

REAKSI MAILLARD PEMBENTUK CITARASA DAN WARNA PADA PRODUK PANGAN

by Rini Hustiany

Submission date: 12-Mar-2020 09:06PM (UTC+0700)

Submission ID: 1274308755

File name: REAKSI_MAILLARD_Lengkap_2020_terbaru.pdf (2.91M)

Word count: 20463

Character count: 125478

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

Reaksi Maillard

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
Pirol	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
Chelating Logam	109
1 Penghambatan Radikal Bebas (Radikal Hidroksil)	110
ADANYA GUGUS ALKIL DAN THIOL PADA PRODUK REAKSI MAILLARD BERSULFUR	111
ADVANCE GLICATION END PRODUCTS (AGEs)	113
SISTEM 3-DEOKSIGLUKOSON DAN RESIDU ARGININ PADA PROTEIN	113
SISTEM 3-DEOKSIGLUKOSON DAN N-ACETYLSINE PENTOSIDINE	115 116
KESIMPULAN	119
DAFTAR PUSTAKA	121
INDEKS	132
GLOSARIUM	134

REAKSI MAILLARD

Pembentuk Citarasa dan Warna
pada Produk Pangan

Rini Hustiany

PENDAHULUAN

2

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 karih 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

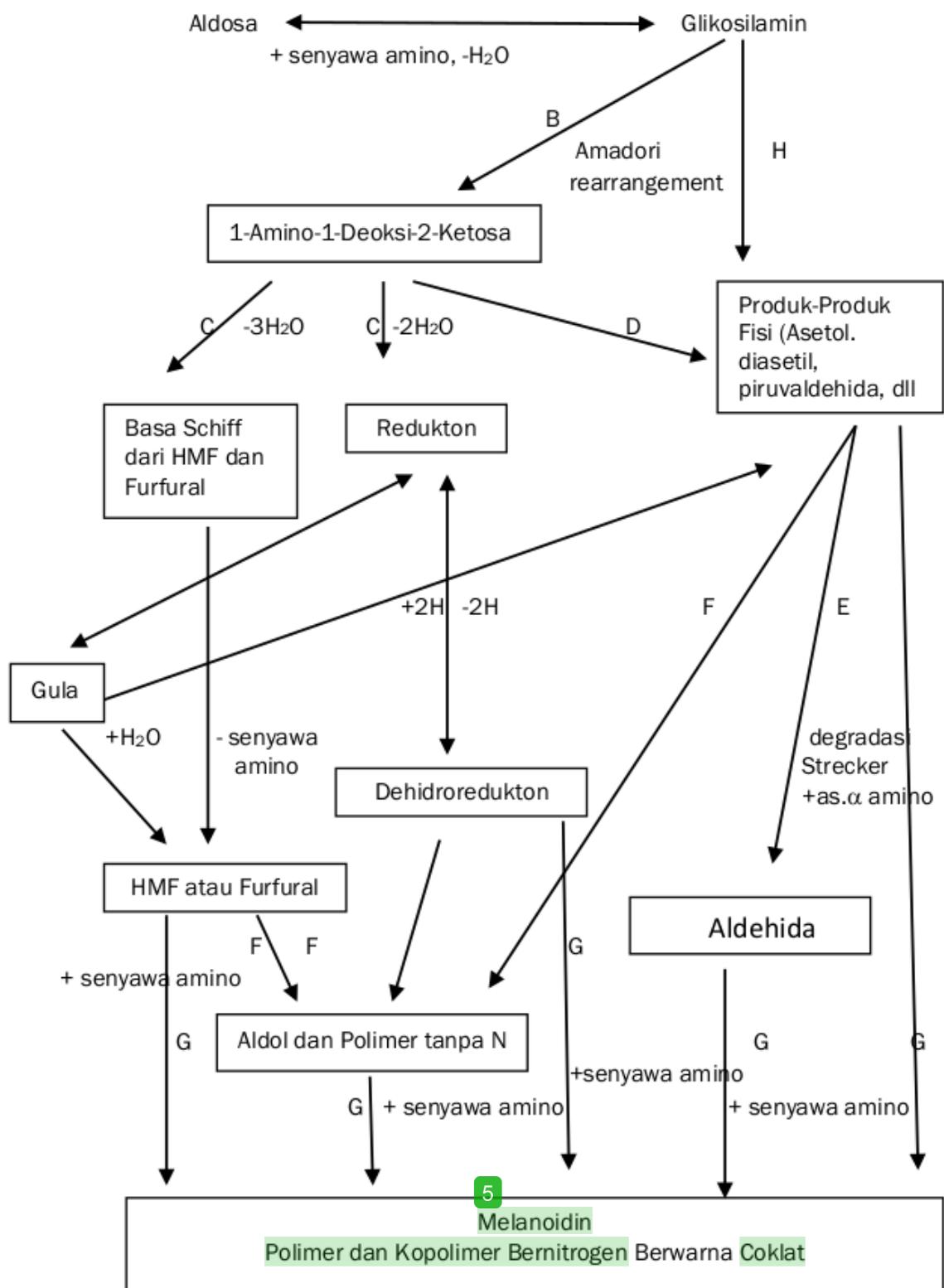
Istilah reaksi Maillard bisa digunakan untuk menggambarkan urutan kompleks reaksi kimia antara karbonil dan asam amino dalam sistem biologis. Fenomena reaksi Maillard pertama kali ditemukan pada tanah, yaitu pada sedimen pasir laut. Pada sedimen pasir laut kaya polimer nitrogen dan gula pereduksi yang 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.

5 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

A



Gambar 1. Reaksi Maillard (Hodge, 1953)

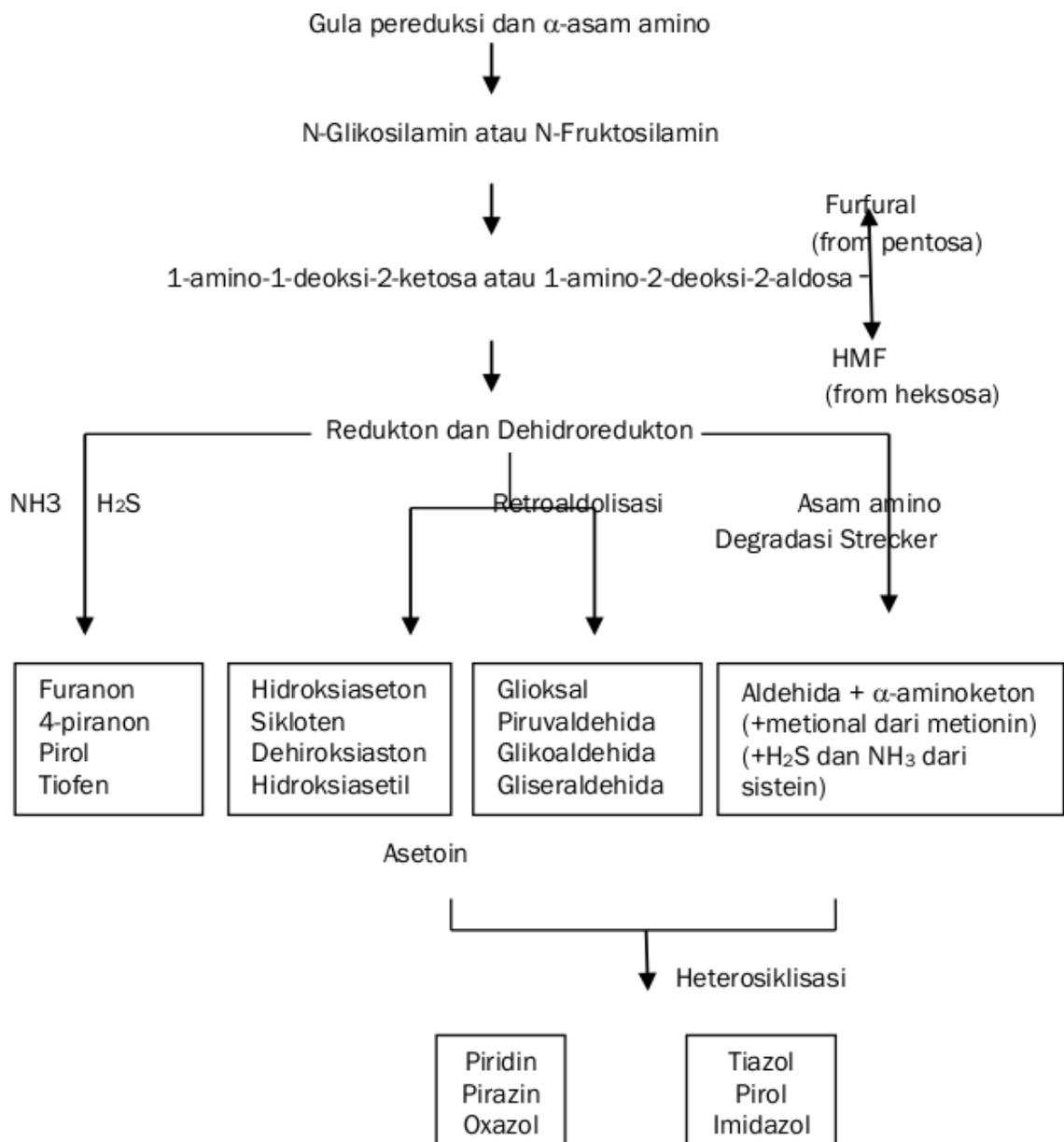
dari asam amino, peptida, atau komponen beramino yang lainnya. Hasil dari reaksi ini disebut dengan basa Schiff. Basa Schiff terbentuk dengan adanya dehidrasi yang kemudian mengalami siklisasi membentuk aldosilamin dengan substitusi nitrogen (Tahap A). Selanjutnya akan terjadi penyusunan kembali strukturnya 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.



3
Gambar 2. Mekanisme reaksi Maillard (Ho, 1996)

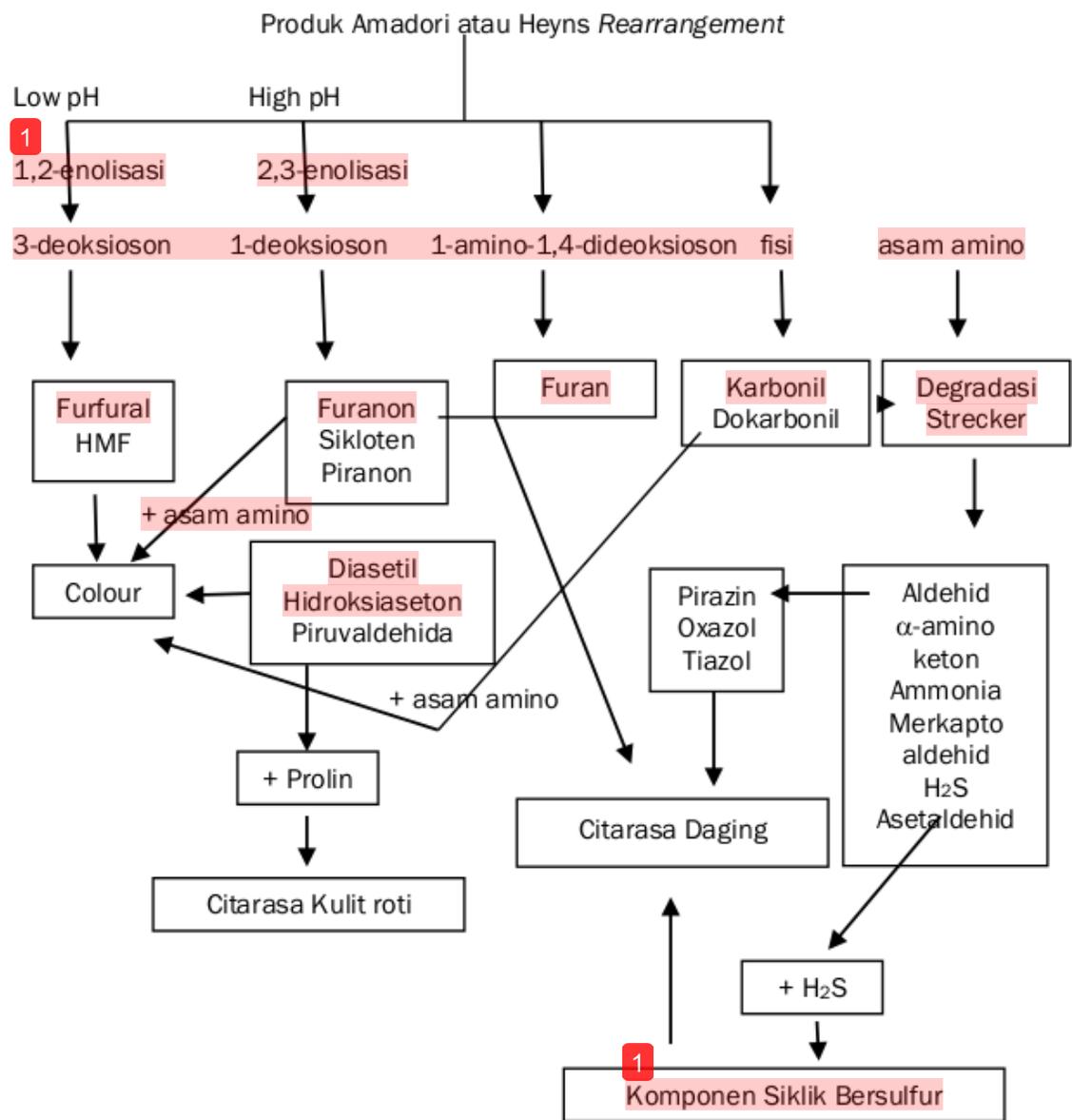
Mekanisme reaksi Maillard di dalam Ho (1996) disempurnakan lagi oleh Mlotkeewiez (1998), bahwa kondensasi asam amino dengan gula pereduksi selain dapat membentuk Amadori dan Heyns *rearrangement*, juga dapat membentuk produk fisi lewat radikal bebas tanpa melalui Amadori dan Heyns *rearrangement*. Apabila 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.

3

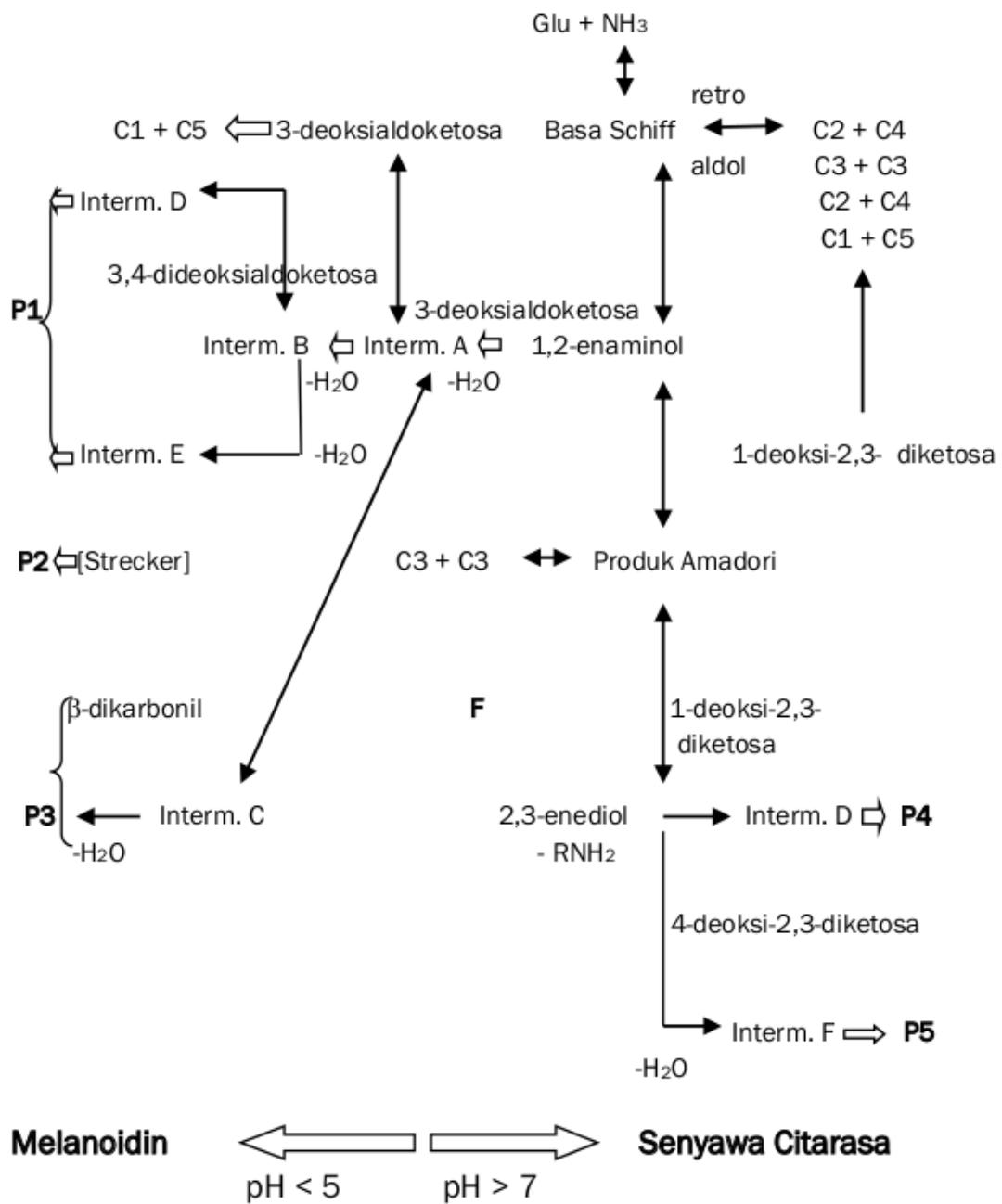
Tahap akhir dari reaksi Maillard adalah pembentukan polimer dan kopolimer nitrogen berwarna coklat. Perkembangan warna merupakan hal yang penting untuk reaksi selanjutnya. Ada dua kelas senyawa berwarna, yaitu senyawa berberat molekul rendah - 2 sampai 4 cincin - dan melanoidin, yang merupakan senyawa 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.

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)

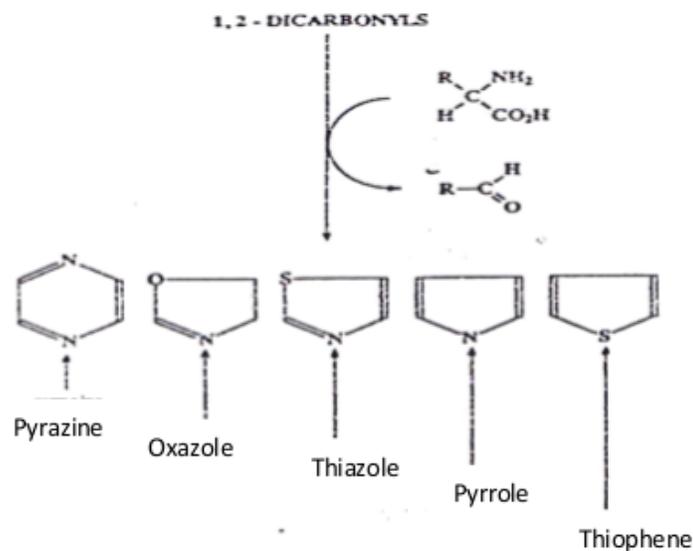
DEGRADASI- DEGRADASI PADA REAKSI MAILLARD

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

DEGRADASI STRECKER

¹ 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 ¹ 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 aldehyd, mercaptoasetaldehyd, 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 hidroksiprolin yang mempunyai grup asam amino sekunder pada cincin pirrolidon, maka tidak memproduksi aminoketon dan Strecker aldehyd 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 ootoksidasi 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).

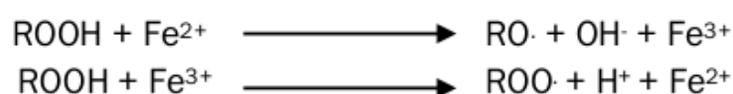
Reaksi ootoksidasi, yaitu reaksi antara lipid dan oksigen, juga merupakan reaksi berantai yang dapat terjadi pada suhu ruang. Menurut Grosch (1982), mekanisme reaksi ootoksidasi lipid terdiri dari 3 tahap, yaitu :

Inisiasi

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



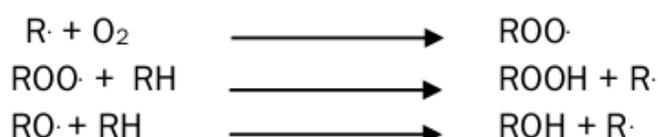
Berdasarkan reaksi di atas maka dapat terbentuk alkil radikal (R·) dari asam lemak tidak jenuh (RH). Selain itu radikal bebas juga dapat dibentuk dari hidroperoksida yang merupakan prekursor *off-flavor*. Pembentukan hidroperoksida ini berasal dari proses oksidasi asam lemak tidak jenuh dengan oksigen 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

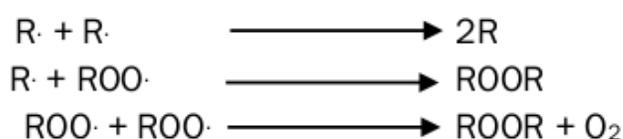
Pada tahap propagasi ini, alkil radikal (R·) akan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal peroksi (ROO·) dengan sangat cepat. Kemudian radikal peroksi akan bereaksi dengan asam lemak tidak jenuh membentuk hidroperoksida (ROOH) dengan sangat lambat, sedangkan radikal alkoksi (RO·) akan bereaksi dengan 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*.

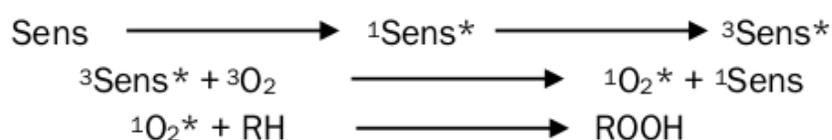
Terminasi

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.

2

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.

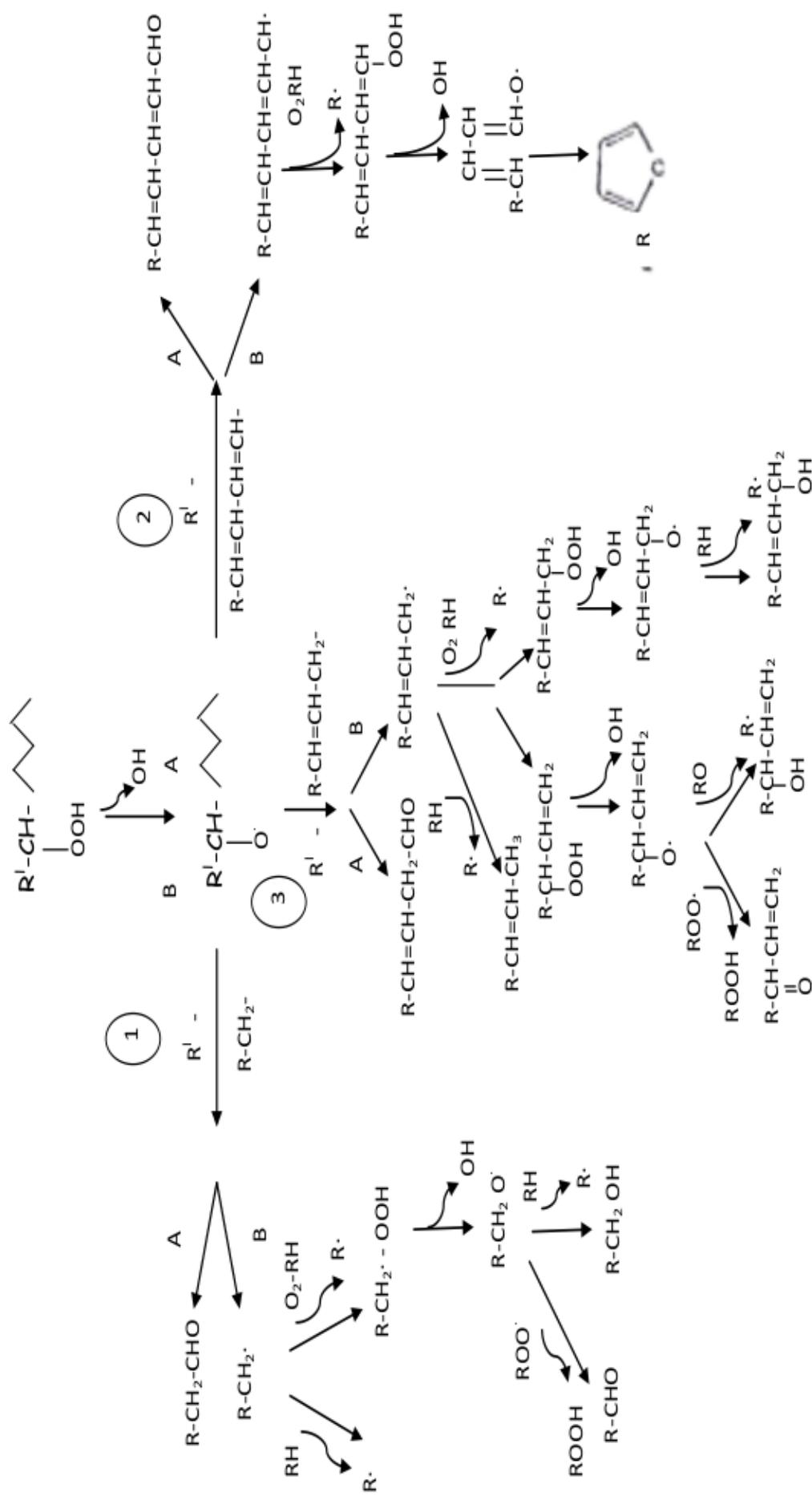
Senyawa yang telah mengalami siklisasi ini dapat bereaksi dengan senyawa intermediet maupun produk reaksi Maillard dan degradasi Strecker, seperti membentuk komponen heterosiklik yang merupakan ciri khas partisipasi lipid. Fenomena ini menunjukkan

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

Selanjutnya dekomposisi hidroperoksida 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 hidroperoksida 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 *et al.* (1992). Tiamin mengandung gugus amino yang dapat mengalami reaksi Maillard dengan adanya gula pereduksi (Dayo 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 Brugnoli, 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.

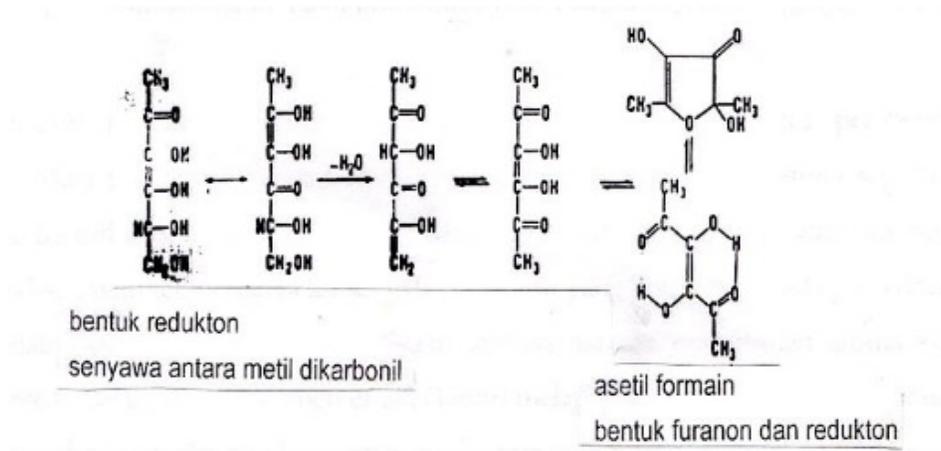
SENYAWA OKSIGEN HETEROSIKLIK

Senyawa-senyawa oksigen heterosiklik dari furan dan piran, seperti furfural, metilfurfural, asetilfuran, maltol, isomaltol, metilsikloopenenolon, dan hidrosidimetil 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*.

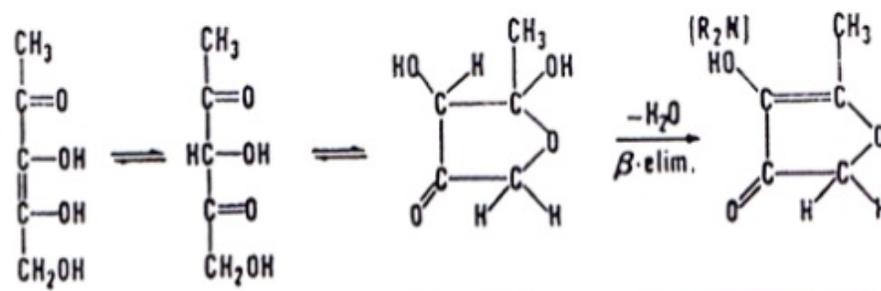
Senyawa yang termasuk kelas furanon tidak ditemukan aroma karamel. Sebagai contoh, 4-metoksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon

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)

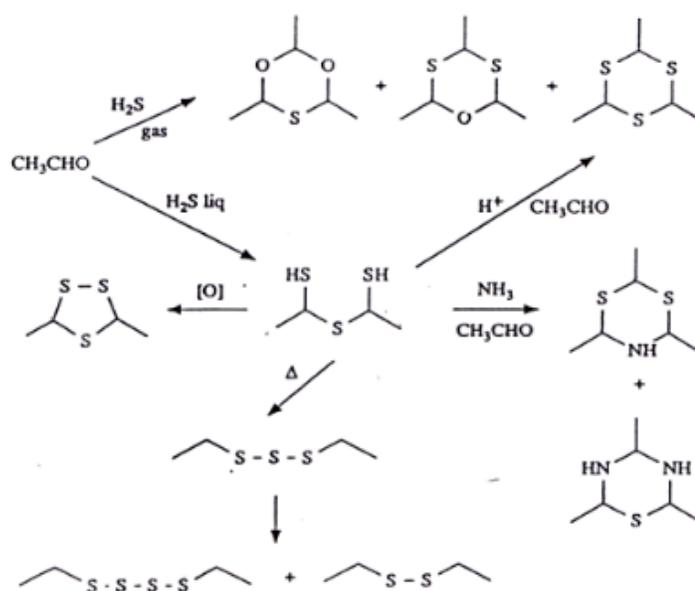


Gambar 8. Pembentukan Dehidrofuranon dari dehidrasi pentofuranosa (Hodge et al., 1972)

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 dioksatian, 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

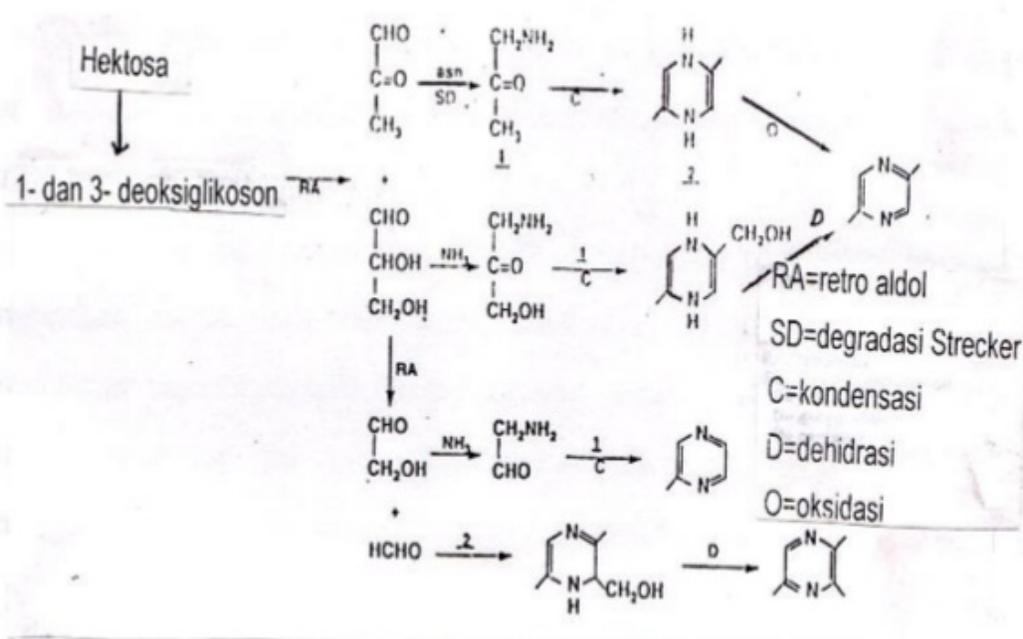
Senyawa nitrogen heterosiklik adalah senyawa-senyawa hasil interaksi antara senyawa oksigen heterosiklik dan degradasi asam amino. Senyawa-senyawa yang termasuk dalam kelompok ini jumlahnya cukup banyak dan paling penting dalam pembentukan citarasa yang berasal dari reaksi Maillard.

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

jelasan 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 alkilpirazin 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).



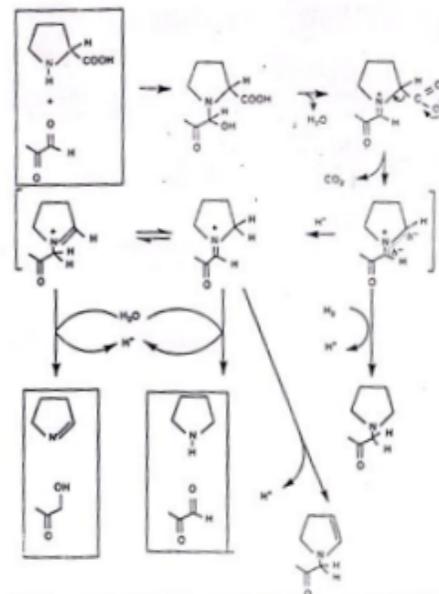
Gambar 10. Pembentukan pirazin dari glukosa dan asparagin (Weenan et al., 1994)

Turunan Prolin

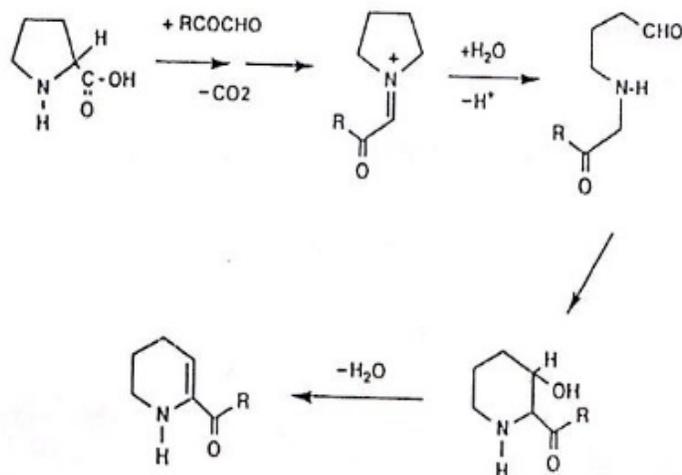
Pirolin, pirolidon, pirolizin, azepin, dan piperedin adalah senyawa-senyawa hasil reaksi Maillard dari prolin (Ho, 1996). Prolin dan pirolidon dihasilkan dari interaksi antara prolin dengan dikarbonil, seperti piruvaldehida. Interaksi senyawa-senyawa ini mengalami dehidrasi membentuk senyawa intermediet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

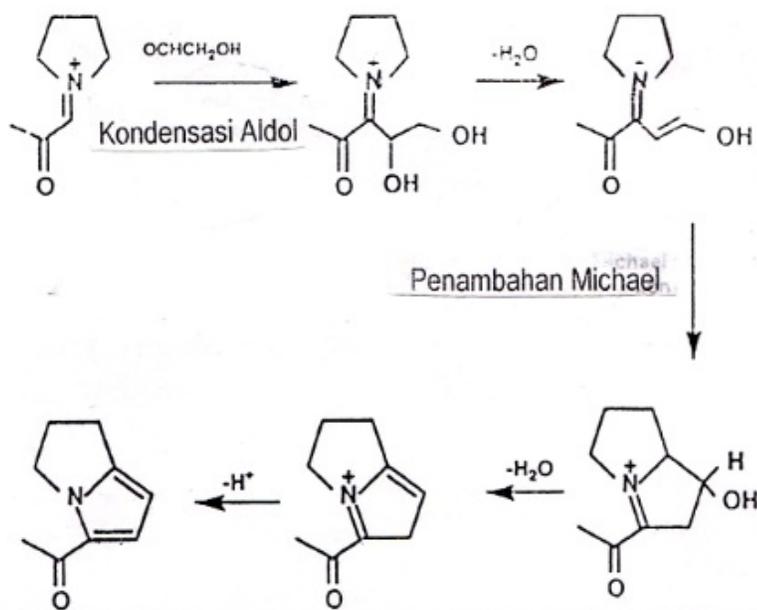


Gambar 11. Mekanisme pembentukan pirolin, pirolidin, asetonilpirolidin, dan asetonil pirolin (Tress *et al.*, 1985a)



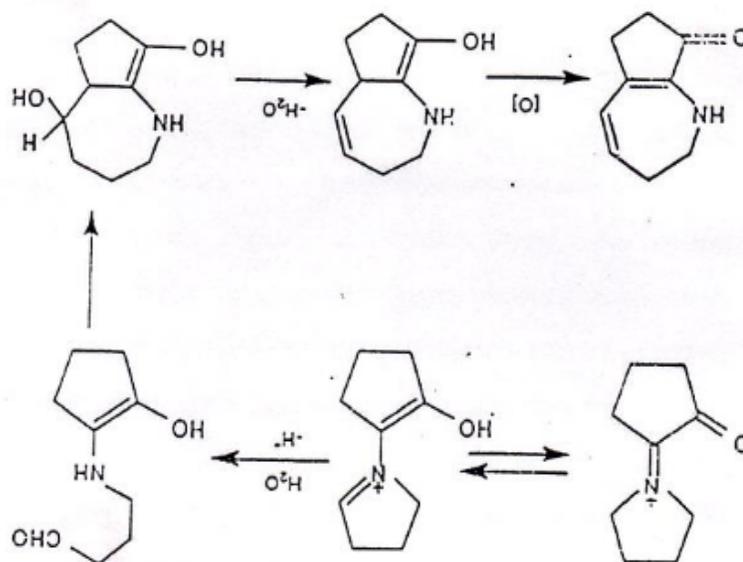
Gambar 12. Mekanisme pembentuk piperidin dan tetrahidropiridin dari prolin (Ho, 1996)

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).



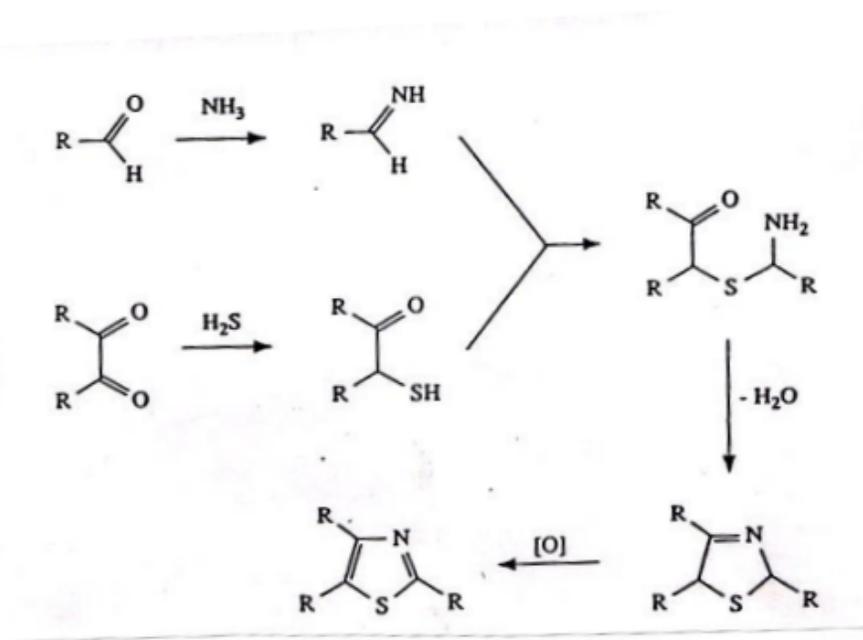
Gambar 14. Mekanisme pembentukan azepin dari prolin (Tressl *et al.*, 1985c)

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), oxazol dan oxazolin dapat dibentuk dari degradasi 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 H₂S dengan aldehyd alifatik dan dikarbonil akan membentuk tiazol. Kemudian terjadi dehidrasi membentuk trialkiltiazol dan trialkiltiazol teroksidasi membentuk tiazolin (Mottram, 1994).

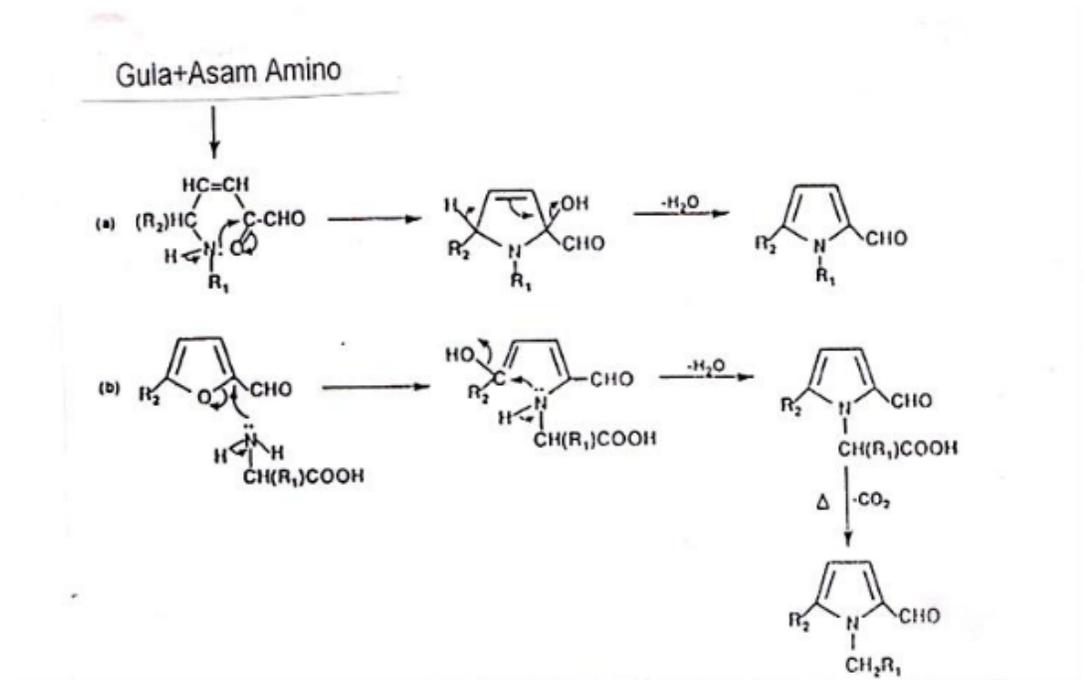


Gambar 15. Mekanisme pembentukan tiazol dan tiazolin dari senyawa intermediet reaksi Maillard (Mottram, 1994)

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).

FAKTOR-FAKTOR PROSES REAKSI MAILLARD

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi Maillard adalah bahan dasar pembentuk komponen hasil reaksi Maillard dan kondisi proses pada saat terjadinya reaksi Maillard. Bahan dasar pembentuk komponen hasil reaksi Maillard adalah asam amino dan gula pereduksi serta rasio diantara kedua bahan tersebut. Adapun kondisi proses yang mempengaruhi reaksi Maillard adalah pH, suhu, kadar air, dan aktivitas air.

TIPE ASAM AMINO DAN GULA PEREDUKSI

Reaksi Maillard adalah reaksi yang melibatkan asam amino dan gula pereduksi untuk menghasilkan senyawa-senyawa flavor. Di alam ini, ditemukan paling sedikit 20 jenis asam amino dan banyak gula pereduksi dengan bermacam sifat. Berbagai jenis asam amino dan gula pereduksi ini menghasilkan berbagai macam senyawa citarasa juga. Selain jenis asam amino dan gula pereduksi, perbandingan jumlah antara asam amino dan gula pereduksi juga berpengaruh terhadap senyawa citarasa yang dihasilkan.

Tipe Asam Amino

Asam amino jenisnya bermacam-macam, menurut Lehninger (1990) asam amino dibagi atas (1) asam amino bergugus R nonpolar

(hidrofobik), yaitu valin, alanin, prolin, metionin, leusin, fenilalanin, isoleusin, dan triftofanan; (2) asam amino bergugus R polar tidak bermuatan (hidrofilik), yaitu glisin, serin, treonin, sistein, tirosin, asparagin, dan glutamin; (3) asam amino bergugus R bermuatan negatif, yaitu asam aspartat dan asam glutamat; dan (4) asam amino bergugus R bermuatan negatif, yaitu lisin, arginin, dan histidin.

Menurut Labuza dan Baisier (1992), asam amino yang berbeda akan memproduksi kromofor (senyawa yang menghasilkan warna) yang berbeda, dengan karakteristik yang juga berbeda, sehingga tidak bisa dikatakan bahwa asam amino yang mengalami pencoklatan cepat juga bereaksi cepat. Perbedaan periode induksi untuk beberapa asam amino dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Laju pencoklatan pada beberapa asam amino

Asam Amino	Densitas optik/hari
Arginin	16,2
4-Amino asam butirat	12,8
Glisin	6,7
Alanin	2,2
Serin	2,3
Prolin	2,2

Sumber : Labuza dan Baisier (1992)

Berdasarkan pada Tabel 1, asam amino yang bermuatan mempunyai laju pencoklatan yang lebih besar dibandingkan asam amino yang tidak bermuatan. Misalnya, serin mempunyai laju pencoklatan yang lebih lambat dibandingkan arginin. Begitu juga dengan glisin, alanin, dan prolin, laju pencoklatannya lambat. Apabila dibandingkan antara asam amino hidrofobik dan hidrofilik, maka laju pencoklatan akan lebih cepat untuk asam amino hidrofilik. Terbukti dengan glisin lebih cepat tiga kali dibandingkan dengan alanin dan prolin.

Secara umum Fry dan Stegink (1982) melaporkan bahwa prolin dan asam amino yang bersifat hidrofobik mempunyai reaksi yang lebih lambat dibandingkan dengan amino lain. Kecuali triftofanan akan

lebih reaktif dibandingkan serin dan treonin (yang merupakan asam amino hidrofilik).

Akan tetapi pernyataan di atas tidak pasti harus selalu demikian. Ames (1986) melaporkan laju pencoklatan beberapa asam amino yang dipanaskan dengan xilosa berdasarkan absorbansinya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Absorbansi pada pemanasan D-(+)-xilosa/asam amino

Asam Amino	Absorbansi
Glisin	1,050
Lisin	0,640
Alanin	0,432
Isoleusin	0,387
Leusin	0,373
Valin	0,362
Metionin	0,359
Phenilalanin	0,333
Histidin	0,330
Glutamin	0,324
Treonin	0,245
Prolin	0,228
Asparagin	0,219
Serin	0,194
Arginin	0,178
Sistein	0,009

Sumber : Ames (1986)

Berdasarkan Tabel 2, yang paling potensial menghasilkan pigmen coklat adalah glisin dan lisin. Apabila berdasarkan pernyataan sebelumnya, seharusnya lisin mempunyai absorbansi yang lebih besar dibandingkan dengan glisin, karena lisin adalah asam amino yang bermuatan positif, sedangkan glisin tidak bermuatan. Tetapi kenyataannya tidak demikian, glisin lebih besar absorbansinya dibandingkan lisin, artinya glisin lebih banyak menghasilkan pigmen coklat. Jadi banyaknya pigmen coklat yang dihasilkan harus dihubungkan juga dengan kondisi pengolahan yang lain, seperti jenis gula, suhu, pH, dan aktivitas air.

Apabila mau diklasifikasikan jenis asam amino yang paling reaktif dan sebanding jumlah pigmen coklat yang dihasilkan, maka Labuza dan Baisier (1992) mengklasifikasikan asam amino yang paling reaktif adalah lisin, glisin, triptofan, dan tirosin.

Selain menentukan kereaktifan untuk menghasilkan pigmen coklat, jenis asam amino juga perlu diketahui untuk menghasilkan komponen-komponen yang diinginkan. Misalnya komponen volatil yang ingin dihasilkan adalah senyawa heterosiklik yang mengandung nitrogen dan sulfur, maka jenis asam amino yang harus ada dalam reaksi Maillard adalah sistein dan metionin. Berdasarkan hasil Umano *et al.*, (1995), sistein yang direaksikan dengan glukosa akan menghasilkan komponen volatil dari golongan tiazolidin. Selanjutnya Yu dan Ho (1995) melakukan penelitian dengan mereaksikan antara metionin dengan glukosa, ternyata akan menghasilkan komponen volatil, seperti 2-metil-5-metil furan dan 2,3-dimetil-5-profil pirazin. Senyawa-senyawa ini menghasilkan aroma yang bermacam-macam, seperti furan menghasilkan aroma karamel, tiazol menghasilkan aroma kambing matang/masak dan pirazin menghasilkan aroma panggang.

Tipe Gula

Gula yang digunakan untuk bereaksi dengan asam amino pada reaksi Maillard adalah gula pereduksi, yaitu gula yang mempunyai gugus OH yang reaktif. Gula dapat berbentuk siklik dan asiklik (rantai lurus). Pada reaksi Maillard, jumlah asiklik dan siklik menentukan reaktivitas senyawa yang dapat bereaksi. Pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa jumlah asiklik pada beberapa jenis gula pereduksi.

Tabel 3. Jumlah asiklik dari pengurangan gula (%) sebagai fungsi dari pH pada suhu 25°C dengan konsentrasi awal 0,1 M

Gula	pH		
	6,5	7,0	7,5
D-Glukosa	0,012	0,022	0,040
D-Galaktosa	0,070	0,085	0,140
D-Mannosa	0,040	0,062	0,110
D-Xilosa	0,100	0,130	0,360
D-Lixosa	0,150	0,180	0,360
L-Arabinosa	0,130	0,220	0,400
D-Ribosa	10,000	8,500	30,000
L-Alosa	2,280	1,100	0,510

Sumber : Cantorm dan Paniston *di dalam* Labuza dan Baisier (1992)

Berdasarkan Tabel 3, jumlah asiklik terbesar ada pada ribosa, kemudian alosa, arabinosa, lixosa, dan seterusnya. Jumlah asiklik lebih banyak dihasilkan pada gula pentosan (ribosa, arabinosa, lixosa, dan xilosa). Hanya alosa yang merupakan heksosa turunan dari ribosa yang menghasilkan jumlah asiklik yang besar. Adapun heksosa yang lainnya, seperti glukosa, galaktosa, dan mannososa menghasilkan jumlah asiklik yang lebih sedikit.

Jumlah asiklik sangat berpengaruh terhadap kereaktifan proses pencoklatan. Hal ini dapat dijelaskan pada Tabel 4. Berdasarkan data sebelumnya, gula pentosa lebih reaktif daripada heksosa, karena mengandung konsentrasi asiklik yang lebih tinggi. Hal ini apabila dihubungkan dengan derajat pencoklatan beberapa jenis gula (Tabel 4), ternyata ribosa, arabinosa, dan xilosa mempunyai derajat pencoklatan yang besar dibandingkan gula heksosa, seperti glukosa, mannososa, dan galaktosa, berdasarkan absorbansi pada panjang gelombang 550 nm. Apabila diurutkan berdasarkan derajat pencoklatan, maka urutannya adalah ribosa > asam glukoronik ≥ xilosa > arabinosa > asam galakturonik > galaktosa > mannososa > glukosa > laktosa.

Perbandingan jumlah asiklik yang sudah dijelaskan di atas adalah pada gula aldosa. Apabila gula aldosa dibandingkan dengan

gula ketosa, maka gula ketosa mempunyai jumlah asiklik yang lebih besar. Lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 4. Derajat pencoklatan beberapa jenis gula

Gula	E550	Kekuatan Mereduksi	Amadory Compound Kons.	Glisin
Glukosa	0,011	0,297	5,2	13,3
Mannosa	0,018	0,424	7,1	13,5
Galaktosa	0,033	0,446	4,2	14
Arabinosa	0,116	0,961	2,4	15,3
Xilosa	0,205	1,300	3,7	25,1
Ribosa	0,340	2,040	6,0	28,4
Asam Galakturonik	0,085	1,000	4,0	16,0
Asam Glukoronik	0,220	1,800	5,1	27,0
Laktosa	0,003	0,1	2,7	7,8

Sumber : Hashiba (1982)

Tabel 5. Jumlah asiklik pada monosakarida yang dikondensasikan dengan hemoglobin pada suhu 37°C

Gula	% Bentuk Asiklik	Rasio Asiklik terhadap Glukosa
Aldosa		
D-Glukosa	0,002	1
D-Mannosa	0,005	2,5
Fukosa	0,007	3,5
D-Alosa	0,010	5
D-Galaktosa	0,020	10
D-Xilosa	0,020	10
D-Talosa	0,030	15
D-Ribosa	0,050	25
D-Idosa	0,200	100
Ketosa		
L-Sarbosa	0,200	100
D-Tagatosa	0,600	300
D-Fruktosa	0,700	350
Xilulosa	8,000	4000

Sumber : Labuza dan Baisier (1992)

Rasio Asam Amino dan Gula

Laju reaksi Maillard tergantung pada perbedaan karakteristik dari gula dan asam amino, serta perbedaan rasio antara gula dan asam amino. Menurut Labuza dan Baisier (1992), jika jumlah gula dijaga konstan, maka tiga sistem rasio 1:0,5; 1:1; 1:2, dengan menggunakan kontrol gula sebagai 1 rasio tingkat OD/mol, dengan berdasarkan penambahan amin adalah 1:2:4 ternyata meningkatkan laju pencoklatan. Hal ini memberikan kesan bahwa jika ditingkatkan amin dua kali, maka laju pencoklatan akan naik dua kali lipat. Jika rasio laju bergantung pada jumlah absolut antara gula dan amin, maka laju rasio adalah 1x0,5 ke 2x2 ke 2x4 atau 1:8:16 . Kondisi ini dapat diperkirakan bahwa meskipun pencoklatan meningkat hanya 1:2:4 kali, di atas tingkat nyata, penambahan lebih banyak reaktan tidak memberikan peningkatan yang proporsional. Jika konsentrasi amin dijaga konstan dan konsentrasi gula bervariasi, maka rasio 2:1, 1:1, dan 0,5:1 tidak terlalu terlihat adanya pengaruh penambahan gula akan menurunkan laju pencoklatan. Para peneliti selalu menentukan nilai absolut untuk gula dan amin untuk menyakinkan interpretasi yang benar. Jika ada proporsi langsung antara laju pencoklatan dan konsentrasi, maka data OD/time dibagi dengan konsentrasi. Tahap awal untuk pembentukan basa Schiff tergantung pada konsentrasi gula dan amin.

PENGARUH FAKTOR PROSES

Telah dijelaskan sebelumnya tentang peranan asam amino dan gula pereduksi pada pembentukan warna coklat yang berkorelasi positif dengan pembentukan senyawa citarasa. Selain faktor tersebut, pembentukan senyawa citarasa juga dipengaruhi oleh faktor proses, seperti derajat keasaman (pH), kadar air, dan aktivitas air.

Derajat Keasaman (pH)

Reaksi Maillard yang digunakan dalam pembuatan pangan olahan diketahui sangat tergantung pada pH dan suhu. Secara umum, peningkatan pH akan mengakibatkan peningkatan laju pembentukan warna (Ames, 1990). Lee *et al.* (1984) menunjukkan bahwa untuk sistem glukosa-lisin pada suhu 100°C, pH meningkat dari 4 ke 8 akan menyebabkan pembentukan warna. Ashoor dan Zent (1984) menemukan bahwa pH 10 untuk glukosa-lisin, meskipun pH dinaikkan, laju pembentukan warna justru menurun. Tahap awal pada reaksi Maillard berbasis katalis dengan meningkatkan pH, maka akan meningkatkan laju reaksi. Pada pH di atas 10, maka terjadi penurunan laju reaksi pembentukan warna. Hal ini disebabkan karena terbatasnya jumlah ion H⁺ atau efek buffer. Dengan demikian, ion H⁺ juga diperlukan dalam katalis Amadori dan Heyns.

Ketergantungan tahap awal reaksi Maillard terhadap pH dapat dihubungkan dengan jumlah struktur tanpa proton dari asam amino. Gugus amin, apabila berada dalam kesetimbangan, maka akan terbentuk H⁺ (protonisasi), sebagaimana yang dapat dilihat pada reaksi berikut ini.



Bentuk berproton pada asam amino terjadi pada pH rendah. Semakin tinggi pH, maka semakin besar persentase asam amino yang berada dalam bentuk tidak berproton, sehingga semakin banyak asam amino yang bereaksi dengan gula.

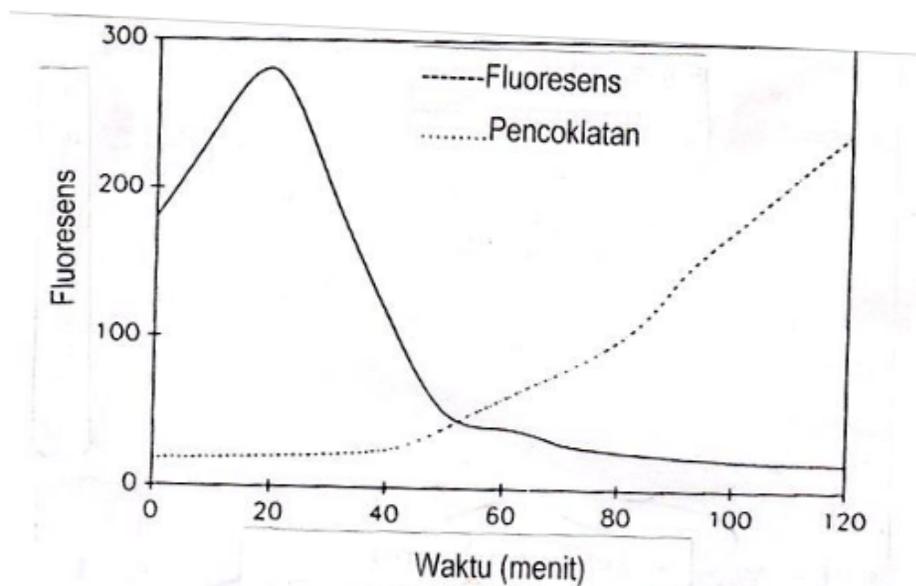
Faktor lain yang berpengaruh pada pH adalah jumlah bentuk asiklik dari gula pereduksi. Semakin meningkat jumlah asiklik, maka semakin tinggi pH yang digunakan agar asam amino dapat bereaksi dengan gula (Labuza dan Baisier, 1992). Sebagai contoh, jumlah asiklik gula pereduksi akan semakin meningkat pada kisaran pH 6,5 - 7,5, kecuali alosa. Singkatnya, gula pereduksi lebih mudah bereaksi

pada pH yang tinggi. Konsentrasi reaktif antara asam amino dan gula pereduksi menjadi lebih besar pada pH yang tinggi.

Suhu

Laju pencoklatan akan meningkat dengan meningkatnya suhu. Sebagai contoh adalah pencoklatan pada larutan glukosa 5% dan fibrin hidrolisat 5% yang dapat dilihat pada Gambar 17. Laju pencoklatan larutan glukosa 5% dan fibrin hidrolisat semakin meningkat dengan meningkatnya suhu.

Selain berpengaruh terhadap laju pencoklatan, peningkatan suhu proses juga akan berpengaruh terhadap komponen citarasa yang dihasilkan. Komponen volatil akan terbentuk semakin meningkat dengan meningkatnya suhu. Shu dan Lawrence (1994) melaporkan bahwa reaksi antara glukosa dan amonium hidroksida akan menghasilkan komponen volatil sebesar 0,03 % pada suhu 75°C, 0,29 % pada suhu 100°C, 0,88 % pada suhu 125°C dan 1,39 % pada suhu 150°C.



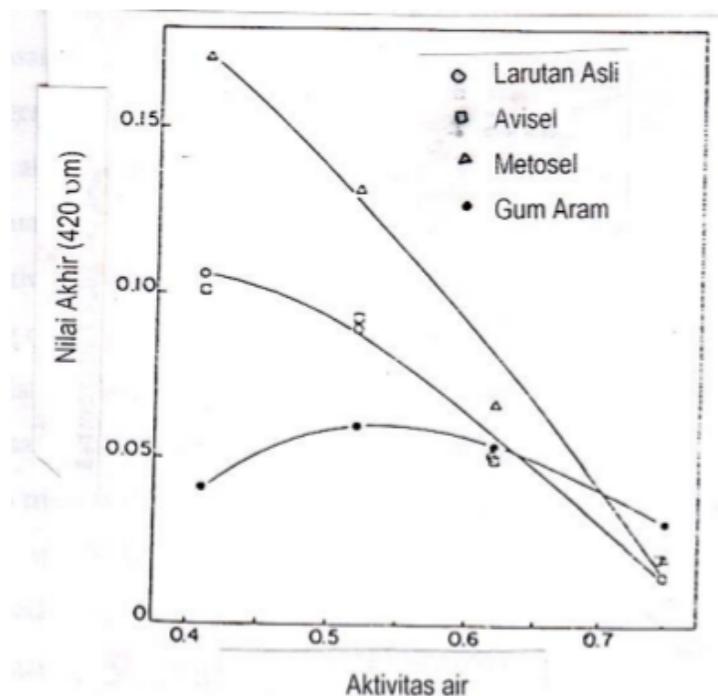
Gambar 17. Laju pembentukan pigmen coklat dan fluoresens pada larutan glukosa 5% dan fibrin hidrolisat 5% yang dipanaskan pada suhu 115°C (Labuza dan Baisier, 1992)

Kadar Air dan Aktivitas Air

Pengaruh kadar air dan aktivitas air pada pencoklatan bahan pangan masih belum jelas mekanismenya. Tergantung kepada jenis bahan pangan dan bagaimana keterikatan air pada bahan pangan tersebut.

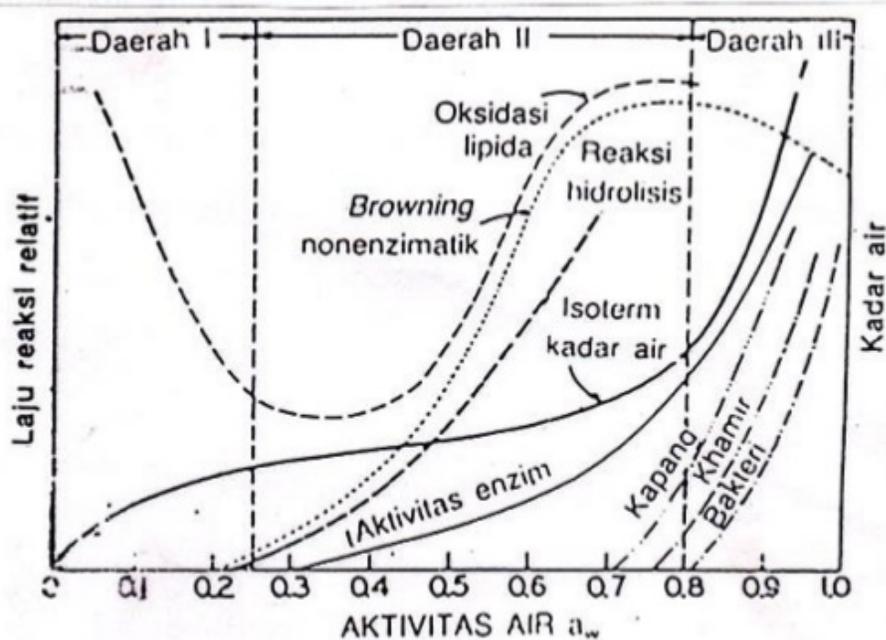
Secara umum, bahan pangan yang mempunyai kandungan air yang rendah pada sistem gula - asam amino akan meningkatkan laju pencoklatan, kecuali apabila pada sistem tersebut pergerakan reaktan pencoklatan menjadi terbatas akibat viskositas larutan tinggi dan aktivitas air yang rendah (Eichner dan Karel, 1972).

Ada suatu percobaan dari Eichner dan Karel (1972) yang bertujuan untuk melihat pengaruh aktivitas air terhadap pencoklatan dengan adanya penambahan bahan polimer. Polimer yang ditambahkan adalah avisel, metosel, dan gum arab di dalam larutan glukosa dan glisin. Hasil percobaannya dapat dilihat pada Gambar 18.



Gambar 18. Laju pencoklatan pada sistem glukosa-glisin-air yang ditambahkan beberapa polimer (Eichner dan Karel, 1972)

Berdasarkan hasil percobaan tersebut, laju pencoklatan akan meningkat setelah ditambahkan metosel dan menurun setelah ditambahkan dengan gum arab. Pada aktivitas air yang lebih rendah, viskositas yang tinggi pada gum arab akan menurunkan laju pencoklatan. Adapun pada metosel, sebelum viskositas meningkat, maka telah terjadi reagregasi menjadi agregat-agregat yang tidak larut dan hal ini tidak menurunkan laju pencoklatan, bahkan sebaliknya akan meningkatkan laju pencoklatan. Selain itu, penambahan dengan avisel yang tidak larut dalam air, tidak menunjukkan pengaruh terhadap laju pencoklatan. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa laju pencoklatan secara umum akan meningkat pada kadar air dan aktivitas air yang rendah. Akan tetapi perlu pertimbangan lain, seperti viskositas yang berpengaruh terhadap jumlah air yang terikat pada bahan. Menurut Labuza (1968), laju pencoklatan akan semakin meningkat pada kisaran a_w antara 0,25 sampai 0,75 seperti yang dapat dilihat pada Gambar 19.



Gambar 19. Hubungan antara laju pencoklatan dengan aktivitas air pada bahan pangan (Labuza, 1968)

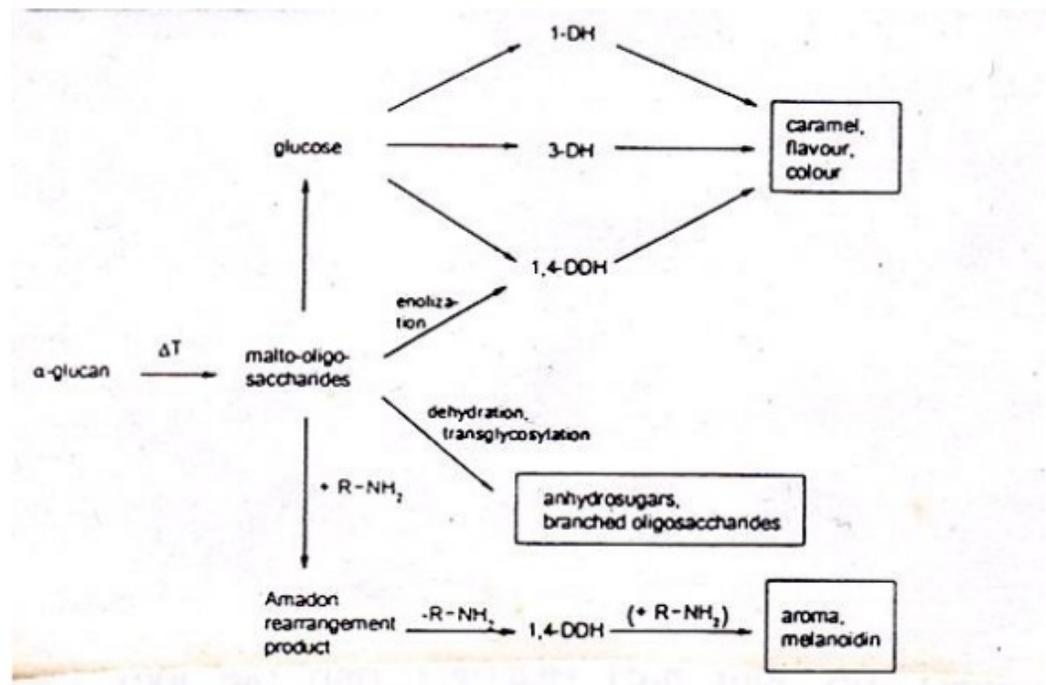
PERANAN OLIGOSAKARIDA PADA REAKSI MAILLARD

Reaksi Maillard biasanya dijelaskan sebagai reaksi ¹ antara monosakarida dengan asam amino pada larutan aqueous. Akan tetapi pada kenyataannya dalam sistem pangan juga mengandung oligosakarida atau polimer sakarida lainnya. Oleh karena itu perlu diketahui peranan karbohidrat pada reaksi Maillard dalam pembentukan citarasa dan warna.

¹ Holnagel dan Kroh (2000) melakukan penelitian terhadap pembentukan α -dikarbonil sebagai intermediet kunci bagi karamelisasi dan reaksi Maillard. Senyawa α -dikarbonil merupakan senyawa yang sangat reaktif dan dapat diperoleh melalui reaksi antara senyawa yang diperoleh dari pemecahan sakarida melalui pemanasan (100°C) - dengan berbagai derajat polimerisasi - dengan glisin yang ditangkap oleh o-phenylenediamine (OPD).

Ada beberapa senyawa intermediet α -dikarbonil, diantaranya adalah 1-DH (1-deoksiheksulosa), 3-DH (3-deoksiheksulosa), 1,4-DDH (1,4-dideoksiheksulosa), metil glioksal, dan glioksal. Senyawa α -

dikarbonil ini dapat dibentuk dari malto-oligosakarida pada reaksi Maillard dan karamelisasi (Gambar 20).



Gambar 20. Mekanisme pembentukan α -dikarbonil dari maltooligosakarida pada reaksi Maillard dan karamelisasi (Holnagel dan Kroh, 2000)

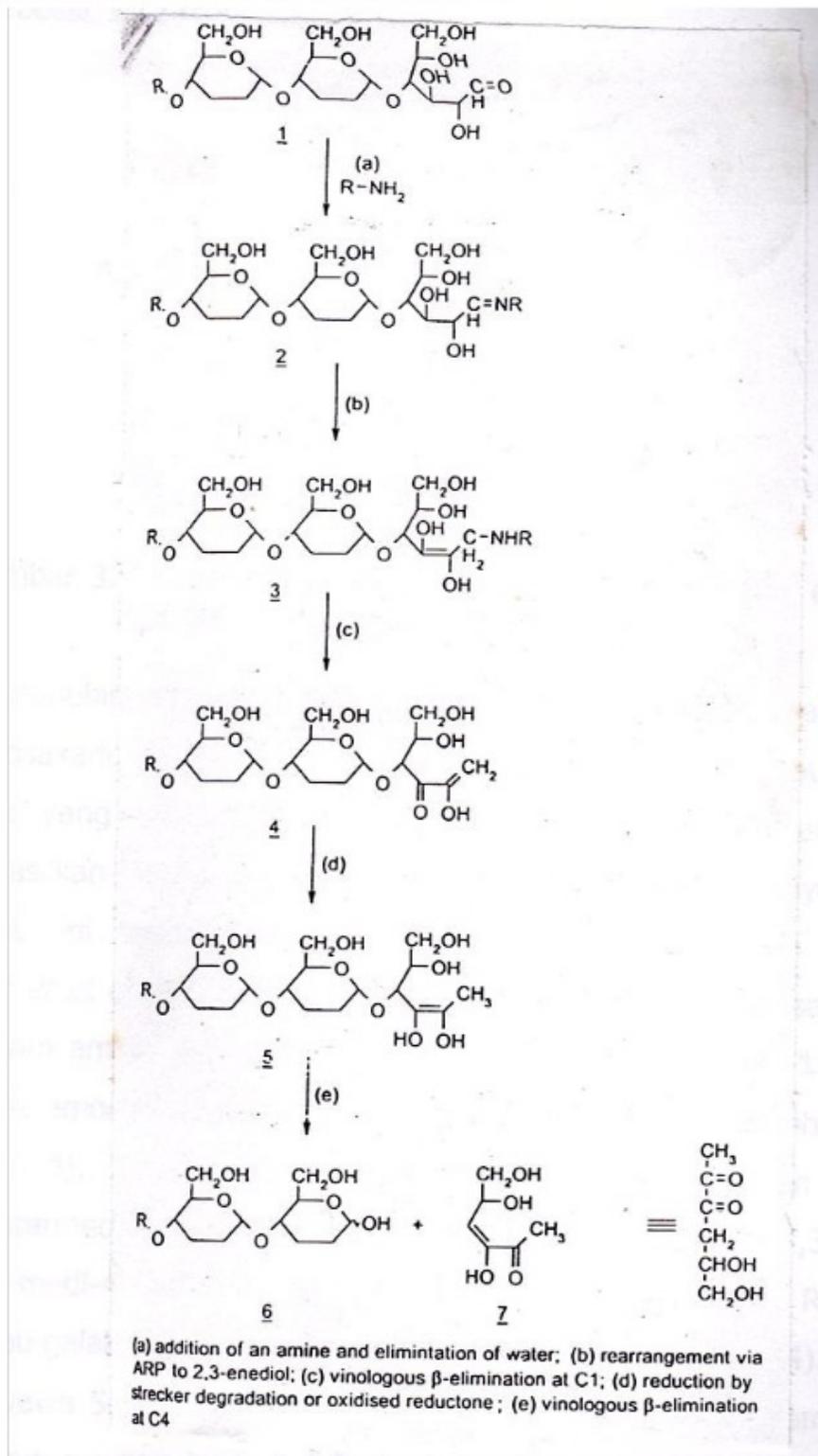
Senyawa 1,4-DDH adalah intermediet reaktif dan merupakan prekursor berbagai komponen volatil heterosiklik. Senyawa 1,4-DDH dapat dibentuk melalui mekanisme *peeling off* (Gambar 21). Mekanisme ini merupakan prinsip degradasi untuk oligosakarida atau polisakarida. Katalis yang digunakan adalah glisin untuk mereduksi α -glukan (1) dalam *rearrangement* melalui basa Schiff (2) membentuk 2,3-enediol (3). Dari enediol dapat dihilangkan residu glikosidik pada C-4 membentuk 1-amino-1,4-dideoksiheksulosa (4) atau amino pada C-1 dihilangkan pertama kali. Pembentukan kembali struktur enediol (5) dengan degradasi Strecker atau dengan oksidasi redukton. Selanjutnya terjadi eliminasi pada C-4 sehingga dihasilkan maltooligosakarida (6) dan 1,4-DDH (7).

Salah satu komponen heterosiklik yang dihasilkan melalui mekanisme *peeling off* adalah pembentukan furosin (Gambar 22) Furosin dibentuk dari reaksi antara asam amino lisin dengan sakarida. Furosin merupakan hasil reaksi eliminasi pada C-4. Apabila pada pembentukan furosin dibedakan reaksi antara glukosa dan maltosa dengan Boc-lisin pada suhu 120°C dalam sistem bebas air, maka reaksi antara maltosa/Boc-lisin menghasilkan furosin sebanyak 6 mmol/L selama 15 menit. Hasil ini lebih besar dibandingkan reaksi antara glukosa/Boc-lisin yang hanya menghasilkan furosin sebanyak 0,2 mmol/L selama 30 menit. Hal ini disebabkan furosin lebih mudah dibentuk melalui siklisasi dan dehidrasi 1-lisino-1,4-dideoksioson. Adapun glukosa dapat mengeliminasi air dan membentuk α -dikarbonil pada C1, C3, dan C4. Apabila reaksi terjadi pada kondisi asam yang sangat kuat, maka terjadi eliminasi air pada C3 dan membentuk 3-DH. Dan ini tidak ada alasan untuk mengeliminasi pada C4 sebagai prekursor pembentuk furosin.

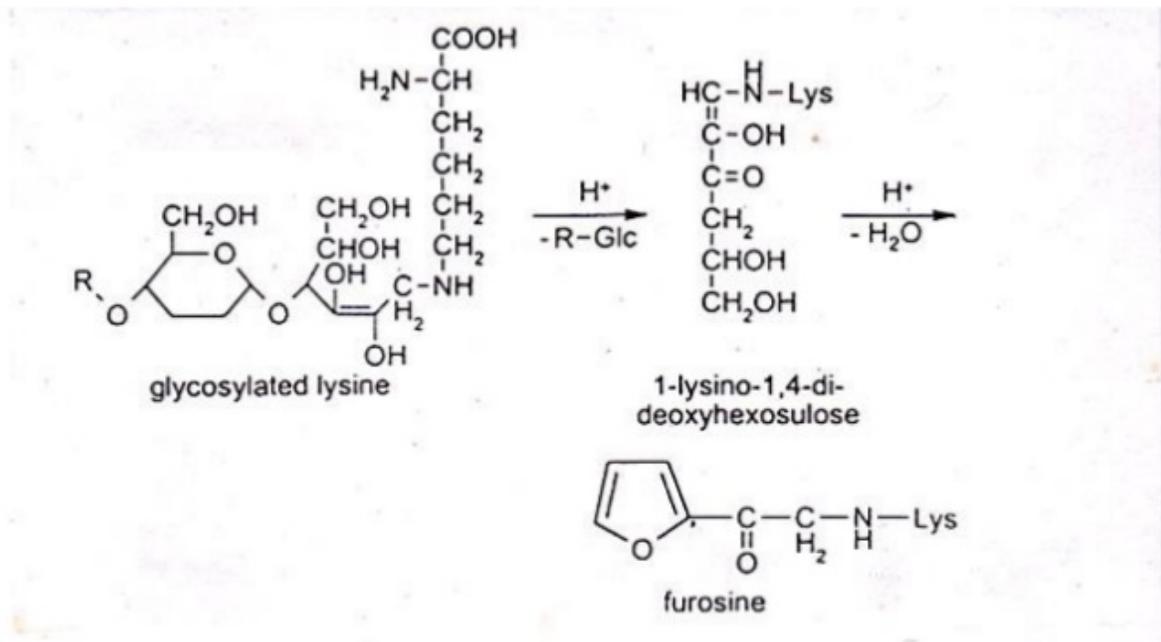
Senyawa 1,4-DDH dapat dibentuk melalui glukosa dan juga dapat dibentuk melalui oligosakarida (Gambar 20). Pada sistem reaksi Maillard, glukosa dapat membentuk (setelah 180 menit) metilglioksal sebanyak 5,5 mol %, 1-DH (1,3 mol %), 3-DH (4,1 mol %), dan 1,4-DDH (5,8 mol %). Adapun dengan menggunakan maltosa (disakarida), maka jumlah α -dikarbonil semakin meningkat. Setelah 180 menit, jumlah metilglioksal sebesar 2,7 mol %, 1-DG (1,85 mol %), 3-DH (1,44 mol %), dan 1,4-DDH (17,71 mol %). Peningkatan yang sangat dramatik pada pembentukan 1,4-DDH disebabkan terjadinya mekanisme *peeling off* pada maltosa, sehingga terbentuk 1,4-DDH. Selain itu produk-produk intermediet lain jumlahnya cenderung menurun, karena degradasi pada maltosa lebih lambat dibandingkan dengan glukosa.

Pembentukan α -dikarbonil semakin lambat dengan semakin panjangnya derajat polimerisasi. Hal ini dapat dilihat pada maltotriosa, 1,4-DDH dihasilkan sebanyak 3,15 mol % setelah 180 menit, 1-DH sebanyak 0,46 mol % dan 3-DH sebanyak 0,12 mol %. Adapun α -dikarbonil yang berasal dari fragmentasi gula dihasilkan

cukup signifikan setelah 180 menit, yaitu metilglioksal sebesar 3,87 mol % dan glioksal sebesar 1,12 mol %.

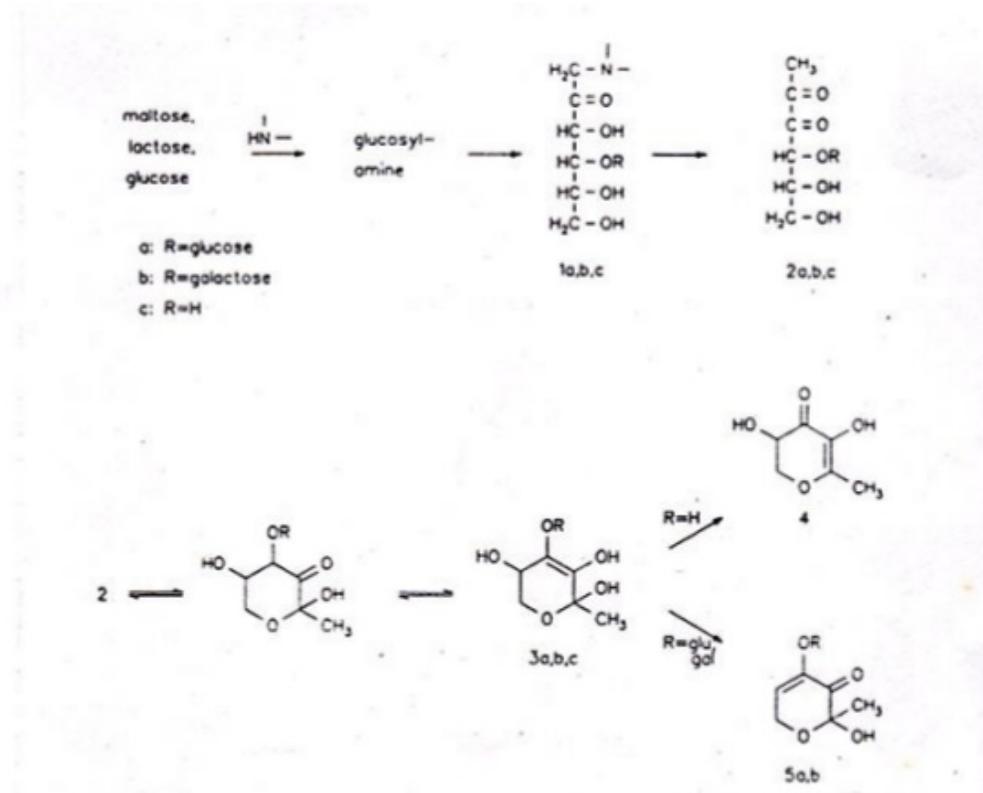


Gambar 21. Mekanisme *peeling off* untuk pembentukan 1,4-DDH dari oligosakarida (Holnagel dan Kroh, 2000)



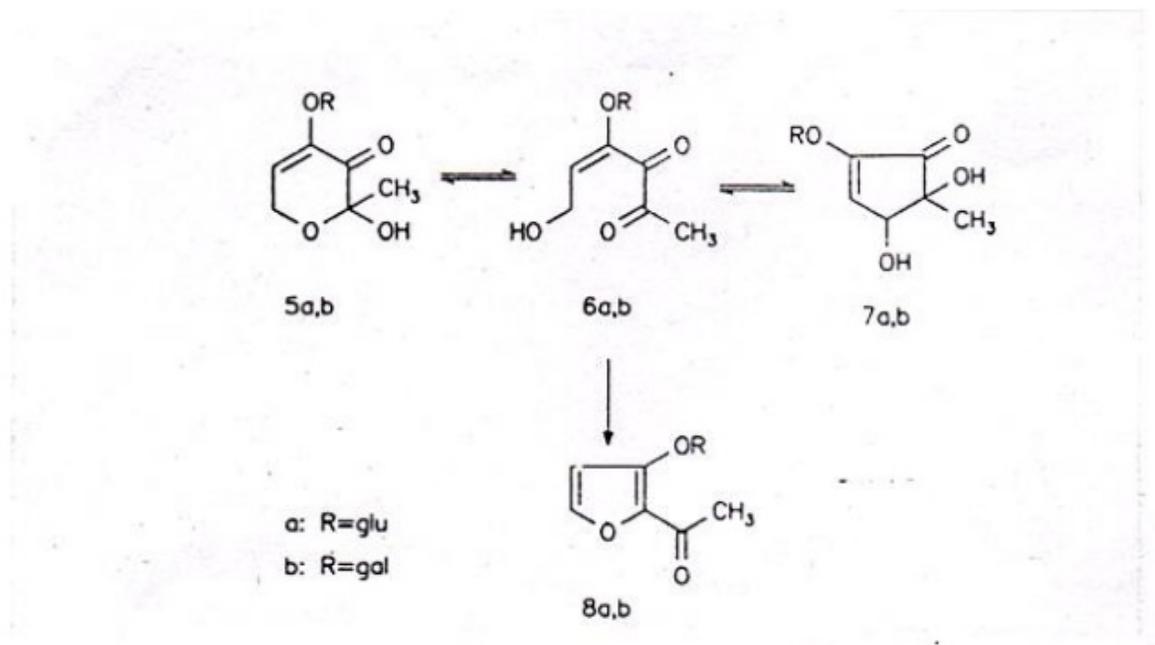
Gambar 22. Pembentukan furosine dari glikosilasi lisin (R = untuk maltosa atau R = glukosa untuk maltotriosa) (Holnagel dan Kroh, 2000)

Dengan demikian, apabila terjadi reaksi antara glukosa, maltosa, laktosa, atau oligosakarida lain atau dengan sakarida yang mempunyai derajat polimerisasi yang lebih tinggi dengan asam amino primer dan sekunder, maka dapat dihasilkan senyawa-senyawa intermediet tersebut. Senyawa-senyawa intermediet ini selanjutnya dapat membentuk komponen heterosiklik. Kramholler *et al.* (1993) melakukan reaksi antara glukosa, maltosa, atau laktosa dengan asam amino primer, maka dihasilkan senyawa amadori (1a-c) (Gambar 23). Senyawa amadori ini pada kondisi netral membentuk 1-deoksiheksulosa (2a-c) (Gambar 23). Senyawa (2a-c) mengalami siklisasi, kemudian membentuk senyawa intermediet (3a-c) (Gambar 23). Dari 3c dibentuk (R=H) 2,3-dihidro-3,5-dihidroksi-metil-4H-piran-4-one (4) (Gambar 23). Apabila R-nya adalah glukosa atau galaktosa, maka dibentuk β -piranon (5a,b) (Gambar 23).

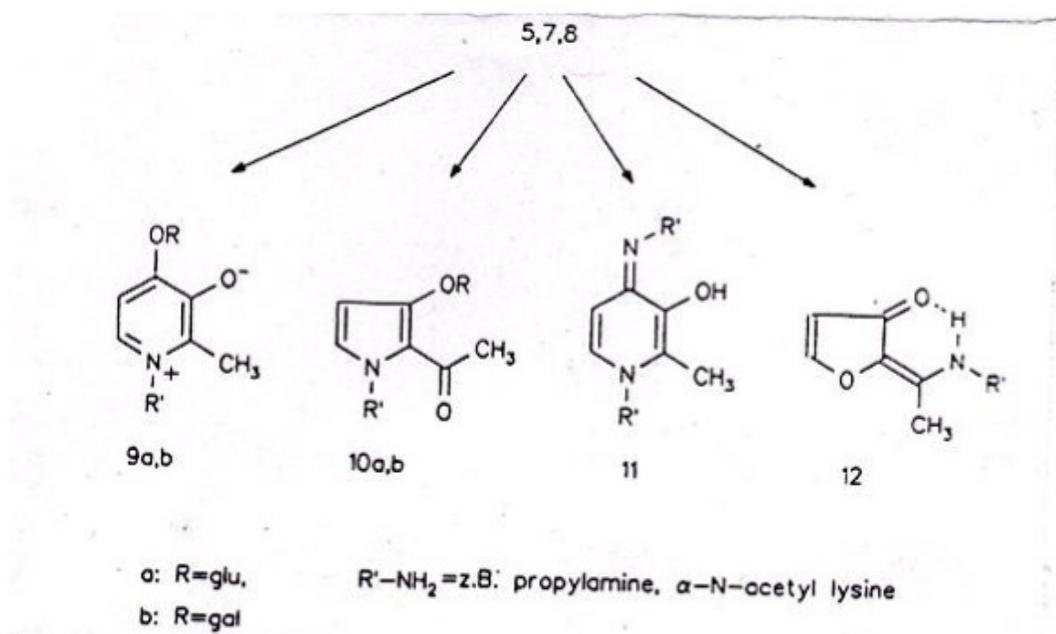


Gambar 23. Tahap pertama reaksi Maillard dari maltosa, laktosa, dan glukosa dengan asam amino primer (Kramholler et al., 1993)

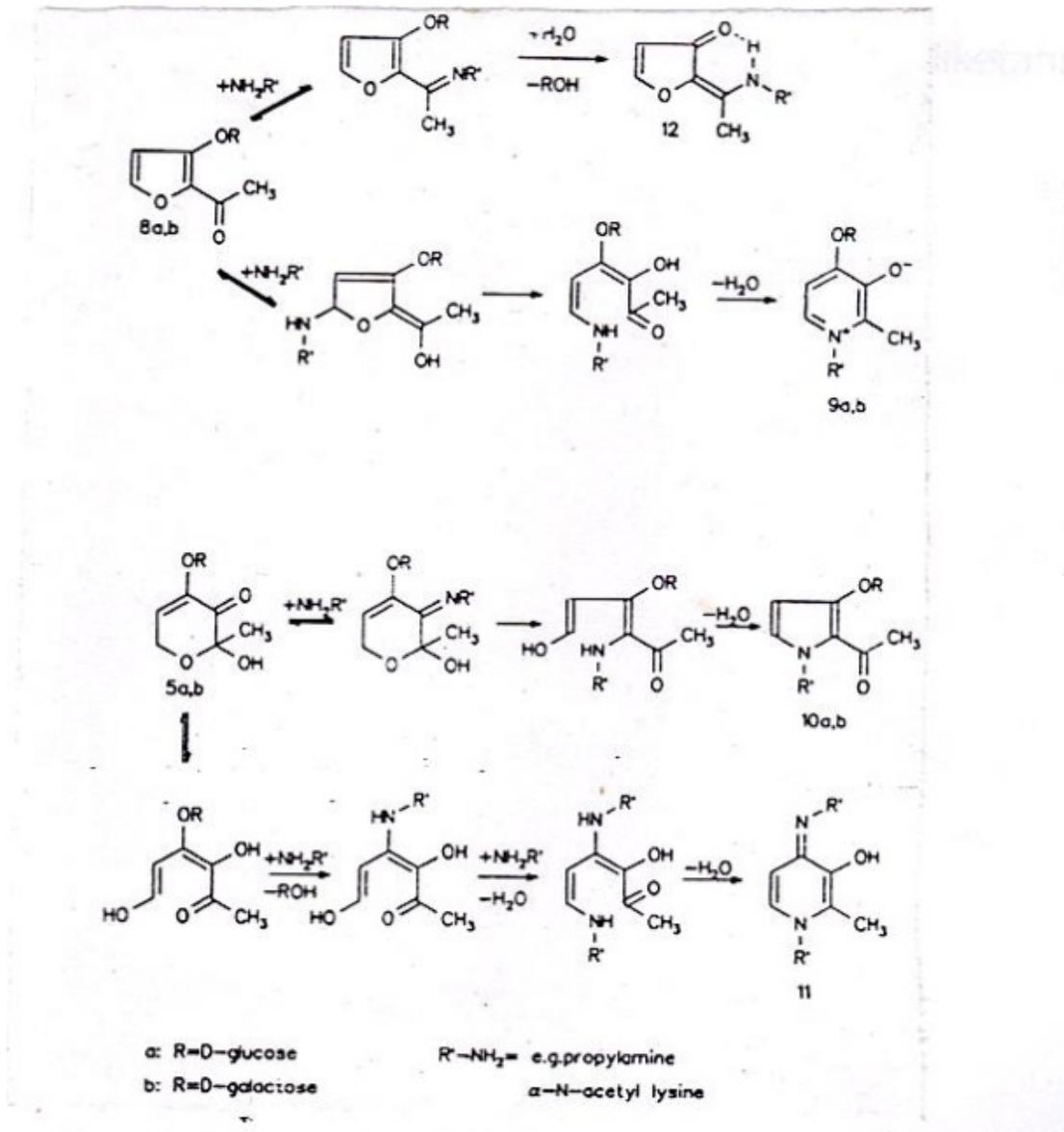
Senyawa 5a,b membentuk senyawa intermediet 6a,b (Gambar 24). Dari 6a,b dibentuk turunan isomaltol 8a,b dan senyawa 7a,b. Campuran 5a,b dan 7a,b dengan propilamin membentuk turunan pirol 10a,b dan piridinium betaina 9a,b (Gambar 25). Ketika 8b dipanaskan dengan propilamin pada suhu 100°C dibentuk piridinium betaina (9b) dan turunan furanon (12). Apabila 5a dan 7a dipanaskan dengan propilamin disamping terbentuk 9a dan 10, juga terbentuk piridinonimin (11). Mekanisme pembentukan 9a,b, 10a,b, 11, dan 12 dari 5a,b atau 8a,b dapat dilihat pada Gambar 26. Apabila pada 9b terjadi isomerisasi, maka terbentuk galaktosilpiridin 13b (Gambar 27). Adapun piridin 14 terbentuk dari pemanasan 9a dan 9b dan terjadi eliminasi pada residu gula.



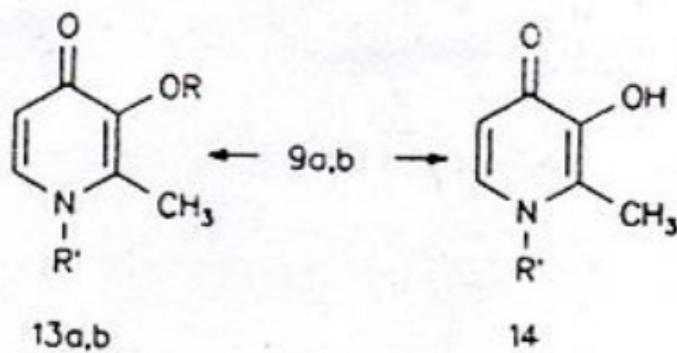
Gambar 24. Lanjutan degradasi maltosa dan laktosa (Kramholler et al., 1993)



Gambar 25. Reaksi 5,7, dan 8 dengan asam amino primer (Kramholler et al., 1993)



Gambar 26. Mekanisme reaksi pembentukan komponen heterosiklik dari maltosa, glukosa, dan galaktosa dengan asam amino primer (Kramholler et al., 1993)



a: R=glu R'-NH₂ =z.B. propylamine,
 b: R=gal α-N-acetyl lysine

Gambar 27. Reaksi 9a,b untuk membentuk turunan γ -piridon (Kramholler et al., 1993)

Jika diasumsikan dalam susu terjadi reaksi antara laktosa dengan protein dan terbentuk piridonimin 11, artinya terjadi suatu ikatan silang antara laktosa dengan protein. Laktosa merupakan sakarida yang efektif untuk terjadinya ikatan silang dengan protein, tetapi bentuk molekulnya belum diketahui.

KEKHASAN PRODUK REAKSI MAILLARD dari ASAM AMINO SERIN dan TREONIN

Aroma sangrai sangat cocok untuk meningkatkan produk aroma konvensional. Aroma sangrai dapat dihasilkan dengan mudah melalui reaksi antara protein dengan gula atau asam lemak pada kondisi penyangraian. Aroma sangrai ini dapat diperoleh dengan mereaksikan antara serin atau treonin dengan sukrosa pada kondisi penyangraian kopi. Aroma ini juga terjadi pada waktu penyangraian kopi hijau. Komponen-komponen yang teridentifikasi pada aroma sangrai dapat digolongkan menjadi beberapa golongan, yaitu (1) furan dan furanon, (2) pirol, (3) pirazin, (4) piridin, dan (5) oxazol.

FURAN DAN FURANON

Furan dan furanon merupakan produk degradasi gula pada reaksi Maillard dan pirolisis. Baltes dan Bochman (1987a) melakukan penelitian dengan mereaksikan antara treonin, serin, dan sukrosa yang dipanaskan pada suhu sampai 220°C.

Furan adalah komponen yang sangat penting pada aroma kopi sangrai. Lebih dari 110 furan dan 13 furanon yang sudah

teridentifikasi. Diantara komponen volatil yang teridentifikasi, maka terdapat 10 turunan furan yang mengandung gugus vinil atau propenil pada posisi kedua. Sebab terjadinya konjugasi ikatan rangkap pada cincin furan karena sistem ini adalah sistem aromatik. Fragmentasinya sangat mirip dengan isomerik fenol. Pada Tabel 6 ditunjukkan beberapa komponen alkil- dan alkenil furan.

Tabel 6. Alkil- dan alkenil furanon

Komponen	Komponen
2-Methylfuran	Methyl-2n-propylfuran
3-Methylfuran	2n-Pentylfuran
2,5-Dimethylfuran	2-Vinylfuran
2,4-Dimethylfuran	5-Methyl-2-vinylfuran
2,3-Dimethylfuran	3-Vinylfuran
2-Ethylfuran	3-Methyl-2-vinylfuran
2-Ethyl-5-methylfuran	2-Propenylfuran
2-Ethyl-methylfuran	4-Methyl-2-vinylfuran
2,3,5-Trimethylfuran	Dimethyl-2-vinylfuran
3-Ethyl-methylfuran	5-Methyl-2-propenylfuran (<i>cis</i>)
2,3,4-Trimethylfuran	5-Methyl-2-propenylfuran (<i>trans</i>)
5-Methyl-2n-propylfuran	2-(2-Methyl-1-propenyl)furan (2-Isobutenylfuran)
2n-Butylfuran	

Sumber : Baltes dan Bochman (1987a)

Selain itu ada furanilalkanon, furanaldehida, furanilalkenon, dan furanilalkenal (Tabel 7). Turunan furfurilalkohol, furfurilalkonoat, dan alkil furoat (Tabel 8) dan 13 furanon (Tabel 9). Furanon adalah produk reaksi Maillard. Salah satu yang penting dari furanon adalah 4-hidroksi-2,5-dimetil-3[2H]furanon yang berperan sebagai *pineapple furanon*. Selain itu ada 2-furanon yang merupakan lakton yang diidentifikasi sebagai γ -butirolakton. Ada juga yang termasuk furanil atau furfurilfuran (Tabel 10).

Tabel 7. Furanilalkanon, furanaldehida, furanilalkenon, dan furanilalkenal

Komponen	Komponen
2-Acetylfuran	1-(5-Methyl-2-furanyl)1,2-propadion
1-(2-Furanyl)2-propanon	1-(5-Methyl-2-furanyl)1,2-butadion
1-(2-Furanyl)1-propanon	1-(Methyl-2-furanyl)1,2-propadion
1-(5-Methyl-2-furanyl)2-propanon	2-Furfural
1-(2-Furanyl)2-butanon	3-Methyl-2-furfural
2-Acetyl-5-methylfuran	4-Methyl-2-furfural
1-(2-Furanyl)3-butanon	5-Methyl-2-furfural
1-(2-Furanyl)1-butanon	Dimethyl-2-furfural
1-(5-Methyl-2-furanyl)2-butanon	5-Ethyl-2-furfural
1-(5-Methyl-2-furanyl)1-propanon	1-(2-Furanyl)1-propen-3-al
1-(2-Furanyl)3-pentanon	1-(5-Methyl-2-furanyl)1-propen-3-al
1-(5-Methyl-2-furanyl)3-butanon	1-(2-Furanyl)1-buten-3-on (<i>trans</i>)
1-(2-Furanyl)1,2-propadion	1-(2-Furanyl)1-buten-3-on (<i>cis</i>)
1-(5-Methyl-2-furanyl)4-pentanon	1-(5-Methyl-2-furanyl)1-buten-3-on

Sumber : Baltes dan Bochman (1987a)

Tabel 8. Furfuril alkohol, furfuril alkanoat, dan alkil furoat

Komponen	Komponen
4(3)-Methyl-2-furfurylalcohol	Furfurylethanoat
2-Furfurylalcohol	Furfurylpropanoat
5-methyl-2-furfurylalcohol	Methylfuroat
Hidroxymethylfurfural	Ethylfuroat
Furfurylmethanoat	(5-Methyl)-methylfuroat

Ada beberapa contoh produk reaksi Maillard yang khas dari serin dan treonin yang termasuk turunan furan dan furanon (Gambar 28).

Tabel 9. Furanon

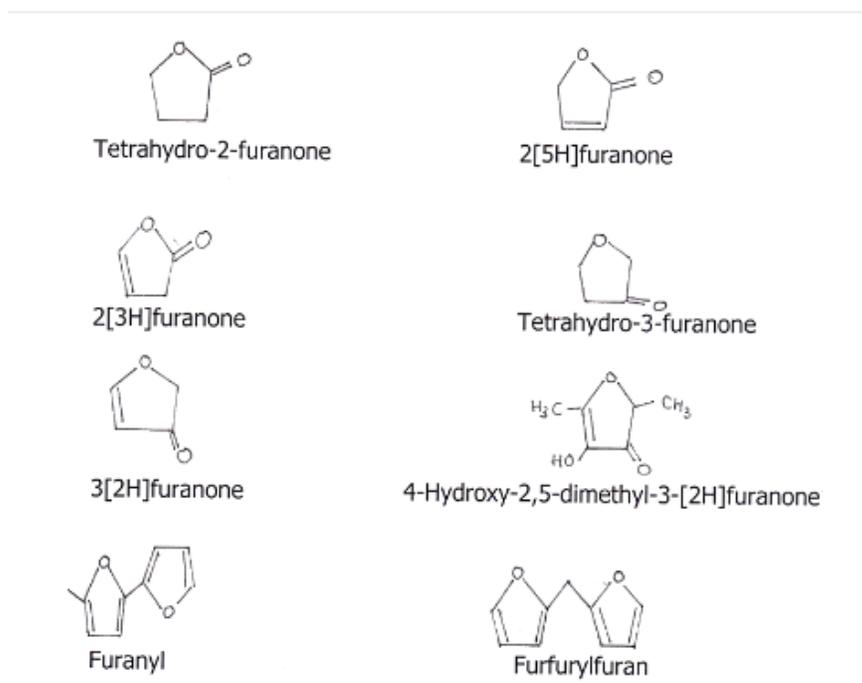
Komponen	Komponen
2-Methyltetrahydro-3-furanon	3,5-Dimethyl-2[5H]-furanon
2-Ethyltetrahydro-3-furanon	5-Methyl-2[5H]-furanon
2-Methyl-3[2H]-furanon	2[5H]-furanon
5-Methyl-2[3H]-furanon	3,4,5-Trimethyl-2[5H]-furanon
2,5-Dimethyl-3[2H]-furanon	3,4-Dimethyl-2[5H]-furanon
2-Methyltetrahydro-2-furanon	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3[2H]-furanon
Tetrahydro-2-furanon	

Sumber : Baltes dan Bochman (1987a)

Tabel 10. 3-(2-Furanil)furan dan 2-(2-Furfuril)furan

Komponen	Komponen
2-(2-Furanyl)furan	2-(3 or 4-Methyl-2-furfuryl)furan
2-(2-Furfuryl)furan	5-Methyl-2-(5-methyl-2-furfuryl)furan
2-(5-Methyl-2-furanyl)furan	2-(2-furfuryl)-5-furfural
2-(5-Methyl-2-furfuryl)furan	2-(5-Methyl-2-furfuryl)-5-furfural

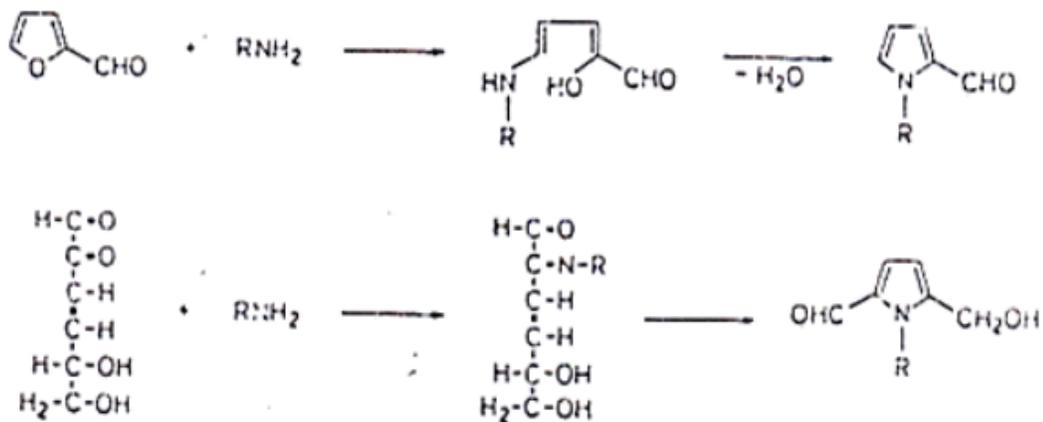
Sumber : Baltes dan Bochman (1987a)



Gambar 28. Beberapa contoh produk reaksi Maillard dari serin dan treonin yang termasuk furan dan furanon (Baltes dan Bochman, 1987a)

PIROL

Pirol merupakan aroma yang sangat penting di dalam bahan pangan. Ada dua cara kemungkinan pembentukan pirol pada reaksi Maillard (Gambar 29), yaitu (1) reaksi antara furan dengan amina atau asam amino, dan (2) reaksi antara 3-deoksiglukoson dengan asam amino (Baltes dan Bochman, 1897b).



Gambar 29. Mekanisme pembentukan pirol melalui reaksi Maillard (Baltes dan Bochman, 1987b)

Pirolisis serin dan treonin berkontribusi untuk pembentukan pirol. Aroma pirol, seperti aroma piridin atau *burnt* (alkil- atau asilpirol) serta aroma *pleasant smell* dan jamur pada N-furfurilpirol.

Lebih dari 70 alkilpirol yang diidentifikasi termasuk pirolalkanon, pirolaldehida, furfuryl- dan furanipirol, pirolizin, dan N-pirolalkanol. Pada kenyataannya, semua alkilpirol dan N-pirolalkanol diperoleh dari penyangraian serin dan treonin saja. Pada kondisi ini terdapat 8% atau 16% komponen yang berasal dari serin dan treonin saja, tanpa ada sukrosa. Alkilpirol dan N-pirolalkanol dibentuk lewat degradasi pirolisis serin dan treonin. Adapun pirol yang mengandung furan atau gugus asil, maka dihasilkan dengan adanya gula selama

proses penyangraian. Pada Tabel 11 ditunjukkan turunan alkilpirol yang dibentuk dari penyangraian serin, treonin, dan sukrosa.

Tabel 11. Alkilpirol

Komponen	Komponen
1-Methylpyrrole	2,5-Dimethylpyrrole
1-Ethylpyrrole	2-Ethylpyrrole
1,2-Dimethylpyrrole	2,3(4)-Dimethylpyrrole
1n-Propylpyrrole	2,4(3)-Dimethylpyrrole
1-Ethyl-2-methylpyrrole	2-Ethyl-5-methylpyrrole
1,3-Dimethylpyrrole	3-Ethylpyrrole
1-Ethyl-3-methylpyrrole	2,3(4),5-Trimethylpyrrole
Trimethylpyrrole	2-Ethyl-4(3)-methylpyrrole
2-Methyl-1n-propylpyrrole	2-Ethyl-3(4)-methylpyrrole
1-Ethyl-2,5-dimethylpyrrole	2n-Propylpyrrole
1-Ethyl-2,3(4)-dimethylpyrrole	2-Ethyl-di-methylpyrrole
1n-Pentylpyrrole	5-Methyl-2n-propylpyrrole
1-Isopentylpyrrole	Ethyltrimethyl or Diethylmethylpyrrole
2,5-Dimethyl-1n-propylpyrrole	Ethyl-dimethylpyrrole
2,3(4)-Dimethyl-1n-propylpyrrole	4(3)-Methyl-2n-propylpyrrole
Pyrrole	3-Ethylmethylpyrrole
2-Methylpyrrole	3-Ethyl-di-methylpyrrole
3-Methylpyrrole	3n-Propylpyrrole

Sumber : (Baltes dan Bochman, 1987b)

Asilpirol juga diperoleh dari penyangraian serin dan treonin. Terdapat lima 2-asilpirol, tiga 2-formilpirol dan dua propionilpirol yang merupakan komponen volatil dari kopi sangrai. Apabila dilakukan penyangraian hidroksiasamamino dengan sukrosa, maka diperoleh 1-(1-pirolil)2-propanon dan 1-(1-pirolil)2-butanon (Tabel 12).

Pada Tabel 12 terdapat dua 5-asil-2,3-dihidro[2H]-pirolizin, yaitu satu dari turunan asetil dan yang lainnya merupakan turunan formil. Pembentukan turunan asetil tersebut merupakan hasil reaksi antara sukrosa dengan treonin, sedangkan pembentukan turunan formil berasal dari reaksi antara sukrosa dengan serin pada kondisi penyangraian. Pembentukan komponen-komponen ini melalui

Reaksi Maillard

degradasi pirolitik hidroksi-asamamino dengan 6 fragmen karbon dari gula.

Tabel 12. Pirolalkanon, pirolaldehida, dan 2,3-dihidro[1H]-pirolizin

Komponen	Komponen
2-Acetyl-1-methylpyrrole	2-Acetyl-5-methylpyrrole
1-(1-Pyrrolyl)-2-propanone	5-Methyl-2-pyrrolealdehyde
1-(1-Pyrrolyl)-2-butanone	4(3)-Methyl-2-pyrrolealdehyde
2-Acetylpyrrole	2-Acetyl-di-methylpyrrole
2-Pyrrolealdehyde	5-Acetyl-2,3-dihydro[1H]-pyrrolizine
1-(2-Pyrrolyl)-1-propanone	5-Formyl-2,3-dihydro[1H]-pyrrolizine
2-Acetyl-4(3)-methylpyrrole	

Sumber : (Baltes dan Bochman, 1987b)

Pada Tabel 13 diidentifikasi senyawa pirol yang mengandung furan. Ada dua senyawa penting yang merupakan aroma kopi, yaitu furfurylpirol dan furanilpirol. Senyawa-senyawa ini tidak dapat dibentuk hanya dengan penyangraian serin dan treonin tanpa adanya sukrosa.

Tabel 13. 1-(2-Furfuryl)pirol dan 1-(2-furanil)pirol

Komponen	Komponen
1-(3- or 4-Methyl-2-furfuryl)pyrrole	1-(2-Furfuryl)2-acetylpyrrole
1-(2-Furfuryl)pyrrole	1-(Methyl-2-furfuryl)2-acetylpyrrole
1-(5-Methyl-2-furfuryl)pyrrole	Methyl-1-(2-furfuryl)2-pyrroladehyde
1-(2-Furfuryl)2-pyrrolealdehyde	1-(2-Furanyl)pyrrole

Sumber : (Baltes dan Bochman, 1987b)

Ada beberapa contoh senyawa yang merupakan turunan pirol dari reaksi antara serin, treonin, dan sukrosa (Gambar 30).



Gambar 30. Beberapa contoh produk reaksi Maillard dari serin dan treonin yang termasuk turunan pirol (Baltes dan Bochman, 1987b)

Selama reaksi antara treonin, serin, dan sukrosa pada kondisi penyangraian juga terdapat sembilan 1-(pirolil)alkanol yang menyebabkan aroma *unpleasant burnt smell*. Selain itu Chen dan Ho (1998) mengidentifikasi 1(2-furfuril)-1H-pirol dan 1-(2-furfuril)pirol-2-karboksaldehida dari penyangraian serin dan ribosa yang menghasilkan aroma *popcorn*.

PIRAZIN

Pirazin adalah komponen yang berkontribusi untuk menghasilkan aroma ketika bahan pangan dipanaskan pada suhu tinggi dan kering atau dengan disangrai. Komponen α -aminokarbonil yang dihasilkan dari reaksi antara senyawa dikarbonil dengan asam amino atau amina selama degradasi Strecker adalah prekursor pirazin. Selain itu, pirazin juga dapat dihasilkan dari proses pirolisis β -hidroksiasamamino, seperti serin dan treonin. Pirazin dapat terbentuk tanpa ada gula pereduksi. Ada beberapa senyawa turunan pirazin yang dapat dihasilkan dari reaksi antara serin-ribosa dan serin-glukosa (Tabel 14).

Dihidropirazin merupakan senyawa intermediet untuk pembentukan pirazin. Senyawa intermediet ini bereaksi dengan

aldehid atau keton untuk menghasilkan berbagai macam pirazin yang tersubstitusi. Senyawa-senyawa pirazin tersubstitusi dapat dihasilkan secara sintesis dengan cara pirazin yang tersubstitusi alkil dipanaskan pada suhu 100°C selama 4 jam menggunakan sistem model yang mengandung aseton, amonium asetat, dan rantai panjang aldehida, seperti pentanal dan heksanal yang merupakan produk oksidasi lipid.

Tabel 14. Beberapa senyawa turunan pirazin yang dihasilkan dari reaksi serin-ribosa dan serin-glukosa

Komponen	Komponen
Pyrazine	2-Acetylpyrazine
Methylpyrazine	2-(2-Furfuryl)pyrazine
2,5-Dimethylpyrazine	2-(2-Furfuryl)5-methylpyrazine
Ethylpyrazine	2-(2-Furfuryl)6-methylpyrazine
2,3-Dimethylpyrazine	2-(2-Furfuryl)-3,5-dimethylpyrazine
2-Ethyl-6-methylpyrazine	2-[5-(hydroxymethyl)furfuryl]-3,5-dimethylpyrazine
Trimethylpyrazine	

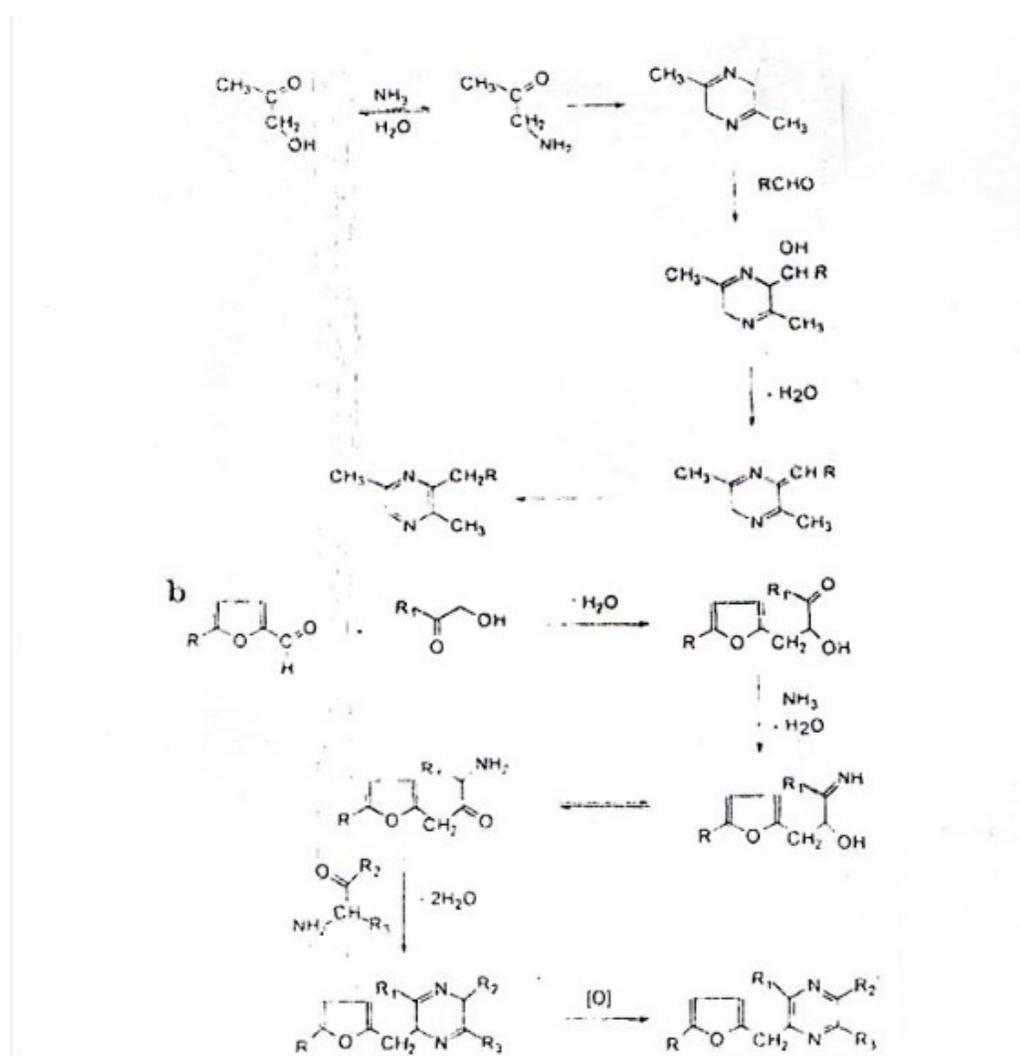
Sumber : Chen dan Ho (1998)

Mekanisme pembentukan pirazin yang tersubstitusi dapat dilihat pada Gambar 31 (Chen dan Ho, 1998) menggunakan 2-furfural atau 5-(hidroksimetil)-2-furfural untuk menghasilkan senyawa bisiklik pirazin yang dapat dilihat pada Tabel 15 dan Gambar 32.

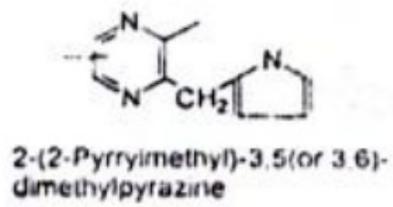
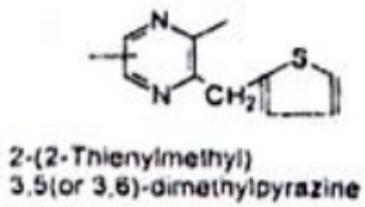
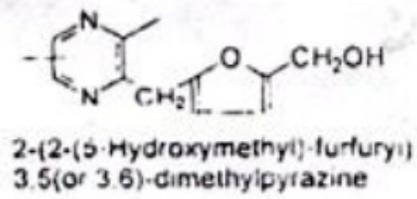
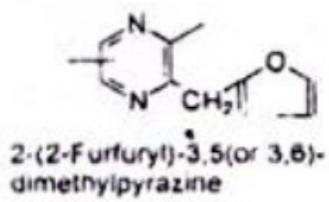
Tabel 15. Komponen bisiklik pirazin

Komponen
2-(2-Furfuryl)-3,5-dimethylpyrazine
2-(2-Furfuryl)-3,6-dimethylpyrazine
2-[5-(Hydroxymethyl)furfuryl]-3,5-dimethylpyrazine
2-[5-(Hydroxymethyl)furfuryl]-3,6-dimethylpyrazine
2-(2-Thienylmethyl)-3,5-dimethylpyrazine
2-(2-Thienylmethyl)-3,6-dimethylpyrazine
2-(2-Pyrrylmethyl)-3,5-dimethylpyrazine
2-(2-Pyrrylmethyl)-3,6-dimethylpyrazine

Sumber : Chen dan Ho (1998)



Gambar 31. Mekanisme pembentukan pirazin (a) Pembentukan pirazin dengan sistem model aseton, amonium asetat, dan aldehida; (b) Pembentukan pirazin bisiklik dengan 2-(2-furfuryl)-pyrazine menggunakan serin (Chen dan Ho, 1998)



Gambar 32. Beberapa contoh senyawa bisiklik pirazin Chen dan Ho (1998)

KEKHASAN PRODUK REAKSI MAILLARD dari ASAM AMINO FENILALANIN

Produk reaksi Maillard dari asam amino fenilalanin dapat dihasilkan pada pemanasan 150, 200, dan 250°C. Produk yang dihasilkan dapat berupa turunan furan, pirazin, pirol, aromatik, piridin, dan imidazol (Tabel 16) (Keyhani dan Yaylayan, 1996).

Tabel 16. Produk reaksi Maillard dari asam amino fenilalanin

Komponen	Komponen
Furan	N-(2-phenethyl)acetamide
2-2'-methylene-bis(5-methyl)furan	benzenepropionic acid
2-ethylfuran	Styrene
2-furancarboxaldehyde	N-(phenethyl)formamide
2,5-dimethylfuran	Benzeneethanol
2-furanmethanol	<i>trans,trans</i> -1,4-diphenyl-1,3-butadiene
1-(2-furanyl)ethanone	Methylbenzene
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	Ethylbenzene
3-phenylfuran	1,1-diphenylpropene

Tabel 16. Lanjutan

Pyrazine	Pyridine
3,4-dimethylpyrrolol[1,2-alpha]pyrazine	3-phenylpyridine
2,6-dimethylpyrazine	4-(phenylmethyl)pyridine
trimethylpyrazine	3,5-diphenylpyridine
	naphthalene
Pyrrole	2'-phenylpyrrollo[4,5-alpha]-3,4-dihydronaphthalene
2-methyl-1H-pyrrole	1(2)-naphthaleneamine
1-(1H-pyrrol-2-yl)ethanone	N-methylnaphthaleneamine
1-(2-furanylmethyl)-1H-pyrrole	aminoanthracene
	N-phenethyl-1(2)-naphthaleneamine
Aromatic	N-phenethyl-N-methyl-1(2)-naphthaleneamine
1-1'-(1,2-ethanedyl)bis(benzene)	
1-propynylbenzene	Miscellaneous Compound
benzenemethanamine	1,2-dimethyl-1H-imidazole
phenethylamine	lactone
benzeneacetonitrile	pyranone
benzenepropanitrile	acetic acid
phenylacetaldehyde	1-hydroxy-2-propanone

Sumber : Keyhani dan Yaylayan (1996)

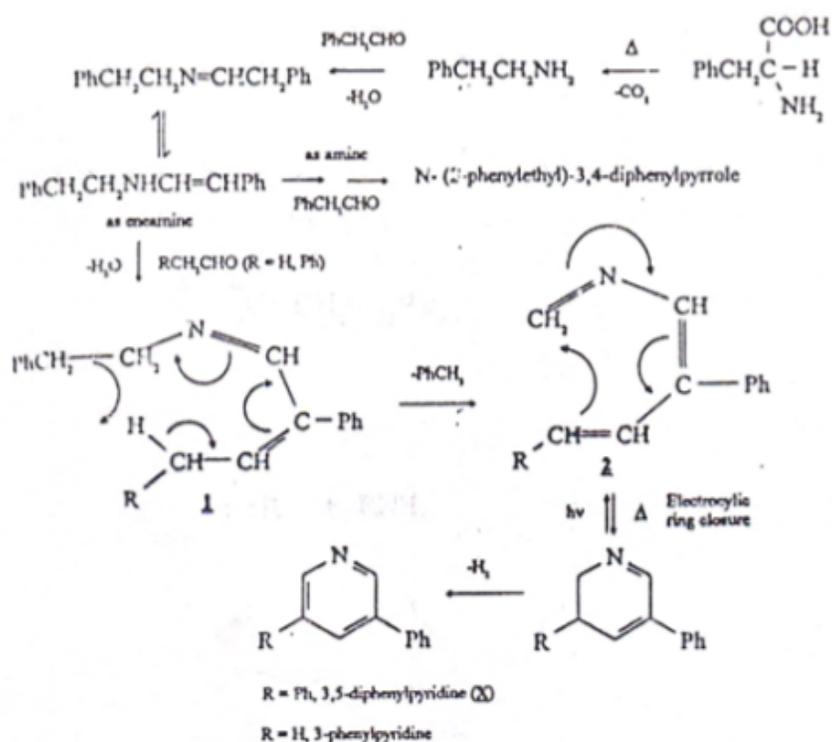
Mekanisme pembentukan produk reaksi Maillard dari asam amino fenilalanin dapat berlangsung secara : (1) pembentukan 3,5-difenilpiridin dan 3-fenilpiridin; (2) pembentukan turunan piridin yang tersubstitusi pada posisi 4; dan (3) pembentukan 1- dan 2-aminonaphthalene yang tersubstitusi N.

MEKANISME PEMBENTUKAN 3,5-DIFENILPIRIDIN dan 3-FENILPIRIDIN

Pembentukan 3,5-difenilpiridin dan 3-fenilpiridin diawali dengan proses dekarboksilasi dari asam amino fenilalanin membentuk fenetilamin. Fenetilamin bereaksi dengan

Reaksi Maillard

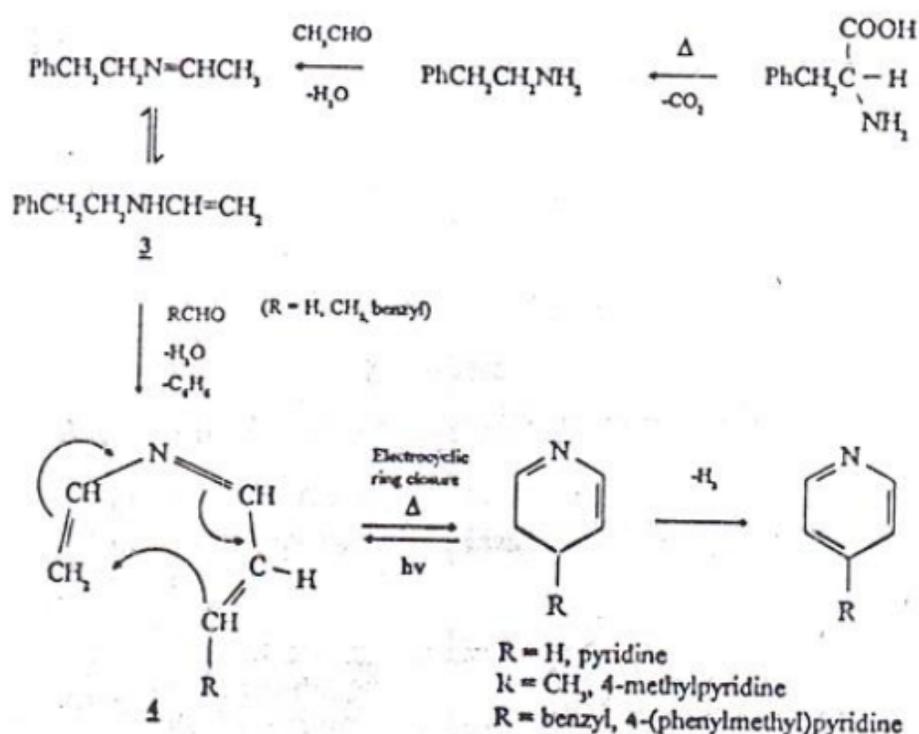
fenilasetaldehyda yang dihasilkan melalui degradasi Strecker membentuk senyawa imin. Selanjutnya terjadi penataan ulang atau *rearrangement* senyawa imin membentuk enammin. Enamin ini selanjutnya berkonjugasi dengan *ring* benzen. Apabila enamin bereaksi dengan fenilasetaldehyda sebagai nukleofilik membentuk N-(2-fenetil)-2,4-difenilpirol. Adapun apabila enamin bereaksi senyawa yang bertindak sebagai nukleofilik, seperti fenilasetaldehyda atau asetaldehyda, maka dapat menghasilkan senyawa **(1)** (Gambar 33). Intermediet ini kehilangan satu molekul stirena membentuk triena **(2)**. Triena yang masih merupakan *ring* terbuka dapat dilakukan penutupan *ring* dengan cara elektrostatis. Penutupan *ring* triena menghasilkan 3,5-difenilpiridin dan 3-fenilpiridin.



Gambar 33. Mekanisme pembentukan 3,5-difenilpiridin dan 3-fenilpiridin (Keyhani dan Yaylayan, 1996)

MEKANISME PEMBENTUKAN TURUNAN PIRIDIN YANG TERSUBSTITUSI PADA POSISI 4

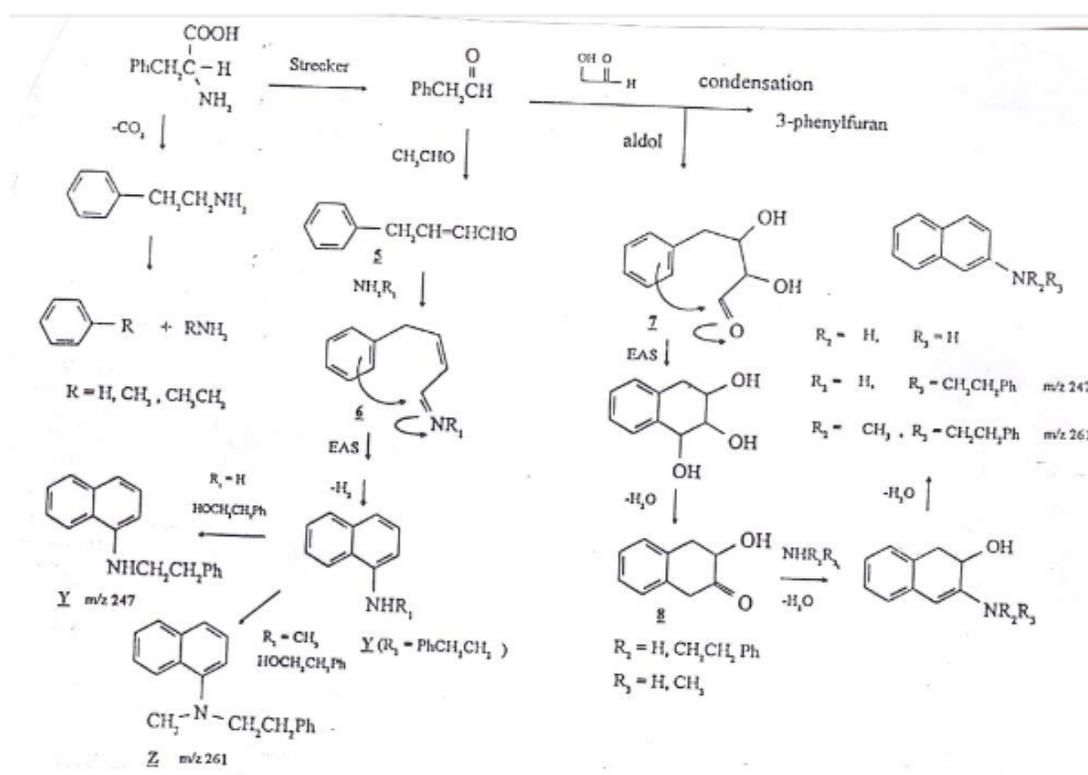
Pembentukan turunan piridin yang tersubstitusi pada posisi 4 hampir sama mekanismenya seperti pembentukan 3,5-difenilpiridin dan 3-fenilpiridin. Mekanismenya dimulai dengan terjadinya dekarboksilasi dari asam amino fenilalanin membentuk fenetilamin. Fenetilamin bereaksi dengan senyawa yang bertindak sebagai nukleofilik, seperti fenilasetaldehida, asetaldehida, atau formaldehida membentuk senyawa imin. Intermediet imin mengalami penataan ulang membentuk enamine (**3**). Enamine bereaksi dengan senyawa turunan aldehida, seperti fenilasetaldehida, asetaldehida, atau formaldehida membentuk triena (**4**) setelah kehilangan satu molekul benzene. Triena yang merupakan *ring* terbuka melakukan penutupan dengan reaksi elektrosiklik dan aromatisasi membentuk piridin, 4-metilpiridin, dan 4-(fenilmetil)piridin (Gambar 34).



Gambar 34. Mekanisme pembentukan turunan piridin yang tersubstitusi pada posisi 4 (Keyhani dan Yaylayan, 1996)

MEKANISME PEMBENTUKAN 1- dan 2-AMINONAPHTHALENE YANG TERSUBSTITUSI N

Pembentukan 1- dan 2-aminonaphthalen diawali dengan asam amino fenilalanin mengalami dekarboksilasi membentuk fenetilamin. Fenetilamin bereaksi dengan fenetilasetaldehyda dan asetaldehyda membentuk α,β -aldehida tidak jenuh (**5**). Senyawa 5 bereaksi dengan asam amino primer membentuk senyawa α,β -imin tidak jenuh (**6**). Pada senyawa 6 terjadi reaksi substitusi aromatik elektrofilik membentuk senyawa target. Dari senyawa target ini terbentuk 1(2)-(N-fenetil)naphthalenamin(**Y**) dan 1(2)-(N-fenetil-N-metil)naphthalenamin (**Z**) (Gambar 35). Alternatif yang lain fenilasetaldehyda bereaksi dengan benzenetanol membentuk intermediet α,β -dihidroksialdehida (**7**). Senyawa 7 mengalami reaksi substitusi aromatik elektrofilik dan dehidrasi membentuk hidroksi beta-tetralon [3,4-dihidro-3-hidroksi-2(1H)-naphthalenon] (**8**) (Gambar 35).



Gambar 35. Mekanisme pembentukan 1- dan 2-aminonaphthalen yang tersubstitusi N (Keyhani dan Yaylayan, 1996)

PRODUK PANGAN DENGAN CITARASA HASIL REAKSI MAILLARD

Produk-produk pangan dengan citarasa hasil reaksi Maillard diantaranya adalah kecap, olahan daging, roti, dan kopi. Produk-produk pangan ini tidak menghasilkan citarasa yang lezat apabila tidak terjadi reaksi Maillard.

KECAP

Kecap adalah salah satu produk pangan berbentuk cairan yang dibuat dari kacang kedelai sebagai bahan utama dan substrat-substrat lain, seperti garam, gula, gandum, dan bumbu-bumbu. Di Indonesia, kecap digunakan sebagai penambah aroma dan rasa atau penyedap berbagai jenis makanan yang dicampurkan ke dalam masakan atau ditambahkan sebagai penambah rasa pada saat makanan disantap.

Pembuatan Kecap

Di Indonesia dikenal dua jenis kecap, yaitu kecap asin dan kecap manis. Kecap manis terbagi atas dua macam lagi, yaitu kecap manis cair dan kecap manis kental. Pada perkembangannya sekarang, masyarakat Indonesia lebih menyukai kecap manis kental.

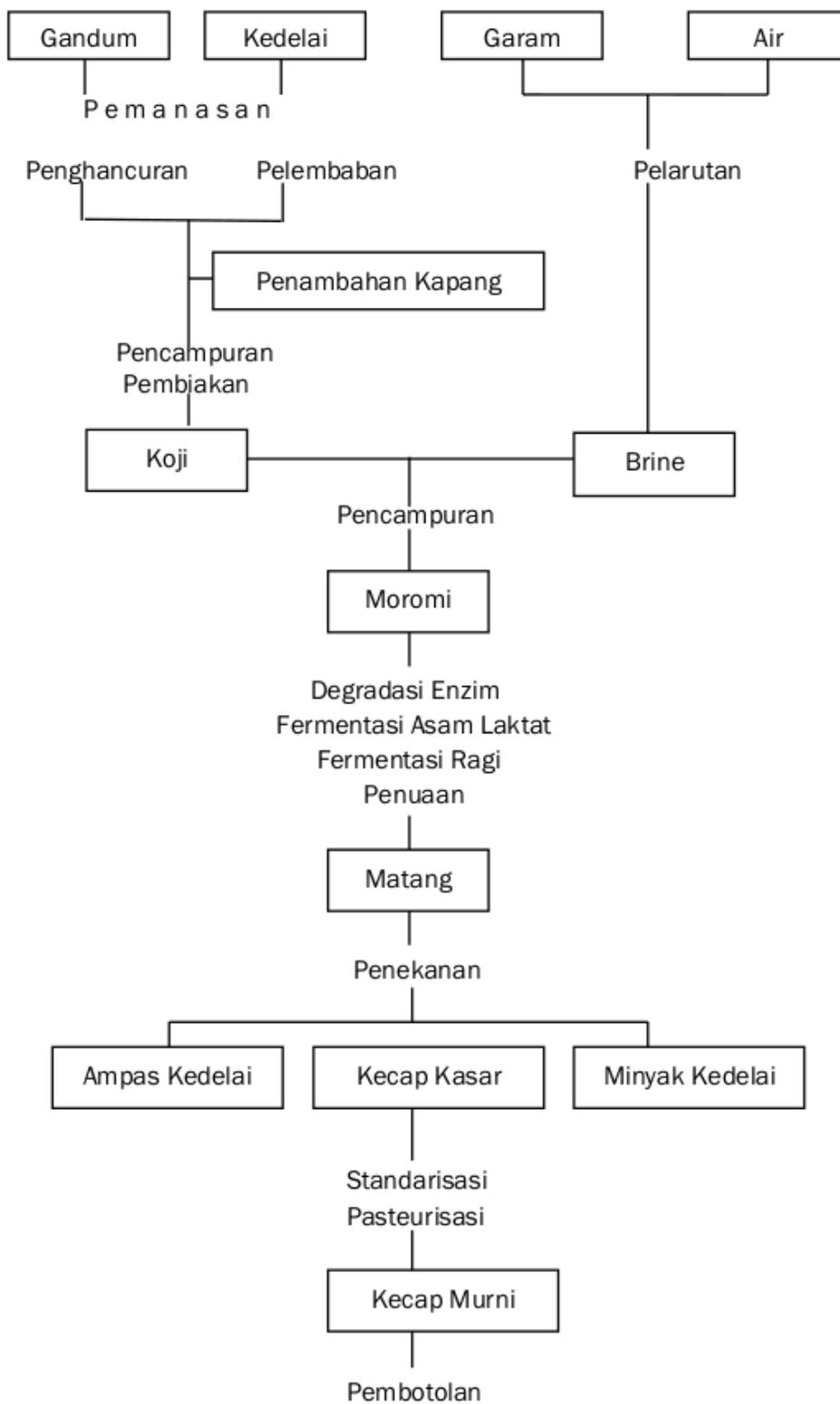
Perbedaan antara kecap asin dan kecap manis terletak pada jumlah garam dan gula yang ⁵ditambahkan. Menurut Steinkraus (1983), kecap asin memiliki kandungan garam 18 - 21 % ¹ dan kandungan gula 4 -19 %, sedangkan kecap manis mengandung gula 26 - 61 % dan garam 3 - 6 %.

Pada dasarnya kecap asin dapat dibedakan atas kecap Jepang dan kecap China. Secara umum pembuatan kecap Jepang dan kecap China adalah sama, yaitu melalui tahap proses pemanasan terhadap bahan baku (kedelai dan gandum), pembuatan koji oleh kapang, fermentasi moromi (penambahan larutan garam, fermentasi asam laktat, dan fermentasi ragi) dan pasteurisasi atau pemasakan. Proses pembuatan kecap Jepang dapat dilihat pada Gambar 36 dan proses pembuatan kecap China dapat dilihat pada Gambar 37.

Menurut Rolling (1995), penambahan gandum pada kecap Jepang menggunakan jumlah yang lebih besar dibandingkan dengan kecap China. Hal ini nantinya akan berpengaruh terhadap warna dan citarasa kecap yang dihasilkan.

Kecap Jepang dan kecap China berkembang ke mancanegara termasuk Indonesia. Kecap dikenal orang Indonesia melalui imigran-imigran China beberapa abad yang lalu. Pertama-tama kecap hanya dihasilkan oleh orang-orang China sebagai tradisi/kebiasaan masyarakat China. Kemudian kebiasaan ini mempengaruhi budaya orang Indonesia untuk menggunakan kecap dalam masakannya.

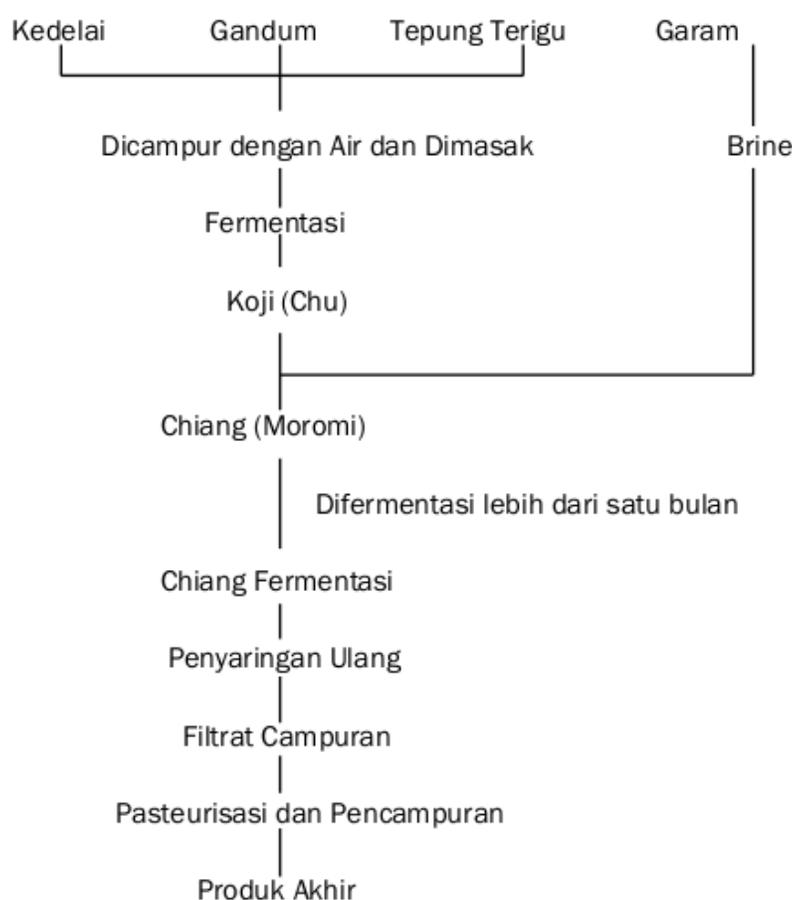
Pada kenyataannya orang Indonesia tidak hanya sebagai pengguna, tetapi juga sebagai pembuat kecap. Secara umum pembuatan kecap Indonesia hampir sama dengan proses pembuatan kecap Jepang dan kecap China. Perbedaannya, kecap Indonesia tidak menggunakan gandum, serta untuk kecap manis biasanya ditambahkan gula merah dan bumbu-bumbu penyedap. Secara garis besarnya pengolahan kecap Indonesia dapat dilihat pada Gambar 38.



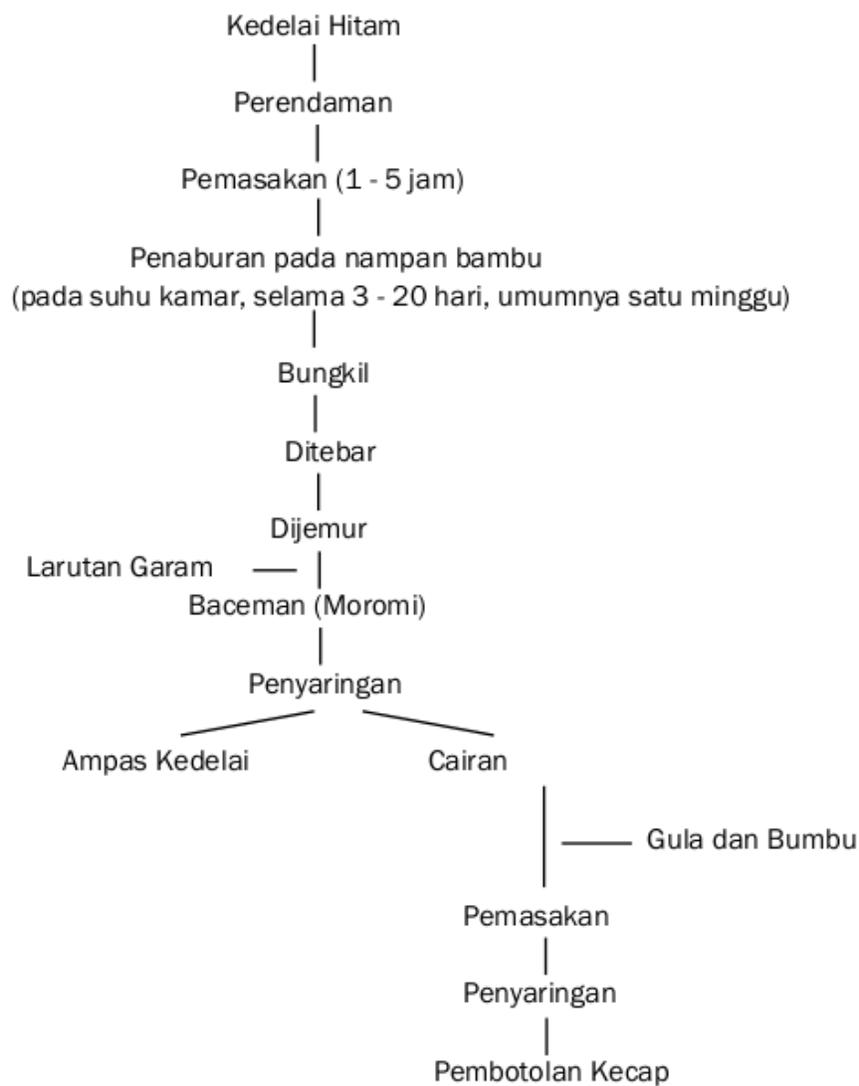
Gambar 36. Pembuatan kecap Jepang (Nunomura dan Sasaki, 1992)

Jenis-jenis kecap yang telah diterangkan di atas adalah jenis kecap fermentasi. Menurut Nunomura dan Sasaki (1992), kecap juga dapat dibuat secara kimiawi, yaitu dengan hidrolisis asam. Kecap jenis ini banyak dijual di Eropa, Amerika, dan Kanada.

1 Pembuatan kecap secara hidrolisis asam pada prinsipnya adalah hidrolisis protein dengan menggunakan asam, sehingga dihasilkan peptida dan asam-asam amino. Proses pembuatan dengan cara hidrolisis asam membutuhkan waktu yang singkat karena hanya melalui tahap hidrolisis asam.



Gambar 37. Pembuatan kecap China (Chiang you) (Yue, 1990)



Gambar 38. Pembuatan kecap manis Indonesia (Prasetyo, 1996)

Komposisi Kimia

Komposisi kimia pembentuk kecap perlu diketahui peranannya dalam pembentukan citarasa yang dihasilkan, khususnya citarasa hasil reaksi Maillard. Oleh karena itu, prekursor yang harus ada dalam pembuatan kecap adalah asam amino dan gula pereduksi. Prekursor-prekursornya ini dapat diperoleh dari bahan utama dan bahan pembantu dalam pembuatan kecap.

Bahan utama pembuatan kecap adalah kacang kedelai. Komposisi kimia kacang kedelai dapat dilihat pada Tabel 17.

4
Tabel 17. Komposisi kimia kacang kedelai per 100 gram

Komposisi	Jumlah (%)
Abu	7,5
Protein	34,9
Lemak	18,7
4 Karbohidrat	34,8

Sumber : Direktorat Gizi, Departemen Kesehatan RI (1981)

Komponen kimia kedelai yang sangat berperan dalam proses pembentukan citarasa dari hasil reaksi Maillard adalah protein dan karbohidrat yang cukup besar jumlahnya. Selain itu, lemak juga berfungsi dalam pembentukan citarasa dengan adanya degradasi lipida.

Protein, karbohidrat, dan lipid akan mengalami degradasi selama proses pengolahan. Degradasi protein selama proses pengolahan akan menghasilkan asam amino dan peptida. Untuk data mengenai peptida apa saja yang terbentuk selama proses pembuatan kecap belum ada. Disini akan disajikan data mengenai asam amino kacang kedelai selama fermentasi maromi dan beberapa jenis kecap (Tabel 18 dan 19).

Berdasarkan Tabel 18 dan 19, jumlah asam amino mengalami penurunan setelah terbentuk kecap dibandingkan masih pada tahap fermentasi. Penurunan asam amino yang paling tajam adalah pada kecap manis. Hal ini diduga karena pada kecap manis, asam amino lebih banyak bereaksi dengan gula pereduksi dibandingkan dengan kecap asin dan kecap Jepang. Misalnya pada fermentasi maromi satu bulan, jumlah asam amino aspartat sebesar 6,89 % (w/w), sedangkan pada kecap manis hanya sebesar 0,03 % (w/w), kecap asin sebesar 0,425 % (w/w), dan kecap Jepang sebesar 0,58 % (w/w). Terlihat terjadi penurunan asam amino aspartat yang sangat tajam pada kecap manis. Hal ini membuktikan bahwa asam amino pada kecap manis banyak yang bereaksi dengan gula.

Tabel 18. Perubahan asam amino selama proses moromi

Asam Amino Bebas	Waktu Fermentasi (bulan)			
	0	1	2	3
Aspartat	6,26	6,89	4,69	3,64
Treonin	2,58	3,55	2,04	0,37
Serin	4,04	4,13	3,72	0,20
Glutamat	7,05	14,33	9,49	4,97
Glisin	1,86	3,12	3,16	1,93
Alanin	5,49	13,13	11,16	7,27
Valin	3,12	5,02	3,77	2,62
Metionin	0,56	0,83	0,58	0,53
Isoleusin	1,31	2,48	3,27	2,62
Leusin	2,10	4,82	3,27	2,62
Tirosin	0,86	1,27	0,93	1,05
Fenilalanin	0,76	2,93	2,24	1,55
Histidin	1,59	2,04	1,63	1,19
Lisin	0,76	1,41	2,45	1,50
Arginin	0,35	1,64	2,38	2,08

Sumber : Husain (1996)

4

Tabel 19. Kandungan asam amino beberapa jenis kecap (g/100g)

Asam Amino	Kecap Asin	Kecap Manis	Kecap Jepang
Aspartat	0,425	0,030	0,58
Treonin	0,212	0,009	0,23
Serin	0,290	0,013	0,50
Glutamat	0,626	0,100	1,45
Prolin	0,162	0,010	0,63
Glisin	0,149	0,005	0,24
Alanin	0,301	0,019	0,35
Valin	0,305	0,015	0,35
Metionin	0,080	0,000	0,06
Isoleusin	0,288	0,019	0,33
Leusin	0,410	0,021	0,52
Tirosin	0,152	0,022	0,07
Fenilalanin	0,240	0,016	0,25
Lisin	0,272	0,010	0,42
Histidin	0,090	0	0,07
Arginin	0,269	0	0,13
Triftofan	0	0	0,04
Sistein	0	0	0,07

Sumber : Judoamidjojo (1986)

5 Gula pereduksi yang bereaksi dengan asam amino¹ untuk menghasilkan komponen citarasa khas reaksi Maillard dapat berasal dari gula merah yang ditambahkan pada kecap manis. Komposisi berbagai jenis gula merah dapat dilihat pada Tabel 20.

5 Tabel 20. Komposisi gula pada gula aren, gula tebu, gula kelapa, dan molase

Kompoisasi Gula	Gula Aren ^a	Gula Kelapa ^b	Gula Tebu ^c	Molase ^d
5 Sukrosa (%)	68,9	77,1	96,0	40,0
Glukosa (%)	3,1	5,8	-	9,0
Fruktosa	4,1	6,5	-	6,5

Keterangan : - = tidak ada data mengenai hal tersebut

Sumber :^aKusumah (1992)

^bNurhayati (1992)

^cBrekhman dan Nesterenko (1983)

^dPuturau (1985)

Kandungan gula merah ini sangat berpengaruh pada citarasa kecap yang dihasilkan. Seperti yang telah dijelaskan di atas, bahwa jumlah asam amino cenderung menurun tajam pada kecap manis. Gula pereduksi yang bereaksi dengan asam amino tidak hanya berasal dari gula merah, tetapi juga berasal dari kacang kedelai. Hal ini dapat diduga dengan mengetahui kandungan gula pada fermentasi maromi (Tabel 21).

Tabel 21. Kandungan gula selama fermentasi maromi

Gula	Fermentasi	
	1 bulan	2 bulan
Rafinosa (% bk)	51,71	41,45
Sukrosa (% bk)	*	*
Glukosa (% bk)	0,64	*
Fruktosa (% bk)	0,60	1,17
Galaktosa (% bk)	-	0,88
Arabinosa (% bk)	*	0,27
Xilosa (% bk)	-	0,71

Keterangan : - = tidak ada

*= kurang dari 0,01 %

Sumber : Husain (1996)

Kandungan gula pada kacang kedelai - yang didekati dengan kandungan kacang kedelai selama fermentasi moromi - memang jumlahnya secara umum lebih kecil dibandingkan dengan gula pada gula merah. Jadi, selain gula yang berasal dari gula merah, gula yang berasal dari degradasi kacang kedelai selama fermentasi juga berperan untuk bereaksi dengan asam amino selama reaksi Maillard.

Citarasa Kecap

Penelitian awal mengenai citarasa kecap Jepang dilakukan oleh Tawara pada tahun 1887, kemudian dilanjutkan oleh Yukawa tahun 1916 (Yokotsuka, 1960). Mulanya mereka beranggapan bahwa leusin adalah senyawa yang berperan terhadap citarasa kecap Jepang, dan penelitian selanjutnya yang mereka lakukan didapatkan bahwa senyawa keton dan aldehyd pun berperan terhadap pembentukan citarasa kecap Jepang. Sejalan dengan berkembangnya alat instrumen untuk analisis bahan pangan, maka sejak awal tahun 1950 penelitian mengenai citarasa kecap Jepang telah intensif dilakukan dan telah berhasil diisolasi sekitar 300 komponen citarasa kecap Jepang (Yokotsuka, 1960).

Diketahui bahwa reaksi pencoklatan merupakan jalur pembentukan citarasa kecap Jepang selama proses moromi, pasteurisasi, dan penyimpanan. Studi mengenai reaksi pencoklatan pada kecap Jepang telah banyak dilakukan dan review yang sangat lengkap dituliskan oleh Yokotsuka (1960 dan 1986) yang menyatakan bahwa pembentukan citarasa pada kecap seiring dengan terjadinya pembentukan warna kecap. Reaksi pembentukan warna kecap ini yang sangat berperan pada citarasa kecap Jepang (Nonumura dan Sasaki, 1992). Reaksi pencoklatan non enzimatis diduga juga merupakan jalur pembentukan citarasa kecap manis pada saat pemanasan, yaitu terjadinya reaksi antara gula pereduksi dari gula merah dan gula yang dihasilkan dari degradasi kedelai dengan senyawa beramino hasil dekomposisi protein pada proses moromi.

Secara umum komponen volatil pembentuk citarasa kecap dapat dikelompokkan menjadi senyawa furan, pirol, piridin, pirazin, alkohol alifatik, asam, asam lemak, senyawa karbonil, ester, turunan benzena, dan senyawa berklor (Charalambous, 1992; Wiratma, 1995).

Jika dibandingkan dengan kecap Jepang, maka komponen dominan yang menyusun komponen volatil kecap manis sangat berbeda dengan komponen yang menyusun komponen volatil kecap Jepang. Secara proporsional, komponen volatil yang dominan pada kecap manis adalah 2 dan 3 metil butanal (17,7 - 23,39%), kecap Jepang (0,03%); 2,5-dimetil-4-hidroksi-3(2H)-furanon (0,07 - 0,93%), kecap Jepang (0,004%); asam asetat (16,58 - 21,65 %), kecap Jepang (0,21%); 1(1H-pirol-etanon (1 - 1,78%), kecap Jepang (0,002%); feniletil alkohol (0,16%), kecap Jepang (0,0004%). Senyawa lain yang dominan pada kecap manis dan terdapat pada jumlah yang sangat sedikit pada kecap Jepang adalah 2,3 butandion (0,92 - 1,63%), 2-furankarboksaldehid (7,94 - 13,67%), 5-metil-2-furankarboksaldehid (1,2 - 1,65%), 2-furanmetanol (4,31 - 5,53%), 2,6-dimetilpirazin (0,9 - 2,72%), 2-metil-3(2H)furanon (2,4 - 3,91%), dan anetol (1,01 - 1,52%). Senyawa lain yang dominan pada kecap Jepang dan tidak terdapat pada kecap manis adalah senyawa 5-metil-4-hidroksi-3(2H)-furanon (0,26%), dan 2(5)-etil-5(2)metil-4-hidroksi-3(2H)-furanon (0,23%). Selain itu senyawa gliserol (1,02%) dan asam asetat (0,2%) tinggi pada kecap Jepang (Husain, 1996).

Komponen volatil yang dominan pada kecap manis yang memberikan aroma khas pada kecap manis adalah senyawa 2-metildihidro-3(2H)-furanon (Wiratma, 1995), sedangkan komponen volatil utama yang memberikan aroma khas kecap Jepang adalah senyawa 4-etilguaiakol dan 2(5)-etil-5(2)metil-4-hidroksi-3(2H)-furanon (HEMF). Senyawa 4-etilguaiakol memberikan aroma khas kecap Jepang, senyawa HEMF memiliki aroma karamel. Kedua senyawa ini terbentuk selama fermentasi garam (Nonumura dan Sasaki, 1992).

Berdasarkan persentase komponen volatil kecap manis dan kecap Jepang, maka dapat dikatakan bahwa alkohol yang terdiri dari senyawa etanol, metanol, isobutil alkohol merupakan komponen yang dominan pada kecap Jepang. Selain itu, komponen asam produk fermentasi, seperti asam asetat dan asam laktat juga mendominasi komponen volatil kecap Jepang. Komponen dominan pada kecap manis adalah aldehid, asam, furan, dan pirazin. Dari proporsi dan jenis komponen volatil penyusun kecap manis dan kecap Jepang dapat dikatakan bahwa proses moromi sangat berperan dalam pembentukan komponen volatil kecap Jepang, sedangkan penambahan gula merah dan bumbu yang disertai dengan pemanasan kecap manis berperan terhadap pembentukan komponen volatil kecap manis. Senyawa 2 dan 3-metilbutanal merupakan senyawa dominan pada salah satu kecap komersial yang paling disukai dan berkorelasi dengan rasa gurih dan manis yang lebih tinggi (Lie, 1996).

Komponen-komponen volatil pembentuk citarasa kecap secara umum dapat dideskripsikan menjadi aroma karamel, panggang, bawang, kacang goreng, kacang mentah, kacang sangrai, kelapa goreng, hangus, asam, terasi, dan daging asap. Deskripsi aroma kecap dapat dilihat pada Gambar 39.

DAGING

Produk olahan daging sangat banyak jenisnya ditemukan di masyarakat Indonesia. Misalnya sate, daging panggang, dan daging goreng. Dapat juga ditemukan pengolahan bebek menjadi bebek goreng yang bebas dari bau amis, serta banyak produk olahan daging lainnya. Pada prinsipnya, semua produk olahan daging ditujukan untuk menghilangkan aroma daging asli dan mendapatkan citarasa yang menyenangkan untuk dimakan. Salah satu proses pembentukan citarasa daging adalah dengan adanya reaksi Maillard. Berdasarkan hal inilah, maka banyak produk-produk olahan yang diberikan berbagai flavor, seperti rasa berbeque, rasa ayam panggang, rasa jangung bakar, rasa karih ayam, dan lain sebagainya.

Pengolahan Daging

Menurut International Food Technologists (1989), proses pemanasan atau pemasakan dapat merupakan pemanggangan, penggorengan, pembakaran, maupun perebusan. Selain itu ditambahkan oleh Chen dan Linn (1997) bahwa daging juga dapat diolah dengan pengasapan, porolisis, dan perebusan di dalam larutan garam.

Pengolahan daging yang paling sederhana adalah perebusan daging di dalam air, kemudian dikembangkan dengan perebusan di dalam media aqueous, yaitu di dalam larutan garam. Garam-garam yang biasa digunakan adalah natrium klorida (1-3% w/w), natrium nitrat (100-200 ppm), natrium askorbat (0,05-1,1% w/w), dan natrium tripolifosfat (0,2-0,3% w/w) (Ramarathnam *et al.*, 1991). Perebusan biasanya dilakukan pada suhu 85 - 100 °C.

Pemasakan daging dengan menggunakan suhu tinggi sekitar 160°C sampai 200°C atau bahkan 300°C adalah pemanggangan dan pembakaran. Perbedaan antara pembakaran dan pemanggangan adalah bahwa pemanggangan biasa dilakukan pemasakan di dalam oven biasa atau di dalam *microwave*, sedangkan pembakaran adalah daging dibakar di atas bara api dari arang (pemanasan langsung). Biasanya daging yang dibakar warnanya lebih hitam dibandingkan daging yang dipanggang.

Adapun pengasapan daging dilakukan dengan cara melewati udara panas bersuhu 50°C untuk mengeluarkan air yang ada di dalam daging. Setelah air berkurang, daging diasapi pada suhu 60°C.

Citarasa Daging

Daging adalah suatu struktur matriks yang kompleks (Spanier dan Miller, 1993 *di dalam* Spanier dan Drumn, 1994)

yang terdiri dari protein, karbohidrat, lemak, air, dan sedikit vitamin serta komponen organik dan anorganik lain. Komponen-komponen ini merupakan prekursor pembentuk citarasa daging.

Prekursor daging merupakan molekul larut air berberat molekul rendah. Prekursor utamanya diduga berupa gula bebas, gula fosfat, ikatan gula-nukleotida, asam amino bebas, peptida, nukleotida, glikolipid, asam organik, kreatin, kreatinin, dan komponen nitrogen, seperti tiamin (Macy *et al.*, 1964).

Prekursor-prekursor tersebut akan membentuk citarasa daging setelah dilakukan pemanasan atau pemasakan. Komponen-komponen daging mengalami serangkaian perubahan kimia dan fisika ketika mengalami pemanasan dan tergantung pada suhu dan keadaan air. Protein-protein miofibril akan mengkerut dan menghasilkan cairan daging (Wasserman, 1979). Cairan daging tersebut akan bercampur dengan lipida yang meleleh, sehingga memungkinkan pencampuran komponen-komponen larut air maupun lemak (Shankaranarayana *et al.*, 1982). Cara pemasakan dengan suhu dan kadar air yang berbeda akan menghasilkan citarasa daging yang berbeda pula (Mottram, 1991).

Reaksi-reaksi utama yang terjadi pada pemanasan memacu terbentuknya citarasa daging adalah pirolisis asam amino dan peptida. Karamelisasi karbohidrat terutama gula, degradasi ribonukleotida, degradasi tiamin, interaksi asam amino atau peptida dengan gula dan degradasi termal lipida (McLeod dan Sayyedain, 1981 *di dalam* Mottram, 1991). Adapun secara khusus reaksi utama pembentukan citarasa daging, seperti dilaporkan McLeod (1986) *di dalam* Ames *et al.* (1992) adalah reaksi Maillard, termasuk di dalamnya degradasi Strecker dan degradasi lipida.

2 Selama proses pemanasan terjadi berbagai reaksi fisika dan kimia yang sangat kompleks dari prekursor-prekursor bukan komponen volatil pada jaringan lemak maupun jaringan tanpa lemak. Komponen-komponen yang dihasilkan saling berinteraksi

lebih lanjut dalam berbagai reaksi sekunder dan tersier yang menghasilkan komponen-komponen volatil pembentuk citarasa daging yang tidak terdiri dari satu kelas komponen tertentu (Mottram, 1991).

² Pemanasan ekstrak daging tanpa lipida menghasilkan citarasa daging dasar dari berbagai spesies daging, sedangkan jaringan lipida bertanggungjawab terhadap pembentukan citarasa khas untuk setiap spesies hewan (Hornstein dan Crowe, 1960).

Pippen dan Mecchi (1969) menemukan peranan lipida yang sangat penting terhadap pembentukan citarasa daging lainnya, yaitu reaksi antara komponen lipida atau hasil degradasinya dengan komponen-komponen dari jaringan tanpa lipida. Hal ini dipertegas oleh Whitfield (1992) yang menyimpulkan keterlibatan produk reaksi Maillard dan degradasi Strecker yang juga berkontribusi dalam pembentukan citarasa daging. Pada kondisi ini lipida berperan secara aktif dalam pembentukan senyawa antara.

² Peranan asam amino dalam pembentukan citarasa daging selain dalam reaksi Maillard juga sebagai sumber sulfur. Asam amino bersulfur, seperti sistein, sistin, dan metionin dapat menghasilkan hidrogen sulfida maupun senyawa-senyawa volatil bersulfur lain² yang berkontribusi pada citarasa daging (Pippen, 1967). Selain asam amino bersulfur, taurin dan glutation juga memiliki kontribusi membentuk hidrogen sulfida yang berperan secara langsung maupun sebagai senyawa antara dengan membentuk senyawa volatil bersulfur lainnya (Pippen dan Mecchi, 1969).

Secara umum komponen volatil daging olahan terdiri dari berbagai kelas kimia, yaitu hidrokarbon, alkohol, keton, asam karboksilat, ester, lakton, firan dan pirin, pirol, piridin, pirazin, komponen bernitrogen lain, seperti oxazol dan axazolin, komponen sulfur non heterosiklik, seperti tiofen, tiazol, dan tiazolin (Mottram, 1991).

Komponen-komponen volatil inilah yang membentuk citarasa daging. Salah satu contoh komponen-komponen volatil yang dikandung daging ayam ras panggang dapat dilihat pada Gambar 40. Secara garis besar komponen volatil daging ayam ras panggang mengandung banyak polisiklik dan sedikit sekali yang berasal dari degradasi lipid, seperti asam oleat dan komponen-komponen bernitrogen sebagai reaksi Maillard.

ROTI

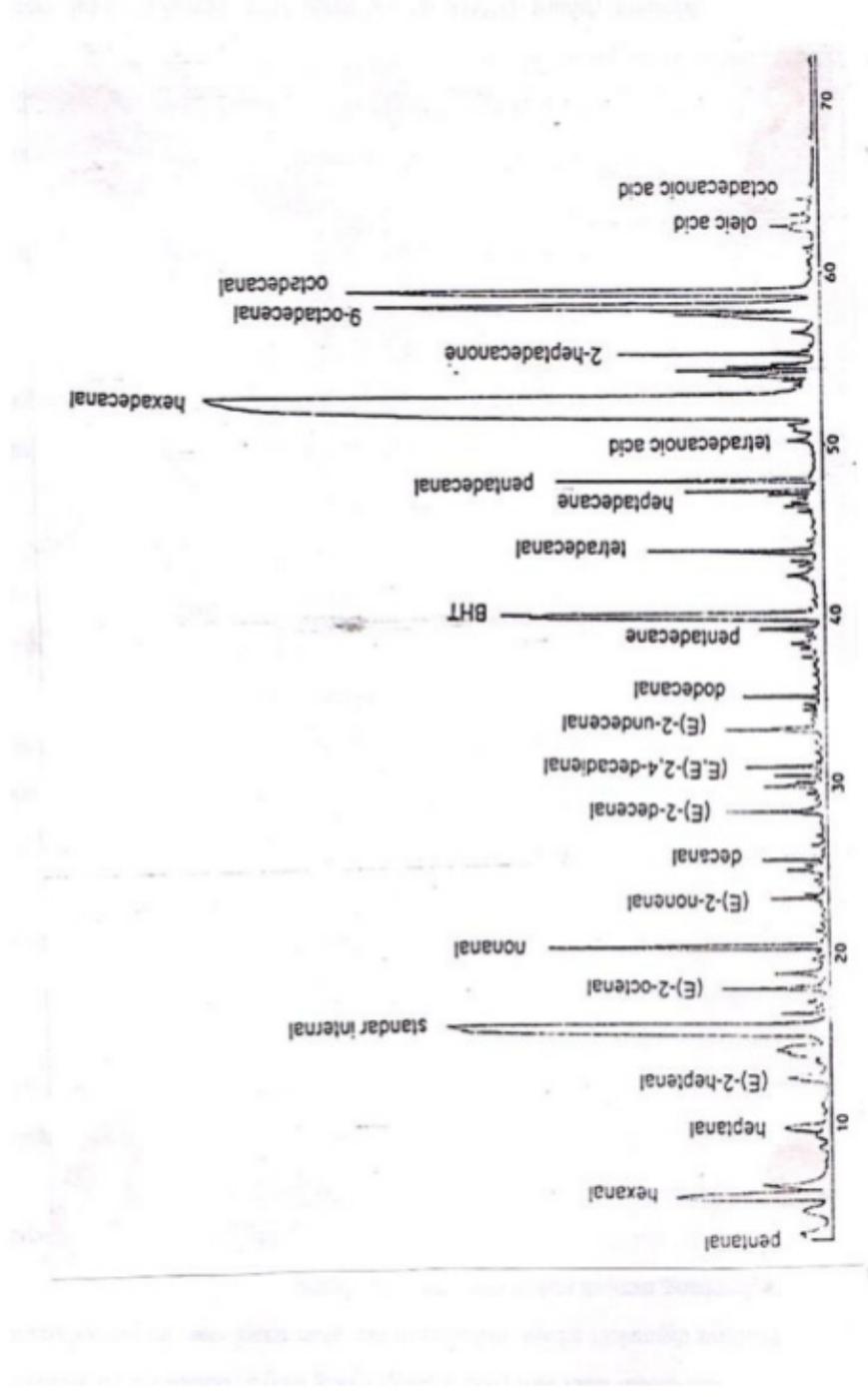
Roti adalah salah satu produk pangan yang disukai oleh masyarakat Indonesia. Biasanya roti digunakan sebagai makanan ringan, akan tetapi saat ini pemanfaatannya semakin berkembang menjadi makanan pensubstitusi beras.

Pada umumnya bahan dasar roti adalah tepung gandum. Karena tepung gandum diimpor, maka dapat disubstitusikan dengan tepung singkong, ubi jalar, atau bekatul. Produk olahan roti beraneka ragam, seperti hamburger, donat, dan sebagainya. Semua produk olahan roti ini memiliki aroma khusus roti yang terbentuk selama proses fermentasi dan pemanggangan.

Pengolahan Roti

Roti adalah produk olahan yang merupakan hasil proses pemanggangan adonan yang telah difermentasikan (Pommeranz dan Shellenberger, 1971). Jenis dan bentuk roti tergantung dari formulasi adonan dan cara pembuatannya. Menurut US Wheat Associates (1983), berdasarkan formulasi roti, adonan dapat dibedakan menjadi tiga jenis, yaitu adonan roti manis, adonan roti tawar, dan adonan roti *soff roll*. Adonan roti manis adalah adonan yang dibuat dari formulasi yang banyak menggunakan gula, lemak, dan telur. Adonan roti tawar adalah adonan roti yang menggunakan sedikit/tanpa gula, susu skim, dan lemak, sedangkan adonan *soff roll* adalah roti yang dibuat dari formula

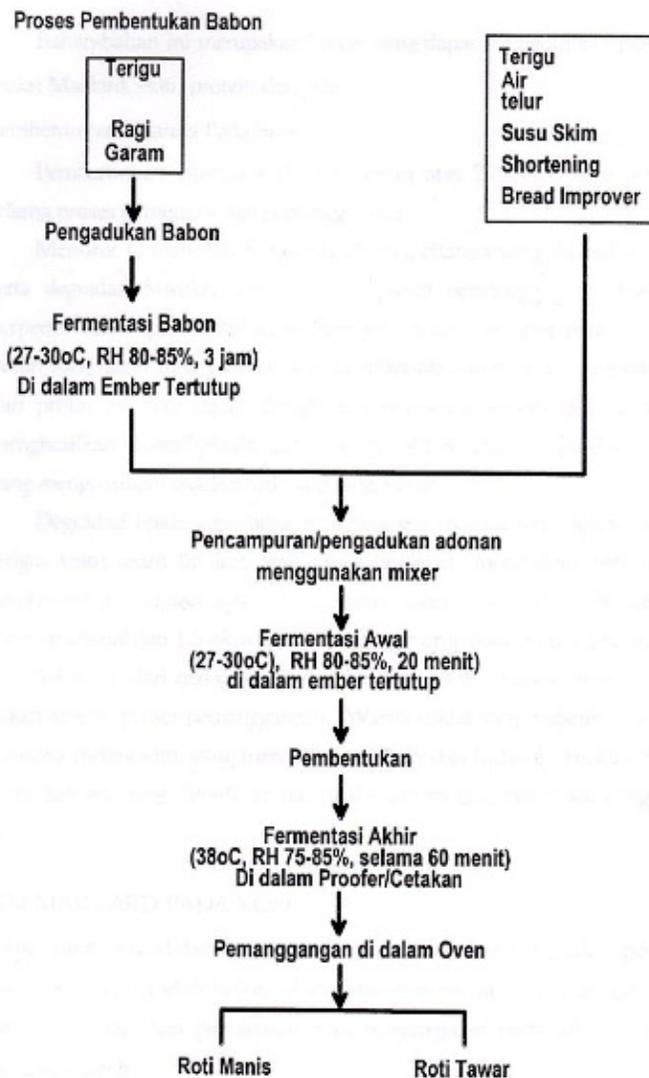
yang menggunakan gula dan lemak relatif banyak dari adonan roti tawar.



Gambar 40. Komponen volatil pembentuk citarasa daging ayam ras panggang (Indrawaty, 1997)

4

Proses pembuatan roti secara garis besar meliputi proses pencampuran (*mixing*), proses pengadonan (*kneading*), fermentasi, pencetakan (*rounding*), dan pemanggangan (*roasting*). Modifikasi pembuatan roti dapat dilihat pada Gambar 41.



Gambar 41. Pembuatan roti metode Babon (Subarna, 1992)

Komponen Kimia Roti

4

Bahan-bahan standar pembuatan roti adalah tepung gandum, air, ragi, gula, garam, shortening⁴ lemak, bread improver, telur, dan citarasa. Tepung gandum dapat membentuk adonan dan dapat menahan gas-gas selama fermentasi dan

pemanggangan, sehingga menghasilkan roti yang mengembang, ringan, dan beraerasi tinggi.

Menurut Ashurst (1991), tepung gandum yang digunakan untuk pembuatan roti mengandung protein tinggi, yaitu 11 % lebih. Protein yang dikandung tepung gandum menurut Fance (1976), paling tidak mengandung lima jenis protein, yaitu albumin yang merupakan protein larut air, globulin dan prolamin yang merupakan protein larut dalam garam, gliadin yang merupakan protein larut dalam alkohol 70%, dan glutenin yang merupakan protein larut dalam alkali encer. Matz (1972) melaporkan glutenin dan gliadin bersama-sama membentuk gluten. Gliadin berperan sebagai perekat elastis dan glutenin berperan dalam kestabilan dan keteguhan adonan. Gluten sebagian besar terdiri dari protein (75 - 80 %), 5 - 5,5 % pati yang tidak tercuci, 5 - 10 % lemak dan sejumlah kecil mineral.

Gula yang merupakan komponen kedua terbesar dalam roti, menurut Ashurst (1991) biasa digunakan sukrosa, molases, dekstrosa, glukosa, fruktosa, dan pemanis lain, seperti sorbitol. Bahan-bahan ini merupakan bahan yang dapat menghasilkan prekursor untuk terjadi reaksi Maillard, yaitu protein dan gula.

Pembentukan Citarasa pada Roti

Pembentukan citarasa pada roti terdiri atas dua tahap, yaitu pembentukan citarasa selama proses fermentasi dan pemanggangan. Menurut Grosch dan Schieberle (1991), citarasa yang dihasilkan dari reaksi Maillard serta degradasi Strecker terjadi selama proses pemanggangan. Prekursor yang sangat berperan dalam pembentukan citarasa ini adalah prekursor dari asam amino, yaitu dari prolin yang dapat menghasilkan aroma *cracker-like* dan *crust-like* yang sangat kuat. Prekursor dari prolin ini berintegrasi dengan monosakarida, seperti glukosa atau fruktosa, akan menghasilkan 2-asetil-1,4,5,6 tetrahidropiridin. Kedua senyawa ini yang menghasilkan citarasa roti yang sangat kuat.

Degradasi lipida juga dapat menghasilkan citarasa roti. Lipida ini dapat berasal dari tepung gandum, yaitu asam linoleat dan asam linolenat, yang merupakan prekursor penting untuk pembentukan citarasa roti. Ootooksidasi asam linolenat akan menghasilkan citarasa 2,6-nonadienal dan 1,5 oktadien-3-one yang merupakan citarasa penting pada roti. Selain itu dari reaksi Maillard terbentuk warna *crust* (kulit roti bagian atas) menjadi coklat setelah proses pemanggangan. Warna coklat yang terbentuk pada *crust* merupakan senyawa melanoidin.

KOPI

Kopi yang berasal dari buah kopi biasanya dilakukan pengolahan pendahuluan, sebelum dilakukan pengolahan lebih lanjut. Kopi jenis ini biasanya disebut dengan kopi hijau. Apabila kopi hijau ini dilakukan pemanasan atau penyangraian pada suhu tertentu, maka disebut kopi sangrai. Selama proses penyangraian terjadi perubahan komponen kimia pada kopi (Tabel 22).

Tabel 22. Komposisi kimia kopi hijau dan kopi sangrai

Komponen	Kopi Hijau (%)	Kopi Sangrai (%)
Mineral	3,0 - 4,2	3,5 - 4,5
Kafein	0,9 - 1,2	~ 1,0
Trigonelin	1,0 - 1,2	0,5 - 1,0
Lipida	12,0 - 18,0	14,5 - 20,0
Total asam klorogenat	5,5 - 8,0	1,2 - 2,3
Asam alifatik	1,5 - 2,0	1,0 - 1,5
Oligosakarida	6,0 - 8,0	0 - 3,5
Total polisakarida	50,0 - 55,0	24,0 - 39,0
Asam amino	2	0
Protein	11,0 - 13,0	13,0 - 15,0
Asam Humik	-	16,0 - 17,0

Sumber : Smith (1989)

Menurut data pada Tabel 22, terjadi perubahan komponen kimia, seperti oligosakarida, total polisakarida, dan asam amino

yang jumlahnya menurun selama penyangraian. Penurunan jumlah ini diduga karena adanya perubahan menjadi bentuk lain, seperti komponen volatil yang merupakan senyawa-senyawa pembentuk aroma.

Menurut Flament (1991), selama penyangraian kopi pada suhu 180°C terjadi perubahan kimia pada gula dan asam amino. Kandungan sukrosa (7,3 - 0,3 %), asam klorogenat (7,6 - 3,5%), dan protein (11,6 - 3,1%). Komponen-komponen ini besar kontribusinya terhadap pembentukan citarasa karena adanya reaksi Maillard. Vernam dan Sutherland (1994) melaporkan bahwa komponen citarasa pada kopi sangrai lebih besar dari 600 jumlahnya. Sebagian besar dari komponen citarasa ini berbentuk nitrogen heterosiklik, yaitu furan (15,1%), pirazin (12,1%), dan pirol (10,2%) (Flament, 1991).

MELANOIDIN

Melanoidin merupakan produk akhir dari reaksi Maillard yang berwarna hitam kecoklatan. Perkembangan warna coklat terjadi selama proses pemanasan pada berbagai bahan pangan, seperti kopi sangrai, daging bakar, dan susu evaporasi. Senyawa melanoidin merupakan senyawa berberat molekul tinggi dan strukturnya belum diketahui dengan jelas. Banyak pendapat yang menyatakan struktur melanoidin, yaitu Thomas Hofmann, Bettina Cammerer dan L.W. Kroh, Fumitaka Hayase, dan Rolland Tressl.

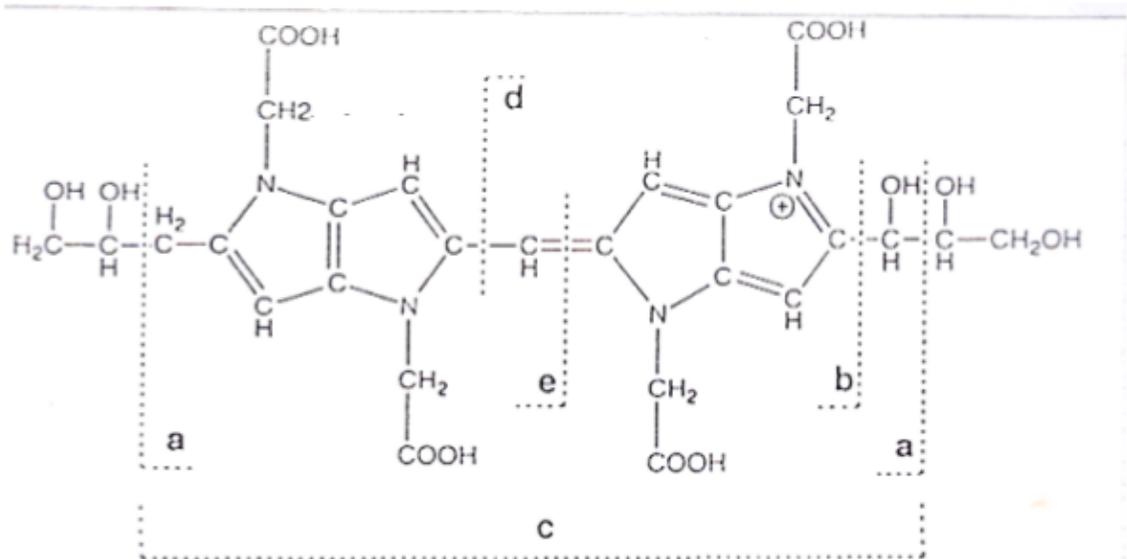
PEMBENTUKAN *BLUE PIGMENT* SEBAGAI PENDUGA STRUKTUR MELANOIDIN (Hayase *et al.*, 1999)

Blue pigment yang terbentuk dari xilosa dan glisin digunakan untuk menduga struktur melanoidin. Pembentukan *blue pigment* dilakukan dengan mereaksikan xilosa, glisin, dan sodium hidrogen karbonat (NaHCO_3) di dalam 60% etanol. Kemudian pada larutan ditambahkan dengan HCl sampai pH 8,1. Larutan ini selanjutnya ditempatkan pada ruangan beratmosfir nitrogen dengan suhu 26,5°C selama dua hari dan 2°C selama 4 hari di dalam ruang gelap. *Blue pigment* yang terbentuk diisolasi pada ruang dingin dengan suhu 2°C. Etanol dibuang dari larutan dan kemudian larutan diencerkan dengan air sampai pH 6,8. Larutan ini difraksinasi dengan menggunakan kolom. Fraksi yang terbentuk terdiri dari *Blue-M1* (*Blue Maillard Reaction Intermediete-1*) dan *Blue-M2*.

Blue-M1 yang terbentuk diidentifikasi sebagai 5-[[1,4-(dicarboxymethyl)-5-(2,3-dihydroxypropyl)-2-pyrrolyl]methine]-1,4(dicarboxymethyl)-2-(1,2,3-trihydroxypropyl)-pyrrolo[3,2-

b)pyrrolyium. *Blue-M1* ini terdiri dari dua cincin pirol yang dihubungkan dengan jembatan *methin* (Gambar 42).

Blue-M1 juga dapat dibentuk dari *yellow pigment* yang merupakan reaksi pirol-2-karboksaldehida dengan dinitrofenilhidrazin. Apabila dua molekul *yellow pigment* diinkubasi pada 26,5°C selama 24 jam dan terjadi reaksi dekarboksilasi, maka dapat terbentuk dua senyawa piropirol-2-karboksaldehida. Berdasarkan kondisi di atas, maka *Blue-M2* dapat dibentuk dengan menambahkan *yellow pigment* pada *Blue-M1*. *Blue-M1* dan *Blue-M2* diduga dapat membentuk melanoidin dengan adanya polimerisasi.



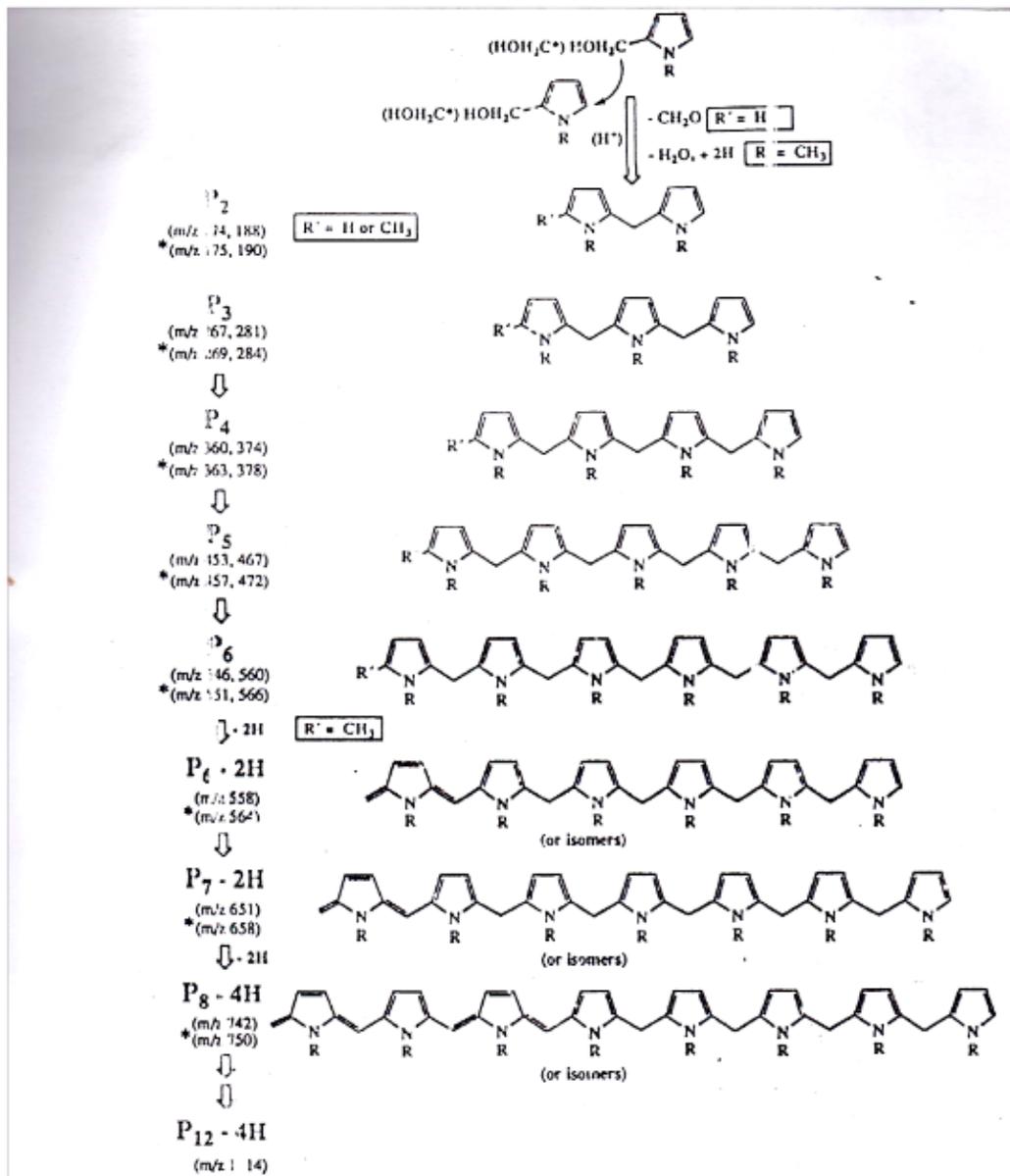
Gambar 42. Struktur *Blue-M1* (Hayase *et al.*, 1999)

STRUKTUR MELANOIDIN DIDUGA SEBAGAI POLIMERISASI ATAU OLIGOMERISASI PIROL (Tressl *et al.*, 1998)

Senyawa pirol dan furan merupakan senyawa yang berperan dalam pembentukan melanoidin dan mudah dibentuk dari heksosa melalui reaksi fragmentasi. Walaupun keadaan pirol dan furan merupakan senyawa yang rendah polimerisasinya, tetapi tinggi aktivitas ikatan silangnya.

Contohnya C5- dan C4-pirol yang tersubstitusi N, seperti N-metil-2-(hidroksimetil)pirol atau kombinasinya, paling sedikit ada dua sisi reaktif dan cocok sebagai prekursor pembentukan senyawa makromolekul.

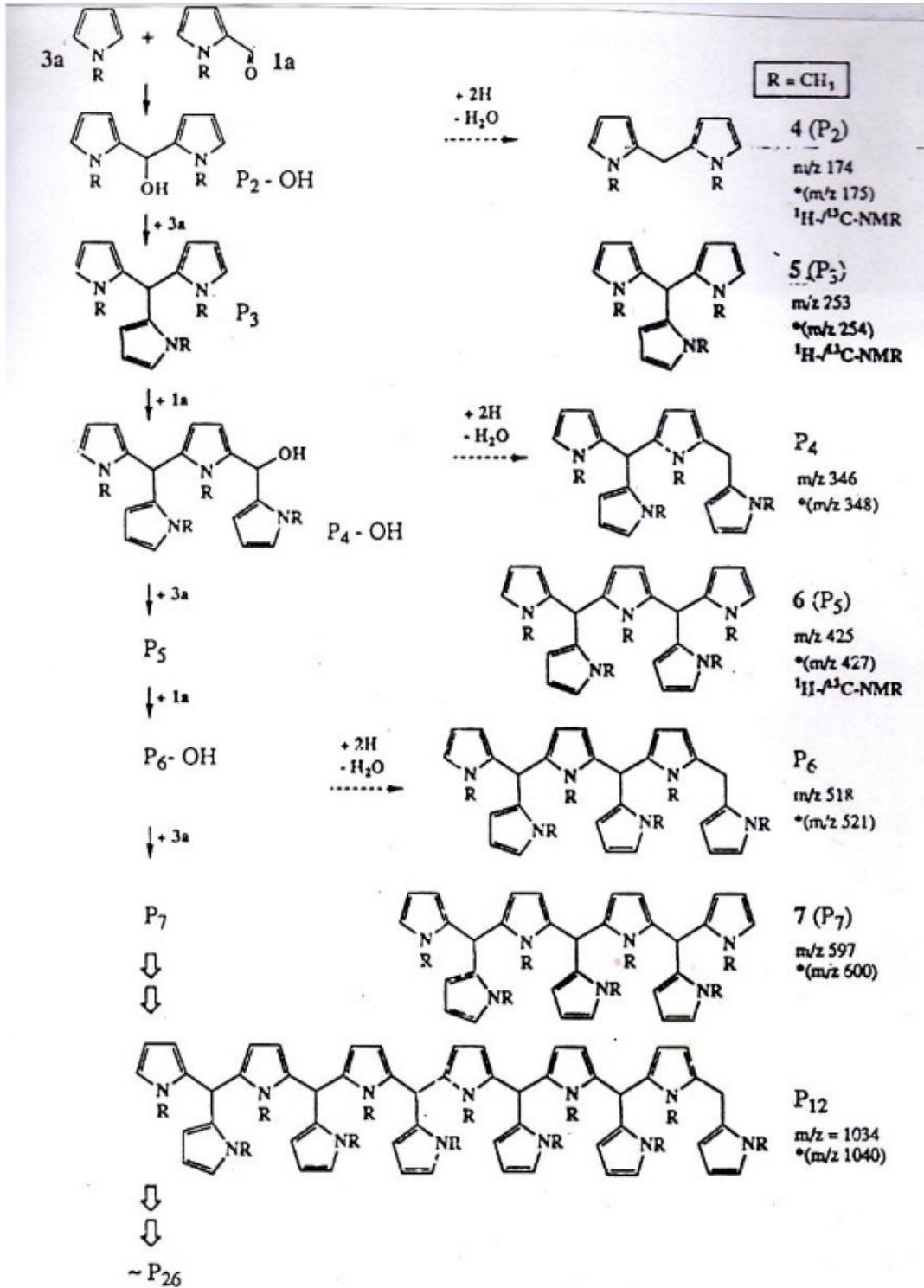
Polimerisasi dibentuk dengan substitusi elektrofilik pada pirol yang kaya elektron, yaitu kation pirolilmetil. pembentukan polimer dari N-metil-2-(hidroksimetil)pirol (Gambar 43) dengan 12 senyawa yang mengandung pirol.



Gambar 43. Pembentukan polimer dari N-metil-2-(hidroksimetil)pirol (Tressl et al., 1998a)

Selain itu dibawah kondisi suhu pemanasan yang sangat rendah (20°C, katalis H⁺) terdapat polimer berwarna yang berasal

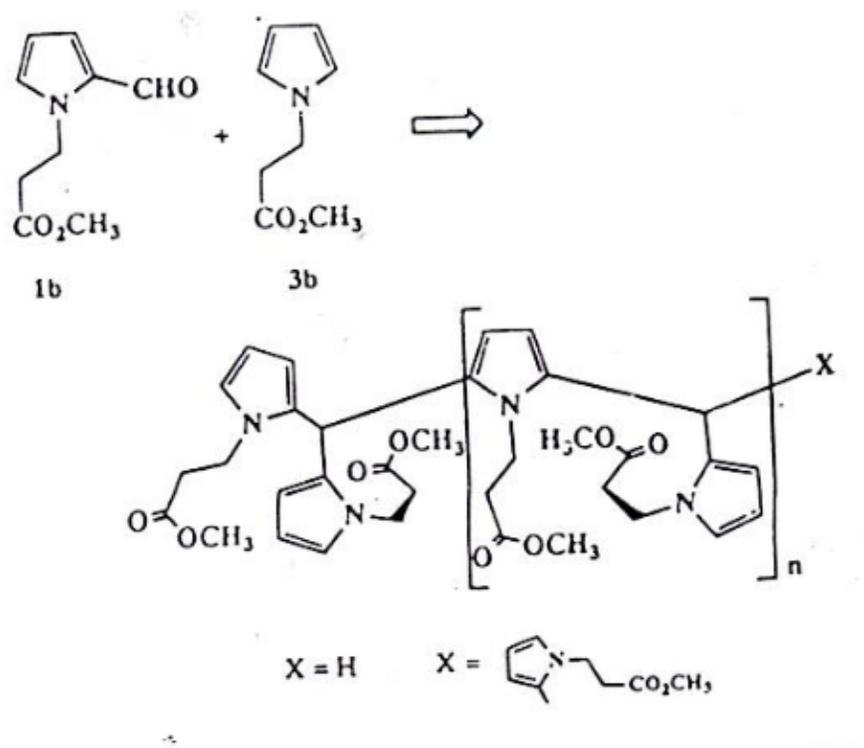
dari kombinasi pirol tersubstitusi N/2-formilpirol tersubstitusi N atau furfural dan 2-formilpirol saja. Pada Gambar 44 ditunjukkan



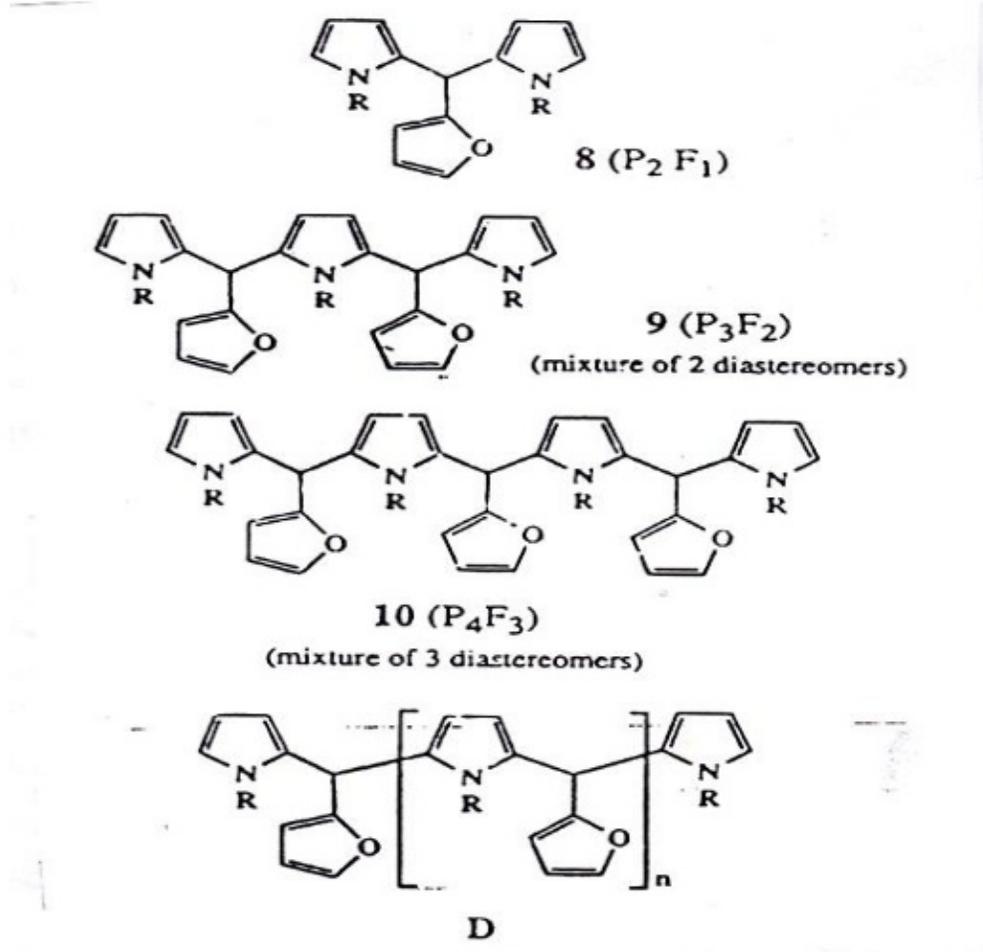
Gambar 44. Pembentukan polimer dari pirol tersubstitusi N dan 2-formilpirol tersubstitusi N (Tressl et al., 1998a)

hasil polimerisasi 2-formilpirol tersubstitusi N atau pirol tersubstitusi N dengan asam amino. Polimer yang terbentuk sebanyak 26 2-formilpirol atau pirol dengan 25 jembatan methin. Polimer yang terbentuk ini berwarna coklat hitam dengan λ_{maks} 515 nm.

Polimerisasi juga dapat terbentuk dari N-(2-metoksi karbonilet)pirol dengan N-(2-metoksikarbonilet)-2-formilpirol (Gambar 45). Polimer yang terbentuk lebih dari 14 senyawa yang mengandung pirol. Selain itu, lebih dari 30 heterosiklik yang terbentuk dari polimer N-metilpirol/N-2-(metoksikarbonilet)pirol dengan 2-furaldehida (Gambar 46).

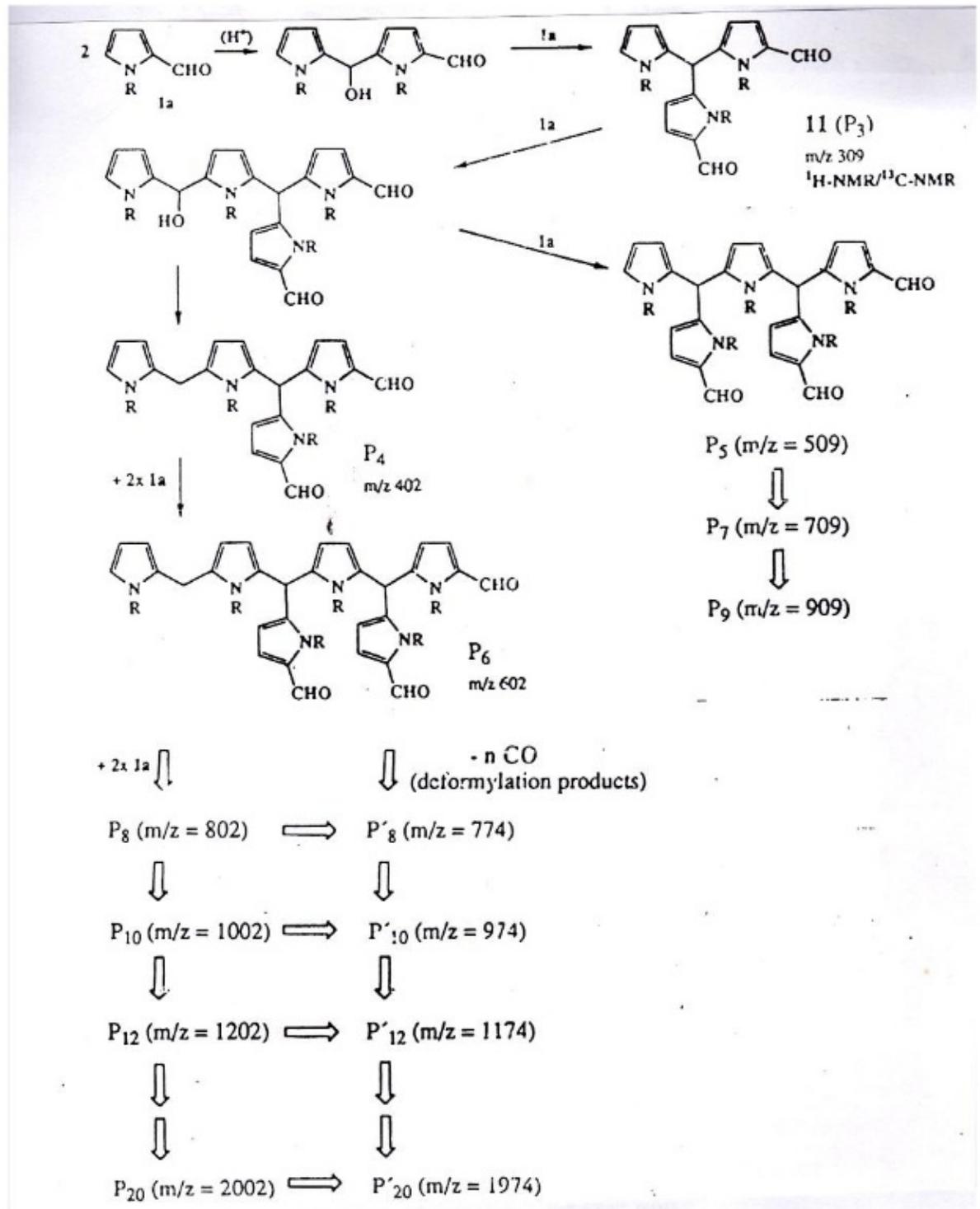


Gambar 45. Pembentukan polimer dari N-(2-metoksikarbonilet)pirol dan N-(2-metoksikarbonilet)-2-formilpirol (Tressl et al., 1998b)



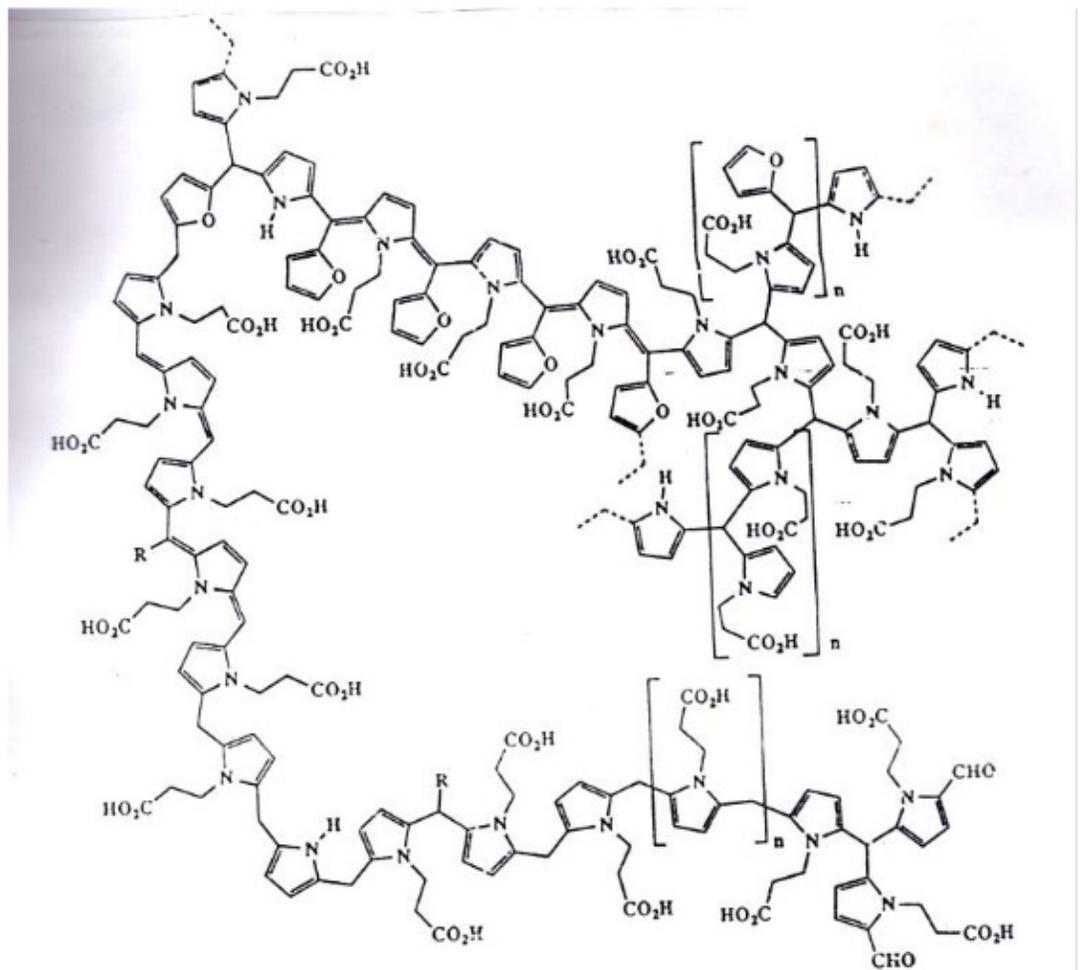
Gambar 46. Pembentukan polimer dari N-metilpirol/N-2-(metoksikarbonilet)pirol dan 2-furaldehida (Tressl *et al.*, 1998b)

Adapun kondensasi 2-formilpirol dengan furan, karena reaktivitas furan yang rendah dalam substitusi elektrofilik dibandingkan pirol, maka tidak terjadi polimerisasi. Yang terjadi adalah kondensasi N-alkilpirolaldehida saja. Polimer yang terdeteksi sebanyak 20 ring pirol melalui proses dehidrogenasi dan deformilisasi (Gamba 47).



Gambar 47. Pembentukan polimer dari 2-formilpirol tersubstitusi N (Tressl et al., 1998b)

Polimer-polimer yang terbentuk diduga dapat dijadikan sebagai *backbone* melanoidin (Gambar 48).

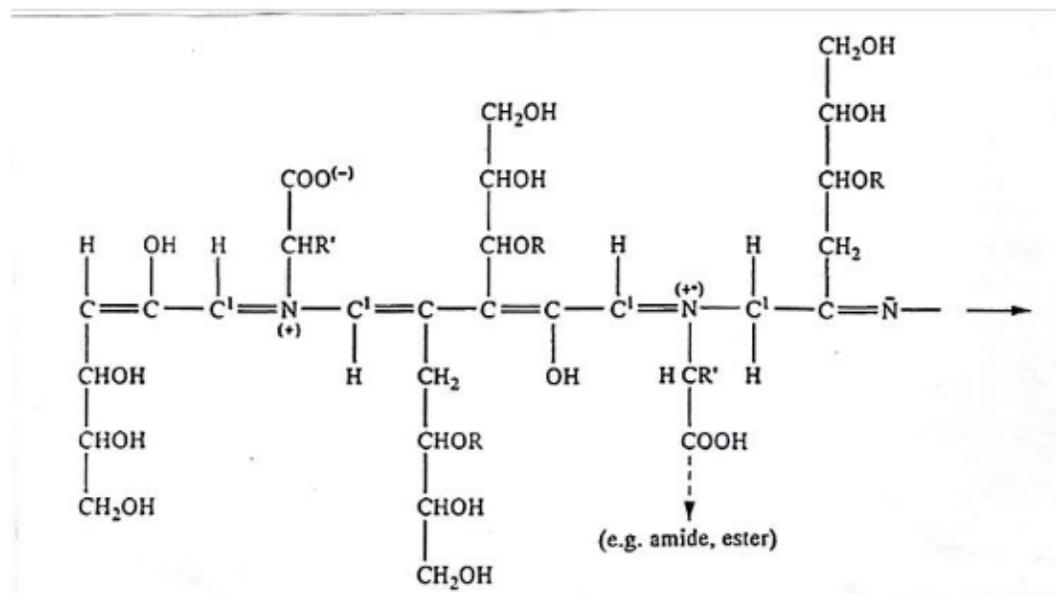


Gambar 48. Pendugaan *backbone* melanoidin (Tressl *et al.*, 1998b)

STRUKTUR MELANOIDIN DIDUGA MENGANDUNG SENYAWA BERBERAT MOLEKUL RENDAH DAN SENYAWA BERBERAT MOLEKUL TINGGI (Cammerer dan Kroh, 1995)

Komposisi senyawa melanoidin dipengaruhi oleh kondisi reaksi, seperti jumlah atom C, H, O, dan N, rasio antara C/N, jenis gula pentosa dan heksosa, dan jenis asam amino. Ternyata kondisi reaksi tidak merubah struktur dasar melanoidin. Melanoidin diduga tidak hanya terdiri dari senyawa-senyawa berberat molekul rendah, seperti gula dan asam amino yang tidak bereaksi, senyawa amadori dan HMF, tetapi juga mengandung

senyawa berberat molekul tinggi (Gambar 49). Struktur melanoidin menurut Cammerer dan Kroh terdapat rantai samping yang mengandung asam amino dan sakarida.



Gambar 49. Pendugaan struktur melanoidin (R=H atau sakarida, R' = rantai samping asam amino (Cammerer dan Kroh, 1995))

1 STRUKTUR MELANOIDIN DIDUGA MERUPAKAN IKATAN SILANG ANTARA ASAM AMINO/PROTEIN DENGAN SENYAWA HASIL REAKSI MAILLARD BERBERAT MOLEKUL RENDAH (Hofmann, 1998)

Reaksi antara glukosa dan asam amino (glisin dan alanin) pada suhu 95°C, pH 7 selama 4 jam pada kondisi aquaous menghasilkan senyawa berwarna yang berberat molekul < 1000 Da, yaitu sebesar 78,4 % dan 79,8 %. Senyawa yang berberat molekul 1000 - 3000 Da menghasilkan senyawa berwarna yang lebih kecil, yaitu 20 dan 17 %. Adapun polimer yang berberat molekul > 3000 Da tidak mengindikasikan adanya senyawa berwarna. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi polimerisasi produk reaksi Maillard yang berberat molekul rendah 3000 Da yang menghasilkan senyawa berwarna.

Sementara itu, reaksi antara glukosa dengan protein (β -kasein dengan berat molekul adalah 24000 Da) pada kondisi yang sama menghasilkan senyawa berwarna sebesar 62 % pada berat molekul > 50000 Da. Sebesar 44% merupakan senyawa dengan berat molekul > 100000 Da. Hal ini dapat disimpulkan bahwa paling sedikit 18 % β -kasein teragregasi untuk menghasilkan ikatan trimerik atau tetramerik dan 44 % teragregasi pada pentamerik atau oligomerik yang lebih besar lagi.

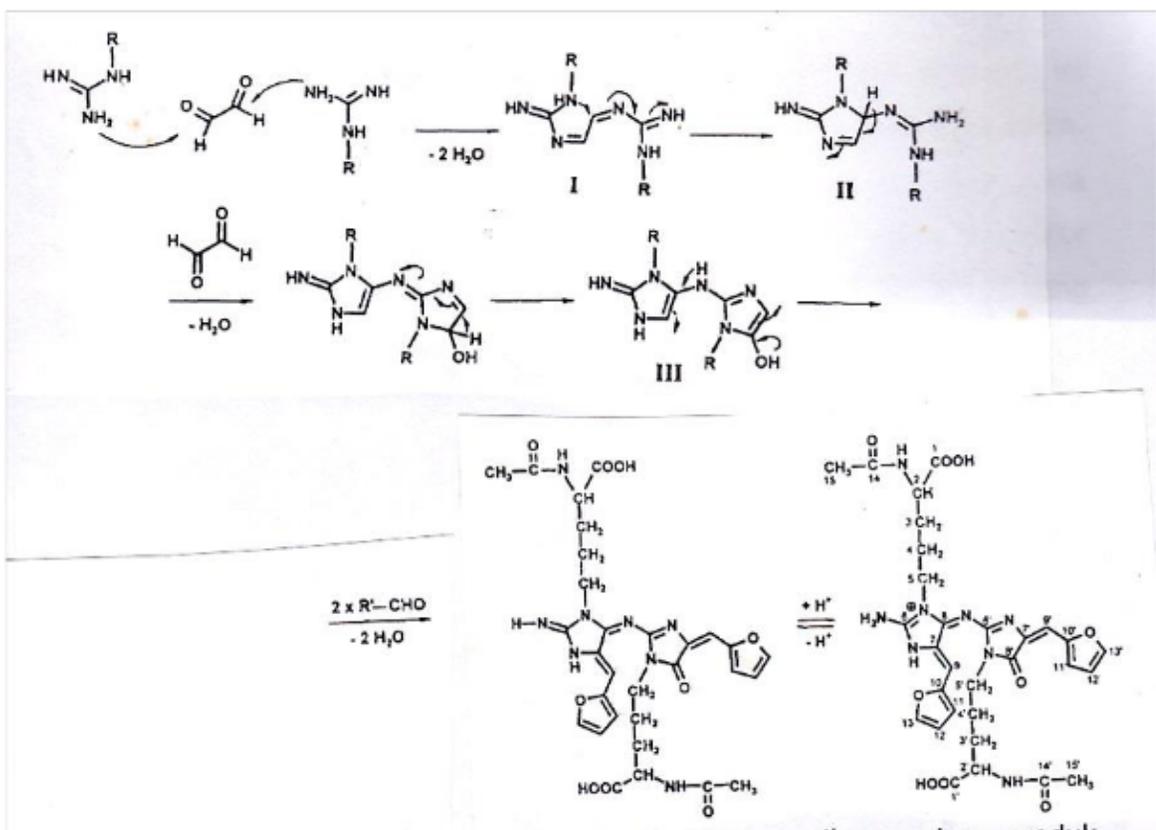
Selain itu, pada reaksi antara glukosa dan β -kasein juga terdapat senyawa berwarna dengan berat molekul < 1000 Da sebesar 24 %. Hal ini diduga karena glukosa tidak bereaksi dengan β -kasein yang dapat menghasilkan produk reaksi Maillard dengan berat molekul rendah. Akan tetapi senyawa tersebut merupakan produk degradasi selama proses pemanasan. Jumlah glukosa yang tidak bereaksi dengan β -kasein hanya sedikit.

Dengan data ini tidak dapat disimpulkan bahwa melanoidin merupakan polimerisasi senyawa berberat molekul rendah yang reaktif, karena kondisi di dalam bahan pangan cukup kompleks. Sebagai contoh adalah melanoidin pada kopi sangrai mengandung asam amino dan peptida. Kemudian spektrum melanoidin (BM > 100000 Da pada sistem glukosa/kasein) dengan menggunakan spektroskopis uv-vis menunjukkan spektrum yang sama dengan melanoidin yang diisolasi dari bir hitam. Oleh karena itu diduga bahwa karbohidrat tereduksi protein adalah prekursor yang efektif untuk terbentuknya melanoidin pada sistem pangan.

Hofmann selanjutnya melakukan penelitian untuk menduga struktur melanoidin dengan mereaksikan antara arginin dengan glioksal di dalam furan-2-karboksaldehid pada suhu 80°C, pH 7 selama 90 menit dengan kondisi aqueous. Furan-2-karboksaldehid merupakan produk degradasi karbohidrat yang teridentifikasi pada beberapa bahan pangan yang dipanaskan, seperti kulit roti dan kopi sangrai. Adapun glioksal merupakan

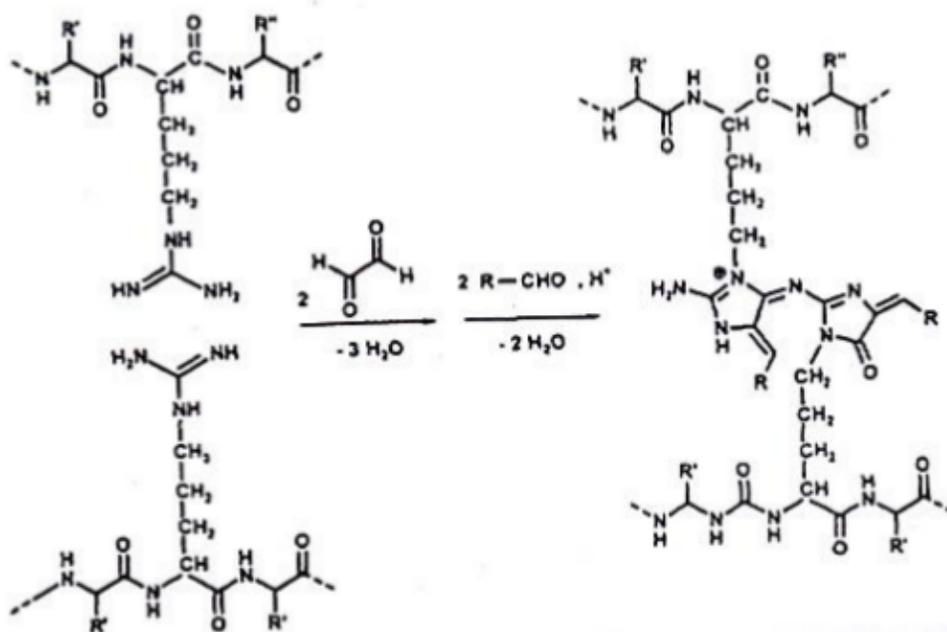
senyawa dikarbonil yang umum ditemukan pada degradasi karbohidrat atau produk autooksidasi lipid pada *edible oil*.

Reaksi antara arginin dan glioksal dengan adanya furan-2-karboksaldehida terbentuk warna coklat-oranye dengan sangat cepat, sedangkan reaksi tanpa glioksal tidak terbentuk warna. Senyawa berwarna ini terbentuk dengan dua residu arginin dengan glioksal membentuk glioksal diimin (I). Selanjutnya dengan siklisasi membentuk 5-guanidil-2-imino-3-imidazolin (II). Reaksi gugus guanidil dengan penambahan molekul glioksal diikuti dengan tautomerisasi *vinyllogousimine-enamine* menghasilkan intermediet metilen aktif (III) dan akhirnya dua molekul furan-2-karboksaldehida ditambahkan dan dikondensasikan sampai terbentuk senyawa berwarna (S,S)-1-[4-(acetylamino)-4-carboxy-1-butyl]-2-imino-4-[(Z)-(2-furyl)methylidene]-5-{2-[1-[4-(acetylamino)-4-carboxy-1-butyl]-4-[(E)-(2-furyl)methylidene]-5-oxo-1,3-imidazol-2-inyl]}azamethylidene-1,3-imidazoline (Gambar 50).



Gambar 50. Pembentukan senyawa berwarna dari ikatan silang antara produk reaksi Maillard berberat molekul rendah dengan asam amino (Hofmann, 1998)

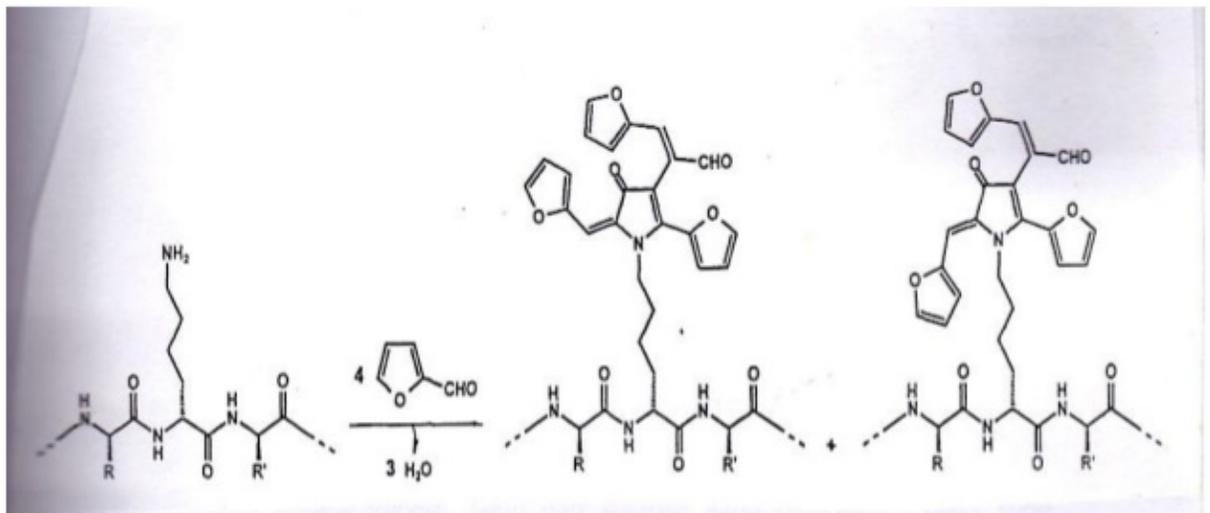
1 Senyawa berwarna yang terdapat pada Gambar 47 merupakan ikatan silang antara asam amino dengan produk reaksi Maillard berberat molekul rendah (imidazol dan imidazolin) dengan jembatan azametiliden. Dengan dasar senyawa berwarna, maka dapat diperkirakan senyawa melanoidin merupakan ikatan silang antara protein dengan senyawa hasil reaksi Maillard berberat molekul rendah (seperti turunan imidazol dan imidazolin) dengan perantaraan jembatan azametiliden (Gambar 51).



Gambar 51. Pembentukan melanoidin dengan ikatan silang antara protein dengan kromofor yang dihasilkan dari reaksi antara arginin dengan glioksal (Hofmann, 1998)

Reaksi antara furan-2-karboksaldehida dengan asam amino lisin menghasilkan 1H-pyrol-3(2H)-one yang dapat dijadikan sebagai kromofor senyawa melanoidin. Senyawa 1H-pyrol-3(2H)-one dapat berikatan silang dengan protein membentuk struktur melanoidin (Gambar 52). Penggunaan asam amino lisin dalam sistem model ini untuk melihat bahwa a 1 bila di dalam protein terdapat asam amino lisin, maka lisinnya dapat membentuk kromofor dan kromofor ini dapat berikatan dengan

kromofor **membentuk senyawa melanoidin**. Kromofor merupakan senyawa berwarna, sedangkan protein merupakan senyawa yang tidak berwarna. Oleh karena itu, dengan adanya ikatan silang antara kromofor dengan protein, maka terbentuk senyawa berberat molekul tinggi yang berwarna.



Gambar 52. Pembentukan struktur melanoidin dari ikatan silang antara kromofor yang dihasilkan dari reaksi antara furan-2-karbosaldehida dan lisin dengan rantai samping protein (Hofmann, 1998)

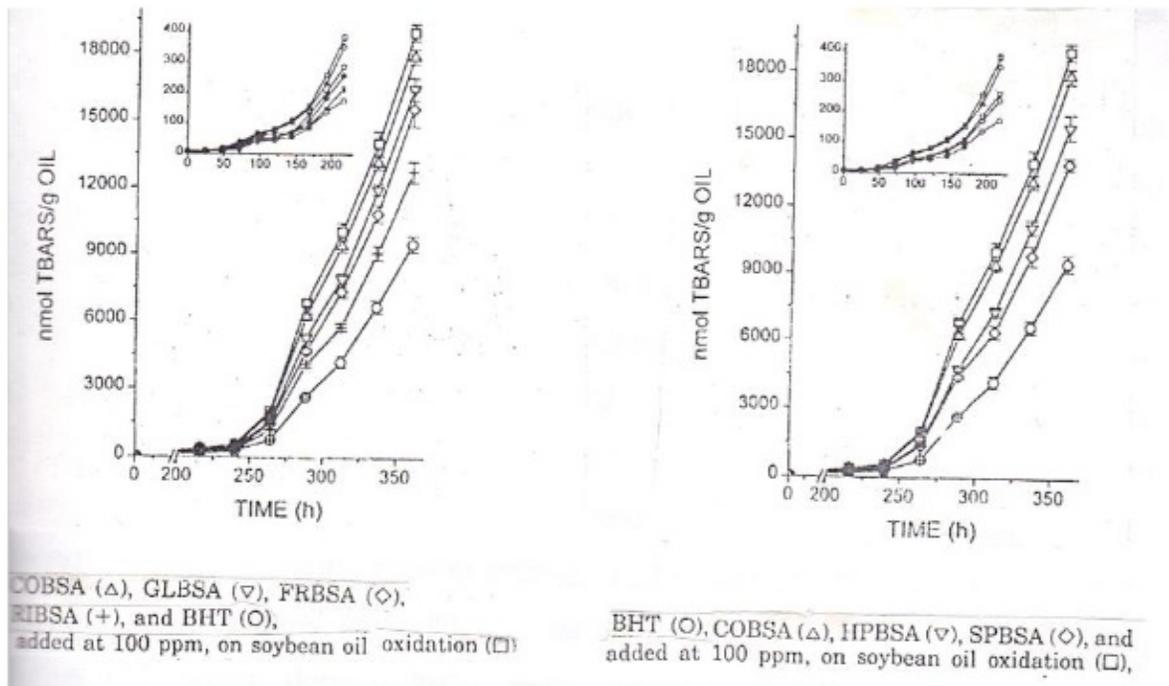
AKTIVITAS ANTIOKSIDAN PRODUK REAKSI MAILLARD

Pada saat ini dicari bahan-bahan alami yang dapat digunakan sebagai pengawet makanan dengan tujuan untuk mengurangi resiko bagi konsumen dan peningkatan penerimaan bahan pangan dengan menggunakan bahan-bahan alami sebagai bahan tambahan pangan. Salah satu bahan alami yang dapat digunakan sebagai bahan pengawet, terutama untuk mengontrol oksidasi adalah produk reaksi Maillard.

Produk reaksi Maillard yang dapat dijadikan antioksidan diantaranya adalah reaksi antara protein, BSA (Bovin Serum Albumin), dengan tiga karbohidrat, yaitu glukosa (GL), fruktosa (FR), dan ribosa (RI) dan dua lipid teroksidasi, yaitu hidroperoksida metil linoleat (HP) dan produk sekunder metil linoleat (SP). Campuran reaksi ini diinkubasikan pada suhu 80°C selama 24 jam untuk menghasilkan protein termodifikasi, yaitu GLBSA, FRBSA, RIBSA, HPBSA, dan SPBSA (Alaiz *et al.*, 1997).

Produk reaksi Maillard dapat menurunkan terjadinya oksidasi (ditentukan berdasarkan nilai TBARS) pada minyak kedelai lebih tinggi dibandingkan dengan proteinnya saja. Walaupun apabila dibandingkan dengan BHT (*Butilytid hydroxytoluene*), maka kemampuan produk reaksi Maillard

menurunkan terjadinya oksidasi lebih kecil (Gambar 53). Tetapi yang perlu diperhatikan disini adalah produk reaksi Maillard, baik reaksi antara protein dengan karbohidrat atau protein dengan lipid yang teroksidasi, berkontribusi untuk meningkatkan stabilitas bahan pangan dari oksidasi selama pengolahan dan penyimpanan.



Gambar 53. Pengaruh produk reaksi Maillard terhadap aktivitas oksidatif pada minyak kedelai yang ditentukan dengan TBARS (Alaiz *et al.*, 1997)

Sifat produk reaksi Maillard yang bertindak sebagai antioksidan adalah :

1. Adanya gugus OH (hidroksil) dari glukosa yang terdapat pada produk reaksi Maillard
2. Adanya gugus alkil dan thiol pada produk reaksi Maillard bersulfur

1 ADANYA GUGUS OH (HIDROKSIL) DARI GLUKOSA YANG TERDAPAT PADA PRODUK REAKSI MAILLARD

Gugus OH dapat mengurangi terjadinya proses oksidasi dengan cara mereduksi logam, *chelating* logam, dan penghambatan radikal bebas (radikal hidroksil).

Mereduksi Logam

Logam yang dapat mempercepat terjadinya proses autooksidasi diantaranya adalah Fe^{3+} . Yoshimura *et al.* (1997) melakukan penelitian untuk melihat kekuatan produk reaksi Maillard mereduksi logam. Produk reaksi Maillard ini dicampurkan dengan $K_3Fe(CN)_6$, ternyata absorpsi warna $K_3Fe(CN)_6$ pada panjang gelombang 420 nm semakin menurun dengan bertambah lamanya reaksi. Hal ini disebabkan ion Fe^{3+} direduksi oleh gugus OH yang terdapat pada produk reaksi Maillard menjadi Fe^{2+} . Sebaliknya, apabila gugus OH diganti dengan BrCN melalui proses brominasi, maka absorpsi $K_3Fe(CN)_6$ pada panjang gelombang 420 nm semakin meningkat dengan bertambahnya gugus OH yang diganti dengan BeCN. Artinya jumlah gugus OH yang dapat mereduksi ion Fe^{3+} juga semakin sedikit.

Chelating Logam

Chelating logam atau pengikatan logam dapat dilakukan oleh gugus OH yang terdapat pada produk reaksi Maillard. Sebagai contoh adalah pengikatan logam Fe^{3+} oleh gugus OH. Semakin banyak gugus OH, maka semakin banyak logam Fe^{3+} yang terikat.

Produk reaksi Maillard dapat mengkelat logam sebesar 93% yang jauh lebih besar dibandingkan campuran glukosa-glisin yang tidak dipanaskan. Campuran glukosa-glisin hanya dapat mengkelat logam sebesar 7,3%. Hal ini menunjukkan bahwa gugus OH yang terdapat pada produk reaksi Maillard lebih reaktif

untuk mengkelat logam. Produk reaksi Maillard kemudian dipisahkan dengan cara dialisis. Pemisahan produk reaksi Maillard ini menghasilkan produk reaksi Maillard yang berberat molekul rendah (LMW = *Low Molecule Weight*) dan produk reaksi Maillard yang berberat molekul tinggi (HMW = *High Molecule Weight*). Ketika 200 μg Fe^{3+} ditambahkan ke dalam ekstrak LMW dan HMW, maka kedua produk reaksi Maillard ini dapat mengkelat logam masing-masing sebesar 91,1% dan 95,1%. Hal ini disebabkan gugus OH pada LMW dan HMW dapat mengkelat logam. Sebaliknya apabila gugus OH diganti dengan BrCN, maka aktivitas *chelating* menurun menjadi 69,02%. Artinya gugus OH memang berperan untuk mengkelat logam.

Penghambatan Radikal Bebas (Radikal Hidroksil)

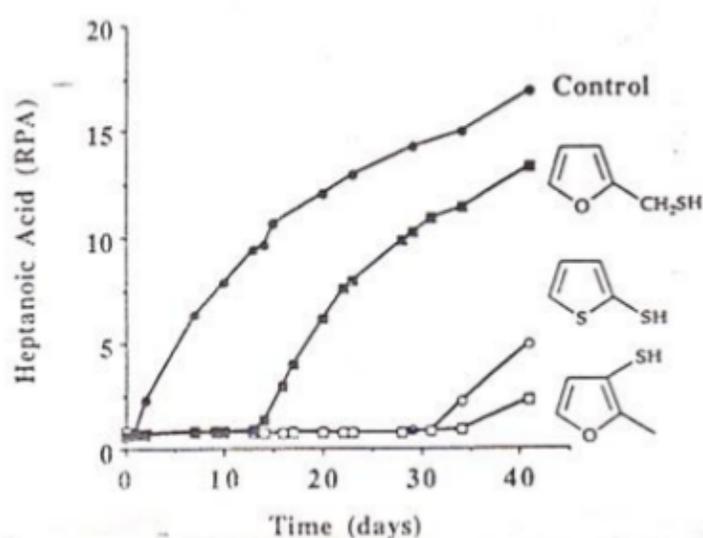
Radikal-radikal bebas terbentuk apabila terjadi reaksi antara logam dengan hidropersida. Pada penelitian Yoshimura *et al.* (1997) radikal hidroksil diperoleh melalui reaksi fenton antara Fe^{3+} dan H_2O_2 . Radikal bebas yang terbentuk dapat dihambat oleh gugus OH yang terdapat pada produk reaksi Maillard secara tidak langsung. Artinya logam yang terbentuk dapat direduksi atau dikelat dulu oleh gugus OH. Akibatnya logam tersebut tidak dapat bereaksi dengan hidropersida. Akhirnya hidropersida tidak dapat membentuk radikal bebas.

Produk reaksi Maillard dapat menghambat pembentukan radikal hidroksil sebesar 61,5%. Apabila produk reaksi Maillard dipisahkan menjadi LMW dan HMW, maka penghambatan radikal hidroksil masing-masing sebesar 55,4% dan 68,9%. Apabila gugus OH pada produk reaksi Maillard diganti dengan BrCN, maka penghambatan radikal bebas menjadi menurun. Hal ini disebabkan gugus OH yang berfungsi untuk mereduksi atau mengkelat logam menjadi berkurang.

1 ADANYA GUGUS ALKIL DAN THIOL PADA PRODUK REAKSI MAILLARD BERSULFUR

1 Eiserich dan Shibamoto (1994) melihat bahwa tiofen yang tersubstitusi alkil, seperti metil, etil, dan butil pada posisi dua dapat meningkatkan aktivitas antioksidatif dibandingkan dengan tiofen yang tidak tersubstitusi. Gugus alkil dapat menghambat pembentukan asam heptanoat dan heptanal. Hal ini disebabkan gugus alkil dapat menangkap radikal-radikal bebas, seperti peroksil dan alkoksil.

Selain itu, gugus thio (SH) yang terdapat pada 2-methyl-2-furanthiol dan 2-thiophenethiol juga dapat menghambat oksidasi heptanal selama masing-masing 34 dan 30 hari (Gambar 54). Furfuryl mercaptan yang juga mengandung gugus thiol menunjukkan aktivitas antioksidatif yang lebih rendah dibandingkan senyawa yang mengandung gugus thiol yang langsung terikat dengan cincin aromatik heterosiklik. Furfuryl mercaptan menghambat oksidasi heptanal hanya 13 hari (Gambar 54). Sifat produk reaksi Maillard yang mengandung gugus thiol dapat bersifat menurunkan aktivitas oksidatif, karena gugus thiol bersifat nukleofilik yang dapat menangkap radikal-radikal bebas, seperti radikal peroksil dan alkoksil.



Gambar 54. Aktivitas antioksidatif furfuryl mercaptan, 2-thiophenethiol dan 2-methyl-3-furanthiol (Eiserich dan Shibamoto, 1994)

Dengan adanya senyawa heterosiklik yang mengandung sulfur pada berbagai bahan pangan, terutama pada produk daging, dapat meningkatkan stabilitas terhadap oksidasi. Selain itu, keamanannya lebih terjamin dibandingkan dengan antioksidan sintetik, seperti BHT (*butylated hydroxytoluene*) dan BHA (*butylated hydroxyanisole*).

ADVANCE GLICATION END PRODUCTS (AGEs)

*A*dvance Glication end Products (AGEs) dapat terbentuk pada jaringan dan orang yang berpenyakit diabetes. Pada reaksi Maillard tingkat lanjut, maka dikarbonil yang merupakan senyawa intermediet dapat mengakibatkan kerusakan protein pada sistem biologi dan pangan, seperti pengrusakan residu asam amino, kehilangan kelarutan, pembentukan senyawa berfluorescent, pencoklatan, polimerisasi, dan degradasi.

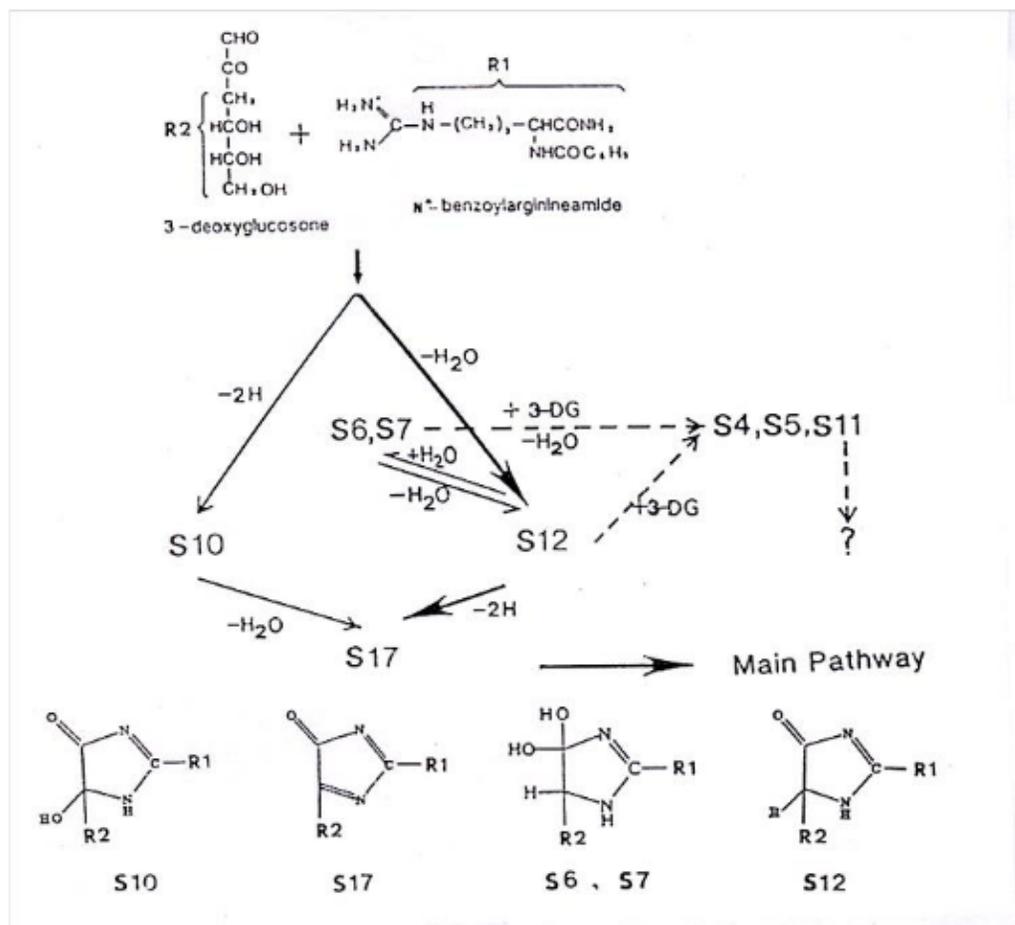
Ada beberapa sistem pembentukan AGEs, diantaranya adalah melalui : 1) sistem 3-deoksiglukoson dan residu arginin pada protein; dan 2) sistem 3-deoksiglukoson dan N-acetylysine.

SISTEM 3-DEOKSIGLUKOSON DAN RESIDU ARGININ PADA PROTEIN

Senyawa intermediet karbonil, seperti gliksal yang merupakan produk autooksidasi glukosa dengan oksidasi basa *Schiff* membentuk N-(carboxymethyl)lysine (CML). Pentosidin juga merupakan produk AGEs yang berasal dari ikatan silang lisin-arginin melalui glikosidasi senyawa Amadori. Senyawa 3-deoksi-D-hekso-2-ulososa juga disebut sebagai 3-deoksiglukoson (3DG) yang dihasilkan dari senyawa Amadori dengan reaksi nonoksidasi secara in-vitro dan in vivo. Senyawa 3-DG juga dapat dibentuk dari fruktosa-3-fosfat pada lensa tikus yang berpenyakit diabet dan reaksi Maillard bahan pangan. Senyawa 3-DG diketahui sangat reaktif dan merupakan senyawa sitotoksik. Senyawa 3-DG

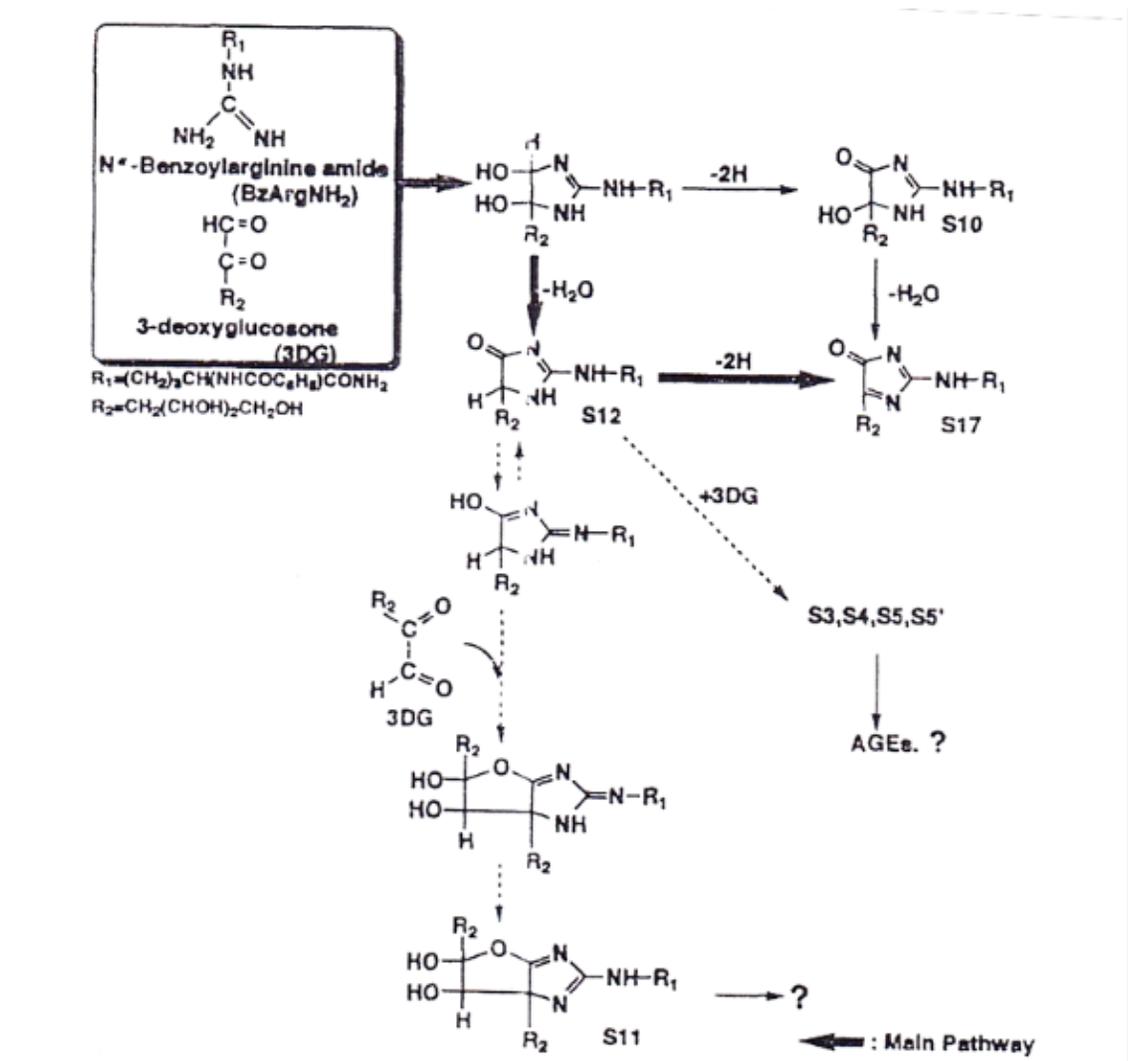
dapat bereaksi dengan residu arginin, lisin, dan triptofan membentuk ikatan silang protein. Reaksi 3-DG dengan residu arginin dapat membentuk senyawa nonfluorescent imidazolin.

Reaksi antara 3-DG dengan N-benzoyl-L-argininamida (BzArgNH₂) pada pH 7,4 dan suhu 50°C selama 132 jam dapat menghasilkan S1 sampai S-17 (Hayase *et al.*, 1995). Produk utamanya adalah 2-(N-benzoyl-N-ornithylamide)-5-(2,3,4-trihydroxybutyl)-2-imidazoline (S17). S17 dapat dibentuk melalui S12 dengan dehidrasi dan oksidasi. Pembentukan S17 melalui S10 tidak penting (Gambar 55). Adapun S6 dan S7 merupakan produk hidrasi S12. Langkah utama pembentukan S12 adalah kondensasi satu molekul 3-DG dengan grup guanido menghasilkan R-3,4-dihidroksi-2-imidazolin [R= 2-(4-benzoylamino-5-pentamide)-amino-5-(2,3,4-trihydroxybutyl)].



Gambar 55. Pembentukan produk S12 dan S17 (Hayase *et al.*, 1995)

Adapun produk minornya adalah S11 yang berpartisipasi pada pembentukan ikatan silang. S11 dibentuk dari satu molekul BzArgNH₂ dan dua molekul 3-DG. S11 diidentifikasi sebagai 2-(N-benzoyl-N-ornithylamide)-5,6a-di(2,3,4-trihydroxybutyl)-5,6-dihydroxydehydrofuro[2,3-d]imidazole (Hayase et al., 1997). S11 dibentuk dari S12 - 3DG (Gambar 56).

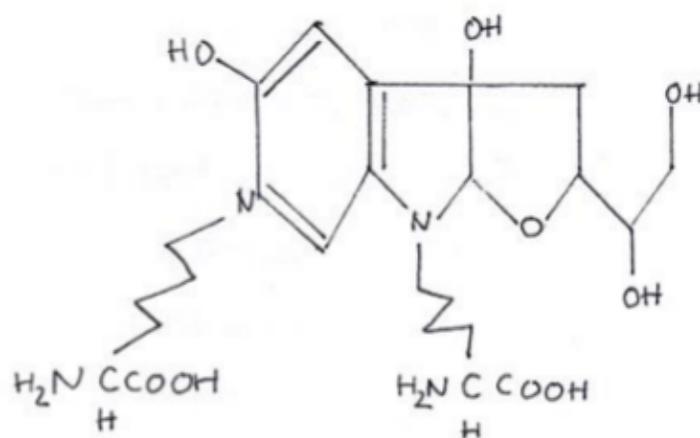


Gambar 56. Proses pembentukan produk S11, S12, dan S17 (Hayase et al., 1997)

SISTEM 3-DEOKSIGLUKOSON DAN N-ACETYLSINE

Ada tiga produk utama berfluorescent yang dihasilkan dari sistem reaksi butilamin dan glukosa di bawah kondisi fisiologik

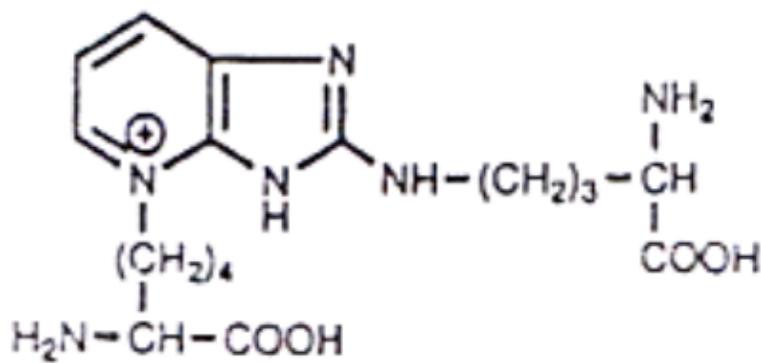
pada suhu 37°C dan pH 7,4, yaitu FL-A, FL-B, dan FL-C. FL-A dan FL-B diidentifikasi sebagai 3,4-dihydroxy-5-(1,2,3,4-tetrahydroxybutyl)1,7-dibutyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,7-pyridinium. Adapun FL-C diidentifikasi sebagai 6,8-dibutyl-3,3a,8,8a-tetrahydro-[2,3-c]pyridinium, yang disebut sebagai butyl-pirropyridine. Apabila reaksi terjadi antara residu lysine dan glukosa, maka terbentuk lysyl-pyrropyridine (Gambar 57). Adapula senyawa berfluorescent yang dihasilkan dari N-acetyllysine dengan glukosa. Apabila N-acetyllysine direaksikan dengan 3-DG, maka juga dapat terbentuk senyawa berfluorescent yang diidentifikasi sebagai N-acetyllysine-pyrropyridine yang dapat berfluorescent pada Ex max = 376 nm dan Em max = 450 nm. Senyawa ini dibentuk dari reaksi antara 2 molekul N-acetyllysine dan 2 molekul 3 DG dengan kehilangan 5 molekul air.



Gambar 57. Struktur Lysyl-pyrropyridine

PENTOSIDINE

Pentosidine adalah senyawa novel fluorophores (NFP) yang terdapat pada kolagen dan dihasilkan dari pentosa, arginin, dan lisin di dalam imidazo(4,5,6)piridinium (Gambar 58). Pentosidine juga dapat dihasilkan dari glukosa, fruktosa, dan asam askorbat yang dikatalis logam pada reaksi oksidasi dan dekarboksilasi.



Gambar 58. Struktur pentosidine (Henle *et al.*, 1997)

Pentosidine pertama kali diisolasi dari kolagen manusia. Selain itu, pentosidine juga terdapat pada berbagai jaringan, bertambah banyak jumlahnya dengan bertambahnya umur. Pentosidine banyak ditemukan pada penderita diabetes dan penyakit uremia.

Pentosidine juga terdapat pada bahan pangan, walaupun jumlahnya sangat sedikit (Tabel 23). Pada produk susu terdeteksi sangat sedikit. Hanya pada susu sterilisasi dan susu UHT yang disimpan cukup lama terdeteksi sampai 5 mg/kg protein. Jumlah pentosidine yang cukup signifikan ditemukan pada produk bakery, seperti Pretzels, yaitu terdeteksi sampai 23 mg/kg protein. Jumlah pentosidine yang paling tinggi dari seluruh sampel yang terdeteksi adalah ditemukan pada kopi sangrai, yaitu sebesar 11 sampai 40 mg/kg protein. Berdasarkan hal tersebut, maka pentosidine ditemukan pada bahan pangan dalam jumlah yang minor. Pentosidine terbentuk pada bahan pangan selama tahap lanjut reaksi Maillard, yang menunjukkan bahwa turunan asam amino bukan merupakan bagian utama dari ikatan silang pada produk pangan.

Tabel 23. Pentosidine dalam beberapa bahan pangan

Jenis Bahan Pangan	n	Pentosidine	
		mg/kg protein	μmol/mol lisin
Susu mentah	2	nd	-
Susu Pasteurisasi	2	nd	-
Susu UHT segar		nd - 0,05	0,2
Susu UHT disimpan			
12 minggu 4°C	1	nd	-
12 minggu 20°C	1	0,6	2
12 minggu 37°C	1	4,0	18
Susu sterilisasi	5	0,1 - 2,6	0,5 - 12
Susu evaporasi	8	0,3 - 0,6	1 - 3
Susu dan whey bubuk	8	nd - 0,4	up to 2
Roti <i>crumb</i>	2	nd	-
Roti <i>crust</i>	2	0,4 - 2,6	6 - 40
Pretzels	5	9,3 - 22,8	140 - 350
Berbagai produk roti (wafer, zwieback, pumpenikel)	10	nd - 12,7	up to 200
Kopi sangrai	10	10,8 - 39,9	190 - 230

Sumber : Henle *et al.* (1997)

Keterangan : nd = not detection

KESIMPULAN

2

Reaksi Maillard adalah reaksi antara gula pereduksi dengan asam amino dengan adanya pemanasan. Gula pentosa lebih reaktif dibandingkan dengan gula heksosa. Diantara gula pentosa yang paling reaktif adalah ribosa. Apabila dibandingkan antara gula aldosa dan ketosa, maka gula ketosa lebih reaktif. Adapun asam amino yang paling reaktif adalah lisin, glisin, triftofane, dan tirosin.

Faktor proses yang mempengaruhi reaksi Maillard adalah pH optimum berkisar antara 4 sampai 10. Semakin tinggi suhu reaksi, maka semakin meningkat pula citarasa dan warna yang dihasilkan sampai suhu 150°C. Senyawa citarasa meningkat pada kadar air dan aktivitas air yang rendah dan tergantung pada viskositas bahan.

Produk hasil reaksi Maillard sangat beraneka ragam dan sangat dekat dengan masyarakat. Diantaranya adalah kecap, roti, kopi, dan aneka olahan dari daging, seperti sate, daging panggang, dan daging goreng.

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.
- 5 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.

1
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 Intermediete. *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. Lebensm. 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.

5

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.

1

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.

5

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.

4
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. 5 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.

- 5
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.
- 4
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.
- 5
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.
- Umamo, K., Y. haji, 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. *Pedoman 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. McGorin (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 5 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
reduktion, 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
triftofanan, 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

ORIGINALITY REPORT

9%

SIMILARITY INDEX

10%

INTERNET SOURCES

0%

PUBLICATIONS

0%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	repository.ipb.ac.id Internet Source	3%
2	medpub.litbang.pertanian.go.id Internet Source	3%
3	eprints.upnjatim.ac.id Internet Source	2%
4	id.123dok.com Internet Source	1%
5	fr.scribd.com Internet Source	1%

Exclude quotes On

Exclude matches < 1%

Exclude bibliography On