

## VÝSKYT A SENZORICKÉ VLASTNOSTI ALKOXYPYRAZINŮ

MARTINA PUSTĚJOVSKÁ, JIŘÍ MADĚRA  
a LIBOR ČERVENÝ

Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28  
Praha 6

Došlo dne 4. VII. 1997

## Obsah

1. Úvod
2. Výskyt alkoxyprazinů v potravinách
  - 2.1. Zelenina
  - 2.2. Víno
  - 2.3. Ostatní
3. Senzorické vlastnosti
4. Závěr

## 1. Úvod

Pyraziny patří mezi sensoricky významné dusíkaté heterocyklické látky. Kromě alkylypyrazinů, které se významnou měrou podílejí na chuti a vůni většiny tepelně upravených, především pak pečených a smažených potravin, patří mezi sensoricky nejvýznamnější typy alkoxyprazinů, a dále cyklopenta-, cyklohexa- (tzv. chinoxaliny) a acetylpyraziny. Tento text je zaměřen na alkoxyprazinů a navazuje na dříve zpracovaný materiál o alkylypraziněch<sup>1</sup>.

Přehled byl sestaven na základě původních prací publikovaných v odborné literatuře během posledních třiceti let, přičemž velká část literárních odkazů je ze sedmdesátých let, kdy byla tato problematika intenzivně studována.

## 2. Výskyt alkoxyprazinů v potravinách

Alkoxyprazinů (*I*) představují druhou nejvýznamnější skupinu vonných pyrazinů, hned po alkylypraziněch. Šíře jejich výskytu, stejně jako variabilita struktur alkoxyprazinů není ani zdaleka tak bohatá jako u alkylyprazinů.

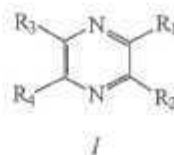
Například v aroma pražených lískových oříšků<sup>2,3</sup> bylo nalezeno 39 vonných alkylyprazinů, zatímco aroma zelené papriky je v podstatě určeno jednou jedinou látkou, a sice 3-isobutyl-2-methoxyprazinem<sup>4</sup>.

Alkoxyprazinů nevznikají termickou cestou jako alkylyprazinů, nýbrž biochemickými pochody<sup>5</sup>, např. při růstu a dozrávání zeleniny a jiných rostlin.

## 2.1. Zelenina

Pro aroma většiny druhů zeleniny je typická přítomnost 3-alkyl-2-methoxyprazinů. V roce 1969 Buttery<sup>4</sup> a kol. poprvé identifikovali v aroma sladké zelené papriky 3-isobutyl-2-methoxyprazin, který je zodpovědný za její příjemnou vůni a chuť. Tuto látku izolovali také z chili papriky a je tedy pravděpodobné, že 3-isobutyl-2-methoxyprazin tvoří důležitou složku aroma i jiných odrůd papriky. O rok později<sup>5</sup> byla potvrzena přítomnost 3-isobutyl-, 3-isopropyl- a 3-sec.butyl-2-methoxyprazinů v zeleném hrášku.

V roce 1975 byla publikována podrobná studie<sup>6</sup>, která pojednává o přítomnosti alkoxyprazinů v zelenině a o jejich vlivu na aroma příslušného druhu zeleniny. Autoři zjistili, že v aroma zkoumaných druhů zeleniny hrají klíčovou roli 3-alkyl-2-methoxyprazinů, konkrétně 3-isopropyl-, 3-isobutyl- a 3-sec.butyl-2-methoxyprazin (viz tab. I). Také Buttery<sup>7</sup> identifikoval v syrových bramborách 3-isopropyl-2-methoxyprazin, kterému přisuzuje odpovědnost za jejich charakteristickou zemitou vůni. Sapers<sup>8</sup> ovšem uvádí, že syrové brambory obsahují také 3-ethyl-2-methoxyprazin, jež má právě zemité aroma. Navíc byl 3-ethyl-2-methoxyprazin detekován v sušených granulovaných bramborách<sup>9</sup> a je proto možné se domnívat, že se na aroma brambor významně podílí. Stejně tak v případě syrové mrkve<sup>10</sup> je vonným alkoxyprazinem, především 3-sec.butyl-2-methoxyprazinem, dávana odpovědnost za její zemitou či kořenitou chuť.



$R_1 = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$   
 $R_{2,3,4} = \text{H, alkyl}$

Tabulka I

Obsah 3-alkyl-2-methoxy-pyrazinů (ng/kg) v džusu ze syrové zeleniny

Zelenina	3-Alkyl-2-methoxy-pyrazin		
	isopropyl	sek. butyl	isobutyl
Brambory	10	–	3
Dýně	-	< 1	-
Fazole - lusky	170	35	200
Fazole - semena	60	5	5
Hlávkový salát	110	45	10
Hrách - lusky	1400	20	2
Hrách - semena	4	< 1	-
Chřest	30	< 5	—
Mrkev	< 10	250	-
Okurky	20	< 2	-
Paprika sladká	200	300	20000
Paprika chili	100	15	5500
Pastinák	< 5	550	< 5
Rajčata	< 2	-	-
Řepa	20	500	50
Špenát	< 5	< 5	< 5
Zelí	< 1	-	—

## 2.2. Víno

Podle Bayonova<sup>11</sup> je 3-isobutyl-2-methoxy-pyrazin, který byl detegován v zrcích vinné révy odrůdy Cabernet Sauvignon, odpovědný za dílčí chuť vína, často označovanou jako zelená, po rostlinách nebo podobná paprice<sup>12</sup>. Také Harris<sup>13</sup> izoloval z novozélandského vína Sauvignon blanc 3-alkyl-2-methoxy-pyraziny, přičemž 3-isobutyl-2-methoxy-pyrazin označil jako majoritní složku. Augustyn<sup>14</sup> označil methoxy-pyraziny za klíčové látky odpovědné za typické aroma této odrůdy vína.

Přestože je koncentrace methoxy-pyrazinů ve víně extrémně nízká ( $35 \cdot 10^{-3}$  ng/kg v novozélandském víně Sauvignon blanc<sup>13</sup>), hrají tyto látky důležitou roli při dotváření chuti i vůně typické pro některé druhy vína. Allen<sup>15</sup> srovnával sensorické vlastnosti vybraných druhů australských a novozélandských vín v závislosti na obsahu 3-isobutyl-2-methoxy-pyrazinu. V jiné práci<sup>16</sup> tentýž autor stanovoval vliv množství přidaného 3-isobutyl-2-methoxy-pyrazinu na kvalitu bílého vína Sauvignon blanc. Zjistil nárůst celkové příjemnosti chuti s rostoucím obsahem tohoto pyrazinu. Je jasné, že přítomnost methoxy-pyrazinů je velmi důležitá pro

Tabulka II

Přehled alkoxy-pyrazinů: výskyt v potravinových surovinách

Alkoxy-pyrazin	Surovina
3-Methyl-2-methoxy-	dubové dřevo <sup>22</sup>
3-Ethyl-2-methoxy-	brambory <sup>8,9</sup> , dubové dřevo <sup>22</sup> , dřevný kouř <sup>23</sup> , čedar <sup>32</sup> , víno <sup>38</sup>
3-Propyl-2-methoxy-	dubové dřevo <sup>22</sup>
3-Isopropyl-2-methoxy-	galbánový olej <sup>5</sup> , hrách <sup>5,6</sup> , brambory <sup>6</sup> , fazole, hlávkový salát, chřest, mrkev, okurky, paprika, chili paprika, pastinák, rajčata, řepa, špenát, zelí, víno <sup>17</sup> , petit grainová silice <sup>21</sup> , dubové dřevo <sup>22</sup> , kokos <sup>24</sup> , káva <sup>29</sup> , arašidy <sup>30,31</sup> , petrželová nat <sup>37</sup>
3-Isobutyl-2-methoxy-	paprika <sup>4,6</sup> , chili paprika, hrách <sup>5,6</sup> , brambory <sup>6</sup> , fazole, hlávkový salát, pastinák, řepa, špenát, vinná réva <sup>11</sup> , víno <sup>13,17</sup> , galbánový olej <sup>19</sup> , petit grainová silice <sup>21</sup> , káva <sup>27,28,29</sup>
3-Sek. butyl-2-methoxy-	hrách <sup>5-6</sup> , dýně <sup>6</sup> , fazole, hlávkový salát, chřest, okurky, paprika, chili paprika, pastinák, řepa, špenát, mrkev <sup>6,10</sup> , víno <sup>15</sup> , galbánový olej <sup>19</sup> , kokos <sup>24</sup> , ementál <sup>33</sup> , petrželová nat <sup>37</sup>
5-Acetyl-2-methoxy-	mandle <sup>25,26</sup>
3-Ethyl-2-ethoxy-	dřevný kouř <sup>23</sup> , kokos <sup>24</sup>
3-Isopropyl-5-methyl-2-methoxy-	galbánový olej <sup>20</sup> , petit grainová silice <sup>21</sup>
3-Isobutyl-5-methyl-2-methoxy-	dubové dřevo <sup>22</sup>
3-Isopropyl-5-methyl-2,6-dimethoxy-	galbánový olej <sup>20</sup>

kvalitu vína. Experimentálně bylo zjištěno, že pokles celkové jakosti vína související s jeho dlouholetým skladováním lze spojovat se světelnou degradací methoxy-pyrazinů<sup>17,18</sup>.

## 2.3. Ostatní

Kromě zeleniny a vína byly alkoxy-pyraziny identifikovány také v dalších surovinách. Jednou z prvních byl galbánový olej, ve kterém Bramwell<sup>19</sup> našel 3-sek.butyl- a 3-iso-

butyl-2-methoxypyrazin. Později Burrell<sup>20</sup> identifikoval v galbánovém oleji další více substituované alkoxyypyraziny. Byla popsána i přítomnost alkoxyypyrazinů v silici<sup>21</sup> z listů hořkého pomerančovníku (dále petit grainová silice).

Jinou surovinou, která obsahuje alkoxyypyraziny, je dubové dřevo<sup>22</sup>. Protože některé druhy ušlechtilých lihovin se nechávají stárnout právě v dubových sudech, lze se oprávněně domnívat, že alkoxyypyraziny spolu s jinými látkami mohou difundovat během stárnutí lihovin z dřevěných stěn sudu do objemu uvnitř uchovávané lihoviny a tak přispívat ke tvorbě konečného aroma. Mimo to byly alkoxyypyraziny nalezeny také v dřevném kouři<sup>23</sup>, získaném ze dřeva různého původu, např. z dubu, osiky, olše či vlašského ořechu.

Byla popsána přítomnost alkoxyypyrazinů v pražených pochutinách, konkrétně v praženém strouhaném kokosu<sup>24</sup>, pražených mandlích<sup>25-26</sup> a aromatickém komplexu pražené kávy<sup>27</sup>, je však známa i přítomnost alkoxyypyrazinů v kávě zelené<sup>28,29</sup>. Dále jsou alkoxyypyraziny obsaženy v arašidech<sup>30,31</sup> a také v některých typech sýrů<sup>32-33</sup>.

Celkový přehled výskytu alkoxyypyrazinů v potravinách a jiných surovinách je dán v tabulce II.

### 3. Senzorické vlastnosti

Alkoxyypyraziny vynikají svým intenzivním aroma a extrémní vydatností<sup>5</sup>, je pro ně charakteristická velmi

Tabulka III

Přehled alkoxyypyrazinů: charakteristické aroma, prahová koncentrace

Alkoxyypyrazin	Charakteristické aroma <sup>a</sup>	Dolní podn. práh (ng/kg) <sup>a</sup>	
3-Methyl-2-methoxy-	oříškové, zemité (34)	4.10 <sup>3</sup>	(35)
3-Ethyl-2-methoxy-	zemité, čerstvá paprika (34)	425	(35)
3-Propyl-2-methoxy-	čerstvá paprika (34)	6	(35)
3-Isopropyl-2-methoxy-	čerstvá paprika, zemité (34)	2	(35)
3-Isobutyl-2-methoxy-	čerstvá paprika (34)	2	(35)
3-Sek.butyl-2-methoxy-	čerstvá paprika (34)	1	(35)
3-Methyl-2-ethoxy-	zemité, oříškové (34)		
3-Ethyl-2-ethoxy-		11.10 <sup>3</sup>	(35)
3-Isobutyl-2-ethoxy-	zemité, čerstvá paprika (34)		
3-Isopropyl-5-methyl-2-methoxy-	silně zelené, podobné fazolkům (35)	50	(35)
3-Isopropyl-5-methyl-2,6-dimethoxy-	oříškové, zelené-paprika (35)	70.10 <sup>3</sup>	(35)
5-Ethyl-2-methyl-3-methoxy-	oříškové, sladké (36)	0,2	(36)
2,5-Dimethyl-3-methoxy-	oříškové, podobné čokoládě (36)	0,1	(36)
2,5-Dimethyl-3-ethoxy-	oříškové, podobné čokoládě (36)	11	(36)

<sup>a</sup>Číslo v závorce označuje literární odkaz

nízký dolní podnětový práh, např. 2 ng/kg pro 3-isobutyl-2-methoxypyrazin<sup>4</sup>. V tabulce III je podán přehled některých alkoxyypyrazinů včetně jejich charakteristického aroma a dolního podnětového prahu.

### 4. Závěr

Pyraziny patří mezi nejdůležitější skupiny vonných dusíkatých heterocyklických látek. Jednou z významných skupin aromatických pyrazinů jsou alkoxyypyraziny, zvláště methoxypyraziny, které hrají klíčovou roli v aroma mnoha druhů zeleniny, ale i jiných potravin.

V tomto textu byla prezentována širší výskytu těchto látek v různých surovinách, jejich charakteristické aroma a dolní podnětový práh přehledně uspořádané do tabulek.

### LITERATURA

1. Maděra J., Červený L.: *Chem. Listy* 89, 694 (1995).
2. Kinlin T. E., Muralindhara R., Pittet A. O., Sanderson A., Walrad J. P.: *J. Agric. Food Chem.* 20, 1201 (1972).
3. Sheldon R. M., Lindsay R. C., Libbey L. M.: *J. Food Sci.* 37, 313 (1972).
4. Buttery R. G., Seifert R. M., Guadagni D. G., Ling L. C.: *J. Agric. Food Chem.* 17, 1322 (1969).

5. Murray K. E., Shipton J., Whitfield F. B.: *Chem. Ind. (London)* 27, 897(1970).
6. Murray K. E., Whitfield F. B.: *J. Sci. Food Agric.* 26, 973 (1975).
7. Buttery R. G., Ling L. C.: *J. Agric. Food Chem.* 21, 745 (1973).
8. Sapers G. M.: *J. Agric. Food Chem.* 23, 1027 (1975).
9. Nursten H. E., Sheen M. R.: *J. Sci. Food Agric.* 25, 643(1974).
10. Cronin D. A., Stanon P.: *J. Sci. Food Agric.* 27, 145 (1976).
11. Bayonove C, Cordonnier R., Dubois P.: *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. D* 281, 75 (1975).
12. Noble A. C, Elliot-Fisk D. L., Allen M. S.: *ACS Symp. Ser.* 596,226(1995).
13. Harris R. L. N., Lacey M. J., Brown W. V., Allen M. S.: *Vitis* 26, 201(1987).
14. Augustyn O. P. H., Rapp A., Van Wyk C. J.: *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 3, 53(1982).
15. Allen M. S., Lacey M. J., Boyd S.: *J. Agric. Food Chem.* 42, 1734(1994).
16. Allen M. S., Lacey M. J., Harris R. L. N., Brown W. V.: *Am. J. Enol. Vitic.* 42, 109 (1991).
17. Heymann H., Noble A. C, Boulton R. B.: *J. Agric. Food Chem.* 34, 268 (1986).
18. Maga J. A.: *Dev. Food Sci.* 24, 61 (1990).
19. Bramwell A. F., Burrell J. W. K., Riezebos G.: *Tetrahedron Lett.* 37, 3215(1969).
20. Burrell J. W. K., Lucas R. A., Michalkiewicz D. M., Riezebos G.: *Chem. Ind. (London)* 44, 1409 (1970).
21. Duprey R. J. H., Janes J. F.: *Am. Perfum.* 86, 53(1971).
22. Maga J. A.: *Progres of Flavour Research.* Elsevier, Amsterdam 1985.
23. Maga J. A., Chen Z.: *Flavour Fragrance J.* 7, 37(1985).
24. Jayalekshmy A., Narayanan C. S., Mathew A. G., Madhusudanan K. P.: *Lebensm.-Wiss. Technol.* 18, 350(1985).
25. Takei Y., Yamanishi T.: *Agric. Biol. Chem.* 38, 2329 (1974).
26. Takei Y., Shimada K., Watanabe S., Yamanishi T.: *Agric. Biol. Chem.* 38, 645 (1974).
27. Friedel P., Krampl V., Radford T., Renner J. A., Shephard F. W., Giaturco M. A.: *J. Agric. Food Chem.* 19, 530 (1971).
28. Spadone J. C, Takeoka G., Liardon R.: *J. Agric. Food Chem.* 38, 226 (1990).
29. Becker R., Doehla B., Nitz S., Vitzthum O. G.: *Colloq. Sci. Int. Cafe [C.R.]*, 12th, 203 (1988).
30. Fischer K. H., Grosch W.: *Flavour* 81, Weurman Symp., 3rd, 195 (1981).
31. Fischer K. H., Grosch W.: *Lebensm.-Wiss. Technol.* 75, 173 (1982).
32. McGugan W. A.: *J. Agric. Food Chem.* 23, 1047 (1975).
33. Preininger M., Rychlik M., Grosch W.: *Dev. Food Sci.* 35, 267 (1994).
34. Parliment T. H., Epstein M. F.: *J. Agric. Food Chem.* 27, 716(1973).
35. Takken H. J., van der Linde L. M., Boelens M., van Dort J. M.: *J. Agric. Food Chem.* 23, 638 (1975).
36. Mihara S., Masuda H., Tateba H., Tuda T.: *J. Agric. Food Chem.* 39, 1262 (1991).
37. Jung H. P., Sen A., Grosch W.: *Food Sci. Technol. (London)* 25, 55 (1992).
38. Allen M. S., Lacey M. J., Boyd S. J.: *ACS Symp. Ser.* 637, 220 (1996).

**M. Pustějovská, J. Maděra, and L. Červený** (*Institute of Chemical Technology, Prague*): **Occurrence and Sensorial Properties of Alkoxyprazines**

A review concerning occurrence of alkoxyprazines in nature and their sensorial properties. Pyridines belong to important flavour substances containing nitrogen. Besides alkyprazines, they represent the second most important group of such compounds and a play a key role in most vegetables and other types of commodities of plant origin.