

MONICA ANESE

Dipartimento di Scienze degli Alimenti -
Università di Udine
Via Marangoni 97 - 33100 Udine - Italia

VINCENZO FOGLIANO

Dipartimento di Scienza degli Alimenti -
Università di Napoli "Federico II"
Parco Gussone - 80055 Portici (Na) - Italia

La reazione di Maillard nei prodotti alimentari

Aspetti chimici, tecnologici e nutrizionali

The Maillard reaction in foods: chemical, technological and nutritional aspects

SUMMARY

The following pages deal with some main chemical and technological aspects of the Maillard reaction and the effects of this reaction on some properties of foods. In particular, based on the most recent literature data, the influence of the Maillard reaction products on the sensorial, nutritional and functional properties of foods – as well as their effects *in vivo* – have been considered.

SOMMARIO

In questo lavoro sono stati esaminati i principali aspetti chimici e tecnologici della reazione di Maillard ed i suoi effetti su alcune proprietà degli alimenti nei quali essa si sviluppa. In particolare, sulla base delle più recenti acquisizioni scientifiche, sono stati considerati l'influenza dei prodotti di questa reazione sulle proprietà sensoriali, nutrizionali e funzionali degli alimenti e i loro possibili effetti *in vivo*.

INTRODUZIONE

È noto che la reazione di Maillard rappresenta una delle principali reazioni chimiche che si sviluppano nei prodotti alimentari sottoposti a trattamenti termici o conservati per lunghi periodi di tempo. Poiché essa influenza alcuni attributi di qualità dei prodotti alimentari, rappresentati principalmente da colore e aroma, alcuni processi di trasformazione, quali cottura, frittura e tostatura, si basano sullo sviluppo di questa reazione, mentre altri sono condotti in maniera tale da evitarla o minimizzarla. Ad esempio, questa reazione è desiderata in prodotti da forno, caffè, cacao, birra, mentre il suo sviluppo viene in genere evitato nei processi di stabilizzazione, quali essiccamento, sterilizzazione, pastorizzazione, ecc. (Piergiovanni *et al.*, 1989; Maccarone *et al.*, 1996; Pompei e Spagnolello, 1997; Pizzano *et al.*, 1998; Sensidoni *et al.*, 1999).

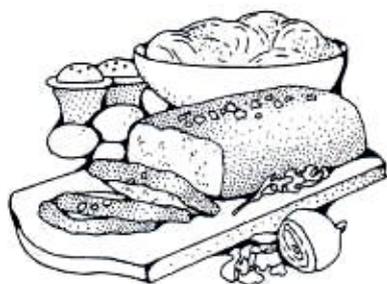
La reazione di Maillard è una reazione così complessa che ancora oggi, a circa 80 anni dalla sua scoperta, presenta molti aspetti poco conosciuti che ne giustificano l'elevato numero di studi.

Infatti, cinetica e percorsi chimici della reazione di Maillard dipendono da molte variabili, quali temperatura e tempo di riscaldamento, attività dell'acqua (a_w), pH, natura dei reagenti (Mauron, 1981). I numerosi prodotti della reazione possono così avere struttura e composizio-

ne chimica e, quindi, proprietà molto diverse, anche nel caso in cui i reagenti siano gli stessi. In particolare, se è noto che i prodotti della reazione di Maillard (MRP) a basso peso molecolare possono influenzare l'aroma e quelli ad elevato peso molecolare il colore di alimenti, quali caffè, pane, prodotti da forno, malto, cacao, meno certe sono le notizie riguardanti altre proprietà esplicate da questi composti.

Alcune proprietà degli MRP, così come vengono descritte in letteratura, possono addirittura risultare opposte. È riportato, ad esempio, che gli MRP possono esplicare proprietà antimicrobiche (Einarsson, 1987; Stecchini *et al.*, 1993; Daglia *et al.*, 1994; Lanciotti *et al.*, 1999) o stimolanti lo sviluppo microbico (Mester *et al.*, 1983), proprietà antiossidanti (Lingnert e Eriksson, 1981) ma anche pro-ossidanti (Namiki e Hayashi, 1983), attività mutagenica (Shibamoto, 1982; Gazzani *et al.*, 1987; Jägerstad *et al.*, 1991) e antimutagenica e anticarcinogena (Aeschbacher, 1990; Yen e Tsai., 1993). Ancora meno nota è la capacità di questi composti di influenzare consistenza e viscosità degli alimenti, di legare aromi, nutrienti e/o fattori antinutrizionali.

Proprio al fine di chiarire e meglio comprendere questi aspetti l'Unione Europea ha finanziato dal 1996 al 1999 il progetto FAIR-1080, volto al miglioramento della qualità degli alimenti trattati termica-



mente, mentre attualmente è in corso di svolgimento un altro progetto europeo, l'Azione COST 919 "Melanoidins in Food and Health", che si concluderà nel 2003. In questa Azione COST lo studio della reazione di Maillard e in particolare degli effetti di tale reazione sulle proprietà degli alimenti viene affrontato con un approccio multidisciplinare, grazie alla partecipazione di numerosi gruppi di ricerca europei con competenze diverse e complementari.

Nelle pagine che seguono, abbiamo cercato, dopo aver definito gli stadi fondamentali della reazione e i principali fattori che la influenzano, di descrivere il ruolo e le implicazioni della reazione di Maillard sulla qualità dei prodotti alimentari nei quali essa si sviluppa. L'influenza della reazione di Maillard e dei suoi prodotti sulle proprietà chimiche, fisiche, chimico-fisiche, sensoriali e funzionali degli alimenti così come gli effetti *in vivo* sono stati considerati anche sulla base delle più recenti acquisizioni scientifiche in questo settore.

ASPETTI CHIMICI DELLA REAZIONE DI MAILLARD E FATTORI CHE LA INFLUENZANO

La reazione di Maillard viene comunemente divisa in tre fasi: iniziale, intermedia e finale (Mauron, 1981). Essa è estremamente complessa e comprende molte singole reazioni che portano alla formazione di migliaia di prodotti di reazione (fig. 1). La prima fase consiste nella reazione di condensazione tra il gruppo amminico di un aminoacido, di un peptide o di una proteina e quello carbonilico di uno zucchero riducente. Il composto di addizione che si forma perde una molecola di acqua per formare la base di Schiff, che, per ciclizzazione, si trasforma nella glicosilamina N-sostituita (Yaylayan e Despointes, 1994). Quest'ultima, essendo molto instabile, subisce un riarrangiamento a formare il prodotto di Amadori

Aumento di temperatura e tempo di trattamento termico ↓	LATTE UHT LATTE STERILIZZATO	Stadi iniziali della reazione di Maillard	Prodotto di Amadori Composti dicarbonilici	↓ Diminuzione dell'attività dell'acqua
	BIRRA CHIARA PASTA	Stadi intermedi della reazione di Maillard	Pirralina Carbossi-reduttori Idrossi metil furfurolo	
	PRODOTTI DA FORNO BIRRA SCURA CACAO CARNE ARROSTITA CAFFÈ	Stadi avanzati della reazione di Maillard	Aldeidi di Strecker Pirazine Melanoidine Ammine eterocicliche Melanoidine	

Fig. 1 - Sviluppo e prodotti della reazione di Maillard in alcuni prodotti alimentari.

(Hodge, 1955). Questo è un addotto relativamente stabile e rappresenta il composto chiave dei primi stadi della reazione di Maillard. Non deve sorprendere che in alcuni sistemi alimentari, per esempio nel latte, la reazione si fermi praticamente a questo stadio, se le condizioni di riscaldamento non sono troppo drastiche od i tempi di reazione troppo prolungati (Remini *et al.*, 1990).

Gli stadi successivi della reazione di Maillard sono molto più complessi e ancora scarsamente conosciuti. Essi implicano la trasformazione di precursori a basso peso molecolare, come furfuroli o prodotti di scissione, e reazioni di polimerizzazione con formazione di composti ad elevato peso molecolare. In particolare, la reazione può proseguire secondo diverse vie in funzione del pH del sistema, che, pertanto, influenza anche la proporzione tra i diversi prodotti che si formano (Pischetsrieder e Severin, 1996). Per valori di pH acidi o vicini alla neutralità il prodotto di Amadori può essere decomposto via 1,2 enolizzazione. La 1,2 enolizzazione porta alla formazione del 3-deossiglucosone, dalla cui successiva degradazione si formano due composti, noti marcatori degli stadi intermedi della reazione di Maillard:

idrossimetilfurfurale (HMF) e pirralina (Ledi, 1990; Henle e Bachmann, 1996). Valori di pH neutri o alcalini favoriscono la 2,3 enolizzazione, con formazione di un intermedio metil α -dicarbonile, l'1-deossiglucosone (Pischetsrieder e Severin, 1996). Quest'ultimo a sua volta è precursore di composti, che contribuiscono in modo decisivo al "flavour" degli alimenti (Feather, 1989).

Nelle fasi intermedie della reazione di Maillard un ruolo importante è svolto dalla degradazione di Strecker, che viene avviata dalla condensazione tra α -aminoacidi e composti α -dicarbonilici. Questa reazione porta alla formazione di aldeidi e α -aminochetoni di Strecker con liberazione di CO_2 . Le aldeidi di Strecker possono condensare con altre aldeidi, furfuroli e/o altri prodotti di disidratazione e formare pigmenti bruni. Gli α -aminochetoni possono, invece, dimerizzare per formare pirazine. Sistemi in cui la degradazione di Strecker è impedita, ad esempio nelle proteine in cui il gruppo α -amminico dell'aminoacido è impegnato nel legame peptidico, imbruniscono molto rapidamente, in quanto i reagenti vengono utilizzati per la formazione di composti colorati (Monti *et al.*, 2000a). Va osservato che molti dei

composti che si originano dalla degradazione di Strecker sono volatili e quindi influenzano l'aroma degli alimenti trattati termicamente.

Lo stadio finale della reazione di Maillard porta alla formazione di composti eterociclici azotati, attraverso reazioni di condensazione dei precursori a basso peso molecolare, quali furfurale, prodotti di scissione e reductoni (Hodge, 1953; Namiki, 1988). I composti polimerici rappresentano i prodotti finali della reazione di Maillard che, per il loro colore bruno, vengono comunemente chiamati melanoidine (Friedman, 1996). Nonostante questi prodotti contribuiscano in modo decisivo al colore ed alle proprietà antiossidanti dell'alimento, la complessità e l'eterogeneità strutturale dei polimeri che si formano ha finora impedito di stabilirne l'esatta struttura chimica.

I meccanismi molecolari che portano alla formazione delle melanoidine sono stati studiati su sistemi modello carboidrati-aminoacidi. Molti Autori hanno evidenziato come la struttura del polimero cambi in funzione dei parametri di reazione (Wedzicha e Kaputo, 1987; Yaylayan e Kaminisky, 1998; Tressl *et al.*, 1998; Benzing-Purdie *et al.*, 1985; Homma *et al.*, 1997). Sono state avanzate varie ipotesi secondo le quali strutture furaniche, basi di Schiff (Kato e Tsuchida, 1981) ed enammine rappresenterebbero i composti di base della struttura polimerica delle melanoidine (Cämmerer e Kroh, 1995). Hofmann (1998a) ha ipotizzato che, in alcuni sistemi alimentari, le melanoidine siano in realtà costituite da composti colorati a basso peso molecolare che legano "a ponte" macromolecole proteiche (Hofmann, 1998b). Quindi, secondo questo Autore, non esisterebbero negli alimenti polimeri bruni, ma solo composti colorati a basso peso molecolare legati covalentemente ad aggregati proteici. D'altra parte in sistemi modello a base di glutine è stato osservato che la maggior parte del colore bruno è dovuto a composti a basso peso molecolare che si formano grazie all'ammonio che si libera dalla deaminazione della glutammina, indotta da alte temperature

(Izzo e Ho, 1993). In questo caso gli MRP colorati non sarebbero legati covalentemente alle proteine del glutine, ma intrappolate nel reticolo proteico (Fogliano *et al.*, 1999).

I principali fattori che influenzano la velocità della reazione di Maillard sono rappresentati da tempo e temperatura di riscaldamento, natura e concentrazione dei reagenti, pH, attività dell'acqua (a_w), viscosità del sistema (Ames, 1988). Bisogna tenere presente che, data la complessità della reazione, tutti questi fattori sono interconnessi e che è difficile isolare i singoli effetti, soprattutto in sistemi complessi come gli alimenti, in cui altre reazioni possono verificarsi contemporaneamente alla reazione di Maillard.

La dipendenza della reazione di Maillard dalla temperatura è descritta dall'equazione di Arrhenius. I valori di energia di attivazione riportati in letteratura sono compresi tra 42 e 180 kJ/mol (Warmbier *et al.*, 1976; Stamp e Labuza, 1983; Kuntcheva *et al.*, 1994; Morales e van Boekel, 1996; N'soukpoè-Kossi *et al.*, 1988; Bates *et al.*, 1998). È importante sottolineare che, a parità di altre variabili, ogni combinazione tempo-temperatura porta alla formazione di composti con differenti caratteristiche aromatiche e di colore (Ledl, 1990).

I composti a basso peso molecolare sono più reattivi di quelli ad alto peso molecolare a causa di un minore ingombro sterico. Gli aldosi, inoltre, sono più reattivi dei chetosi, grazie al minore ingombro sterico attorno al gruppo carbonilico (Ledl e Severin, 1978; Ames, 1990). La natura del composto aminico influenza la velocità della reazione di Maillard a causa dell'effetto sul pH (Nursten e O'Reilly, 1983). Infatti, gli aminoacidi basici sono più reattivi di quelli neutri e questi ultimi sono più reattivi di quelli acidi (Leong e Wedzicha, 2000). Poiché la presenza di aminoacidi liberi è scarsa nella maggior parte degli alimenti, la formazione degli MRP coinvolge principalmente i gruppi aminici delle proteine. In particolare, tra questi, il gruppo ϵ -NH₂ libero della catena laterale della lisina è

il più reattivo. A seguito di trattamenti termici intensi, gli addotti formati su un residuo di lisina possono ulteriormente reagire coinvolgendo altri residui di lisina. Hofmann (1998b e 1998c) ha isolato e caratterizzato una serie di composti in grado di reagire con più residui di lisina appartenenti a diverse catene proteiche. In questo caso la reazione di Maillard è responsabile della formazione di aggregati proteici ad altissimo peso molecolare.

È già stato osservato che il pH influenza sia la velocità della reazione di Maillard che la natura dei suoi prodotti. Ciascuna fase della reazione presenta un proprio pH ottimale. Ad esempio, la condensazione è favorita da valori di pH compresi tra 6 e 8, il riarrangiamento di Amadori da pH intorno a 7, l'enzolizzazione da pH di 5,5 (Cheftel e Cheftel, 1988). In generale, la velocità della reazione è bassa a pH acidi e aumenta all'aumentare del pH raggiungendo il massimo a pH pari a 10 (Ashoor e Zent, 1984; Nicoli *et al.*, 1993). Oltre questo valore di pH, la velocità di reazione decresce a causa dell'insufficiente concentrazione di ioni H⁺ necessari per il riarrangiamento di Amadori. Va osservato che il progredire della reazione di Maillard porta ad un'acidificazione del mezzo che può essere rilevante nei sistemi alimentari a bassa capacità tampone. Questa si deve attribuire alla produzione di CO₂, alla scomparsa di aminoacidi e alla ossidazione degli zuccheri ad acidi (Beck *et al.*, 1990; Friedman, 1996). Il caffè è un esempio di prodotto nel quale tutti questi fenomeni si verificano durante il processo di tostatura.

La velocità della reazione di Maillard cresce in maniera esponenziale all'aumentare dell'attività dell'acqua del sistema, raggiungendo un massimo a valori intermedi di a_w (circa 0,6-0,7), per poi decrescere nuovamente (Eichner e Karel, 1972; Warmbier *et al.*, 1976). La presenza del massimo della curva viene spiegato considerando due fattori limitanti: l'effetto diluizione a valori di a_w elevati e la scarsa mobilità dei reattivi a valori di a_w bassi, a

sua volta condizionata dal valore di temperatura di transizione vetrosa (T_g) (Roos, 1995). Si osservi che i valori di attività dell'acqua ai quali la velocità della reazione è massima sono raggiunti o "attraversati" da numerosi alimenti che vengono sottoposti a processi di cottura, concentrazione, essiccazione (Labuza *et al.*, 1970).

EFFETTI DELLA REAZIONE DI MAILLARD SULLE PROPRIETÀ SENSORIALI DEI PRODOTTI ALIMENTARI

È già stato ricordato che in molti prodotti alimentari, quali pane, caffè, cacao, malto, cereali per la prima colazione, prodotti da forno, la reazione di Maillard è un fenomeno desiderato e dunque indotto, proprio perché ne influenza favorevolmente le proprietà sensoriali. La produzione di questi alimenti è proprio basata sulla reazione di Maillard e la loro accettabilità è principalmente influenzata dalle caratteristiche di colore e aroma determinate dallo sviluppo degli MRP. Va ricordato, a questo proposito, che il colore influenza la percezione di altre caratteristiche sensoriali degli alimenti, tra cui proprio l'aroma (Clydesdale, 1993).

Le proprietà sensoriali desiderate variano a seconda della tipologia di prodotto, ma all'interno di una stessa categoria di alimenti, esse possono variare a seconda delle usanze e della cultura della comunità di consumatori. Ne è un esempio la tostatura del caffè, che viene condotta in maniera sostanzialmente diversa nei vari Paesi del mondo. In particolare, nei Paesi di cultura anglosassone il processo di tostatura viene effettuato a temperature inferiori che in Italia, dove la torrefazione è talmente spinta da raggiungere 220°-240°C (Lerici e Nicoli, 1990). Ovviamente, trattamenti di tostatura differenti portano all'ottenimento di bevande molto diverse tra loro, anche sotto il profilo sensoriale.

Anche il colore e l'aroma della birra dipendono dalle condizioni di tostatura del malto, tanto che oggi è possibile modellare il processo di produzione in modo da ottenere birre con caratteristiche sensoriali diverse a seconda delle preferenze dei consumatori (Chandra, 1998; Gretenhart, 1997; Buiatti *et al.*, 1997).

In generale, lo sviluppo della reazione di Maillard è accompagnata da imbrunimento. Se si considerano i parametri di colore L^* , a^* e b^* della scala di Hunter (Clydesdale, 1978), tale reazione causa sempre una riduzione della luminosità del prodotto, mentre i cambiamenti di a^* e b^* seguono un andamento "a ferro di cavallo", che è tipico per la maggior parte dei prodotti alimentari sottoposti a trattamento termico (Mastrocola e Lerici, 1991; Sharpe *et al.*, 1992; MacDougall e Granov, 1998). L'andamento caratteristico delle variazioni di b^* in funzione di a^* di caffè a diverso grado di tostatura è rappresentato in **fig. 2** (Da Porto *et al.*, 1991). Si può osservare che il colore si muove dalla zona del verde, relativa al prodotto non tostato, alla zona del rosso, nel caso di

una tostatura moderata, per poi ritornare nella zona del verde ma in una banda di giallo minore di quella iniziale, nel caso di un trattamento di torrefazione molto intenso.

L'aroma della stragrande maggioranza dei prodotti alimentari (sia di origine animale che vegetale) sottoposti a trattamento termico si deve attribuire allo sviluppo della reazione di Maillard. È stato stimato che oltre 800 composti sono responsabili dell'aroma del caffè e più di 550 quelli del cacao (Maarse e Visscher, 1989; Holscher e Steinhart, 1994; Grosch, 1998). Dello stesso ordine di grandezza è il numero di composti aromatici in prodotti carni cotti, malto, patate fritte, chips, prodotti da forno, nocciole e arachidi tostate e molti altri (Carlin *et al.*, 1986; Maarse e Visscher, 1989; Forster *et al.*, 1998).

Le sostanze responsabili dell'aroma dei prodotti alimentari sono rappresentate da composti volatili, aciclici ed etrociclici, contenenti azoto, ossigeno o zolfo: furani, pirroli, pirazine, ossazoli, tiazoli, ecc. (Mottram, 1998). Ad esempio, le alchil pirazi-

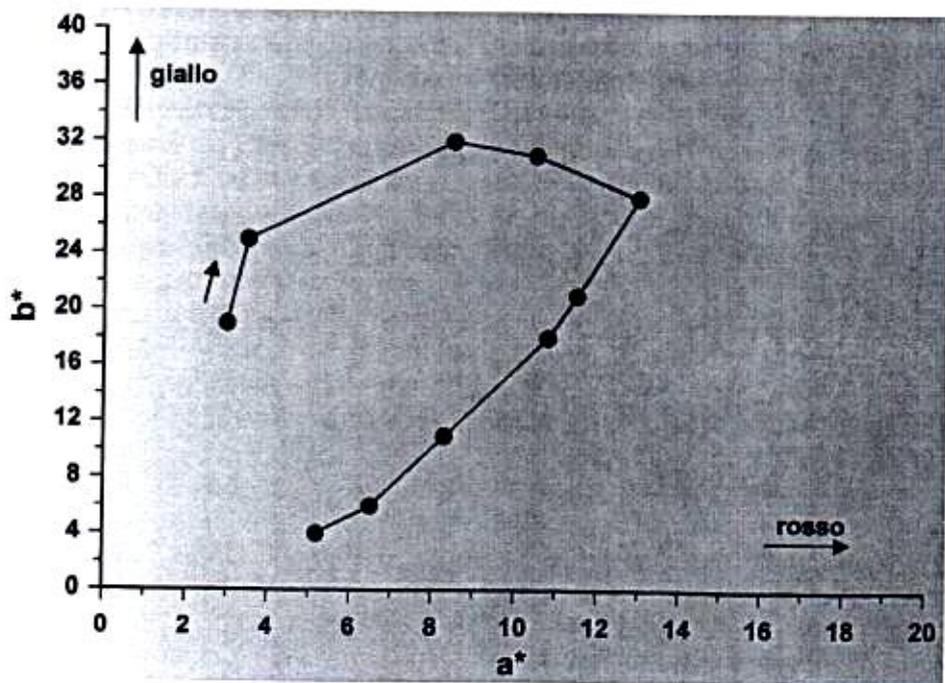
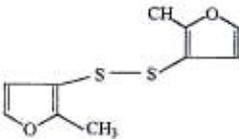
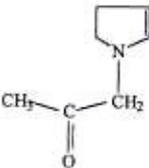
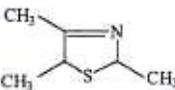
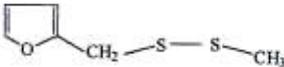
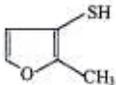
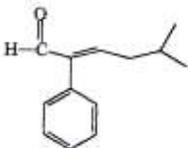
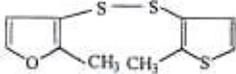
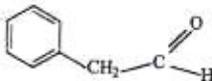
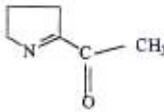
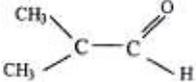
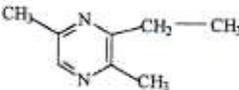


Fig. 2 - Cambiamenti dei parametri cromatici (a^* e b^*) in campioni di caffè a diverso grado di tostatura (da Da Porto *et al.*, 1991).

Tabella 1 - Alcuni importanti prodotti volatili della reazione di Maillard che si sviluppano in alimenti sottoposti a trattamenti termici.

Formula di struttura	Nome	Alimento	Formula di struttura	Nome	Alimento
	2-metil-3-furil-bis-disulfide	Carne cotta		1-acetonil-2-2-pirrolidina	Pane
	2,4,5-trimetil-3-tiazolina	Carne cotta		furfuril metil disulfide	Pane
	2-metil-3-furantiolo	Carne arrostita		5-metil-2-fenil-2-esanale	Cacao
	2-metil-3-furil-2-metil-3-tienil-disulfide	Carne cotta		2-fenil acetaldeide	Caffè tostato
	2-acetil-1-pirrolidina	Pane		2-metil propanale	Caffè tostato
				2,5-dimetil-3-etil-pirazina	Prodotti tostati

ne e il 2-metil-3-furantiolo sono i principali componenti dell'aroma rispettivamente dei prodotti tostati e della carne arrostita; l'odore di caramello si deve attribuire a maltolo, isomaltolo e furanoni; l'aroma del cioccolato a 5-metil-2-fenil-2-esanale e quello dei pop-corn a 5-acetil-2,3-di-idro-1,4-tiazina (Hofmann *et al.*, 1995; Lindsay, 1996; Hofmann e Schieberle, 1998).

Nella **tab. 1** sono mostrate le formule chimiche di alcuni importanti composti che si sviluppano negli alimenti nel corso di trattamenti termici e l'indicazione dell'aroma di cui sono responsabili. Va, tuttavia, osservato che molte delle so-

stanze che contribuiscono all'aroma di questi prodotti non sono ancora state identificate. Le ragioni di ciò si devono attribuire soprattutto alla difficoltà di effettuare questi studi su matrici, quelle alimentari, molto complesse sia dal punto di vista compositivo che delle caratteristiche fisiche e chimico-fisiche. Ad esempio, sono possibili interazioni tra reazioni di diversa natura, anch'esse indotte dai trattamenti termici. Alcuni dei composti responsabili dell'aroma di formulazioni alimentari, infatti, sono prodotti dell'interazione tra i prodotti della reazione di imbrunimento e altri costituenti dell'alimento, quali ad esempio lipidi, acido

ascorbico e polifenoli (Kaanane *et al.*, 1988; Wihthfield, 1992; Dijlas e Milic, 1994).

Altre difficoltà riguardano l'estrema variabilità della miscela di sostanze aromatiche che si formano in funzione dei parametri di processo. Ad esempio, modificando la temperatura di riscaldamento è possibile ottenere prodotti con caratteristiche aromatiche differenti, anche utilizzando gli stessi reagenti (Lingnert, 1990; Tressl, *et al.*, 1994; Schieberle e Hofmann, 1996). Nella **tab. 2** sono descritti alcuni aromi che si formano a partire da soluzioni contenenti glucosio e differenti aminoacidi, sottoposte a riscaldamento a temperatu-

re crescenti. Si osserva che il profilo aromatico degli alimenti cambia in funzione del trattamento termico e l'aroma risulta tanto più accentuato quanto maggiore è l'intensità del trattamento termico. Va ricordato che anche il profilo aromatico di prodotti che hanno subito trattamenti termici relativamente blandi può essere influenzato, anche se in misura ridotta, dai prodotti volatili della reazione di Maillard (ad esempio, pasta secca, latte sterilizzato).

Studi recenti hanno evidenziato che le melanoidine possono esplicare capacità legante nei confronti di altri composti responsabili dell'aroma di numerosi prodotti alimentari (Ames, 1998). Tale proprietà sembra essere influenzata dalla struttura e dallo stato fisico delle melanoidine stesse. Ad esempio, è stato dimostrato che la capacità di matrici liofilizzate di legare aromi è maggiore di quella di prodotti alimentari con contenuti di umidità più elevati (Flink e Karel, 1972). Pertanto, transizioni di fase, quali transizione vetrosa e conseguenti modificazioni di viscosità, degli alimenti indotte dallo sviluppo della reazione di Maillard (Karmas *et al.*, 1996; Roos *et al.*, 1996) potrebbero influenzare non solo la capacità delle melanoidine di legare altre componenti aromatiche presenti o addizionate all'alimento, ma anche il loro rilascio dalla matrice alimentare. Lo studio e l'approfondimento dei meccanismi molecolari in grado di spiegare le proprietà leganti delle melanoidine sono, a nostro avviso, di grande interesse in quanto potranno contribuire a ottimizzare ed a modulare il rilascio di aromi negli alimenti.

La formazione di sostanze ad elevato peso molecolare in seguito allo sviluppo della reazione di Maillard farebbe presupporre un aumento della viscosità e della temperatura di transizione vetrosa (T_g) del sistema alimentare e, in definitiva, della sua stabilità (Raemy *et al.*, 1983; Roos *et al.*, 1996; Manzocco *et al.*, 1999). Tuttavia, come già ricordato, nel corso della reazione, oltre ai polimeri, si forma anche acqua, il cui effetto plasticizzante

Tabella 2 - Descrizione di alcuni aromi che si formano riscaldando, a temperature diverse, soluzioni contenenti glucosio e differenti aminoacidi.

Aminoacido	Temperatura di riscaldamento (°C)		
	100	120	180
Leucina	Cioccolato dolce	Crosta di pane, debole	Formaggio bruciato
Treonina	Cioccolato		Bruciato
Glutamina	Cioccolato		Caramelle mou
Valina	Pane di segale, aroma fruttato	Crosta di pane, debole	Cioccolato, intenso

Da Lingnert, 1990.

causa una riduzione della T_g e della viscosità del sistema alimentare (Levine e Slade, 1988; Roos e Karel, 1991). In uno studio recente, Manzocco e Maltini (1999) hanno osservato che l'effetto "viscosante" delle melanoidine formatesi in seguito al riscaldamento, in contenitori chiusi, di una soluzione modello di glucosio e glicina, veniva "neutralizzato" dalla contemporanea formazione di molecole d'acqua. Tuttavia, a nostra conoscenza, non sono stati condotti studi analoghi su sistemi alimentari o sistemi modello riscaldati in contenitori aperti, da cui l'acqua può liberamente evaporare. È, infatti, plausibile ipotizzare che in queste condizioni si verifichi un effettivo aumento della viscosità dell'alimento.

PROPRIETÀ ANTIOSSIDANTI DEI PRODOTTI DELLA REAZIONE DI MAILLARD

Sebbene le proprietà antiossidanti dei prodotti della reazione di Maillard siano studiate da circa trenta anni, solo recentemente è stata rivolta un'attenzione considerevole ai loro potenziali effetti sulla qualità, sulla stabilità e sulla capacità di promuovere la salute degli alimenti nei quali essi si formano. Tali proprietà antiossidanti vengono attribuite sia ai prodotti volatili che si sviluppano nelle fasi intermedie della reazione di Maillard (Eichner, 1981; Elizalde *et al.*, 1991; Elizalde *et al.*, 1992; Macku e Shibamoto, 1991) sia, soprattutto, a quelli ad eleva-

to peso molecolare o melanoidine (Lingnert e Waller, 1983; Namiki, 1988; Hayase *et al.*, 1989; Yen e Hsieh, 1995; Nicoli *et al.*, 1997; Anese *et al.*, 1999a; Monti *et al.*, 1999; Monti *et al.*, 2000a). I meccanismi attraverso i quali gli MRP esplicano la loro azione antiossidante sono diversi. Infatti, essi possono interrompere reazioni radicaliche attraverso la donazione di atomi di idrogeno (attività antiradicalica o "chain breaking") (Bressa *et al.*, 1996; Monti *et al.*, 1999; Anese *et al.*, 1999b), sequestrare metalli (Gomyo e Horikoshi, 1976; Homma e Murata, 1995), consumare ossigeno (Lingnert e Waller, 1983; Hayase *et al.*, 1989; Nicoli *et al.*, 1993). Ma è molto probabile che in un sistema complesso, quale è un alimento, più meccanismi possano manifestarsi contemporaneamente.

La formazione di prodotti della reazione di Maillard con attività antiossidante è tanto maggiore quanto più intenso e prolungato è il trattamento termico e quanto più favorevoli sono le altre condizioni allo sviluppo della reazione (Lingnert e Eriksson, 1981; Kim e Harris, 1989; Anese *et al.*, 1994). Studi recenti hanno evidenziato l'esistenza di una correlazione lineare tra attività antiossidante degli MRP e comparsa di colore (Monti *et al.*, 1999; Anese *et al.*, 1999a). In altre parole, poiché è noto che l'azione antiossidante può essere principalmente attribuita alle melanoidine, la comparsa e/o un incremento di colore denota anche un aumento di tale proprietà. Pertanto, nonostante gli MRP si formino in tutti gli alimenti trattati termicamente, quelli con

più spiccate proprietà antiossidanti si ritrovano principalmente in prodotti alimentari sottoposti a cottura prolungata, o a trattamenti termici molto spinti, quali tostatura. Nella **fig. 3** è mostrata la variazione di attività antiossidante di bevande di caffè in funzione del tempo e del grado di tostatura (torrefazione effettuata a temperature intorno a 200°C) (Nicoli *et al.*, 1997). Tale proprietà aumenta all'aumentare del tempo di tostatura e dell'intensità del colore bruno. Va osservato, tuttavia, che in corrispondenza di una tostatura molto spinta (non realizzabile a livello industriale) si verifica una riduzione dell'attività antiradicalica. In questo caso, infatti, la formazione di prodotti di pirolisi diventa il processo prevalente.

La presenza di antiossidanti negli alimenti è molto importante dal punto di vista tecnologico, in quanto consente di rallentare reazioni di ossidazione, principalmente a carico di lipidi e pigmenti, e quindi di prolungare la shelf life di questi prodotti. L'attività antiossidante degli MRP nei confronti di processi di ossidazione a carico di frazioni lipidiche contenute negli alimenti è stata oggetto di numerosi studi (Griffith e Johnson, 1957; Lingnert e Lundgren, 1980; Bressa *et al.*, 1996; Nicoli *et al.*, 1999a). È noto che i trattamenti termici possono accelerare le reazioni di ossidazione dei lipidi, influenzandone negativamente la stabilità. Va, tuttavia, osservato che la maggior parte degli studi sulla reazione di ossidazione lipidica si riferiscono a sostanze grasse pure. Diverso è il caso degli alimenti, nei quali sono presenti altri componenti oltre alla frazione lipidica. Infatti, in un formulato alimentare si possono instaurare, indotte da trattamenti tecnologici, interazioni di natura diversa tra i vari costituenti, in grado di influenzare, in maniera non necessariamente negativa, la stabilità dei lipidi (Withfield, 1992). Quando la reazione di Maillard e l'ossidazione lipidica si manifestano contestualmente in un alimento sottoposto a trattamento termico, i prodotti derivanti possono interagire, andando a modifica-

re le proprietà dell'alimento stesso. In particolare, la reazione di ossidazione lipidica viene rallentata grazie all'azione protettiva dei prodotti della reazione di Maillard con proprietà antiossidanti (Nicoli *et al.*, 1999a). Inoltre, secondo alcuni autori, i radicali perossidi che si formano nelle prime fasi della reazione di ossidazione verrebbero "consumati", in quanto reagenti della reazione di imbrunimento non enzimatico (Arnoldi *et al.*, 1990). L'elevata azione antiossidante delle melanoidine contribuisce a spiegare la considerevole stabilità all'ossidazione della frazione lipidica di prodotti che hanno subito trattamenti termici molto drastici, quali ad esempio, caffè e semi oleosi tostatati (Namiki, 1995; Severini *et al.*, 2000; Anese *et al.*, 2000).

Come già ricordato, l'azione antiossidante degli MRP, ed in particolare delle melanoidine, si esplica anche attraverso la loro capacità di legare metalli (Ames e Nursten, 1989). A seconda della natura dei reagenti e delle condizioni di trattamento termico è possibile ottenere melanoidine con affinità specifica nei confronti di diversi ioni metallici (Wijewickreme *et al.*, 1997; Terasawa *et al.*, 1991). Pertanto, è teoricamente possibile mettere a punto per ciascuna preparazione alimentare una condizione ottimale che consenta di ridurre drasticamente l'azione catalizzatrice dei metalli nei confronti dell'ossidazione lipidica.

Oltre alle loro proprietà antiossidanti, i prodotti della reazione di Maillard possono esplicare anche attività pro-ossidante (Namiki e Hayashi, 1983; Roberts e Lloyd, 1997; Pischetsrieder *et al.*, 1999; Hofmann *et al.*, 1999). Questa viene attribuita ad alcuni composti radicalici altamente reattivi che si formano nelle primissime fasi della reazione di Maillard, prima del riarrangiamento di Amadori, e la cui degradazione è accompagnata dalla graduale comparsa di imbrunimento (Namiki e Hayashi, 1983).

Da un punto di vista tecnologico, la formazione di MRP con proprietà antiossidanti o pro-ossidanti dipende dall'intensità e dalla durata del trattamento termi-

co e, in ultima analisi, dalla storia tecnologica (Nicoli *et al.*, 1999b). È probabile che le fasi che contribuiscono alla formazione di composti con proprietà pro-ossidanti abbiano durata maggiore nel corso di trattamenti termici condotti a bassa temperatura piuttosto che durante il riscaldamento a temperatura elevata. In particolare, nel caso di un alimento vegetale sottoposto a riscaldamento si può verificare una diminuzione delle sue proprietà antiossidanti, in seguito alla perdita di antiossidanti naturali, quali acido ascorbico, polifenoli, alcuni carotenoidi, e/o alla formazione di MRP con proprietà pro-ossidanti. Prolungando il tempo di trattamento termico o applicando temperature elevate, tale perdita può essere minimizzata o compensata dalla formazione di MRP con attività antiossidante. In questi casi la stabilità dei prodotti alimentari trasformati, prima assicurata dalla presenza di antiossidanti naturali, continua ad esserlo grazie alla formazione di prodotti della reazione di Maillard con proprietà antiossidanti (Nicoli *et al.*, 1999b).

EFFETTI DELLA REAZIONE DI MAILLARD SUL POTERE NUTRIZIONALE DEGLI ALIMENTI

Dal punto di vista nutrizionale il più importante effetto della reazione di Maillard è la diminuzione della biodisponibilità di proteine e di aminoacidi essenziali, quali la lisina (Kato, 1989; Friedman, 1996; Ledl e Schleicher, 1990; Carratu *et al.*, 1993; Evangelisti *et al.*, 1999; Pizzoferrato *et al.*, 1998), nonché di vitamina C (O'Brien e Morrissey, 1989). È già stato ricordato che la principale conseguenza del trattamento termico sulle proteine alimentari è la formazione di addotti di vario tipo sui gruppi amminici dei residui di lisina (Friedman *et al.*, 1987). I residui di lisina "bloccati" non possono essere attaccati dalle proteasi dell'apparato digerente. Pertanto, essi non vengono assorbiti né rappresentano un substrato per la sintesi protei-

ca (Medina-Hernandez e Alvarez-Coque, 1992). Va osservato che la perdita di una frazione della lisina disponibile è di per sé un problema rilevante solo in Paesi dove l'apporto proteico nella dieta è limitato, ma diventa assolutamente secondario nei Paesi sviluppati. L'assunzione di alimenti nei quali la disponibilità di lisina è ridotta potrebbe rappresentare un fattore di rischio nel caso di diete particolari, come quelle per neonati o pazienti nutriti per via parenterale (Rizzi, 1994; Matarese, 1998). Anche in questi casi, però, secondo alcuni Autori, la diminuzione della lisina disponibile costituirebbe un problema marginale (Lowry *et al.*, 1990).

Altri effetti negativi della reazione di Maillard sul valore nutrizionale degli alimenti riguardano una riduzione dell'assorbimento intestinale di ioni metallici, probabilmente a causa della capacità chelante degli MRP (Wijewickreme *et al.*, 1997), e un'azione inibente nei confronti di enzimi digestivi, quali tripsina, carbossipeptidasi A e B, disaccaridasi intestinali (Adrian e Frangne, 1973; Oeste *et al.*, 1987). Hirano *et al.* (1994) hanno dimostrato che la capacità inibente delle melanoidine, ottenute da un sistema modello glucosio e glicina, nei confronti dell'attività proteolitica della tripsina è paragonabile a quella esercitata dall'inibitore della tripsina presente nella soia. Alcuni studi hanno, infatti, evidenziato che la glicosilazione delle proteine porta all'inibizione di enzimi proteolitici e glicolitici e alla conseguente diminuzione della digeribilità della frazione proteica *in toto*. Tuttavia, non è chiaro se la minore attività degli enzimi digestivi sia dovuta ad un'azione inibente degli MRP oppure alla loro difficoltà di agire su substrati costituiti da aggregati proteici ad alto peso molecolare (Friedman, 1992; Smith e Friedman, 1984; Hurrell, 1990; Mauron, 1990; Schumacher e Kroh, 1995).

Gli effetti del trattamento termico sulla digeribilità e sul valore nutrizionale delle proteine della farina di grano sono stati analizzati da Hansen *et al.* (1975) (tab. 3). Si può osservare che la digeribilità e il valore nutrizionale dei prodotti da forno diminuiscono all'aumentare dell'intensità

Tabella 3 - Effetto della temperatura di processo sull'indice di efficienza proteica (PER)* di prodotti da forno (Friedman, 1996, adattata da Hansen *et al.*, 1975).

Prodotto	Temperatura massima di processo (°C)	PER	N Digeribilità (%)
Grano soffiato	>260	-0,87	69
Fiocchi di grano	149	0,46	72
Scaglie di pane	121	1,67	75
Crosta di pane	175	0,62	85
Mollica di pane	100	1,36	88
Farina di grano		1,11	89
Caseina		3,27	94

* PER (indice di efficienza proteica): guadagno di peso per grammo di proteina consumata.

del trattamento termico. Inoltre, è stata trovata anche una buona correlazione tra la lisina liberata per digestione enzimatica e l'aumento di peso di animali da laboratorio sottoposti a diete controllate (Friedman, 1992; Friedman *et al.*, 1987; Ziderman e Friedman, 1985; Ziderman *et al.*, 1989).

Va osservato che, a parità di trattamento termico, la perdita di valore nutrizionale varia in funzione della natura delle proteine. Ad esempio, le proteine dell'uovo sono molto più sensibili al riscaldamento della caseina e delle proteine della soia (Knipfel *et al.*, 1975).

EFFETTI IN VIVO DEI PRODOTTI DELLA REAZIONE DI MAILLARD

Per quanto riguarda gli effetti *in vivo* dei prodotti della reazione di Maillard, è necessario distinguere tra quelli derivanti dagli MRP che si formano in seguito alla cottura degli alimenti, e che introduciamo con la dieta, e quelli dovuti ai prodotti di glicosilazione avanzata (AGE, Advanced Glycosylation End-product), che si sviluppano nel nostro organismo in seguito alla reazione tra zuccheri e proteine.

I prodotti della reazione di Maillard che si formano negli alimenti trattati termicamente e/o conservati vengono introdotti nell'organismo umano in quantità molto variabili, generalmente dell'ordine di al-

cuni grammi al giorno. A seconda della loro natura, una parte di questi composti viene facilmente assorbita e metabolizzata (Moughan *et al.*, 1996), mentre un'altra, rappresentata essenzialmente dalle melanoidine, difficilmente può superare la barriera intestinale nella forma polimerica (Finot, 1990; Lee *et al.*, 1992). Esperimenti condotti alimentando soggetti sani con quantità controllate di un prodotto di Amadori, la lactulosil lisina, hanno dimostrato che la quantità che viene eliminata con le urine e le feci costituisce meno del 10% rispetto alla quantità ingerita (Henle *et al.*, 2000). Alle stesse conclusioni portano i risultati ottenuti da esperimenti condotti sia su ratti che su esseri umani da Erbersdobler e Faist (2000). Koschinsky *et al.* (1997) hanno evidenziato come l'apporto quotidiano di MRP con la dieta possa costituire un fattore di rischio per pazienti affetti da malattie renali e vascolari.

Gli MRP, quindi, sono eliminati attraverso le urine e le feci solo parzialmente, mentre non è ancora del tutto noto il destino della porzione di composti che non viene escreta. Alcuni Autori ipotizzano che gli MRP possano essere parzialmente metabolizzati ad opera della flora intestinale (O'Brien e Morrissey, 1989; Faist e Erbersdobler, 2000). Tuttavia, recentemente Ames *et al.* (1999) non hanno osservato alcuna degradazione delle melanoidine da parte della flora batterica fecale. Un'altra ipotesi molto accreditata suggerisce che una parte di questi composti venga accu-

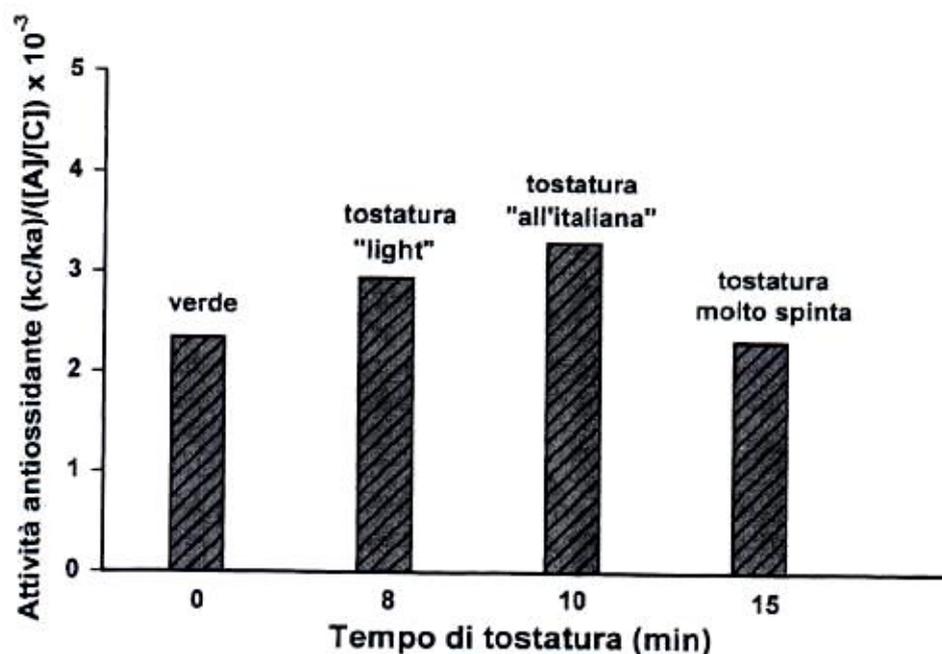


Fig. 3 - Attività antiossidante di bevande di caffè in funzione del tempo e del grado di tostatura (da Nicoli *et al.*, 1997).

mulata nei tessuti e possa, quindi, reagire con alcuni componenti cellulari, con gravi conseguenze sulla salute. Ad esempio, è noto che intermedi reattivi della reazione di Maillard, quali l'1- e il 3-deossiglucosone (1- e 3-DG) e il metil-gliossale, reagiscono con le proteine sia nel siero che nei reni formando composti potenzialmente tossici (Chellan e Nagaray, 1999). In particolare, nei soggetti uremici vengono osservati livelli molto elevati di alcuni di questi composti. Poiché in questi soggetti il livello di glucosio non è particolarmente elevato, la loro presenza è stata correlata all'elevato stress ossidativo dei pazienti (Miyata *et al.*, 2000). In queste condizioni il glucosio si ossida formando composti dicarbonilici altamente reattivi (glicosidazione delle proteine) (Odani *et al.*, 1998). Finot (1990) ha elaborato un quadro riassuntivo dei potenziali effetti *in vivo* dei prodotti della reazione di Maillard assunti con la dieta. L'intensità di questi effetti dipende dal contenuto e dalla natura dei prodotti di reazione formati, e dalla sensibilità di ciascun individuo:

1. alterazione di processi, quali crescita, digestione di proteine e carboidrati, assorbimento di aminoacidi, attività di enzi-

mi intestinali (aminopeptidasi, proteasi, saccarasi) e pancreatici (chimotripsina);

2. modificazioni cellulari in reni, fegato e stomaco;

3. alterazioni del metabolismo dei minerali (Ca, Mg, Zn, Cu);

4. effetti sulla risposta allergica e sul metabolismo del colesterolo.

Va osservato che gli MRP possono esplicare anche attività pro-ossidante in sistemi biologici provocando, non soltanto inattivazione enzimatica (Stadtman e Oliver, 1991; Kato e Matsuda, 1997), ma anche danni a lipoproteine, quali LDL (Jurgens *et al.*, 1987).

Da molti anni è noto che gli MRP possono formarsi anche *in vivo* attraverso reazioni di glicosilazione a carico delle proteine. I prodotti della reazione di Maillard che si formano *in vivo* in condizioni fisiologiche di concentrazione di glucosio, temperatura e pH vengono indicati con il termine AGE. La trattazione del ruolo fisiologico degli AGE esula dagli scopi di questo lavoro, ma è opportuno ricordare che gli AGE costituiscono un serio problema per tutti coloro che presentano livelli di glucosio ematico cronicamente elevati, in quanto la formazione di addotti proteina-

glucosio può causare alcune alterazioni nella funzionalità degli enzimi, oltre che complicazioni nei processi di invecchiamento cellulare e nel "turn-over" fisiologico delle proteine (Baynes e Monnier, 1989; Frye *et al.*, 1998; Thorpe e Baynes, 1996; Koschinsky *et al.*, 1997).

Nonostante gli MRP siano presenti nell'organismo umano in seguito all'assunzione con la dieta o per formazione *in vivo*, sono ancora scarse e contraddittorie le informazioni relative ai loro possibili effetti mutagenici e carcinogenici. Infatti, mentre numerosi studi hanno dimostrato i loro effetti mutagenici e carcinogenici (Yen *et al.*, 1993; Yen e Tsai, 1993; Cuzoni *et al.*, 1989), altri ne hanno evidenziato le proprietà antimutageniche e anticancerogene (Powrie *et al.*, 1981; Omura *et al.*, 1983; Gazzani *et al.*, 1987; Vagnarelli *et al.*, 1991). La presenza in letteratura di risultati opposti sugli effetti degli MRP *in vivo* risiede probabilmente nella complessità e nella non ancora del tutto nota composizione chimica delle miscele di MRP. Una recente indagine condotta sull'idrossimetil-furfurolo, uno degli MRP presenti in quantità molto elevate in alcuni alimenti, non ha evidenziato alcuna attività mutagenica (Janowski *et al.*, 2000). L'attività mutagenica e carcinogena dei prodotti della reazione di Maillard viene principalmente attribuita agli imidazochinoni (IQx), composti largamente noti come ammine eterocicliche (HA). Questi composti si formano in alimenti carnei ed ittici sottoposti a cottura. La natura e la quantità di questi composti dipendono dal tempo e dalla temperatura di trattamento termico (Arvidsson, 1999; Skog *et al.*, 1998). Le HA si formano in seguito alla reazione di alcuni intermedi della reazione di Maillard (pirazine, piridine o aldeidi di Strecker) con la creatinina, che si forma dalla creatina durante la cottura di prodotti carnei (Skog *et al.*, 1998). In numerosi esperimenti le HA hanno mostrato possedere proprietà mutageniche e carcinogeniche (Felton *et al.*, 1997; Sugimura, 1997), ma più recenti studi epidemiologici non hanno evidenziato alcuna correlazione diretta tra consumo di alimenti contenenti HA

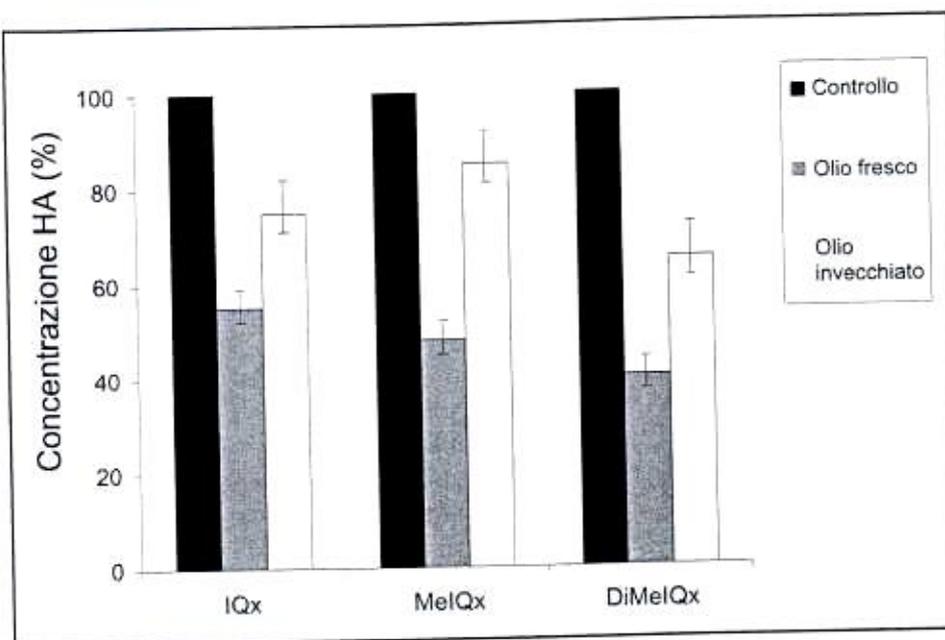


Fig. 4 - Effetto di olio extra vergine di oliva sulla formazione delle ammine eterocicliche in un sistema modello costituito da creatina, glucosio e glicina sottoposto a trattamento termico. Controllo: sistema modello non addizionato di olio extra vergine di oliva; Olio fresco: sistema modello addizionato di olio extra vergine di oliva appena estratto; Olio invecchiato: sistema modello addizionato di olio extra vergine di oliva conservato per un anno a temperatura ambiente.

IQx: 2-ammino-3-metilimidazo[4,5-f] chinossalina;

MeIQx: 2-ammino-3,8-dimetilimidazo[4,5-f] chinossalina;

DiMeIQx: 2-ammino-3,7,8-trimetilimidazo[4,5-f] chinossalina (Monti *et al.*, 2000b).

e insorgenza di patologie specifiche (Augustsson *et al.*, 1999). Inoltre, studi recenti hanno dimostrato che la formazione degli IQx può essere rallentata o ridotta dalla presenza negli alimenti di antiossidanti naturali (fig. 4), quali i polifenoli presenti nell'olio extra vergine di oliva (Monti *et al.*, 2000b) e i carotenoidi del pomodoro (Monti *et al.*, 2000c). Comunque, a causa della mancanza di notizie certe sugli effetti degli HA sulla salute, l'associazione americana per la ricerca sul cancro suggerisce di marinare le carni con olio e spezie ricche di antiossidanti, prima della cottura (AICR, 2000).

Le proprietà antimutageniche e anticancerogene degli MRP sono riconducibili alle loro proprietà antiossidanti (Yoshimura, 1997; Friedman *et al.*, 1990; Yen e Tsai, 1993; Yen *et al.*, 1993; Wijewickreme *et al.*, 1999). I meccanismi di azione proposti per spiegare tali effetti sono gli stessi con cui agiscono gli antiossidanti naturali (Aeschbacher, 1990): capacità di reagire

con specie radicaliche, attività "oxygen scavenging", capacità di inibire la formazione di nitrosammine, capacità di inibire l'attività di enzimi microsomiali coinvolti nell'attivazione di specie mutagene (Kada *et al.*, 1985; Hayase, 1989; Yen e Tsai, 1993; Yen e Hsieh, 1995).

Inoltre, proprio come gli antiossidanti naturali, gli MRP potrebbero esplicare un ruolo preventivo e/o protettivo nei confronti di alcune malattie croniche degenerative, quali tumori e malattie cardiovascolari. Una recente indagine epidemiologica, ha evidenziato come il consumo di caffè costituisca un fattore di protezione per patologie epatiche correlate al consumo di alcolici (Corrao, comunicazione personale). Poiché è noto l'effetto positivo esercitato dagli antiossidanti su alcune epatopatie, è possibile che questa azione sia dovuta all'attività antiossidante degli MRP contenuti nella bevanda (Nicoli *et al.*, 1997). Va osservato, tuttavia, che i risultati delle indagini sperimentali, in parti-

colare di quelle epidemiologiche, non consentono di definire per ciascun alimento il ruolo degli MRP *in vivo*. Questo è essenzialmente dovuto alla difficoltà di accertare, anche in modo approssimativo, la quantità ed il tipo di MRP che vengono assunti con la dieta.

Se gli effetti "preventivi" dei prodotti della reazione di Maillard nei confronti di queste patologie troveranno ulteriori conferme, sarà possibile annoverare i prodotti alimentari nei quali si è sviluppata la reazione di imbrunimento tra quelli con capacità di promuovere la salute o "health promoting capacity", categoria della quale fanno già parte i prodotti vegetali, non solo crudi ma anche trasformati.

CONSIDERAZIONI FINALI

La maggior parte dei processi di trasformazione e di stabilizzazione dei prodotti alimentari si basa sulle conoscenze attuali relative alla reazione di Maillard e sulla ricerca di un compromesso tra effetti desiderati ed indesiderati derivanti da questa reazione. Tale compromesso viene stabilito di volta in volta a seconda delle caratteristiche del prodotto finale ma anche delle variabili di processo, della composizione chimica e delle proprietà delle materie prime. Tuttavia, come già ricordato, gli aspetti ancora poco noti di questa reazione sono molti, in particolare quelli che riguardano il chimismo e alcune proprietà esplicate dai suoi prodotti (proprietà di struttura, capacità di legare aromi, proprietà nutrizionali e di promuovere la salute). Proprio allo scopo di comprendere meglio questi aspetti, nel Marzo del 1999 è stato avviato un progetto finanziato dall'Unione Europea. Si tratta dell'azione COST 919, dal titolo "Melanoidins in Food and Health", che ha come oggetto i polimeri colorati che si formano a seguito della reazione di Maillard (le melanoidine, appunto). In particolare, i campi di interesse dell'azione sono:

- metodi per la separazione e la caratterizzazione chimica delle melanoidine;
- capacità delle melanoidine di legare aromi di interesse alimentare;
- effetti delle melanoidine su colore e consistenza dei prodotti alimentari;
- proprietà antiossidanti delle melanoidine;
- effetti *in vivo* delle melanoidine.

All'azione COST partecipano 16 Paesi (oltre 45 gruppi di ricerca). Il progetto, oltre che ad incrementare le conoscenze relative al ruolo "funzionale" delle melanoidine negli alimenti e ai loro potenziali effetti sulla salute, è volto anche a favorire lo scambio di idee, esperienze e persone. Questa azione COST si prefigge, infatti, di creare un "network" europeo di ricercatori con esperienza nel settore delle melanoidine e in altri settori collegati.

M. Anese e V. Fogliano sono i rappresentanti italiani dell'Azione COST 919.

Gli Autori ringraziano la Prof. Maria Cristina Nicoli e la Dott. Rosa Pizzano per la loro collaborazione alla revisione critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

1. Adrian, J., Frangne, R. "La réaction de Maillard. VIII: Rôles des pré-melanoidines sur la digestion azotée *in vivo* et la proteolyse *in vitro*", *Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, 27: 111-115, 1973.
2. Aeschbacher, H.U. "Anticarcinogenic effect of browning reaction products", in "The Maillard Reaction in Food Processing, Human Nutrition and Physiology", Finot, P.A., Aeschbacher, H.U., Hurrel, R.F., Liardon, R. (eds.), Birkhauser Verlag, Basel, pp. 335-348, 1990.
3. American Institute for Cancer Research (AICR), Press release May 2000 Marinades Work Magic Protecting Against Cancer Risks, <http://www.aicr.org/r051500.htm>.
4. Ames, J.M. "The Maillard browning reaction - An update", *Chemistry Industry*, 558-561, 1988.
5. Ames, J.M. "Characterisation of melanoidins and their role in flavour binding", in "Interactions of Food Matrix with Small Ligands Influencing Flavour and Texture". Schieberle, P. (ed.), EUR 18531 EN, Bruxelles, pp. 161-165, 1998.
6. Ames, J.M. "Control of the Maillard reaction in food systems", *Trends in Food Science and Technology*, 1: 150-154, 1990.
7. Ames, J.M., Nursten, H.E. "Recent advances in the chemistry of coloured compounds formed during the Maillard reaction", in "Trends in Food Science". Lien, W.S., Foo, C.W. (eds.), Singapore Institute of Food Science and Technology, Singapore, pp. 8-14, 1989.
8. Ames, J.M., Wynne, A., Hofmann, A., Plos, S., Gibson, G.R. "The effect of a model melanoidin mixture on faecal bacterial populations *in vitro*", *British Journal of Nutrition*, 82: 489-495, 1999.
9. Anese, M., Manzocco, L. Nicoli, M.C., Lericci, C.R. "Antioxidant properties of tomato juice as affected by heating", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 750-754, 1999b.
10. Anese, M., Nicoli, M.C., Lericci, C.R. "Influence of pH on the oxygen scavenging properties of heat-treated glucose-glycine systems", *Italian Journal of Food Science*, 6: 339-343, 1994.
11. Anese, M., Nicoli, M.C., Massini, R., Lericci, C.R. "Effects of drying processing on the Maillard reaction in pasta", *Food Research International*, 32: 193-199, 1999a.
12. Anese, M., De Pilli, T., Massini, R., Lericci, C.R. "Oxidative stability of the lipid fraction in roasted coffee", *Italian Journal of Food Science*, 12: 457-462, 2000.
13. Arnoldi, A., Arnoldi, C., Baldi, O., Ghizzoni, C. "Effects of lipids in the Maillard reaction", in "The Maillard Reaction, Advances in Life Sciences". Birkhauser Verlag, Basel, 1990.
14. Arvidsson, P., van Boekel, M.A.J.S., Skog, K., Solyakov, A., Jagerstad, M. "Formation of heterocyclic amines in meat juice model system", *Journal of Food Science*, 42: 216-221, 1999.
15. Ashoor, S.H., Zent, J.B. "Maillard browning of common amino acids and sugars", *Journal of Food Science*, 49: 1206-1207, 1984.
16. Augustsson, K., Skog, K., Jagerstad, M., Dickman, P.W., Steineck, G. "Dietary heterocyclic amines and cancer of the colon, rectum, bladder, and kidney: a population-based study", *Lancet*, 27: 703-707, 1999.
17. Bates, L., Ames, J.M., Mac Dougall, D.B., Taylor, P.C. "Laboratory reaction cell to model Maillard development in starch-glucose-lysine systems", *Journal of Food Science*, 63: 991-996, 1998.
18. Baynes, J.W., Monnier, V.M. "The Maillard reaction", in "Aging Diabetes and Nutrition". Liss, A.R. (ed.), Plenum press, New York, 258-270, 1989.
19. Beck, J., Ledl, F., Sengl, M., Severin, T. "Formation of acids, lactones and esters through the Maillard reaction", *Z. Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 190: 212-216, 1990.
20. Benzing-Purdie, L.M., Ripmeester, J.A. and Ratcliffe, C.I. "Effects of temperature on Maillard reaction products", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33: 31-33, 1985.
21. Bressa, F., Tesson, N., Dalla Rosa, M., Sensidoni, A., Tubaro, F. "Antioxidant effect of Maillard reaction products: application to a butter cookie of a competition kinetics analysis", *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44: 692-695, 1996.
22. Buiatti, S., Battistutta, F., Celotti, E., Zironi, R. "Evaluation of beer flavour compounds by liquid-liquid extraction and GC/MS analysis", *Technical Quarterly, Master Brewers' Association of the Americas*, 34: 243-245, 1997.
23. Cämmerer, B., Kroh, L.W. "Investigation of the influence of reaction conditions on the elementary composition of melanoidins", *Food Chemistry*, 53: 55-59, 1995.
24. Carlin J.T., Jin, Q.Z., Huang, T.-C., Ho, C.-T., Chang, S.S. "Identification of alkyloxazoles in the volatile compounds from french-fried potatoes", *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 34: 621-623, 1986.
25. Carratu, B., Boniglia, C., Filesi, C., Bellomonte, G. "Effects of technological treatment in food and dietetic products: ion exchange chromatographic simultaneous determination of pyridosine and furosine", *Rivista di Scienza dell'Alimentazione*, 22: 455-457, 1993.
26. Chandra, S. "The development of a new malt for tastier lagers", *Brewers' Guardian*, 127: 13-15, 1998.
27. Cheftel, J.C., Cheftel, H. "Imbrunimento non enzimatico", in "Biochimica e Tecnologia degli Alimenti", Vol. 1, Edagricole, Bologna, pp. 333-354, 1988.
28. Chellan, P., Nagaray, R.H. "Protein crosslinking by the Maillard reaction: dicarbonyl-derived imidazolium crosslinks in aging and diabetes", *Archives Biochem Biophysics*, 368: 98-104, 1999.
29. Clydesdale, F.M. "Color as a factor in food choice", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33: 83-101, 1993.
30. Clydesdale, F.M. "Colorimetry - Methodology and applications", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 10: 243-301, 1978.
31. Cuzzoni, M.T., Stoppini, G., Gazzani, G., Mazza, P. "Effect of storage on mutagenicity, absorbance and content of furfural in the ribose-lysine Maillard system", *Food and Chemical Toxicology*, 27: 209-213, 1989.
32. Da Porto, C., Nicoli, M.C., Severini, C., Sensidoni, A., Lericci, C.R. "Study on physical and