

Rini Hustiany



LMU PRESS



REAKSI MAILLARD

Pembentuk Citarasa dan
Warna pada Produk Pangan

REAKSI MAILLARD

PEMBENTUK CITARASA DAN WARNA PADA PRODUK PANGAN

©Rini Hustiany

Hak cipta dilindungi oleh Undang-undang

All rights reserved

x + 137 hlm; 155 x 235 mm

Cetakan I, Januari 2016

Cetakan II, Agustus 2017

ISBN: 978-602-9092-71-4

Layout : Linkmed Pro

Desain Sampul Sampul: Linkmed Pro

Diterbitkan oleh:

Lambung Mangkurat University Press, 2016
d/a Pusat Pengelolaan Jurnal dan Penerbitan Unlam
Jl. H. Hasan Basry, Kayu Tangi, Banjarmasin 70123
Gedung Rektorat Unlam Lt 2
Telp/Faks. 0511-3305195

KATA PENGANTAR

Buku ini sangat penting untuk dibaca dalam rangka mengetahui perkembangan ilmu pengetahuan dan penelitian yang berhubungan dengan reaksi Maillard sebagai pembentuk citarasa dan warna pada produk pangan. Produk reaksi Maillard sangat dekat dengan semua orang, tidak hanya orang dewasa, tetapi juga anak-anak sangat dekat dengan produk reaksi Maillard. Akan tetapi mereka tidak mengenal bahwasanya sebagian besar yang mereka makan adalah produk hasil reaksi Maillard.

Pada buku ini, reaksi Maillard sebagai pembentuk citarasa dan warna pada produk pangan disampaikan dalam bahasa yang dapat dimengerti oleh semua kalangan. Buku ini tidak diperuntukkan hanya untuk para ilmuwan dan intelektual yang ingin mengetahui lebih banyak tentang reaksi Maillard, akan tetapi juga diperuntukkan untuk kalangan umum yang bisa jadi belum mengenal reaksi Maillard.

Pada kesempatan ini, penulis tidak lupa mengucapkan terima kasih kepada DR. Anton Apriyantono yang telah memperkenalkan tentang reaksi Maillard pertama kali. Reaksi Maillard bukanlah suatu reaksi kimia yang menakutkan, akan tetapi merupakan suatu reaksi yang dapat menghasilkan berbagai citarasa dan warna dengan cara yang sederhana. Selain itu, penulis juga tidak lupa mengucapkan terima kasih kepada para kontributor yang menjadi acuan penulis dalam membuat buku ini. Walaupun penulis tidak pernah bertemu dengan para kontributor tersebut, akan tetapi penulis merasa terbantuan untuk memahami reaksi Maillard. Atas dasar inilah penulis ingin memberikan pengetahuan yang didapat untuk disebarluaskan kepada semua orang dengan cara menulis buku ini.

Akhir kata semoga buku ini dapat menjadi pencerahan bagi semua orang yang membacanya. Penulis mengakui masih banyak kekurangan yang akan diperbaiki pada masa yang akan datang.

Banjarbaru, Desember 2015

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman	
KATA PENGANTAR	iii
PENDAHULUAN	1
REAKSI MAILLARD	3
DEGRADASI-DEGRADASI PADA REAKSI MAILLARD	11
DEGRADASI STRECKER	11
DEGRADASI LIPID	13
Inisiasi	13
Propagasi	14
Terminasi	14
DEGRADASI TIAMIN	18
SENYAWA CITARASA HASIL REAKSI MAILLARD	19
SENYAWA OKSIGEN HETEROSIKLIK	19
SENYAWA BERSULFUR	21
SENYAWA NITROGEN HETEROSIKLIK	22
Pirazin	22
Turunan Prolin	23
Oxazol dan Oxazolin	26
Tiazol dan Tiazolin	27
Pirrol	27
Piridin	28
Tiofen	28
FAKTOR-FAKTOR PROSES REAKSI MAILLARD	31
TIPE ASAM AMINO DAN GULA PEREDUKSI	31
Tipe Asam Amino	31
Tipe Gula	34
Rasio Asam Amino dan Gula	37
PENGARUH FAKTOR PROSES	37
Derajat Keasaman (pH)	38

Suhu	39
Kadar Air dan Aktivitas Air	40
PERANAN OLIGOSAKARIDA PADA REAKSI MAILLARD	43
KEKHASAN PRODUK REAKSI MAILLARD DARI ASAM AMINO SERIN DAN TREONIN	53
FURAN DAN FURANON	53
PIROL	57
PIRAZIN	60
KEKHASAN PRODUK REAKSI MAILLARD DARI ASAM AMINO FENILALANIN	65
MEKANISME PEMBENTUKAN 3,5-DIFENILPIRIDIN DAN 3-FENILPIRIDIN	66
MEKANISME PEMBENTUKAN TURUNAN PIRIDIN YANG TERSUBSTITUSI PADA POSISI 4	68
MEKANISME PEMBENTUKAN 1- DAN 2- AMINO NAPHTHALENE YANG TERSUBSTITUSI N	69
PRODUK PANGAN DENGAN CITARASA HASIL REAKSI MAILLARD	71
KECAP	71
Pembuatan Kecap	71
Komposisi Kimia	75
Citarasa Kecap	79
DAGING	81
Pengolahan Daging	83
Citarasa Daging	83
ROTI	86
Pengolahan Roti	86
Komponen Kimia Roti	88
Pembentukan Citarasa pada Roti	89
KOPI	90
MELANOIDIN	93

PEMBENTUKAN BLUE PIGMENT SEBAGAI PENDUGA STRUKTUR MELANOIDIN	93
STRUKTUR MELANOIDIN DIDUGA SEBAGAI POLIMERISASI ATAU OLIGOMERISASI PIROL	95
STRUKTUR MELANOIDIN DIDUGA MENGANDUNG SENYAWA BERBERAT MOLEKUL RENDAH DAN SENYAWA BERBERAT MOLEKUL TINGGI	100
STRUKTUR MELANOIDIN DIDUGA MERUPAKAN IKATAN SILANG ANTARA ASAM AMINO/PROTEIN DENGAN SENYAWA HASIL REAKSI MAILLARD BERBERAT MOLEKUL RENDAH	101
AKTIVITAS ANTIOKSIDAN PRODUK REAKSI MAILLARD	107
ADANYA GUGUS OH (HIDROKSIL) DARI GLUKOSA YANG TERDAPAT PADA PRODUK REAKSI MAILLARD	109
Mereduksi Logam	109
<i>Chelating</i> Logam	109
Penghambatan Radikal Bebas (Radikal Hidroksil)	110
ADANYA GUGUS ALKIL DAN THIOL PADA PRODUK REAKSI MAILLARD BERSULFUR	111
<i>ADVANCE GLICATION END PRODUCTS (AGEs)</i>	113
SISTEM 3-DEOKSIGLUKOSON DAN RESIDU ARGININ PADA PROTEIN	113
SISTEM 3-DEOKSIGLUKOSON DAN N-ACETYLSINE	115
PENTOSIDINE	116
KESIMPULAN	119
DAFTAR PUSTAKA	121
INDEKS	132

REAKSI MAILLARD

Pembentuk Citarasa dan Warna
pada Produk Pangan

Rini Hustyany

PENDAHULUAN

Reaksi Maillard adalah reaksi antara gula pereduksi dengan asam amino dengan adanya pemanasan. Reaksi ini pertama kali ditemukan oleh Louis-Camille Maillard pada tahun 1912. Reaksi Maillard sangat penting dalam pembentukan citarasa dan warna pada berbagai olahan pangan. Siapa yang tidak kenal dengan rasa barbeque, rasa ayam panggang, rasa kari ayam, rasa ayam bakar, rasa jagung bakar, rasa *popcorn*, dan berbagai rasa lainnya yang membuat rasa gurih bagi penikmatnya. Semua rasa ini diperoleh dengan adanya reaksi Maillard pada proses pengolahannya. Selain rasa, para penikmat makanan pasti juga mengenal warna karamel yang juga dihasilkan dengan adanya reaksi Maillard.

Senyawa-senyawa hasil reaksi Maillard dapat berupa senyawa-senyawa oksigen heterosiklik, senyawa nitrogen heterosiklik bersulfur, dan senyawa nitrogen heterosiklik. Senyawa oksigen heterosiklik berasal dari dehidrasi atau fragmentasi gula, seperti furan, piran, siklopenten, karbonil, dan asam. Senyawa nitrogen heterosiklik bersulfur berasal dari degradasi asam amino. Adapun senyawa nitrogen heterosiklik berasal dari interaksi antara senyawa oksigen heterosiklik dan senyawa hasil degradasi asam amino, seperti pirol, piridin, pirazin, imidazol, oksazol, tiazol, dan tiofen.

Pembentukan senyawa-senyawa ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu jenis gula pereduksi, jenis asam amino, rasio antara gula pereduksi dengan asam amino, suhu, pH, kadar air, dan aktivitas air. Faktor-faktor ini menyebabkan terbentuknya berbagai olahan produk pangan yang sangat menyenangkan, diantaranya adalah sate, daging bakar, ayam bakar, ikan bakar, daging goreng, ayam goreng, ikan goreng, kecap, roti, berbagai macam olahan kopi, dan cokelat. Olahan produk pangan ini merupakan makanan yang biasa ditemukan di tengah-tengah masyarakat.

Produk-produk hasil reaksi Maillard tidak hanya memberikan rasa dan aroma yang menyenangkan. Akan tetapi produk reaksi Maillard juga dapat bersifat sebagai antioksidan. Suatu sifat yang diperlukan untuk mencegah terjadinya reaksi oksidasi pada produk-produk yang mengandung lemak.

Akhirnya, di dalam buku ini akan diceritakan tentang proses reaksi Maillard, senyawa-senyawa hasil reaksi Maillard, faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi Maillard, berbagai macam produk olahan pangan yang mengandalkan proses reaksi Maillard, seperti pengolahan kecap, daging olahan, roti, dan kopi, perkembangan ilmu pengetahuan tentang melanoidin, sifat antioksidan dari produk reaksi Maillard, serta reaksi Maillard tingkat lanjut yang sering ditemukan pada orang berpenyakit diabetes.

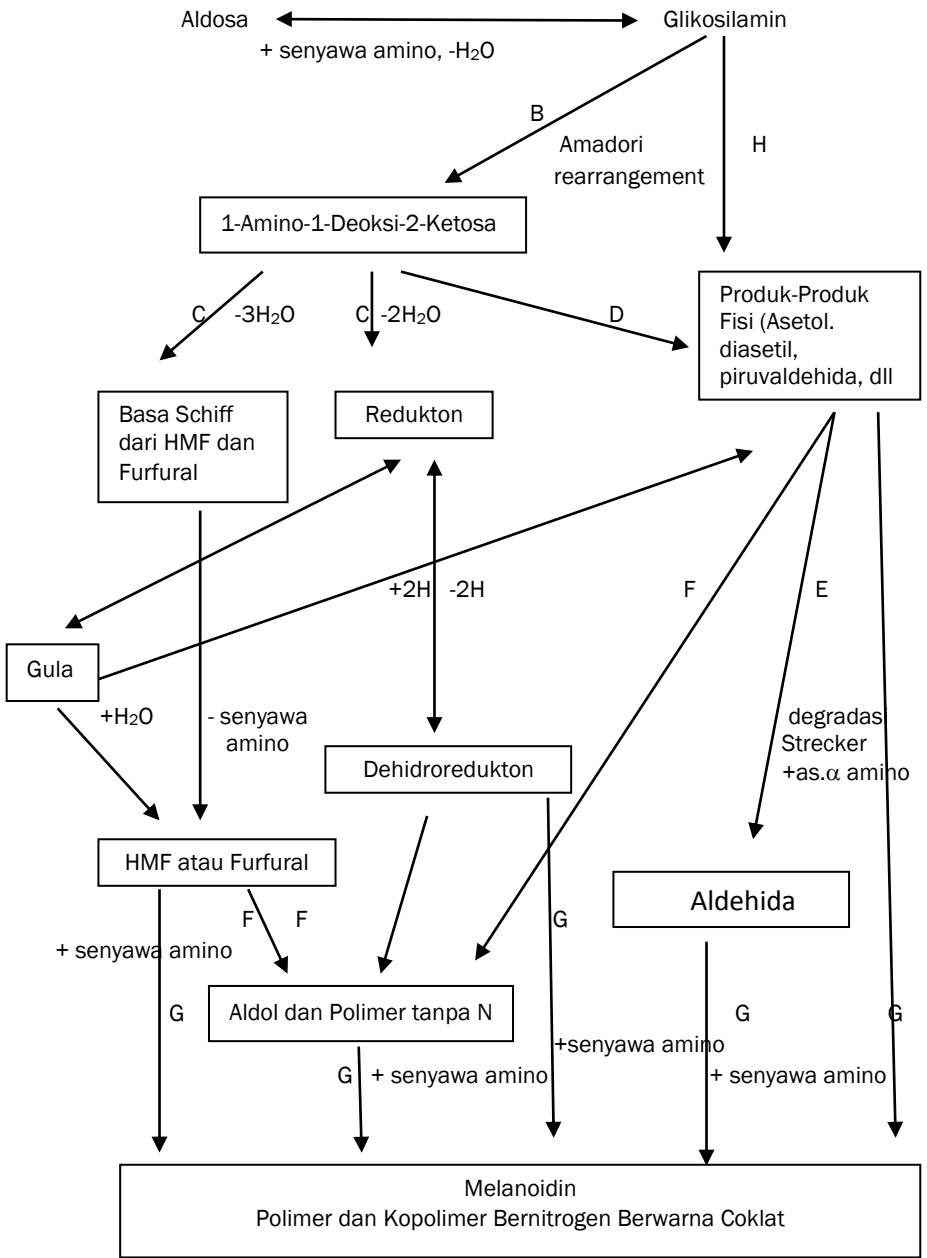
REAKSI MAILLARD

Istilah reaksi Maillard bisa digunakan untuk menggambarkan urutan kompleks reaksi kimia antara karbonil dan asam amino dalam sistem biologis. Fenomena reaksi Maillard pertama kali ditemukan pada tanah, yaitu pada sedimen pasir laut. Pada sedimen pasir laut kaya polimer nitrogen dan gula pereduksi yang berasal dari organisme laut (Ikan *et al.*, 1996).

Pada bahan pangan, maka reaksi Maillard dapat mengakibatkan terbentuknya citarasa dan pencoklatan. Reaksi ini dinamakan berdasarkan ahli kimia Francis yang bernama Louis-Camille Maillard. Pada tahun 1912, Maillard melakukan penelitian terhadap pigmen coklat pada proses pemanasan antara glukosa dan lisin. Selanjutnya Hodge pada tahun 1953 adalah orang pertama yang menjelaskan urutan kompleks dari reaksi Maillard.

Reaksi Maillard terdiri atas tiga tahap. Tahap awal adalah pembentukan glikosilamin. Tahap kedua adalah senyawa glikosilamin mengalami dehidrasi menjadi turunan furan, redukton, dan senyawa karbonil yang lainnya. Tahap akhir adalah pengubahan dari furan dan karbonil menjadi senyawa citarasa dan warna.

Tahapan reaksi Maillard dapat dijelaskan dengan menggunakan skema reaksi Maillard dari Hodge (1953) (Gambar 1). Tahap pertama dari reaksi Maillard adalah penambahan gugus karbonil dari rantai terbuka gula pereduksi ke gugus amino utama



Gambar 1. Reaksi Maillard (Hodge, 1953)

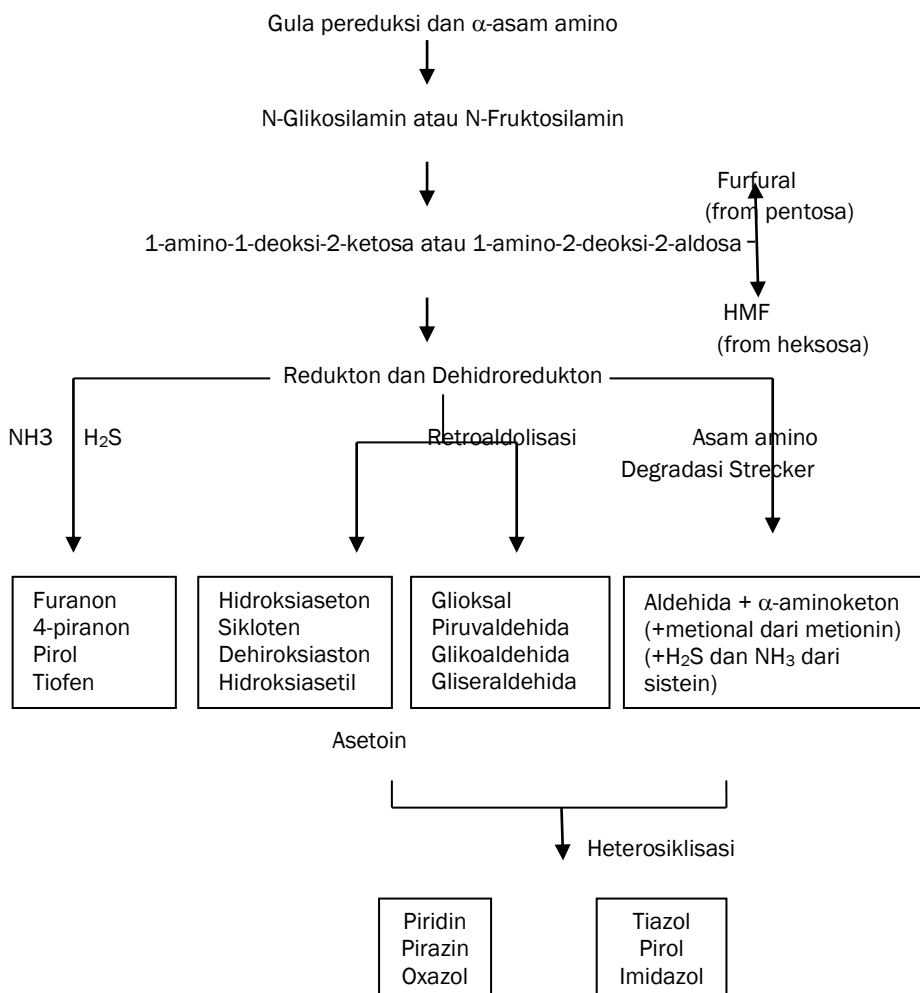
dari asam amino, peptida, atau komponen beramino yang lainnya. Hasil dari reaksi ini disebut dengan basa Schiff. Basa Schiff terbentuk dengan adanya dehidrasi yang kemudian mengalami siklisasi membentuk aldosisilamin dengan substitusi nitrogen (Tahap A). Selanjutnya akan terjadi penyusunan kembali strukturnya menjadi 1-amino-1-deoksi-2-ketosa (senyawa intermediet amadori) jika gula berupa aldosa atau 2-amino-1-deoksi-aldosa (senyawa intermediet Heyns) jika gula pereduksi berupa ketosa (Whitfield, 1992) (Tahap B). Kedua senyawa intermediet ini tidak menunjang komponen citarasa secara langsung tetapi merupakan prekursor komponen citarasa yang penting.

Tahap kedua adalah senyawa intermediet melibatkan dekomposisi ARP (*Amadori Rearrangement Product* atau pembentukan kembali senyawa amadori) sehingga terbentuk kembali senyawa-senyawa volatil dan non volatil berberat molekul rendah. Pada tahap ini terjadi dehidrasi (Tahap C) dengan melepaskan 3 molekul air membentuk furfural atau melepaskan 2 molekul air membentuk redukton. Selain itu, pada tahap ARP juga terjadi tahap fisi (Tahap D) dengan cara aldolisasi. Selanjutnya terjadi degradasi Strecker (Tahap E) yang melibatkan interaksi asam amino dengan senyawa dikarbonil, baik berupa dehidroredukton maupun produk-produk fisi.

Tahap akhir reaksi Maillard adalah konversi senyawa karbonil, furfural, produk-produk fisi, dehidroredukton atau aldehida Strecker menjadi produk berberat molekul tinggi, yaitu melanoidin, melalui interaksinya dengan senyawa amin (Nursten, 1981).

Pada tahun 1996, Ho juga menjelaskan mekanisme reaksi Maillard. Menurut Ho (Gambar 2), tahap pertama reaksi Maillard adalah pembentukan basa Schiff yang berasal dari reaksi antara gugus karbonil pada gula pereduksi dengan amino bebas pada asam amino, peptida atau protein. Basa Schiff kemudian melakukan pengaturan ulang (*rearrangement*) membentuk senyawa intermediet reaktif, seperti 1-deoksiglukoson dan 3-deoksiglukoson melalui pengaturan ulang amino-deoksialdosa atau -deoksiketosa melalui

Amadori atau Heyns *rearrangement*. Komponen 1-deoksiglukoson atau 3-deoksiglukoson melalui reaksi retroaldol membentuk α -dikarbonil reaktif, seperti piruvaldehida dan diasetil. Komponen-komponen reaktif ini kemudian bereaksi dengan komponen lain, seperti amonia dan hidrogensulfida membentuk komponen-komponen citarasa, seperti pirazin, piridon, pirol, furan, dan lain sebagainya.

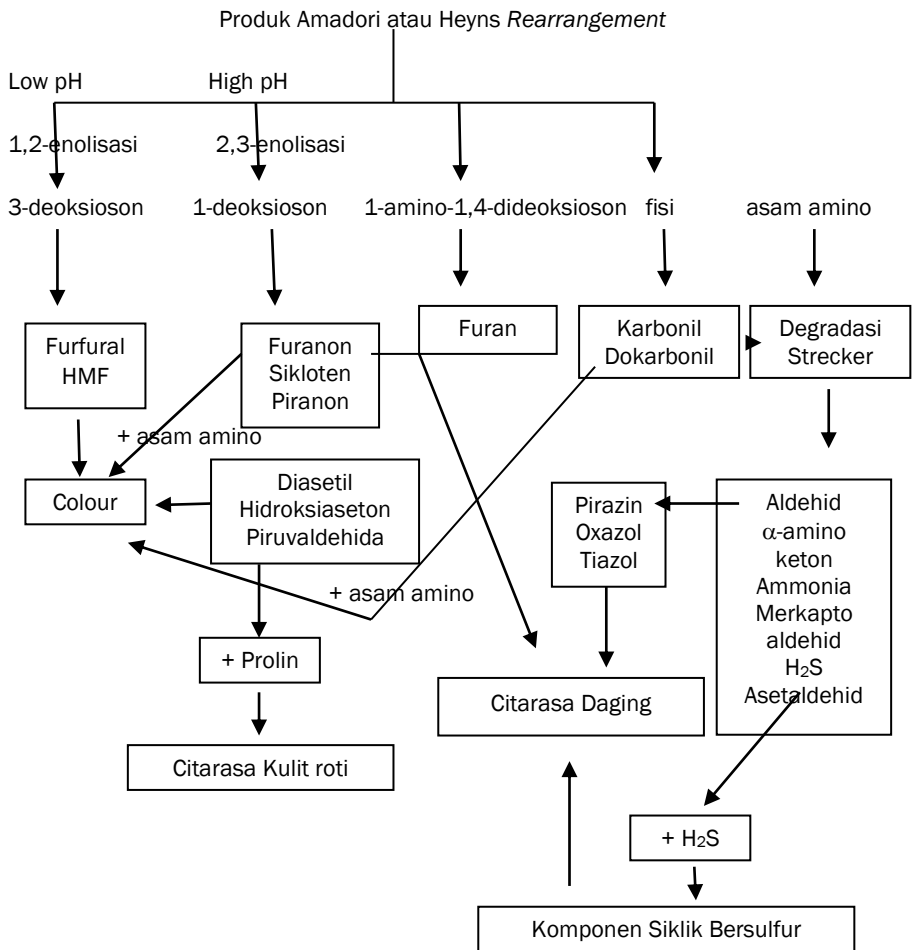


Gambar 2. Mekanisme reaksi Maillard (Ho, 1996)

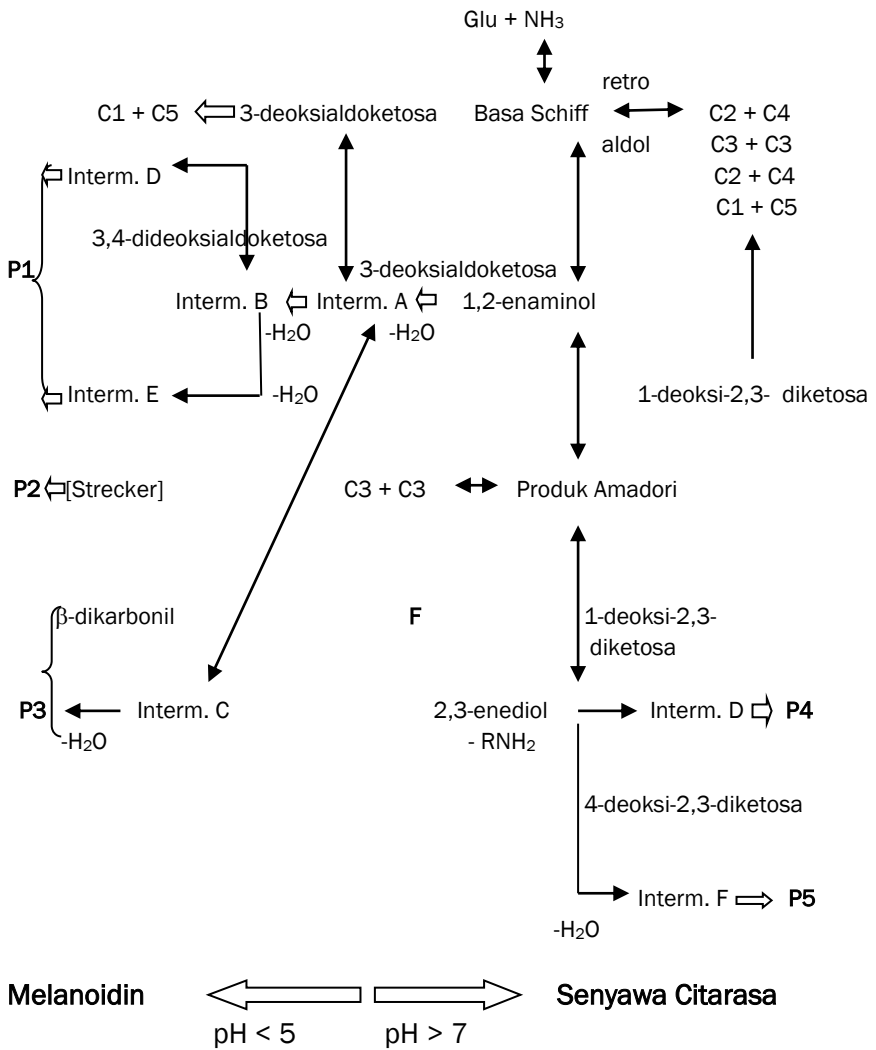
Mekanisme reaksi Maillard di dalam Ho (1996) disempurnakan lagi oleh Mlotkeewiez (1998), bahwa kondensasi asam amino dengan gula pereduksi selain dapat membentuk Amadori dan Heyns *rearrangement*, juga dapat membentuk produk fisi lewat radikal bebas tanpa melalui Amadori dan Heyns *rearrangement*. Apabila melalui produk Amadori atau Heyns *rearrangement*, maka dapat membentuk : 1) 3-deoksioson pada proses 1,2-enolisasi dan pH rendah; 2) 1-deoksioson pada proses 2,3-enolisasi dan pH tinggi; dan 3) 1-amino-1,4-dideoksioson. Melalui reaksi kompleks seperti dehidrasi, eliminasi, siklisasi, fisi, dan fragmentasi membentuk komponen citarasa intermediet dan komponen citarasa. Jalan yang paling penting adalah degradasi Strecker, yaitu asam amino bereaksi dengan karbonil untuk membentuk senyawa intermediet reaktif.

Tahap akhir dari reaksi Maillard adalah pembentukan polimer dan kopolimer nitrogen berwarna coklat. Perkembangan warna merupakan hal yang penting untuk reaksi selanjutnya. Ada dua kelas senyawa berwarna, yaitu senyawa berberat molekul rendah - 2 sampai 4 cincin - dan melanoidin, yang merupakan senyawa berberat molekul tinggi. Perkembangan warna semakin meningkat dengan semakin meningkatnya suhu, waktu pemanasan, meningkatnya pH dan aktivitas air (a_w) berkisar antara 0,3 - 0,7. Secara umum pencoklatan terjadi lebih lambat pada sistem kering dan suhu rendah serta kadar air tinggi. Perkembangan warna lebih baik pada pH > 7. Secara lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 3.

Selain itu Tressl *et al.* (1994) juga mengungkapkan mekanisme reaksi Maillard dengan berbagai produk intermediet dari berbagai fragmentasi. Fragmentasi dari heksosa dapat menjadi C1 + C5, C2 + C4, dan C3 + C3. Berdasarkan fragmentasi-fragmentasi ini dapat dibentuk beberapa kelompok produk, yaitu P1 - P5. Produk melalui 3-deoksialdohexosa dengan fragmentasi C1 + C5 adalah 1) melalui 3,4-dideoksialdohexosa (P1); 2) melalui degradasi Strecker (P2); 3) melalui β -dikarbonil (P3). Adapun P4 melalui 1-deoksi-2,3-diketosa dan P5 melalui 4-deoksi-2,3-diketosa dengan fragmentasi C3 + C3, C2 + C4, dan C1 + C5. Lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Mekanisme reaksi Maillard (Mlotkeewiez, 1998)



Gambar 4. Mekanisme reaksi Maillard (Tressl *et al.*, 1994)

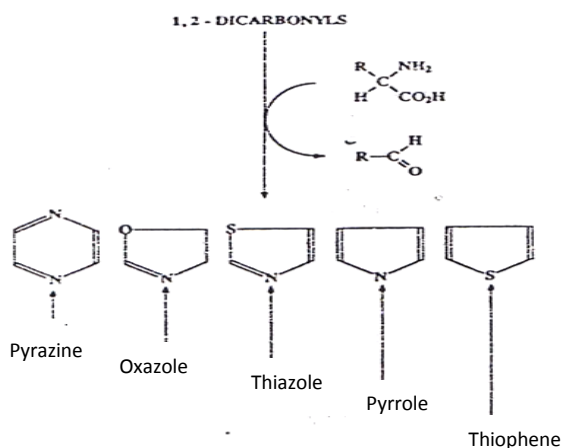
DEGRADASI- DEGRADASI PADA REAKSI MAILLARD

Ada beberapa reaksi degradasi yang terlibat pada reaksi Maillard, yaitu degradasi Strecker, degradasi Lipida, dan degradasi Thiamin.

DEGRADASI STRECKER

Degradasi Strecker adalah salah satu dari reaksi penting yang berkaitan dengan reaksi Maillard, termasuk oksidatif deaminasi dan dekarboksilasi pada asam amino dengan senyawa dikarbonil (Gambar 5). Degradasi Strecker mengarah kepada pembentukan aldehid, yang mengandung satu atom karbon lebih sedikit dari asam amino asli dan satu aminoketon. Aminoketon merupakan senyawa intermediet penting dalam pembentukan beberapa kelas dari senyawa heterosiklik termasuk pirazin, oksazol, dan tiazol (Mottram, 1994).

Asam amino yang mengandung sulfur, penting sebagai sumber bagi S-heterosiklik yang memberikan kontribusi bagi aroma pada banyak bahan pangan. Pada degradasi Strecker, sistein, hidrogen sulfida, ammonia, dan asetaldehid terbentuk sebagaimana pada Strecker aldehid, mercaptoasetaldehid, dan aminoketon. Senyawa ini sama pentingnya dengan reaksi antara untuk pembentukan senyawa S dan N dengan ambang nilai bau yang rendah. Hal ini penting untuk pembentukan karakter citarasa pada banyak makanan, seperti daging (Mottram, 1994).



Gambar 5. Degradasi Strecker (Rizzi, 1994)

Apabila asam amino yang digunakan mengandung prolin dan hidrosiprolin yang mempunyai grup asam amino sekunder pada cincin pirrolidon, maka tidak memproduksi aminoketon dan Strecker aldehid apabila bereaksi dengan karbonil. Senyawa-senyawa heterosiklik yang dihasilkan antara lain adalah 1-pirrolin, pirrolin, 1-asetonil-2-pirrolin, dan asetiltetrahidropiridin.

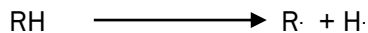
DEGRADASI LIPID

Degradasi lipid meliputi otooksidasi dan degradasi panas dari komponen-komponen lipid berupa pemecahan rantai alkil tak jenuhnya melalui mekanisme radikal bebas yang membentuk hidroperoksida-hidroperoksida dan radikal bebas lainnya. Reaksi ini diikuti dengan dekomposisi hidroperoksida membentuk produk-produk non radikal, termasuk komponen volatil, seperti karbonil, terutama aldehid (Mottram, 1994).

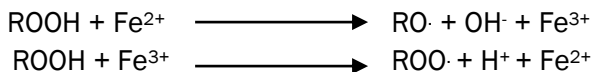
Reaksi otooksidasi, yaitu reaksi antara lipid dan oksigen, juga merupakan reaksi berantai yang dapat terjadi pada suhu ruang. Menurut Grosch (1982), mekanisme reaksi otooksidasi lipid terdiri dari 3 tahap, yaitu :

Inisiasi

Tahapan inisiasi adalah tahapan untuk pembentukan radikal bebas oleh inisiator yang dapat berupa panas, cahaya atau logam (Kochhar, 1993).



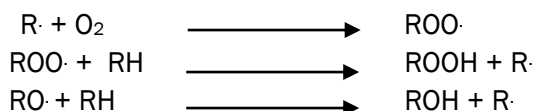
Berdasarkan reaksi di atas maka dapat terbentuk alkil radikal ($\text{R}\cdot$) dari asam lemak tidak jenuh (RH). Selain itu radikal bebas juga dapat dibentuk dari hidroperoksida yang merupakan prekursor *off-flavor*. Pembentukan hidroperoksida ini berasal dari proses oksidasi asam lemak tidak jenuh dengan oksigen singlet. Hidroperoksida yang terbentuk tersebut akan diinisiasi oleh logam Fe^{2+} untuk pembentukan radikal alkoksi ($\text{RO}\cdot$) dan Fe^{3+} untuk pembentukan radikal peroksi ($\text{ROO}\cdot$) (Gray dan Crackel, 1992). Lebih jelasnya dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



Radikal-radikal yang terbentuk ini akan bereaksi dengan oksigen atau asam lemak tidak jenuh pada tahap propagasi.

Propagasi

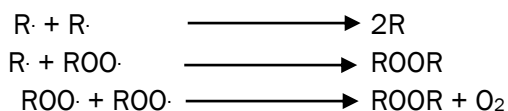
Pada tahap propagasi ini, alkil radikal ($R\cdot$) akan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal peroksi ($ROO\cdot$) dengan sangat cepat. Kemudian radikal peroksi akan bereaksi dengan asam lemak tidak jenuh membentuk hidroperoksida ($ROOH$) dengan sangat lambat, sedangkan radikal alkoksi ($RO\cdot$) akan bereaksi dengan asam lemak tidak jenuh membentuk aldehid. Lebih jelasnya dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



Hidroperoksida yang terbentuk ini selanjutnya akan bereaksi lagi dengan inisiator membentuk radikal-radikal bebas, begitu seterusnya. Adapun aldehid yang terbentuk adalah komponen volatil yang berkontribusi diantaranya terhadap *off-odor*.

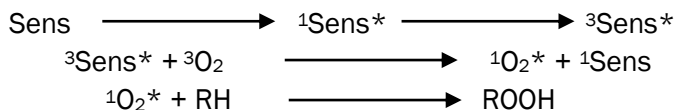
Terminasi

Tahapan terminasi adalah tahapan terakhir dan tahapan yang paling penting pada oksidasi lipid. Pada tahapan ini terjadi reaksi antara radikal-radikal membentuk senyawa tidak radikal.



Tahapan terminasi ini terjadi sewaktu konsentrasi oksigen pada permukaan lipid rendah.

Sebagaimana yang telah dijelaskan di atas, hidroperoksida adalah prekursor pembentukan radikal-radikal bebas. Apabila hidroperoksida dihasilkan dari reaksi antara asam lemak tidak jenuh dengan oksigen secara termodinamika, maka sangat susah dan memerlukan energi aktivasi sebesar 35 kkal/mol. Oleh karena itu perlu oksidasi dengan oksigen singlet. Oksigen singlet ini dihasilkan dari sensitiser, seperti klorofil, feofitin, mioglobin dan atau eritrosin yang mendapat cahaya ultraviolet, vesibel atau sinar x, yang bereaksi dengan oksigen triplet ($^3\text{O}_2$). Oksigen singlet selanjutnya bereaksi dengan asam lemak tidak jenuh membentuk hidroperoksida (Kochhar, 1993). Adapun reaksi yang terjadi dapat dilihat di bawah ini.



Faktor-faktor yang mempengaruhi oksidasi lipid, ada yang mempercepat dan ada yang menghambat. Faktor-faktor yang mempercepat oksidasi lipid diantaranya adalah jumlah asam lemak tidak jenuh, logam, enzim, panas dan sebagainya, sedangkan faktor yang menghambat oksidasi lipid antara lain adalah antioksidan.

Produk-produk primer hasil otooksidasi lipid melibatkan lima tipe reaksi yang berbeda. Kelima reaksi tersebut diawali dengan sebuah radikal karbon dengan molekul oksigen, lalu terjadi transfer sebuah atom hidrogen dari substrat pada rantai yang mengandung peroksil dan diikuti dengan fragmentasi rantai peroksil yang menghasilkan sebuah molekul oksigen dan atom C radikal baru. Kemudian peroksil terbentuk kembali dan mengalami siklisasi.

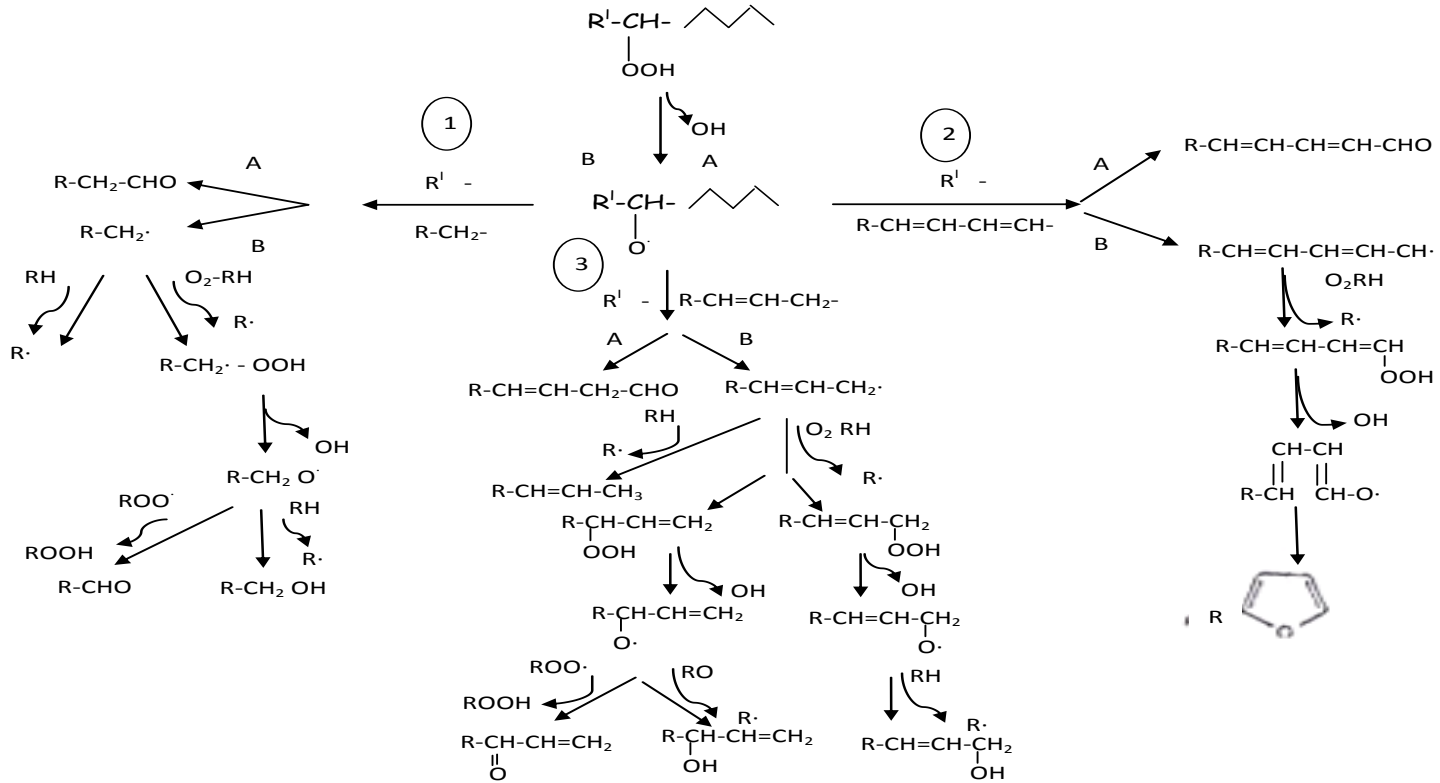
Senyawa yang telah mengalami siklisasi ini dapat bereaksi dengan senyawa intermediet maupun produk reaksi Maillard dan degradasi Strecker, seperti membentuk komponen heterosiklik yang merupakan ciri khas partisipasi lipid. Fenomena ini menunjukkan

pembentukan komponen-komponen citarasa menjadi tidak terbatas (Whitfield, 1992).

Selanjutnya dekomposisi hidropersida terjadi dengan melepaskan gugus hidroksi membentuk radikal alkoksi (RO.) (Gambar 6). Jika gugus R dari radikal alkoksi itu jenuh, maka jika pemecahan terjadi pada posisi A akan terbentuk aldehyd. Sebaliknya jika pemecahan terjadi pada posisi B, maka akan terbentuk aldehyd radikal bebas yang kemudian jika bereaksi dengan hidrokarbon akan membentuk alkana, dan jika bereaksi dengan oksigen dan hidrokarbon akan membentuk hidropersida yang kemudian akan melepaskan gugus OH menjadi radikal alkoksi. Reaksi antara dua radikal alkoksi akan membentuk senyawa aldehyd, sedangkan reaksi antara radikal alkoksi dengan hidrokarbon akan membentuk alkohol.

Jika gugus R dari radikal alkoksi ini mengandung dua ikatan rangkap (sistem diena), maka jika pemecahan terjadi pada posisi A akan terbentuk senyawa dienal. Jika pemecahan pada posisi B akan terbentuk senyawa alkil furan melalui proses siklisasi (jalur 2). Demikian juga jika gugus R dari radikal alkoksi mengandung satu ikatan rangkap (sistem ena), maka jika pemecahan terjadi pada posisi A akan terbentuk senyawa alkenal dan jika pada posisi B akan terbentuk senyawa alkena, keton, dan alkohol (jalur 3).

Secara ringkasnya, rute interaksi lipid pada reaksi Maillard (Farmer dan Mottram, 1990) adalah : (a) reaksi senyawa karbonil dan lipid dengan amino sistein dan amonia dengan produk degradasi Strecker; (b) reaksi grup amino pada fosfotidiletanolamin dengan senyawa karbonil turunan gula; (c) interaksi radikal bebas dari oksidasi lipid dengan reaksi Maillard; dan (d) reaksi senyawa hidroksi dan karbonil produk oksidasi lemak dengan hidrogen sulfida.



Gambar 6. Komponen volatil yang terbentuk dari dekomposisi monohidroperoksida (Grosch, 1982)

DEGRADASI TIAMIN

Degradasi tiamin tergantung pada suhu dan waktu pemanasan, terutama dipengaruhi oleh pH medium (Dwivedi dan Arnold, 1973) *di dalam* Hincelin *at al.* (1992). Tiamin mengandung gugus amino yang dapat mengalami reaksi Maillard dengan adanya gula pereduksi (Dayon dan Smyrl, 1983 *di dalam* Hincelin *et al.* (1992).

Degradasi tiamin terutama terjadi pada pH medium sedikit basa dengan mekanisme reaksi penyerangan atom C kedua dari cincin tiazol oleh suatu nukleofil membentuk prekursor-prekursor citarasa, seperti 3-merkaptio-7-hidroksi-2-pentanon, sedangkan pada pH asam terjadi pemotongan ikatan metilen antara cincin pirimidin dan tiazol oleh suatu ion hidroksil. Tiazol merupakan senyawa intermediet yang beraroma daging (Hopman dan Brugnioni, 1981 *di dalam* Guntert *et al.*, 1990). Senyawa 3-merkaptio-7-hidroksi-2-pentanon ini kemudian melalui dehidrasi lanjut membentuk komponen furan dan tiofen yang memiliki aroma daging (van der Linde *et al.*, 1979 *di dalam* Mottram, 1991).

SENYAWA CITARASA HASIL REAKSI MAILLARD

Senyawa-senyawa citarasa hasil reaksi Maillard jumlahnya sangat banyak. Apabila digolongkan, maka senyawa citarasa hasil reaksi Maillard dapat digolongkan menjadi (1) senyawa oksigen heterosiklik; (2) senyawa bersulfur; dan (3) senyawa nitrogen heterosiklik.

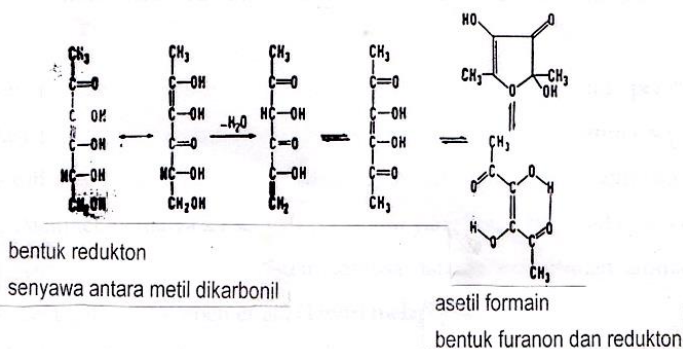
SENYAWA OKSIGEN HETEROSIKLIK

Senyawa-senyawa oksigen heterosiklik dari furan dan piran, seperti furfural, metilfurfural, asetilfuran, maltol, isomaltol, metilsikloopenenolon, dan hidroksidimetil furanon, menghasilkan citarasa karamel, manis, *fruity* (Mottram, 1994). Menurut Heath dan Reineccius (1986), maltol menghasilkan aroma karamel, begitu pula dengan etil maltol. Akan tetapi etil maltol (2-etil-3-hidroksi-4(4H)-piranon) mempunyai aroma karamel empat sampai enam kali lebih kuat dibandingkan dengan maltol. Selain itu ada senyawa seperti maltol dan etilmaltol, yaitu furaneol yang dapat menghasilkan aroma manis yang lebih tinggi dan aroma nanas terbakar. Adapun siklopenten, maka senyawa ini akan menghasilkan aroma manis *maple*.

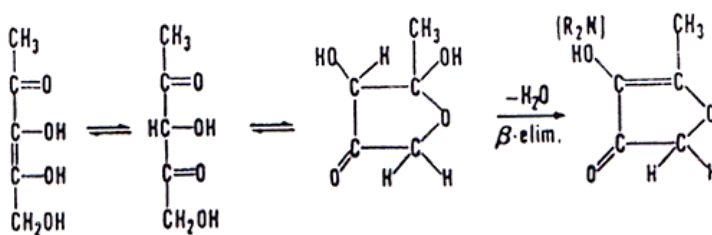
Senyawa yang termasuk kelas furanon tidak ditemukan aroma karamel. Sebagai contoh, 4-metoksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon

menghasilkan aroma seperti anggur manis dan butil-eter-furanon menghasilkan aroma seperti melati (Heath dan Reineccius, 1986).

Senyawa-senyawa yang telah disebutkan di atas dibentuk melalui dehidrasi dan siklisasi senyawa intermediet metil dikarbonil. Sebagai contoh adalah pembentukan asetilformoin (Gambar 7) dan dihidrofuranon (Gambar 8). Asetil formoin dibentuk dari interaksi heksosa dan asam amino, sedangkan dihidrofuranon dibentuk dari interaksi pentosa dan asam amino.



Gambar 7. Pembentukan asetilformoin dari dehidrasi heksosa dan asam amino (Hodge et al., 1972)

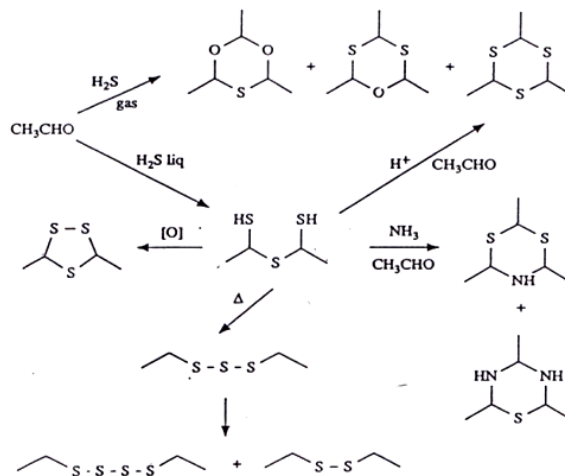


Gambar 8. Pembentukan Dehidrofuranon dari dehidrasi pentofuranosa (Hodge et al., 1972)

SENYAWA BERSULFUR

Senyawa bersulfur adalah salah satu senyawa hasil degradasi asam amino sistein atau metionin. Senyawa-senyawa bersulfur ini dapat dibentuk secara alami dari proses metabolisme pada tanaman atau dihasilkan dari degradasi panas (Mottram, 1994).

Salah satu mekanisme pembentukan senyawa-senyawa bersulfur adalah dihasilkan dari interaksi antara asetaldehida dengan hidrogen sulfida. Boelens *et al.*, (1974) *di dalam* Mottram (1994) menjelaskan (Gambar 9) bahwa apabila asetaldehida berinteraksi dengan hidrogen sulfida dalam bentuk gas, maka akan menghasilkan trimetil yang bersubstitusi pada dioksitan, oksaditian, dan tritian. Adapun apabila asetaldehida berinteraksi dengan hidrogen sulfida cair, maka akan menghasilkan merkaptoetil sulfida. Merkaptoetil sulfida apabila dioksidasi, maka akan menghasilkan dimetil tritiolan dan apabila ditambah dengan amonia akan menghasilkan tialdin. Selain itu, apabila merkaptoetil sulfida dipanaskan, maka akan menghasilkan trisulfida dan disulfida.



Gambar 9. Pembentukan senyawa-senyawa bersulfur dari reaksi asetaldehida, hidrogen sulfida, dan amonia (Boelens *et al.*, 1974 *di dalam* Mottram, 1994)

Senyawa-senyawa bersulfur merupakan senyawa-senyawa penting pembentuk aroma daging. McLeod (1986) melaporkan bahwa terdapat 78 senyawa yang memiliki aroma seperti daging yang terdiri dari 7 senyawa bersulfur alifatik, 65 senyawa bersulfur heterosiklik, dan 6 senyawa bukan sulfur heterosiklik.

Selain aroma daging, interaksi sistein-pentosa dapat menghasilkan aroma kopi sangrai (Ho, 1996). Selanjutnya Weenen *et al.* (1996) melaporkan bahwa senyawa citarasa bersulfur juga ada pada buah durian dari Indonesia, diantaranya adalah tioester, disulfida, sulfida, dan tritiolan. Diantara senyawa bersulfur yang teridentifikasi hanya ada satu senyawa merkaptan (5-metil-4-merkapta-2-heksanon). Senyawa merkaptan ini diperkirakan berasal dari buah durian segar yang teroksidasi selama proses ekstraksi. Senyawa-senyawa bersulfur ini akan menghasilkan aroma sulfur, daging, *fruity*, kubis, bawang merah, kakao, dan logam.

SENYAWA NITROGEN HETEROSIKLIK

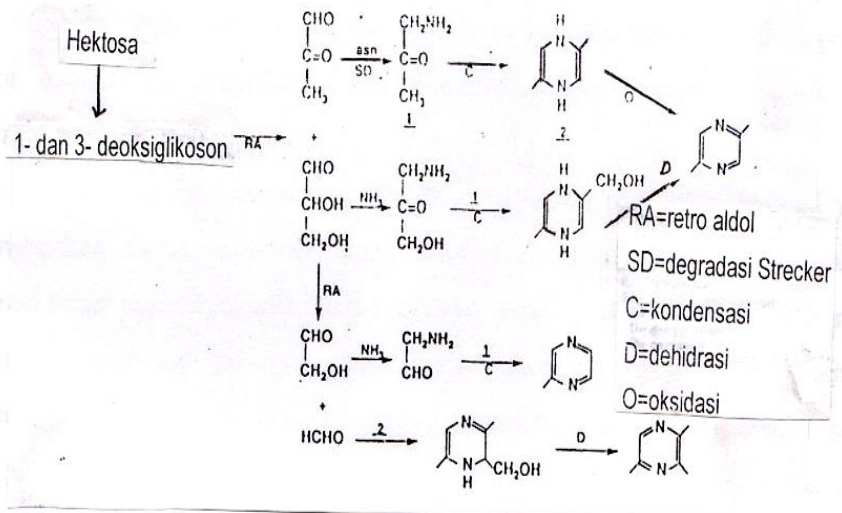
Senyawa nitrogen heterosiklik adalah senyawa-senyawa hasil interaksi antara senyawa oksigen heterosiklik dan degradasi asam amino. Senyawa-senyawa yang termasuk dalam kelompok ini jumlahnya cukup banyak dan paling penting dalam pembentukan citarasa yang berasal dari reaksi Maillard.

Pirazin

Pirazin adalah senyawa citarasa penting yang jumlahnya besar pada bahan pangan yang dimasak, disangrai, atau dipanggang. Menurut Ho (1996), pembentukan pirazin berasal dari kondensasi dua molekul amino keton. Amino keton ini diturunkan dengan menginteraksikan asam amino dan dikarbonil melewati degradasi Strecker. Kemudian kedua senyawa ini mengalami aldolisasi untuk menghasilkan 1-deoksioson. Dari sini akan dihasilkan alkilpirazin, setelah terjadi proses kondensasi, dehidrasi dan oksidasi. Lebih

jelasnya dapat dilihat pada Gambar 10 yang merupakan hasil interaksi antara glukosa dan asparagin (Weenen et al., 1994).

Mottram (1994) menjelaskan bahwa alkilpirazin akan menghasilkan aroma kacang-kacangan, aroma sangrai, seperti aroma kentang. Selanjutnya Hodge (1972) menambahkan bahwa alkil pirazin juga dapat menghasilkan aroma kopi sangrai, aroma coklat, dan aroma protein kedelai yang terhidrolisis. Selain itu, apabila dihasilkan asetilpirazin, maka aroma yang terbentuk, seperti aroma popcorn (Mottram, 1994).



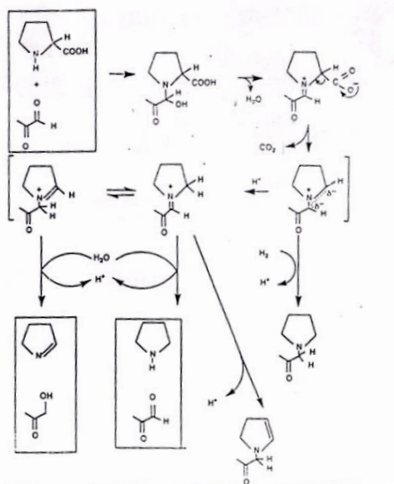
Gambar 10. Pembentukan pirazin dari glukosa dan asparagin (Weenan et al., 1994)

Turunan Prolin

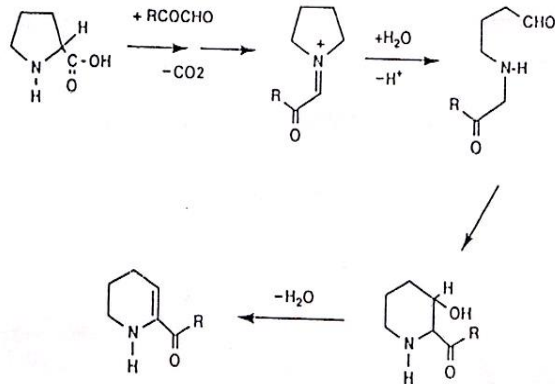
Pirolin, pirolidon, pirolizin, azepin, dan piperedin adalah senyawa-senyawa hasil reaksi Maillard dari prolin (Ho, 1996). Prolin dan pirolidon dihasilkan dari interaksi antara prolin dengan dikarbonil, seperti piruvaldehida. Interaksi senyawa-senyawa ini mengalami dehidrasi membentuk senyawa intermediet iminium karboksilat, kemudian terjadi dekarboksilasi dan deprotonisasi

membentuk ylide atau ion iminium. Senyawa intermediet ini mengalami hidrasi dan reduksi untuk membentuk pirolin, pirolidin, dan asetonilpirolidin (Tressl, 1985a). Mekanisme pembentukan ini dapat dilihat pada Gambar 11. Pirolidin dan turunannya menghasilkan aroma roti, *cracker like*, aroma biji-bijian, dan pembentuk *crust* roti.

Piperidin diturunkan dari tetrahidropiridin yang terhidrasi. Tetrahidropiridin diturunkan dari pirolidin (Gambar 12). Piperidin juga menghasilkan aroma roti dan *cracker-like*. Selain itu ada pirolizin. Pirolizin salah satu aroma yang dihasilkan dari prolin pada reaksi Maillard yang menghasilkan aroma *smoky* dan *roasty*. Tressl *et al.* (1985b) melaporkan bahwa pembentukan pirolizin diawali dengan interaksi antara prolin dan dikarbonil untuk menghasilkan iminium karboksilat. Iminium karboksilat mengalami dekarboksilasi untuk membentuk ylide. Ylide ini direaksikan dengan α -hidroksikarbonil untuk membentuk suatu senyawa intermediet, yang selanjutnya didehidrasi untuk membentuk produk terkonjugasi yang lebih stabil.

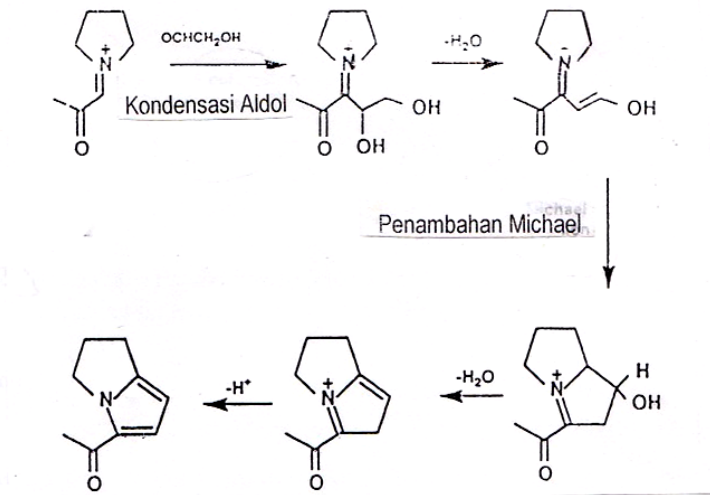


Gambar 11. Mekanisme pembentukan pirolin, pirolidin, asetonilpirolidin, dan asetonil pirolin (Tress *et al.*, 1985a)



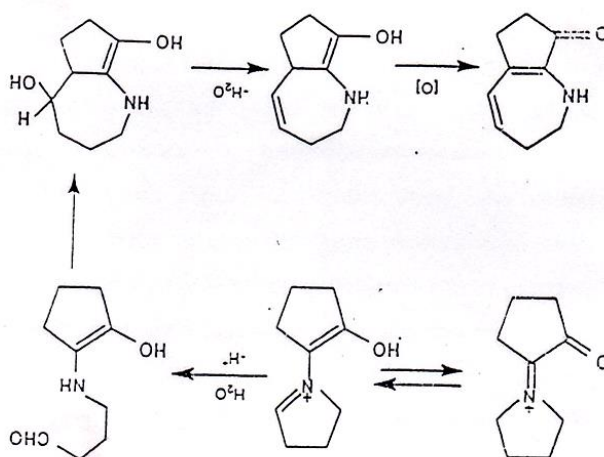
Gambar 12. Mekanisme pembentuk piperidin dan tetrahidropiridin dari prolin (Ho, 1996)

Senyawa intermediet terkonjugasi ini digabung cincinya melewati penambahan Michael. Selanjutnya terjadi dehidrasi lagi dan penutupan cincin, maka terbentukkan pirolizin (Gambar 13).



Gambar 13. Mekanisme pembentukan pirolizin dari prolin (Tressl et al., 1985b)

Adapun azepin dihasilkan dari reaksi antara pirolin dengan pentenolon. Reaksi ini pada mulanya akan membentuk basa Schiff, yaitu pirolidin siklopentenon. Cincin pirol pada pirolidin siklopentenon membuka, kemudian terjadi siklisasi dengan terbentuknya cincin dengan 7 sisi. Proses dilanjutkan dengan proses dehidrasi dan oksidasi untuk membentuk azepin (Gambar 14) (Tressl *et al.*, 1985c). Pahit pada masakan yang disangrai atau dipanggang, karena terbentuknya azepin (Nursten, 1986).



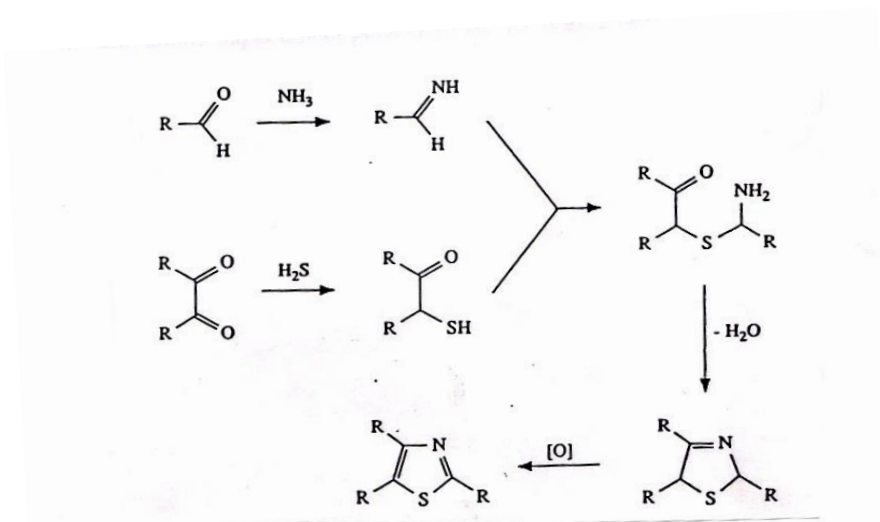
Gambar 14. Mekanisme pembentukan azepin dari prolin (Tressl *et al.*, 1985c)

Oxazol dan Oxazolin

Oxazol dan oxazolin adalah senyawa heterosiklik yang mengandung oksigen dan nitrogen. Senyawa ini akan memberikan aroma *green*, kacang-kacangan, dan manis. Oxazol biasanya ada pada kakao, kopi, produk daging, pemanggangan gandum, kacang sangrai, dan kentang goreng (Ho, 1996). Menurut Ho dan Hartman (1982), oxozol dan oxazolin dapat dibentuk dari degradasai Strecker alanin dan sistein dengan 2,3-butanedion.

Tiazol dan Tiazolin

Tiazol dan tiazolin adalah senyawa aroma yang banyak terdapat pada daging panggang dan daging goreng (41 tiazol dan 5 tiazolin) serta kopi sangrai (28 tiazol) (Mottram, 1994). Mekanisme pembentukan tiazol dan tiazolin dapat dilihat pada Gambar 15. Degradasi tiamin oleh panas merupakan sumber tiazol pada bahan pangan yang dipanaskan. Pencampuran antara amonia dan H_2S dengan aldehid alifatik dan dikarbonil akan membentuk tiazol. Kemudian terjadi dehidrasi membentuk trialkiltiazol dan trialkiltiazol teroksidasi membentuk tiazolin (Mottram, 1994).

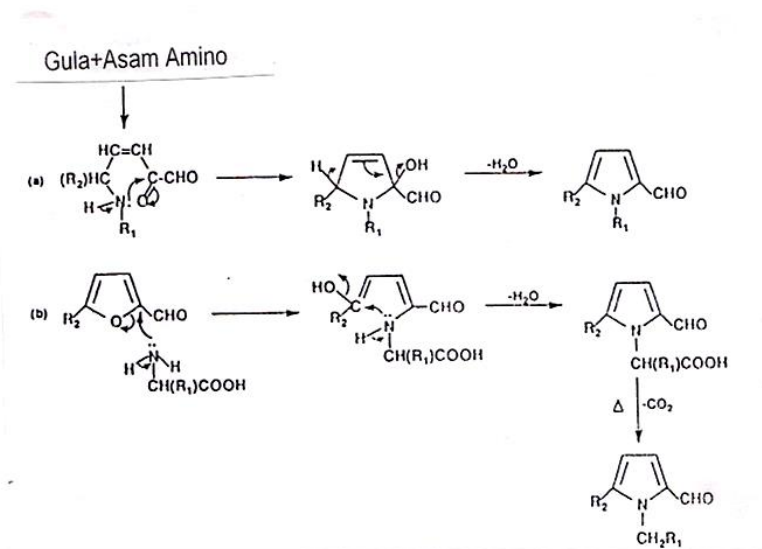


Gambar 15. Mekanisme pembentukan tiazol dan tiazolin dari senyawa intermediet reaksi Maillard (Mottram, 1994)

Pirol

Pirol adalah senyawa yang berkontribusi pada aroma sereal panggang atau pengasapan akibat adanya pemanasan, khususnya yang terjadi pada kopi. Pirol paling banyak berbentuk asilpirol.

Mekanisme pembentukan alkil-formil pirol dari gula atau furfural dengan asam amino dapat dilihat pada Gambar 16 (Ho, 1996).



Gambar 16. Pembentukan alkil-formil pirol dari gula dengan asam amino (Ho, 1996)

Piridin

Alkilpiridin dan asilpiridin adalah pembentuk senyawa aroma pada kopi dan daging. Senyawa piridin adalah senyawa yang menghasilkan aroma yang menyenangkan, seperti *green*, pahit, astringent, panggang, terbakar, tajam, atau bersifat fenolik. Secara umum aroma asilpiridin lebih menyenangkan dibandingkan alkilpiridin. Menurut Ho (1996), piridin dibentuk dari kondensasi aldehida, keton, atau senyawa karbonil tidak jenuh dengan amonia yang didegradasi dari asam amino.

Tiofen

Tiofen adalah salah satu komponen volatil pada bahan pangan yang dimasak, khususnya pada pemasakan daging. Tiofen paling

banyak ditemukan dalam bentuk tiofenon, alkiltiofen, dan asiltiofen. Menurut Mottram (1994), alkil tiofen memberikan aroma bawang merah sangrai, formil tiofen memberikan aroma benzaldehida, metil formil tiofen memberikan aroma *cherry*, dan asetiltiofen memberikan aroma bawang merah dan *mustard*.

Pembentukan tiofen sama dengan pembentukan pirol. Hidrogen sulfida atau komponen sulfur lain yang diturunkan dari asam amino akan bereaksi dengan senyawa intermediet gula hasil degradasi reaksi Maillard, seperti deoksioson (Mottram, 1994).

DAFTAR PUSTAKA

- Alaiz, M., F.J. Hidalgo, dan R. Zamora. 1997. Comparative Antioxidant activity of Maillard and Oxidized Lipid- Damaged Bovine Serum Albumin. *J. Agric. Food Chem.* 45(8):3250-3254.
- Ames, J.M. 1986. A Comparison the Browning Potential of Several Food - Related Amino Acids Heated with D-(+) Xylose at Neutral pH. *Chem. and Industry.* 10:362-363.
- . 1990. Control of the Maillard Reaction in Food System. *Trends Food Sci. Technol.* 1:150-154.
- Ames, J.M., O. Honcelin, dan A. Apriyantono. 1992. Novel Volatile Thermal Degradation Products of Thimine. *J. Sci. Food Agric.* 58:287.
- Ashoor, S.H. dan Zent, J.B. 1984. Maillard Browning of Common Amino Acids and Sugars. *J. Food Sci.* 49 : 1206-1207.
- Ashurst, P.R. 1991. *Food Flavorings.* Blackie Academic and Prof., London.
- Baltes, W. dan A. Bochman. 1987a. Model Reactions on Roast Aroma Formation. II. Mass Spectrometric Identification of Furans and Furanones from the Reaction of Serine and Threonine with Sucrose under the Conditions of Coffee Roasting. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 184: 179 - 186.
- Baltes, W. dan A. Bochman. 1987b. Model Reactions on Roast Aroma Formation. III. Mass Spectrometric Identification of Pyrroles from the Reaction of Serine and Threonine with Sucrose under the Conditions of Coffee Roasting. *Z. Libensm. Unters. Forsch.* 184: 478-484.
- Brekhman, I.I. dan Nesterenko, I.F. 1982. *Brown Sugar and Health.* Pergamon Press, New York.
- Cammerer, B. dan L.W. Kroh. 1995. Investigation of the Influence of Reaction Conditions on the Elementary Composition of Melanoidins. *Food Chem.* 53:55-59.

- Chen, J. dan C-T. Ho. 1998. Volatile Compounds Generated in Serine Monosaccharide Model System. *J. Agric. Food Chem.* 46(4):1518-1522.
- Chen, B.H. dan V.S. Lin. 1997. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Processing of Duck Meat. *J. Agric. Food Chem.* 45(4):1394-1403.
- Direktorat Gizi Depkes RI. 1981. Daftar Komposisi Bahan Makanan. Bharata, Jakarta.
- Eichner, K. dan M. Karel. 1972. The Influence of Water Content and Water Activity on the Sugar Amino Browning Reaction in Model System Under Various Conditions. *J. Agric. Food Chem.* 20(2):218-223.
- Eiserich, J.P. dan T. Shibamoto. 1994. Antioxidative Activity of Volatile Heterocyclic Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 42(5):1060-1063.
- Eskin, N.A.M. 1990. *Biochemistry of Food*. Academic Press Inc., New York.
- Fance, W.J. 1976. *The Student's Technology of Bread Making and Confectionary*. Rotlege and Keegen Paul, London.
- Farmer, L.J. dan D.S. Mottram. 1990. Interaction of Lipid in the Maillard Reaction between Cystein and Ribose : Effect of a Trygliseride and Three Phospholipid on the Volatile Product. *J. Sci. Food Agric.* 53:505-525.
- Flament, I. 1991. Coffee, Cocoa, and Tea. *Di dalam* Maarse, H. (Ed.). *Volatile Compounds in Food and Beverages*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Fry, L.K. dan Stegink, L.D. 1982. *Di dalam* Labuza, T.P. dan W.M. Baisier. 1992. The Kinetics of Nonenzymatic Browning. *Di dalam* Schwartzberg, H.G. dan R.W. Hartel (Eds.) *Physical Chemistry of Foods*. Marcel Dekker, New York.
- Gray, J.I. dan R.L. Crackel. 1992. Oxidative Flavour Changes in Meats: Their Origin and Prevention. *Di dalam* Johnson, D.E., M.K. Knight dan D.A. Ledward (Eds.). *The Chemistry of*

Muscle-Based Foods. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- Grosch, W. 1982. Lipid Degradation Products and Flavors. *Di dalam* I.D. Morton dan A.J. MacLeod (Eds.). Food Flavors. Elsevier, Amsterdam.
- Grosch, W. dan P. Schieberle. 1991. Bread. *Di dalam* Maarse, H. (Ed.). Volatile Compounds in Foods and Beverages. Marcel Dekker, New York.
- Guntert, M., J. Bruning, M. Kospel, W. Kuhn, T. Thielmann, dan P. Werkhoff. 1990. Thermally Degraded Thiamin : A. Potent Source of Interesting Flavor Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 38:2027-2031.
- Hashiba, H. 1982. The Browning Reaction of Amadori Compounds Derived from Various Sugars. *Agric. Biol. Chem.* 46(2):547-548.
- Hayase, F., Y. Konoshi, dan H. Kato. 1995. Identification of the Modified Structure of Arginine Residues in Proteins with 3-Deoxyglucosone, a Maillard Reaction Intermediate. *Biosci. Biotech. Biochem.* 59(8):1407-1411
- Hayase, F. T. Koyama, dan Y. Konishi. 1997. Novel Dehydrofuroimidazole Compounds Formed by the Advanced Maillard Reaction of 3-Deoxy-D-hexos-2-ulose and Arginine Residues in Protein. *J. Agric. Food Chem.* 45(4):1137 -1143.
- Hayase, F., Y. Takahashi, S. Tominaga, M. Miura, T. Gomyo, dan H. Kato. 1999. Identification of Blue Pigment Formed in A D-Xylose-Glycine Reaction System. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 63(8):1512-1514.
- Heath, H.B. dan Reineccius, G. 1986. Flavor Chemistry and Technology. AVI Book Publ., New York.
- Henle, H., U. Schwarzenbolz, dan H. Klostermeyer. 1997. Detection and Quantification of Pentosidine in Food. *Z. Lebensm Unters Forsch A.* 204: 95-98.

- Hincelin, O., J.M. Ames, A. Apriyantono, dan J.S. Elmore. 1992. The Effect of Xylose on the Generation of Volatiles from Heated Thiamine. *J. Food Chem.* 44:381.
- Ho, C-T. 1996. Thermal Generation of Maillard Reaction. *Di dalam R. Ikan (Ed.). The Maillard Reaction.* John Wiley and Sons, New York.
- Ho, C-T dan G.J. Hartman. 1982. Formation Oxazolines and Oxazoles in Strecker Degradation of DL-Alanine and L-Cysteine with 2,3-butanedione. *J. Agric. Food Chem.* 30: 793-794.
- Hodge, J.E. 1953. Dehydrated Foods Chemistry of Browning Reaction in Model System. *J. Agric. Food Chem.* 1(15):928-943.
- Hodge, J.E., F.D. Mills, dan B.E. Fisher. 1972. Compounds of Browning Flavor Derived from Sugar-Amine Reactions. *Cereal Sci. Today.* 17(2):34-38.
- Hofmann, T. 1998a. 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. *J. Agric. Food Chem.* 46(10):3891-3895.
- Hofmann, T. 1998b. 4-Alkylidene-2-imino-5-[4-Alkylidene-5-oxo-1,3-imidazol-2-ynyl]azamethylidene-1,3-imidazolidine - A Novel Colored Structure in Melanoidins Formed by Maillard Reaction of Bound Arginine with Glyoxal and Furan-2-carboxaldehyde. *J. Agric. Food Chem.* 46(10):3896-3901.
- Hofmann, T. 1998c. Studies of Melanoidin - Type Colorants Generated from the Maillard Reaction of Protein - Bound Lysine and Furan-2-carboxaldehyde Coloured Domains. *Z. Libensm. Unters. Forsch. A.* 206:251-258.
- Hofmann, T. 1998d. Identification of Novel Colored Compounds Containing Pyrrole and Pyrrolinone Structures Formed by Maillard Reaction of Pentoses and Primary Amino Acids. *J. Agric. Food Chem.* 46(10):3902-3911.

- Holnagel, A. dan L.W. Kroh. 2000. Degradation of Oligosaccharides in Nonenzymatic Browning by Formation of alpha-Dicarbonyl Compounds via a "Peeling Off" Mechanism. *J. Agric. Food Chem.* 48(12):6219-6226.
- Hornstein, I. dan P.F. Crowe. 1960. Flavor Studies on Beef and Pork. *J. Agric. Food Chem.* 8:494-498.
- Husain, H. 1996. Mempelajari Pengaruh Lama Proses Moromi terhadap Pembentukan Prekursor Flavor dan Flavor Kecap Manis. [Tesis]. Program Studi Ilmu Pangan, IPB, Bogor.
- Ikan, R., Y. Rubinsztain, A. Nissenbaum, dan I.R. Kaplan. 1996. Geochemical Aspects of the Maillard Reaction. *Di dalam* Ikan, R. (Ed.). *The Maillard Reaction, Consequences for the Chemical and Life Science.* John Willey & Sons, New York.
- Indrawaty. 1997. Studi Karakteristik Flavor Daging Ayam Buras dan Ayam Ras, [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian, IOB, Bogor.
- International Food Technologist, 1989. Food Flavor. *Food Tech.* 43:99-101.
- Judoamidjojo, M. 1986. The Studies on the Kecap Indegenous Seasoning of Indonesia. [Disertasi]. The Tokyo University of Agricultural, Tokyo.
- Keyhani, A. dan V.A. Yaylayan. 1996. Pyrolysis/GC/MS Analysis of N-(1-Deoxy-D-Fructose-1-yl)-L-Phenylalanine : Identification of Novel Pyridine and Naphthalene Derivatives. *J. Agric. Food Chem.* 44(1) : 223-229.
- Kochhar, S.P. 1993. Oxidative Pathway to the Taints and Off-Flavours. *Di dalam* M.J. Saxby (Ed.). *Food Taints and Off-Flavours.* Blackie Academic & Prof., New York.
- Kramholler, B., M. Pischetsrieder, dan T. Severin. 1993. Maillard Reactions of Lactose and Maltose. *J.*: 347 - 351.
- Kusumah, R.D. 1992. Mempelajari pengaruh Penambahan Pengawet pada Nira Aren (*Arenga pinnata* Merr.) terhadap Mutu Gula Merah, Gula Semut, Sirup Nira, dan Gula Putih

yang Dihasilkan. [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian, IPB, Bogor.

- Labuza, T.P. 1968. Sorption Phenomena in Foods. *Food Tech*, 22:263-272.
- Labuza, T.P. dan W.M. Baisier. 1992. The Kinetics of Nonenzymatic Browning. *Di dalam* Schwartzberg, H.G. dan R.W. Hartel (Eds.). *Physical Chemistry of Foods*. Marcel Dekker, New York.
- Lee, C.M., Sheir, B. dan Koh, Y.N. 1984. Evaluation of Kinetic Parameters for A Glucose-Lysine Maillard Reaction. *J. Agric. Food Chem.* 32(2):379-382.
- Lie, L. 1996. Mempelajari Hubungan antara Kesukaan Konsumen, Deskripsi Sensori, dan Komposisi Komponen Volatil Kecap Manis. [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian, IPB, Bogor.
- Lehninger. 1990. *Dasar-Dasar Biokimia*. Jilid 2. Terjemahan. Erlangga, Jakarta.
- MacLeod, G. 1986. *Di dalam* Development in Food Flavours. Birch, G.G. dan M.G. Lindley (Eds.) Elsevier Applied Sci., London.
- Macy, S.A., H.D. Nauman, dan M.E. Bailey. 1964. Water Soluble Flavor and Odor Precursor of Meat.1. Quantitative Study of Certain Amino Acid, Carbohydrate, Non-Amino Acid Nitrogen Compounds and Phosphoric Acid Esters of Beef, Pork, and Lamb. *J. Food Sci.* 29:136-141.
- Matz, S.A. 1972. *Bakery Technology and Engineering*. The AVI Publ. Co. In., Wesport, Connecticut.
- Mlotkeewiez, J.A. 1998. The Role of Maillard Reaction in the Food Industry. *Di dalam* O'Brien, J., H.E. Nursten, M.J.C. Crabbe, J.M. Ames (Eds.). *The Maillard reaction in Foods and Medicine*. The Royal Society of Chemistry.

- Mottram, D.S. 1991. Meat. *Di dalam* Maarse, H. (Ed.). Volatile Compounds in Food and Beverages. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Mottram, D.S. 1994. Flavor Compounds Formed During the Maillard Reaction. *Di dalam* Parliment, T.H., M.J. Morello dan McGorin., R.J. (Eds.). Thermally Generated Flavors. Maillard, Microwave, and Extrusion Process. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Nunomura, N. dan M. Sasaki. 1992. Japanese Soy Sauce Flavor with Ephasis on Off-Flavors. *Di dalam* Charalambous (Ed.). Off-Flavors in Food and Beverages. Elsevier, New York.
- Nurhayati, D. 1992. Mempelajari Penambahan Pengawet terhadap Daya Simpan Nira Kelapa (*Cocos nucifera* Linn.) serta Mutu Gula Merah, Gula Semut, dan Gula Pasir yang Dihasilkan. [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian, IPB, Bogor.
- Nursten, H.E. 1981. Recent Development in Studies of the Maillard Reaction. *Food Chem.* 6:263-277.
- . 1986. Aroma Compounds from the Maillard Reaction. *Di dalam* Birch, G.G. dan M.G. Lindley (Eds.). Development in Food Flavours. Elsevier Applied Sci., London.
- Pippen, E.I. 1967. Poultry Flavor. *Di dalam* Schultz, H.W., E.A. Day dan L.M. Libbey (Eds.). The Chemistry and Physiology of Flavours. AVI Publ., Co., Westport.
- Pippen, E.I. dan E.P. Mecchi. 1969. Hydrogen Sulfide, A Direct and Potentially Indirect Contributor to Cooked Chicken Aroma. *J. Food Sci.* 34:443.
- Pomeranz, Y. dan J.A. Shellenberger. 1971. Bread Science and Technology. AVI, Wesport, Connecticut.
- Prasetyo, A.B. 1996. Production and Microbiology of Traditional Indonesian Kecap. Ridderprint Offsetdrukkerid b.v., Ridderkerk.

- Puturau, J.M. 1982. *By Product of the Cane Sugar Industry- An Intriduction to Their Industrial Utilization*. Elsevier Scientific Publ. Co., New York.
- Ramarathnam, N., L.J. Rubin, dan L.L. Diosady. 1994. Studies on Meat Flavor. I. Qualitative and Quantitative Differences in Uncured and Cured Pork. *J. Agric. Food Chem.* 39(2):344-350.
- Rolling, W.F. 1995. *Traditional Indonesian Soy Sauce (Kecap) Production. Microbiology of the Brine Fermentation*.
- Shu, C.K. dan B.M. Lawrence. 1994. Temperature Effect on the Volatiles Formed from the Reaction of Glucose and Ammonium Hydroxyde : A Model System Study. *Di dalam* Labuza, T.P., G.A. Reineccius, V. Monnier, J. O'Brien dan J. Baynes (Eds.). *Maillard Reactions in Chemistry, Food, anf Health*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Smith, A.W. 1989. *Di dalam* R.J. Clarke dan Macrae (Eds.). *Coffee Chemistry*. Elsevier Applied Science, London.
- Spanier, A.M. dan T. Drumn, B. 1994. Effect of Temperature on the Analysis of Beef Flavor Volatiles : Focus on Carbonyl and Sulfur Containing Compounds. *Food Chem.* 50:251-259.
- Stenkraus, K.H. 1983. *Handbook of Indegenous Fermented Food*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Subarna. 1992. *Baking Technology - Pelatihan Singkat Prinsip-Prinsip Teknologi Bagi Food Inspector*. PAU Pangan dan Gizi, IPB, Bogor.
- Tressl, R., D. Rewicki, B. Helak, dan H. Kompershroer. 1985a. Formation of Pyrrolidines and Piperidines on Heating L-Proline with Reducing Sugars. *J. Agric. Food Chem.* 33(5):924-928.
- Tressl, R., D. Rewicki, B. Helak, H. Kompershroer, dan N. Martin. 1985b. Formation of 2,3-dihydro-1H-pyrrolizines as Proline Specific Maillard Product. *J. Agric. Food Chem.* 33(5):919-923.

- Tressl, R., B. Helak, H. Koppler, dan D. Rewicki. 1985c. Formation of 2-(1-pyrrolidinyl)-2-cyclopentenones and Cyclopent(b)-azepin-8(1H)-one as Proline Specific Maillard Products. *J. Agric. food Chem.* 33(6):1132-1137.
- Tressl, R., E. Kersten, C. Nitta, dan D. Rewicki. 1994. Mechanistic Studies of the Formation of Pyrroles and Pyridines from [1-13C]-D-Glucose and [1-13C]-D-Arabinose. *Di dalam* Labuza, T.P., G.A. Reineccius, V.M. Monnier, J. O'Brien dan J.W. Baynes. Maillard reaction in Chemistry, Food, and Health. The Royal Society of Chemistry.
- Tressl, R., G.T. Wondrak, L.A. Garbe, R.P. Kruger, dan D. Rewicki. 1998a. New Melanoidin - Like Maillard Polymers from 2-Deoxypentoses. *J. Agric. Food Chem.* 46(1) : 104-110.
- Tressl, R., G.T. Wodrak, L.A. Garbe, R.P. Kruger, dan D. Rewicki. 1998b. Pentoses and Hexoses as Sources of New Melanoidin - Like Maillard Polymers. *J. Agric. Food Chem.* 46(5) :1765 - 1776.
- Umano, K., Y. hagi, K. Nakahara, A. Shyoji, dan T. Shibamoto. 1995. Volatile Chemical Formed in the Headspace of Heated D-Glucose/L-Cysteine Maillard Model System. *J. Agric. Food Chem.* 43(8):2212-2218.
- U.S. Wheat Associates. 1983. Pedomam Pembuatan Roti dan Kue. Terjemahan. Djambatan, Jakarta.
- Wasserman, A.T. 1972. Thermally Produced Flavor Components in the Aroma of Meat and Poultry. *J. Agric. food Chem.* 20(4):737-741.
- Weenen, H., S.B. Tjan, P.J. deValois, dan H. Vonk. 1994. Mechanism of Pyrazine Formation. *Di dalam* Parliment, T.H., M.J. Morello, dan R.J. McGorrin (Eds.). Thermally Generated Flavors. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Weenen, H., W.E. Koolhaas, dan A. Apriyantono. 1996. Sulfur Containing Volatiles of Durian Fruits (*Durio zibethinus* Murr.). *J. Agric. Food Chem.* 44(10):3291-3293.

- Whitfield, F.B. 1992. Volatiles from Interaction of Maillard Reaction and Lipids. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutrition.* 31:1.
- Wiratma, E. 1995. Analisis Flavor Kecap Manis. [Skripsi]. Fakultas Teknologi Pertanian, IPB, Bogor.
- Yokotsuka, T. 1960. Aroma and Flavor of Javanese Soy Sauce. *Di dalam C.O. Mrak dan G.H. Stewart (Eds.). Advances in Food Research.* Vol. 10. Academic Press, Chichester.
- Yoshimura, Y., T. Iijima, T. Watanabe, dan H. Nakazawa. 1997. Antioxidative Effect of Maillard Reaction Products Using Glucose-Glycine Model System. *J. Agric. Food Chem.* 45(10):4106-4109.
- Yu, T.H. dan C-T. Ho 1995. Volatile Compounds Generated from Thermal Reaction of Methionine and Methionine Sulfoxide with or without Glucose. *J. Agric. Food Chem.* 43(6):1641-1646.
- Yue, X. 1990. Advances in the Soy Sauce Industry in China Monograph. *J. Ferment. Bioeng.* 70(6):434-439.

INDEKS

A

aldehid, 12, 13, 14, 15, 17, 30, 65,
85, 86
aldosa, 5, 7, 39, 128, 140
Amadori, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 42, 122,
132
antioksidan, 115
asam amino, 1, 3, 5, 6, 7, 9, 12, 13,
22, 23, 24, 25, 31, 32, 34, 35, 36,
37, 38, 40, 41, 42, 44, 47, 49, 51,
52, 54, 61, 65, 70, 71, 72, 73, 74,
79, 81, 82, 83, 84, 90, 91, 96, 98,
104, 108, 109, 110, 112, 113, 121,
126, 128, 140
azepin, 26, 28, 29, 138

D

daging, 1, 2, 13, 20, 24, 29, 30, 31,
32, 76, 87, 89, 90, 91, 92, 94, 100,
120, 128
degradasi, 1, 4, 6, 8, 12, 13, 14, 17,
23, 24, 25, 32, 48, 49, 53, 57, 62,
63, 65, 72, 81, 84, 85, 90, 91, 92,
96, 110, 111, 122

F

fenilalanin, 70
furan, 1, 3, 6, 17, 20, 21, 37, 57, 58,
60, 61, 62, 64, 70, 85, 86, 98, 102,
106, 111, 113
furfural, 5, 6, 21, 31, 59, 60, 66, 103

G

glioksal., 47
glisin, 35, 36, 37, 44, 47, 48, 100,
109, 118, 128
glukosa, 3, 25, 37, 39, 41, 42, 43, 44,
49, 51, 52, 54, 65, 66, 96, 109,
110, 116, 117, 118, 122, 124, 125

gula pereduksi, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 20,
34, 38, 41, 42, 65, 81, 82, 85, 128,
140

H

Heyns, 5, 6, 7, 8, 42, 140

I

imidazole, 71, 123

K

karamel, 1, 21, 38, 86, 87
karbonil, 1, 3, 4, 6, 8, 13, 14, 17, 31,
85, 122
kasein, 110
kecap, 2, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 83,
84, 85, 86, 87, 88, 128
ketosa, 5, 7, 39, 128
koji, 77
kopi, 2, 24, 25, 29, 30, 31, 57, 58, 63,
64, 76, 97, 98, 100, 110, 111, 126,
128

L

lakton, 59, 92
laktosa, 39, 51, 52, 53, 55, 141
lisin, 3, 35, 37, 41, 49, 51, 113, 122,
125, 126, 128

M

maltol, 21, 140
maltosa, 49, 51, 52, 53, 54, 140
maromi, 82, 84
melanoidin, 2, 6, 8, 97, 100, 101,
102, 107, 108, 109, 110, 111, 112,
113, 140
metionin, 23, 35, 37, 91

O

oksazol, 1, 13, 140
oligosakarida, 46

P

Pentosidin, 122
Piperidin, 26
pirazin, 1, 6, 13, 24, 25, 37, 57, 65,
66, 67, 68, 70, 85, 86, 92, 98
piridin, 1, 31, 53, 57, 62, 70, 71, 73,
74, 85, 92
pirol, 1, 6, 28, 31, 32, 52, 57, 61, 62,
64, 65, 70, 85, 86, 92, 98, 101,
102, 103, 104, 105, 106
pirolidin, 26, 27, 28, 140
Pirolin, 26

R

Rafinosa, 84
reaksi Maillard, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9,
10, 12, 17, 20, 21, 24, 26, 30, 32,
34, 38, 40, 42, 47, 48, 49, 52, 57,
58, 60, 61, 62, 65, 70, 71, 76, 81,
83, 84, 87, 90, 91, 92, 96, 97, 98,
100, 110, 112, 115, 116, 117, 118,
119, 120, 121, 122, 126, 128, 140
reduktan, 3, 5, 48
Ribosa, 38, 39, 40, 140
roti, 2, 26, 76, 92, 93, 95, 96, 97,
111, 127, 128

S

serin, 35, 36, 57, 58, 60, 61, 62, 63,
64, 65, 66, 67
sistein, 13, 17, 23, 24, 29, 35, 37, 91
sistin, 91
Strecker, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 17,
18, 25, 29, 48, 65, 72, 90, 91, 96,
133, 140

T

Thiamin, 12, 132, 140
tiofen, 1, 20, 32, 92, 119
tirosin, 35, 37, 128

treonin, 35, 36, 57, 58, 60, 61, 62,
63, 64, 65
triftofian, 35, 36, 37, 122, 128

X

xilosa, 36, 38, 39, 100

GLOSARIUM

Reaksi Maillard adalah penambahan gugus karbonil dari rantai terbuka gula pereduksi ke gugus amino utama dari asam amino, peptida, atau komponen beamino lainnya dengan adanya pemanasan

Degradasi Strecker adalah reaksi oksidatif deaminasi dan dekarboksilasi pada asam amino dengan senyawa karbonil

Degradasi lipid adalah adalah otooksidasi dan degradasi panas dari komponen-komponen lipid berupa pemecahan rantai alki tak jenuhnya melalui mekanisme radikal bebas yang membentuk hidroperoksida-hidroperoksida dan radikal bebas lainnya

Pelling off adalah mekanisme degradasi oligosakarida dan polisakarida menjadi gula pereduksi yang digunakan pada reaksi Maillard



REAKSI MAILLARD

Pembentuk Citarasa dan
Warna pada Produk Pangan

Reaksi Maillard adalah reaksi antara gula pereduksi dengan asam amino dengan adanya pemanasan. Reaksi ini pertama kali ditemukan oleh Louis-Camille Maillard pada tahun 1912. Reaksi Maillard sangat penting dalam pembentukan citarasa dan warna pada berbagai olahan pangan. Siapa yang tidak kenal dengan rasa barbeque, rasa ayam panggang, rasa kari ayam, rasa ayam bakar, rasa jagung bakar, rasa popcorn, dan berbagai rasa lainnya yang membuat rasa gurih bagi penikmatnya. Semua rasa ini diperoleh dengan adanya reaksi Maillard pada proses pengolahannya. Selain rasa, para penikmat makanan pasti akan kenal dengan warna karamel yang juga dihasilkan dengan adanya reaksi Maillard.

Di dalam buku ini akan diceritakan tentang proses reaksi Maillard, faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi Maillard, berbagai macam produk olahan pangan yang mengandalkan proses reaksi Maillard, seperti pengolahan kecap, daging olahan, roti, dan kopi, perkembangan ilmu pengetahuan tentang melanoidin, sifat antioksidan dari produk reaksi Maillard, serta reaksi Maillard tingkat lanjut yang sering ditemukan pada orang berpenyakit diabetes.



LMU PRESS

ISBN: 978-602-9092-71-4



9 786029 109271 4