

Ulasan/Review

Pirazin : Sintesa, Analisis dan Sifat Flavornya

Pyrazines : Syntheses, Analysis and Its Flavour Properties

Ngakan Timur Antara

Balai Penelitian Kemurgi dan Aneka Industri,

Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri

Hasil Pertanian, Jalan Ir. H. Juanda No. 11, Bogor 16122.

Abstract - Numerous pyrazines compounds have been isolated from various food stuffs. Studies have demonstrated the importance of these compound in the flavour of heated and toasted food, and of course they are produced by Maillard reaction. This review is concerned with their synthesis, analysis and flavour properties.

PENDAHULUAN

Pirazin merupakan komponen yang mengandung nitrogen dan merupakan salah satu hasil reaksi Maillard (LEAHY and REINECCIUS, 1989). BARLIN (1982) menjelaskan bahwa pirazin pertama kali disintesis oleh LAURENT pada tahun 1855, lebih dari satu abad yang lalu. Bahan baku yang digunakan saat itu adalah alfa-fenil-alfa (benzilideneamino) asetonitril yang direaksikan dengan amoniak dan selanjutnya disuling kering untuk menghasilkan tetrafenilpirazin (1).



SINTESIS

Degradasi karbohidrat dan asam amino merupakan faktor utama dalam pembentukan pirazin. PRAAG *et al* (1968) melakukan percobaan dengan mereaksikan fruktosa dan bermacam-macam asam amino dan ternyata jenis pirazin yang dihasilkan sama.

Tahun 1969, KOEHLER *et al* menyatakan bahwa jenis pirazin yang terbentuk dalam suatu proses atau reaksi antara asam amino dan gula ditentukan oleh jenis asam amino yang terlibat dalam reaksi tersebut. Ditegaskan juga bahwa gula bertindak sebagai sumber karbon (C) dan

asam amino sebagai sumber nitrogen (N). Jadi pendapat ini bertentangan dengan apa yang dinyatakan PRAAG *et al* di atas.

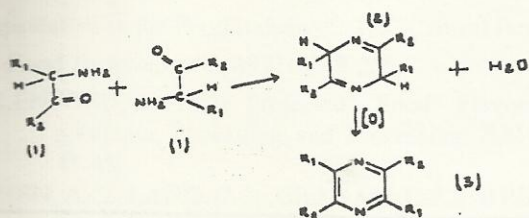
Pengaruh suhu dan waktu dalam pembentukan pirazin diteliti oleh KOEHLER dan ODELL (1970). Berdasarkan hasil percobaan tersebut, dikemukakan bahwa pirazin mulai terbentuk dalam reaksi asam amino dan gula pada suhu di atas 100°C sampai 150°C; di atas 150° jumlah pirazin menurun, diduga pirazin yang terbentuk mulai mengalami degradasi. Pada suhu tetap 120°C, pembentukan pirazin meningkat dengan cepat sampai 24 jam pertama, selanjutnya peningkatan jumlah pirazin tidak begitu nyata sampai 2 kali 24 jam berikutnya.

Percobaan yang hampir sama juga telah dilakukan oleh REINECCIUS *et al* (1972) dengan menggunakan biji coklat sebagai sumber gula dan asam amino. Dilaporkan bahwa pirazin terbentuk dengan cepat dalam waktu 30 menit pada suhu 150°C.

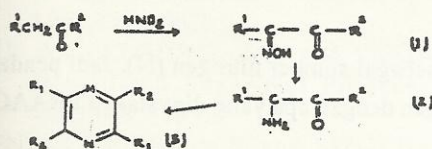
Pirazin dapat terbentuk dari hasil kondensasi alfa-amino karbonil (1) yang menghasilkan dihidropirazin (2) sebagai hasil antara; dan dengan proses oksidasi akhirnya pirazin (3) terbentuk seperti terlihat pada Gambar 1. (BARLIN, 1982).

Cara lain juga telah diulas oleh GUTKNECHT (1880) dengan mereduksi alfa-hidroksiamino karbonil (1) yang juga biasa disebut isonitroso keton yang dihasilkan dari reaksi langsung antara asam nitrat dan keton. Selanjutnya

jumlahnya reduksi dilakukan dalam larutan yang mengandung seng (Zn). Untuk membebaskan amino keton (2) yang terbentuk, campuran kemudian ditambahkan suatu alkali. Amino keton akan terkondensasi dengan sendirinya (self condensation), dan dengan proses oksidasi akhirnya pirazin (3) yang dimaksud terbentuk seperti terlibat pada Gambar 2.

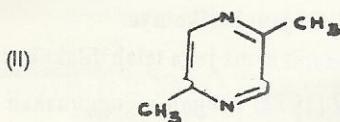


Gambar 1. Skema pembentukan pirazin dari amino karbonil.

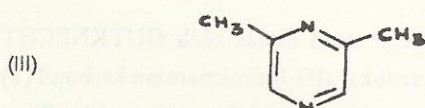


Gambar 2. Skema pembentukan pirazin dari suatu keton.

Sintesis pirazin juga bisa dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan garam amonium dan selanjutnya diikuti dengan proses penyulingan. Pirazin yang terbentuk dari reaksi tersebut adalah 2,5- dimetilpirazin (II) (STOEHR, 1893).



BRANDES dan STOEHR pada tahun 1896 melakukan sintesis pirazin dengan memanaskan gula dan larutan amoniak 25% pada suhu 100°C. Pirazin yang terbentuk adalah 2,6-dimetilpirazin (III).



ANALISIS

Biasanya proses sintesis selalu diikuti dengan analisis untuk mengetahui efektif atau tidaknya suatu sintesa. Analisis pirazin dapat dilakukan dengan titrasi, spektroskopi (ultraviolet atau visible), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) atau khromatografi gas yang dilengkapi dengan spektrometri massa.

REINECCIUS *et al* (1972) menggunakan khromatografi gas untuk menganalisis pirazin dalam biji coklat. Sphektrometri massa digunakan untuk mmeper-tegas identifikasi. Khromatografi gas merek Hewlett-Packard model 5750 B, 'Hydrogen Flame Detector', dilengkapi dengan dua jenis 'column' yaitu 10 ft x 1/16 in. i.d. stainless steel yang dipak dengan 15% Carbowax 20M pada 80/100 mesh gas Chrom Z, dan 8 ft x 1/16 in. i.d. yang dipak dengan 10% dietilglkohol adipate (2% H₃PO₄) pada 80/100 mesh gas Chrom A. Dengan menggunakan gas nitrogen sebagai pembawa (carrier), khromatografi gas diprogram dengan suhu awal 60°C, suhu akhir 190°C dengan kecepatan suhu 2°C per menit. Suhu injector dan detector masing-masing 280 dan 260°C. Dari metode ini, pirazin yang berhasil dipisahkan adalah metilpirazin, 2,5 dan 2,6- dimetilpirazin, etilpirazin, 2,3- dimetilpirazin, 2-etil-6- metilpirazin, trimetilpirazin, 2,5- dimetil-3- etilpirazin, 2,3- dimetil-6- etilpirazin dan tetrametilpirazin.

LEAHY dan REINECCIUS (1989) menerapkan cara khromatografi 'gas- space'. Mereka menggunakan alat khusus (Hewlett-Packard 7675A Purge and Trap) untuk menangkap pirazin yang terbentuk dari suatu reaksi yang selanjutnya dialirkan langsung ke khromatografi gas merek Hewlett-Packard 5880A yang dilengkapi dengan 'Nitrogen- Phosphor Detector'. Jumlah atau konsentrasi pirazin dalam suatu bahan ditetapkan dengan menggunakan 2-metoksipirazin sebagai internal standar.

Prinsip yang sama dalam penetapan pirazin juga dikemukakan oleh YAMANISHI *et al* (1989). Aroma teh yang diantaranya terdiri dari pirazin ditangkap dalam suatu perangkap (trap) yang menggunakan campuran es kering (CO₂) dan aseton sebagai pendingin. Selanjutnya aroma dianalisis menggunakan khromatografi gas yang dilengkapi dengan spketrometri massa, 'column' SE 30 SCOTT, 15 m x 0,5 mm i.d., dan gas Helium dengan kecepatan alir 3,8 ml/menit sebagai pembawa. Suhu awal khromatografi gas 30°C dipertahankan selama 10 menit, kemudian ditingkatkan dengan kecepatan 30°C per menit sampai 170°C.

SIFAT FLAVOR

Sifat flavor pirazin ditentukan oleh bentuk ikatan dan struktur molekulnya dan sebagian besar pirazin memiliki flavor seperti makanan yang dipanggang atau disangrai.

BAUER *et al* (1990) mengemukakan bahwa 2-asetilpirazin flavornya seperti jagung panggang/kembang jagung, 2-metoksi-3- isopropilpirazin seperti kacang hijau, 2-metoksi-3- isobutilpirazin seperti lada hijau, 2,3 dan 2,6-dimetilpirazin seperti makanan yang dipanggang atau seperti kacang-kacangan dan trimetilpirazin seperti coklat dan kopi. SCHIEBERLE dan GROSCH (1989) mengisolasi flavor roti, dan mereka berkesimpulan bahwa pirazin merupakan komponen penentu dalam flavor tersebut. Metilpirazin adalah komponen utama sebanyak 6 ppm dan memberikan flavor panggang dan sedikit gosong. Janis pirazin lain yang juga ditemukan dalam penelitian ini adalah etilpirazin sebanyak 0,21 ppm, 2,3-dimetilpirazin (0,03 ppm), 2-etil-3-metilpirazin (0,29 ppm), dan 2-metil-6-propilpirazin (0,26 ppm).

TRESSL (1989) menyatakan bahwa lebih dari 50 jenis pirazin ditemukan dalam kopi panggang yang memberikan flavor khas terhadap kopi tersebut. Diantara pirazin yang ditemukan, 2,3-dimetil-3- etilpirazin dan 2,6-dimetil-3-etilpirazin memberikan sumbangan flavor yang nyata. Sumbangan flavor yang nyata dari pirazin terhadap makanan mungkin disebabkan karena kemampuannya dalam membangkitkan bau panggang (baked-like aroma) dan flavor kacang- kacang (HSIEH *et al*, 1989).

Penelitian lain telah dilakukan oleh HUANG *et al* (1989) dengan mengisolasi dan menganalisis flavor daging babi goreng Cina dan 16 macam pirazin berhasil diidentifikasi. Dari uji sensori diketahui bahwa 2,5-dimetilpirazin memberikan flavor panggang dan kacang tanah yang disangrai, 2,3,5-trimetilpirazin memberikan flavor panggang dan juga kacang-kacangan serta 2-etil-6-pirazin memberikan flavor rumput-rumputan.

BUTTERY *et al* (1970) menyimpulkan bahwa 2-metoksi-3-etilpirazin memiliki flavor kentang mentah dan penelitian lebih lanjut dari BUTTERY *et al* (1971) menegaskan bahwa 2-etil-3,6-dimetilpirazin juga memiliki flavor kentang.

Penggunaan pirazin sintetis dalam penelitian kadang-kadang diperlukan untuk menguatkan identifikasi ataupun sifat flavornya. GUADAGNI *et al* (1971) menggunakan metokspirazin sintetis untuk memperkuat flavor produk olahan kentang. dari hasil percobaan ter-

sebut dapat disimpulkan bahwa 2-metoksi-3-etilpirazin pada konsentrasi 0,1-0,2 ppm dapat meningkatkan flavor produk olahan kentang seperti kripik kentang, kentang dalam sayur dan sop kentang.

Dari hasil penelitian WALRADT *et al* (1970) juga dapat disimpulkan bahwa 2-asetilpirazin yang dicampur dalam makanan dalam konsentrasi 0,00005-0,3% berat, akan memberikan kesan flavor kembang jagung (pop-corn-like aroma).

PENUTUP

Dengan ditemukan berbagai jenis pirazin dengan sifat-sifat flavornya, ini merupakan langkah maju dan menggembirakan dalam bidang makanan umumnya dan flavor khususnya. Namun demikian, bukan berarti penelitian tentang pirazin terhenti sampai di situ, melainkan peluang dan tantangan untuk penelitian dalam bidang pirazin dan flavornya semakin terbuka lebar. Mengingat flavor merupakan campuran komponen yang kompleks dan unik, maka pengetahuan yang mendalam hanya dalam satu komponen saja seperti pirazin misalnya, tidaklah cukup untuk menjelaskan flavor secara keseluruhan. Untuk itu, sifat-sifat pirazin dalam suatu campuran (model system) perlu diketahui lebih lanjut, perubahan-perubahan yang terjadi dalam berbagai perlakuan seperti pH, suhu dan sebagainya juga perlu mendapat perhatian.

Lebih lanjut, kemungkinan pembuatan flavor tiruan (imitasi) dengan menggunakan pirazin dan bahan lain juga merupakan langkah yang positif.

DAFTAR PUSTAKA

- BAUER, K.; GARBE, D. and SURBURG, H. Common Fragrance and Flavor Materials : Preparation, Properties and Uses, 2nd ed. Federal Republic of Germany, VCH, 1990.
- BARLIN, G.B. The Pyrazine. New York, John Wiley, 1982.
- BUTTERY, R.G.; SEIFERT, R.M. and LING, L.C. "Characterization of Some Volatile Potatoes Components". *J. Agr. Food Chem.*, 18 (3) 1970 : 538-539.
- BUTTERY, R.G.; SEIFERT, R.M.; GUADAGNI, D.G. and LING, L.C. "Characterization of Volatile Pyrazine and Pyridine Components of Potato Chips". *J. Agr. Food Chem.*, 19 (5) 1971 : 969-971.
- BRANDES, P. and STEHR, C. *J. Prakt. Chem.*, 54 (2) 1896 : 481.
- GUADAGNI, D.G.; BUTTERY, R.G. ; SEIFERT, R.M. and VENSTROM, D.W. "Flavor Enhancement of Potato Products". *J. Food Sci.*, 36, 1971 : 363-366.

- GUTKNECHT, H. Ber., 13, 1880 : 1116.
- HSIEH, T.C.Y.; VEJAPHAN, W.; WILLIAMS, S.S. and MATIELLA, J.E. "Volatile Flavor Components in Thermally Processed Louisiana Red Swamp Crayfish and Blue Crab" in Thermal generation of Aroma ed. by T.H. Parliment; R.J. McGorin and C.T. Ho. Washington, ACS, 1989 : 386-395.
- HUANG, T.C.; CHANG, S.F.; LIN, C.S.; SHIH, D.Y.C. and HO, C.T. "Aroma Development in Chinese Fried Pork Bundle" in Thermal Generation of Aroma ed. by T.H. Parliment; R.J. McGorin and C.T. Ho. Washington, ACS, 1989 : 487-491.
- KOEHLER, P.E.; MASON, M.E. and NEWELL, J.A. "Formation of Pyrazine Compounds in Sugar-Amino Acid Model System". *J. Agr. Food Chem.*, 17 (2) 1969 : 393-396.
- KOEHLER, P.E. and ODELL, G.V. "Factors Affecting the Formation of Pyrazine Compounds in Sugar-Amine Reactions". *J. Agr. Food Chem.*, 18 (5) 1970 : 895-898.
- LEAHY, M.M. and REINECCIUS, G.A. "Kinetics of the Formation of Alkylpyrazines" in Thermal Generation of Aroma ed. by T.H. Parliment; R.J. McGorin and C.T. Ho. Washington, ACS, 1989 : 196-208.
- PRAAG, M.V.; STEIN, H.S. and TIBBETTS, M.S. "Steam Volatile Aroma Constituents of Roasted Cocoa Beans" *J. Agr. Food Chem.* 16 (6) 1969 ; 1005-1008.
- REINECCIUS, G.A.; KEENEY, G. and WEISSBERGER, W. "Factors Affecting the Concentration of Pyrazines in Cocoa Beans" *J. Agr. Food Chem.*, 20 (2) 1972 : 202-206.
- STOEHR, C. J. *Prakt. Chem.*, 47 (2) 1893 : 439.
- SCHIERBELE, P. and GROSCH, W. "Bread Flavor" in Thermal Generation of Aroma ed. by T.H. Parliment; R.J. McGorin and C.T. Ho. Washington, ACS, 1989 : 258-267.
- TRESSL, R. "Formation of Flavor Components in Roasted Coffee" in Thermal generation of Aroma ed. by T.H. Parliment; R.J. McGorin and C.T. Ho. Washington, ACS, 1989 : 258-267.
- WALRADT, J.P.; LINDSAY, R.C. and LIBBEY, L.M. "Popcorn Flavor Identification of Volatile Compounds" *J. Agr. Food Chem.*, 18 (5) 1970 : 926-928.
- YAMANISHI, T.; KAWAKAMI, M. KOBAYASHI, A.; HAMADA, T. and MUSALAM, Y. "Thermal generation of Compounds from tea and Tea Constituents" in Thermal Generation of Aroma ed. by T.H. Parliment; R.J. McGorin and C.T. Ho. Washington, ACS, 1989 : 310-319.