Glucoseüberschuß.

Tabelle 1

Änderung des zwischen 210 und 240 °C liegenden Karamellisierungsgebietes

Glucoseanteil %	Gewichtsverlust %	Berechneter Glucoseüberschuß, durch welchen dies gebildet wurde
100	23	100
95	9,0	41
90	5,1	24,6

Der Glucoseüberschuß nimmt mit der Lysinmenge jäh ab und unter Annahme eines linearen Zusammenhanges ist Glucose bei $12 \pm 2\%$ Lysin nicht mehr im Überschuß.

Der nächste Abschnitt der Reaktion begleitet im Gebiet 238—320 °C das Unlöslichwerden der gebildeten Farbstoffe. Tatsächlich, wenn der Derivatograph geöffnet wird, kann beim Ende dieses Gebietes im Gemisch kein löslicher Farbstoff mehr nachgewiesen werden. Dies wird auch durch den endothermen Charakter der Prozesse unterstützt. Dieser Abschnitt ist sowohl am Derivatogramm der reinen Glucose wie auch an dem des Lysins nicht zu beobachten. Im Falle eines hohen Aminosäureüberschusses (über 60%) verschmilzt dieser Abschnitt mit Stufe I der Lysinzerersetzung. Seine Gegenwart wird da-

durch angezeigt, daß der beobachtbare Gewichtsverlust bedeutend höher ist, als dies durch den Lysingehalt erklärt werden könnte.

Der nächste Abschnitt der Zersetzung im Bereich von 310—407 °C kann der Pyrolyse des Farbstoffes zugeschrieben werden. Dies wird am Derivatogramm der Glucose durch einen sehr hohen Gewichtsverlust begleitet, denn außer der des Farbstoffes verläuft hier auch die Pyrolyse der Reversions-Polysaccharide. Dies nimmt mit steigender Lysinmenge jäh ab, da in Gegenwart von Lysin die Zersetzung die Reversion sehr schnell übertrifft. Der trotzdem verbleibende Gewichtsverlust ist die Folge der Zersetzung des Farbstoffes und geht unter Bildung eines sehr komplizierten Reaktionsgemisches vor sich. Dieser Abschnitt verschmilzt über einen Lysingehalt von 60% mit Abschnitt III (302—392 °C) der Lysinzerersetzung.

Interessanterweise melden sich die Lysinzeretzungsabschnitte, verschmolzen mit irgendeinem Zersetzungsabschnitt, das aus der Zusammenstellung in Tabelle 2 gut ersichtlich ist.

Tabelle 2

Lysin %	Zersetzung I		Zersetzung II		Zersetzung III		Zersetzung IV	
	Gemess.	Ber.	Gemess.	Ber.	Gemess.	Ber.	Gemess.	Ber.
100	18,54	18,54	9,55	9,55	36,52	36,52	8,43	8,43
95	13,86	17,61	7,92	9,07	38,61	34,69	10,89	8,01
90	12,5	16,69	8,0	8,60	34,0	32,87	10,5	7,59
80	10,7	14,83	7,5	7,64	32,5	29,22	10,0	6,74
70	10,0	12,98	7,2	6,69	32,8	25,56	7,3	5,90
60	9,5	11,12	6,03	5,73	25,6	21,91	7,54	5,06
50	8,5	9,27	9,0	4,78	16,5	18,26	—	—

In den Zersetzungsabschnitten II, III und IV tritt gut beobachtbar ein größerer Gewichtsverlust ein, als aufgrund der Lysinmenge zu erwarten wäre, was eine Folge anderer Zersetzungs Vorgänge ist. Gleichzeitig ist in Abschnitt I der gemessene Gewichtsverlust systematisch kleiner als der berechnete und unterstützt die Annahme, daß hier mit der Abspaltung irgendeiner Aminogruppe in Form von NH_3 zu rechnen ist und da in Gegenwart von Glucose die Aminogruppen mit Glucose eine Reaktion eingehen, können sie nicht abgespalten werden. Es ist auch denkbar, daß die Zersetzung tatsächlich erfolgt, doch kann das freigesetzte Ammoniak nicht entweichen, da es mit Glucose reagiert. Die unmittelbare Reaktion in wässriger Lösung, die seit Maillard von zahlreichen Autoren nachgewiesen wurde, ist jedoch wahrscheinlicher.

Die Tatsache, daß diese Differenz mit anwachsender Glucosekonzentration nicht zunimmt, weist darauf hin, daß im Reaktionsgemisch auch dieser Abschnitt mit irgendeinem Zersetzungsabschnitt kombiniert ist.

Der letzte Abschnitt der Reaktion im 400—650 °C Bereich entspricht der Verbrennung der Pyrolyserückstände auf Einwirkung der eindiffundierenden Luft. Der pyrolytische Abschnitt und das Verbrennen des Rückstandes sind exotherm. In der Pyrolyse wird die Wärme der exothermen Reaktion durch die Verbrennungswärme der Zersetzungsprodukte geliefert.

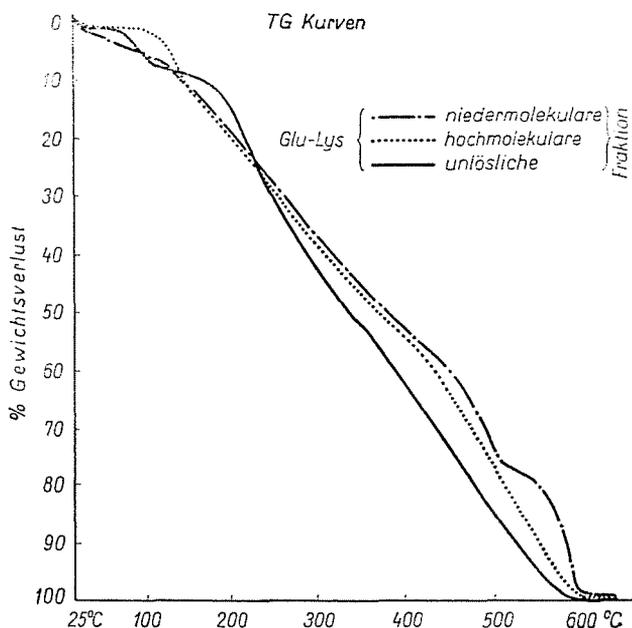


Abb. 8. Die übereinandergelagerten thermogravimetrischen Kurven der verschiedenen Farbstofffraktionen

Das Obengesagte wird durch die Derivatogramme der aus dem Glucose-Lysin-Reaktionsgemisch mittels Gelsäulenchromatographie isolierten, hochmolekularen und niedermolekularen Fraktionen, sowie der aus der Reaktionsgemisch-Lösung gebildeten und mit Wasser ausgewaschenen unlöslichen Fraktion, bestätigt. Die übereinandergelagerten thermogravimetrischen Kurven dieser Derivatogramme zeigt Abb. 8.

Die aus den Derivatogrammen der einzelnen Fraktionen abgelesenen Gewichtsverluste sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

In der Tabelle sind auch die von dem für Glucose-Lysingemisch aufgenommenen Derivatogramm abgelesenen Werte angeführt. Aus den Daten ist es klar ersichtlich, daß sich die eintretenden Änderungen bedeutend überdecken, doch verschiebt sich die Mehrheit der Änderungen stufenweise mit dem Anwachsen der Löslichkeit und des Molekulargewichts in den Bereich der höheren Temperaturen. Während für das Glucose-Lysingemisch 40% des ein-

Tabelle 3

Temperaturbereich °C	Glucose-Lysin, 70 : 30 Gemisch		Niedermolekular		Hochmolekular, löslich		Unlöslich	
	Ge- wichts- verlust %	Ge- wichts- verlust in % des Rück- stands	Ge- wichts- verlust %	Ge- wichts- verlust in % des Rück- stands	Ge- wichts- verlust %	Ge- wichts- verlust in % des Rück- stands	Ge- wichts- verlust %	Ge- wichts- verlust in % des Rück- stands
130—190	20,3	—	15,1	—	—	—	—	—
190—270	20,5	—	15,1	—	26,0	—	17,1	—
270—470	12,5	21,1	15,1	21,6	29,9	40,4	18,8	22,7
470—610	47,09	79,5	54,72	78,4	44,16	59,7	64,2	77,3

tretenden Gewichtsverlustes in den 130—270 °C Bereich stattfinden, fällt beim niedermolekularen Farbstoff 30%, beim löslichen hochmolekularen Farbstoff 26% und beim unlöslichen Farbstoff 17% des Gewichtsverlustes in diesem ersten Abschnitt, was darauf hinweist, daß wesentlich alle drei, annehmbar aufeinander folgenden Prozesse in der Gestaltung dieser Gewichtsänderung eine Rolle spielen.

In der zweiten Stufe, im 270—380 °C Bereich, erleiden die löslichen hochmolekularen Farbstoffe den größten Gewichtsverlust, was anzeigt, daß der Farbstoff unter Erleiden dieses Gewichtsverlustes pyrolysiert. Laut Untersuchungen wird der hochmolekulare Farbstoff im Bereich unterhalb 270 °C unlöslich.

Im Falle des unlöslichen Farbstoffes ist die Änderung in den beiden ersten Stufen geringer, doch entspricht sie dem Wert, der aufgrund der Derivatogramme des Glucose-Lysingemisches und des niedermolekularen Farbstoffes für die Farbstoffpyrolyse zu erwarten wäre. Wenn der in der Pyrolysestufe (270—380 °C) eingetretene Gewichtsverlust in Prozent der Summe der beiden letzten Stufen ausgedrückt wird, findet man für das Glucose-Lysingemisch, für den niedermolekularen und den unlöslichen Farbstoff eine gute Übereinstimmung, doch ist für den Fall der löslichen hochmolekularen Fraktion eine bedeutende Abweichung wahrzunehmen. Dies zeigt, daß das Unlöslichwerden bzw. die Pyrolyse der hochmolekularen Substanz in Abwesenheit des niedermolekularen Farbstoffes anders verläuft, möglicherweise muß auch mit der Wechselwirkung mit anderen Verbindungen (z. B. mit dem Lysinüberschuß) gerechnet werden. Die gefundenen Gewichtsänderungen unterstützten jedoch gut das Auftreten der vermuteten Änderungen.

Es läßt sich feststellen, daß die Maillardsche Reaktion bei einem gut definierten Aminosäure:Zucker Verhältnis optimal ist und die in Überschuß anwesende Komponente an der Reaktion nicht mehr Teil nimmt. Das opti-

Tabelle 4

Äquivalente Mengen von Glucose und Aminosäuren in der Maillardschen Reaktion

Aminosäure	Äquivalentes Molverhältnis (Zucker: Aminosäure)
Glycin	60 : 40
Glutaminsäure	70 : 30
Methionin	60 : 40
Tryptophan	70 : 30
Lysin	70 : 30

male Verhältnis wurde für die bisher untersuchten Aminosäuren in Tabelle 4 zusammengestellt.

Das mit einer funktionellen Gruppe reagierende Glycin und Methionin reagiert mit 1 oder 2 Molekülen, durchschnittlich mit 1,5 Molekülen Glucose, während Tryptophan, Lysin und Glutaminsäure mit mehreren funktionellen Gruppen an der Reaktion teilnehmen können. Im Falle des Lysins sind die beiden funktionellen Gruppen nahezu gleich stark, so daß sich die beiden Stufen nicht trennen, hingegen kann der Ring von schwächerer Basizität des Tryptophans nur bei höherer Temperatur reagieren.

Die zweite funktionelle Gruppe der Glutaminsäure kann ähnlich wie in der Reaktion gewisser Carbonsäuren und Zucker die Carboxylgruppe sein.

Zusammenfassung

Die bei der Wärmebehandlung von Glucose-Lysingemischen auftretende Maillardsche Reaktion kann mit Hilfe des Derivatographs gut untersucht werden, da diese Reaktion bei einer Temperatur stattfindet, bei der sich die beiden Komponenten des Gemisches noch nicht zersetzen. Die einzelnen Abschnitte der Reaktion konnten den Abschnitten der derivatographischen Kurven zugeordnet werden und ihre Änderungen konnten in Funktion der Zusammensetzung untersucht werden.

Literatur

1. ADRIAN, J.: World Review of Nutr. Dietetics **19**, 71—122 (1974)
2. VELISEK, J. et al.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. **149**, 323 (1972)
3. TÄUFEL, K. et al.: Ernährungsforschung **1**, 719 (1956)
4. TRANGNE, R.—ADRIAN, J.: Ann. Nutr. Aliment. **26**, 97 (1972)
5. REYNOLDS, T. M.: Food Techn. 1970, 610—619.
6. DWORSCHÁK, E.—ÖRSI, F.: Acta Alimentaria **6**, 59—71 (1977)
7. ÖRSI, F.—DWORSCHÁK, E.: Acta Alimentaria **7**, 41—55 (1978)
8. ÖRSI, F.: Acta Alimentaria **1**, 341—354 (1972)

Dr. Ferenc ÖRSI H-1521 Budapest