

Maillardreaktionen på godt og ondt – en 100 års fødselsdag

Navnereaktioner er normalt noget for kemiske feinschmeckere. En af de mest udbredte af slagsen er Maillardreaktionen. Dens udøvere er bagere, bryggere, kokke, kafferistere og husmødre. Maillardreaktionen er en af levnedsmiddelkemiens vigtigste, men den byder også på mange udfordringer.

Af Carl Th. Pedersen, Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, SDU, Odense

Maillardreaktionen så dagens lys i 1912 i Frankrig, den havde altså 100 års fødselsdag sidste år. Den er opkaldt efter den franske kemiker og fysiolog Louis-Camille Maillard, som levede i 1878–1936. Han blev født i Pont à Mousson i det nordøstlige Frankrig og studerede kemi ved det nærliggende universitet i Nancy. Efter studiet blev han ansat ved det medicinske fakultet ved universitetet i Paris. Her arbejdede han indenfor fysiologien og beskæftigede sig specielt med urinstof og nyresygdomme.



Figur 1. Friskbagte boller, der skylder Maillardreaktionen deres gyldne farve.
Foto: Jonas Dahl Grue.

Hans mest betydningsfulde arbejder fra 1912 handler om reaktionen mellem aminosyrer og kulhydrater ved højere temperaturer, og i denne forbindelse så den reaktion, der senere skulle bære hans navn, dagens lys [1].

Når Maillardreaktionen er den kemiske reaktion, der udføres oftest, skyldes det, at den er årsagen til:

- at det friskbagte brød dufter så godt og har en flot gylden farve (figur 1),
- at flæsketegen har sin brune skorpe (figur 2),
- at kaffen lugter af kaffe og smager som kaffe (figur 3) og
- at mørkt øl ser ud og smager, som det gør etc.



Figur 2. Brunede flæskesvær

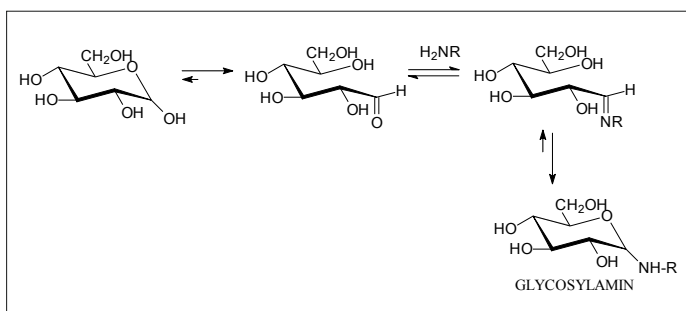
Maillards beskrivelse af reaktionen

I en publikation fra 1912 [1] beskriver Maillard omsætningen af glycin (*glycocolle*) med glucose i vand. Han konstaterer, at opløsningen bliver gul, da han opvarmer den for at få stofferne i opløsning. Ved fortsat opvarmning bliver den hurtigt brun og begynder at blive uklar, og der frigives CO_2 . Ved inddampning af resten konstaterer han, at der er forsvundet, hvad der svarer til $\text{CO}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, som han skriver det. Han foreslår, at det mørkt brune stof, der dannes, er en polycyklisk forbindelse med et nitrogen. Ved 37°C går der nogle dage, inden man kan



Figur 3. Ristede kaffebønner, de ikke ristede er gulgrønne.

iagttagne reaktioner. Ved 150°C går reaktionen meget hurtigt. Han prøver en række aminosyrer med andre kulhydrater og konstaterer, at det er en generel reaktion med reducerende kulhydrater; men at reaktionerne foregår med forskellig hastighed afhængig af reaktanterne. Han giver dog ikke en nærmere forklaring på, hvad der sker.



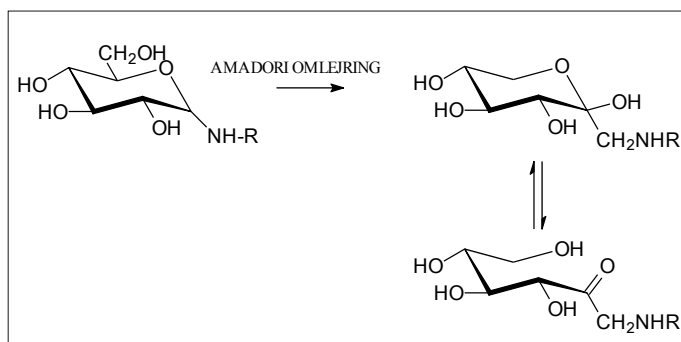
Figur 4. Første trin i Maillardreaktionen, dannelse af glycosylamin.

Maillardreaktionens trin

Maillardreaktionen viste sig at være uhyre kompliceret og bestå af en lang række delreaktioner, som stadig ikke alle er kendte. John E. Hodge gav i 1953 en sammenfatning af, hvad man på det tidspunkt kendte [2], en nyere oversigt er givet i 1980 [3].

Hodge inddelte Maillardreaktionen i tre trin. De to indledende trin i reaktionen er rimelig simple og overskuelige. Reaktionen indledes ved, at det reducerende sukker reagerer med aminen under dannelse af en glycosylamin (figur 4).

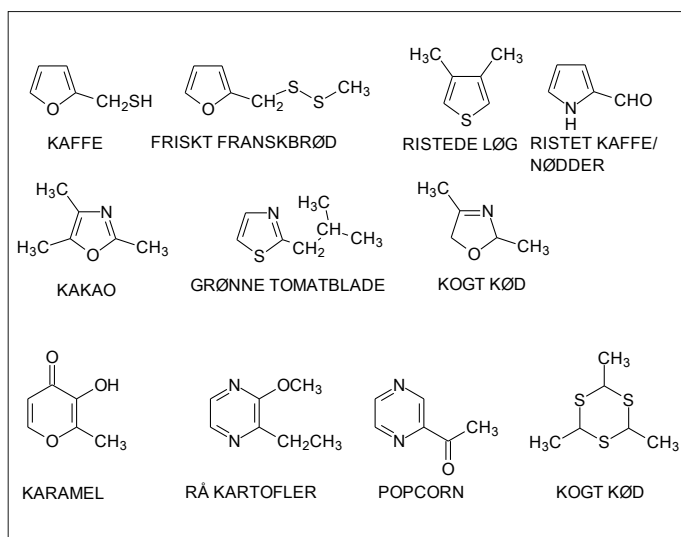
Det næste trin er en Amadoriomlejrning (figur 5), og herfra hører overskueligheden op. Der kan nu ske en lang række af



Figur 5. Andet trin i Maillardreaktionen Amadoriomlejrning.

reaktioner, der kan føre til simple heterocykler, der giver fødevarerne deres karakteristiske smag og lugt.

I figur 6 er der vist en række af disse aromagivende små heterocykler. Under visse omstændigheder er disse aromastoffer dog uønskede. 2-Acetyl-1-pyrrolin er f.eks. med til at give brød, popcorn og basmatiris deres aroma; men det kan også dannes ved højtemperaturpasteurisering af mælk, hvor det giver mælken en uønsket smag og lugt.



Figur 6. Aromaforbindelser dannet ved Maillardreaktionen.

Der foregår derfor en intensiv forskning blandt levnedsmiddelkemikere om, hvordan man kan modificere Maillardreaktionen. Aromaen styres af aminosyren, hvorimod kulhydratdelen har mindre betydning. Således giver glycine øllignende duft, hvorimod lysin giver en rugbrødsagtig lugt, og valin er ansvarlig for stegt køds duft.

Pipettecenteret

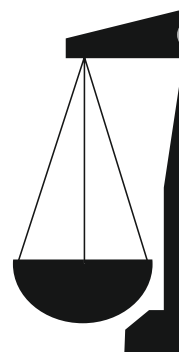
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.

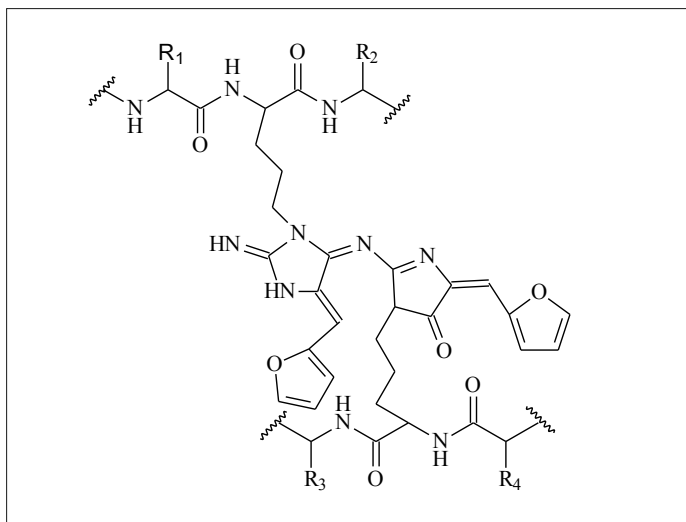


Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



Melanoidiner

Nogle af de senere reaktioner fører også til komplicerede farvede forbindelser såkaldte melanoidiner, der giver brødets skorpe og flæskestegen deres farve, og som farver malten og kaffen brun [4,5]. De indeles i lavmolekylære stoffer som den viste figur 7. Disse lavmolekylære melanoidiner har man en del viden om strukturen af. De højmolekylære med molekulvægte over 10.000 kender man ikke meget til strukturen af [4,5]. De er som de lavmolekylære nitrogenholdige. De lavmolekylære er ofte opløselige i vand.

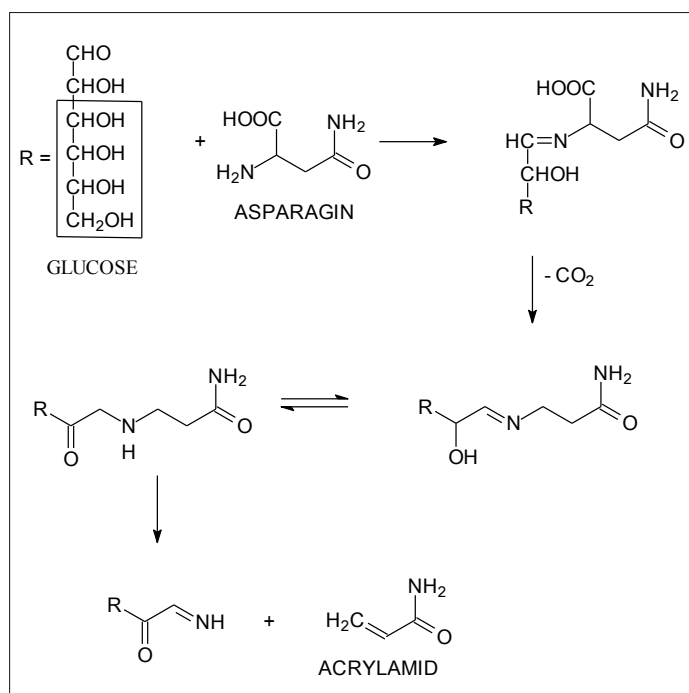


Figur 7. Fragment af lavmolekylær melanoidin.

Maillardreaktionens uheldige sider

Maillardreaktionen har desværre også "en mørk side" samtidig med de positive sider, der giver den gode smag og duft. Den frembringer også en række uønskede cancerogene forbindelser

Ved højere temperaturer giver Maillardreaktionen som sagt anledning til dannelse af farvede forbindelser, men også til dannelsen af polycykliske heteroaromatiske forbindelser, der som deres carbocycliske analoge er cancerogene.



Figur 8. Dannelse af acrylamid ud fra asparagin.

Der kan dog også ved lavere temperatur dannes lavmolekylære cancerogene forbindelser som 5-(hydroxymethyl)furfural og acrylamid. Her har især acrylamid (propenamid) [6,7] tiltrukket sig opmærksomhed i pressen. Acrylamid dannes ud fra kulhydratholdige fødevarer, der indeholder aminosyren asparagin (figur 8), når disse udsættes for opvarmning. Noget sådant er tilfældet med brød og kartofler (figur 9), der har et indhold af asparagin op til 0,1%. De største bidragsydere til acrylamid i vore fødevarer er kaffe, pottes frites og kartoffelchips.



Figur 9. Pottes frites, hvoraf nogle har været rigeligt opvarmet. Foto: Jonas Dahl Grue.

Acrylamiddannelsen er forsvindende under 100°C, så man kan mindske mængden ved en blid opvarmning. Et højt vandindhold begrænser acrylamiddannelsen, idet det holder temperaturen nede. Hvis det er muligt, kan man også behandle udgangsprodukterne med enzymet asparaginase, der spalter asparaginen, som er nødvendig for acrylamiddannelsen.

E-mail

Carl Th. Pedersen: cthp@sdu.dk

Referencer

1. L.-C. Maillard, Comptes rendus hebdomadaires de séances de l'Académie des sciences, 154, (1912) 66.
2. J.E. Hodge, Agricultural and Food Chemistry 1, (1953), 928.
3. M. Angrich og D. Rewicki, Chemie in unserer Zeit, 14, (1980), 149.
4. H.-Y. Wang, H. Qian og W.-R. Yao, Food Chemistry, 128, (2011), 573.
5. A.P. Echavarria, J. Pagán og A. Ibarz, Food Engineering Reviews, 4, (2012), 2203.
6. K. Granby og Th. Pedersen, Dansk Kemi, 84(4), (2003), 14.
7. N.J. Nielsen, K. Granby, L. Skibsted og R. V. Hedegaard, Dansk Kemi, 86(5), (2005), 32.