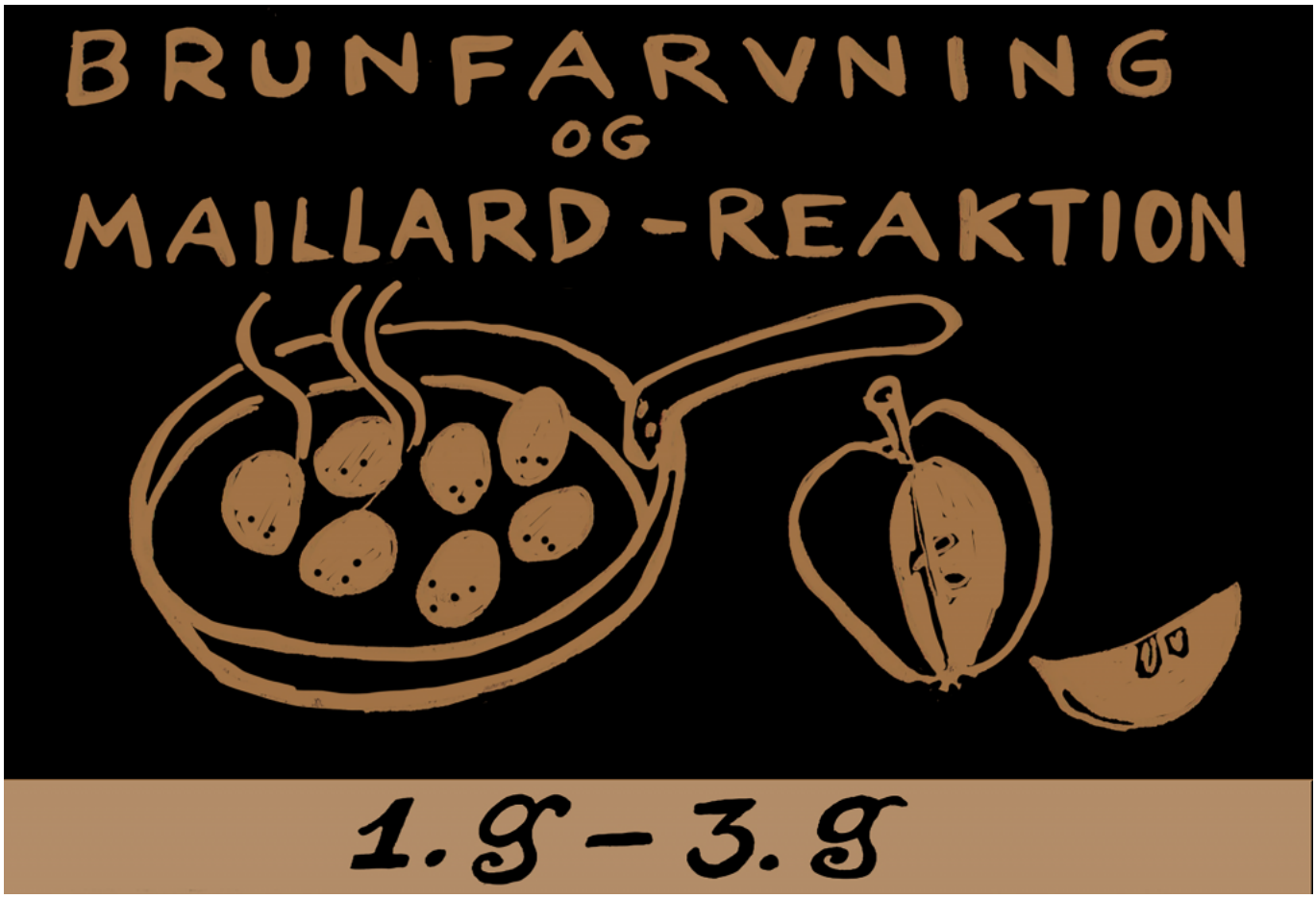
Brunfarvning og Maillard-reaktion

Forfattere: Louise Beck Brønnum
Redaktør: Michael Bom Frøst, Ole G. Mouritsen, Henrik Parbo, Thomas Brahe
Faglige temaer: Brunfarvning, Maillard, Oxidation, Enzymatisk, Temperatur, pH, Karamelisering



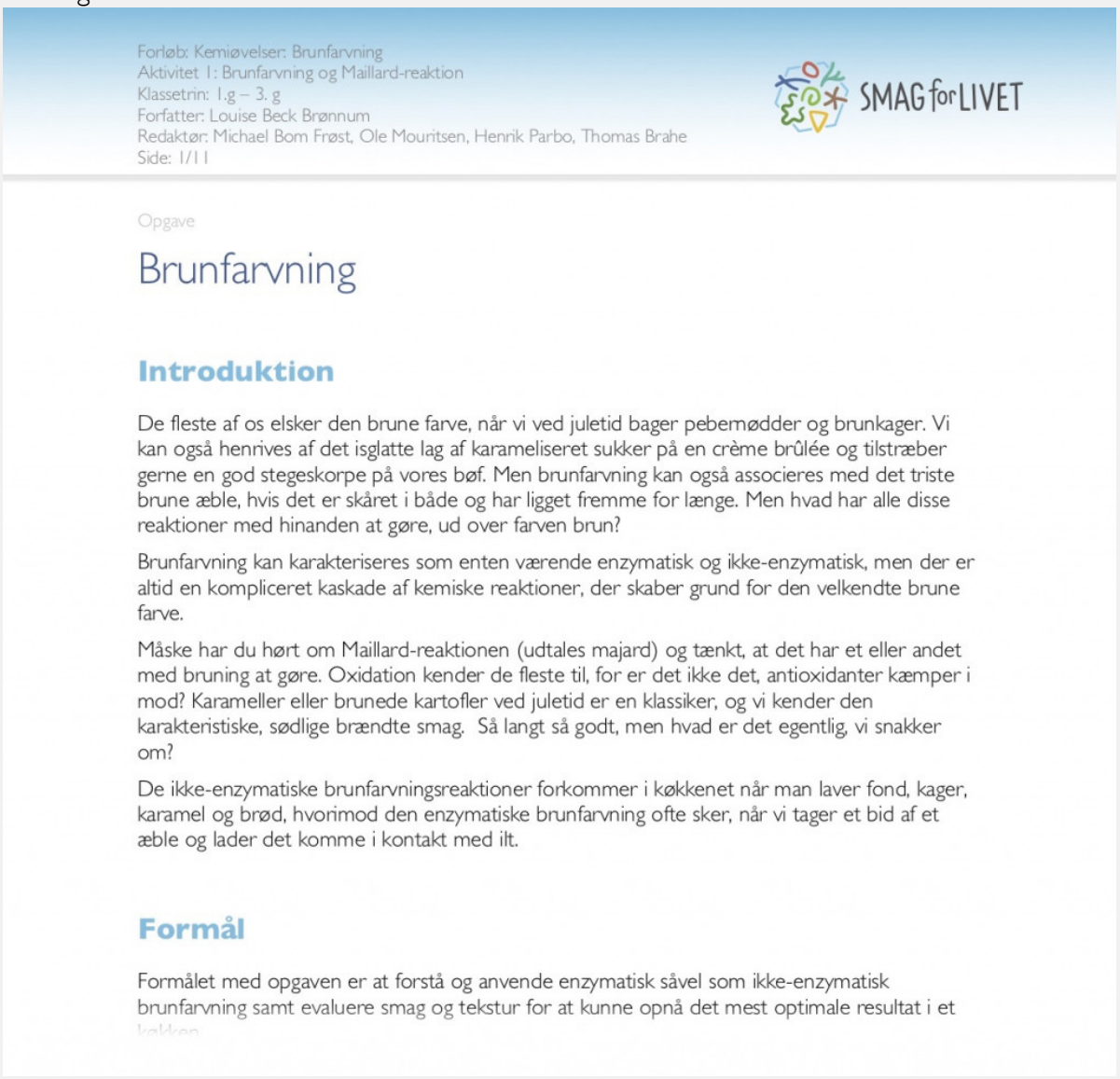
Introduktion:
Eleverne kommer her til at arbejde med at forstå og anvende enzymatisk såvel som ikke-enzymatisk brunfarvning samt evaluere smag og tekstur for at kunne opnå det mest optimale resultat i et køkken. Begreber såsom Maillard-reaktion og oxidation vil blive bragt i spil.

Aktivitet med dialogoplæg og billeder

1 Efter introduktion til emnet får eleverne udleveret nedenstående øvelsesdokument. Se mere under læringsmål og forberedelse.

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

2 Uddrag af dokumentet.



Forløb: Kemiøvelser: Brunfarvning
Aktivitet 1: Brunfarvning og Maillard-reaktion
Klassetrin: 1.g – 3. g
Forfatter: Louise Beck Brønnum
Redaktør: Michael Bom Frøst, Ole Mouritsen, Henrik Parbo, Thomas Brahe
Side: 1/11

Opgave

Brunfarvning

Introduktion

De fleste af os elsker den brune farve, når vi ved juletid bager pebernødder og brunkager. Vi kan også henrives af det isglatte lag af karameliseret sukker på en crème brûlée og tilstræber gerne en god stegeskorpe på vores bøf. Men brunfarvning kan også associeres med det triste brune æble, hvis det er skåret i både og har ligget fremme for længe. Men hvad har alle disse reaktioner med hinanden at gøre, ud over farven brun?

Brunfarvning kan karakteriseres som enten værende enzymatisk og ikke-enzymatisk, men der er altid en kompliceret kaskade af kemiske reaktioner, der skaber grund for den velkendte brune farve.

Måske har du hørt om Maillard-reaktionen (udtales majard) og tænkt, at det har et eller andet med bruning at gøre. Oxidation kender de fleste til, for er det ikke det, antioxidanter kæmper i mod? Karameller eller brunede kartofler ved juletid er en klassiker, og vi kender den karakteristiske, sødlige brændte smag. Så langt så godt, men hvad er det egentlig, vi snakker om?

De ikke-enzymatiske brunfarvningsreaktioner forkommer i køkkenet når man laver fond, kager, karamel og brød, hvorimod den enzymatiske brunfarvning ofte sker, når vi tager et bid af et æble og lader det komme i kontakt med ilt.

Formål

Formålet med opgaven er at forstå og anvende enzymatisk såvel som ikke-enzymatisk brunfarvning samt evaluere smag og tekstur for at kunne opnå det mest optimale resultat i et køkken

3 Download hele øvelsesdokumentet her.

Forberedelser

Øvelsesdokumentet klargøres til videre distribution til eleverne.

Læringsmål

Formålet fremgår også i selve øvelsesdokumentet.

Formålet med opgaven er at forstå og anvende enzymatisk såvel som ikke-enzymatisk brunfarvning samt evaluere smag og tekstur for at kunne opnå det mest optimale resultat i et køkken.

Kopiark

Kopiark:
Øvelsesdokument - Forløb_Kemiøvelser Brunfarvning - Aktivitet_Brunfarvning og Maillard-reaktion.pdf

Opgave

Brunfarvning

Introduktion

De fleste af os elsker den brune farve, når vi ved juletid bager pebernødder og brunkager. Vi kan også henrives af det isglatte lag af karameliseret sukker på en crème brûlée og tilstræber gerne en god stegeskorpe på vores bøf. Men brunfarvning kan også associeres med det triste brune æble, hvis det er skåret i både og har ligget fremme for længe. Men hvad har alle disse reaktioner med hinanden at gøre, ud over farven brun?

Brunfarvning kan karakteriseres som enten værende enzymatisk og ikke-enzymatisk, men der er altid en kompliceret kaskade af kemiske reaktioner, der skaber grund for den velkendte brune farve.

Måske har du hørt om Maillard-reaktionen (udtales majard) og tænkt, at det har et eller andet med bruning at gøre. Oxidation kender de fleste til, for er det ikke det, antioxidanter kæmper i mod? Karameller eller brunede kartofler ved juletid er en klassiker, og vi kender den karakteristiske, sødlige brændte smag. Så langt så godt, men hvad er det egentlig, vi snakker om?

De ikke-enzymatiske brunfarvningsreaktioner forkommer i køkkenet når man laver fond, kager, karamel og brød, hvorimod den enzymatiske brunfarvning ofte sker, når vi tager et bid af et æble og lader det komme i kontakt med ilt.

Formål

Formålet med opgaven er at forstå og anvende enzymatisk såvel som ikke-enzymatisk brunfarvning samt evaluere smag og tekstur for at kunne opnå det mest optimale resultat i et køkken.

Teori

Brunfarvning dækker overordnet set over en række kemiske processer fra blandt andet fysiske påvirkninger, der forårsager en brunfarvning af vores mad. Groft sagt deler man brunfarvning op i 3 kemiske processer; enzymatisk brunfarvning, Maillard-reaktion samt karamelisering.

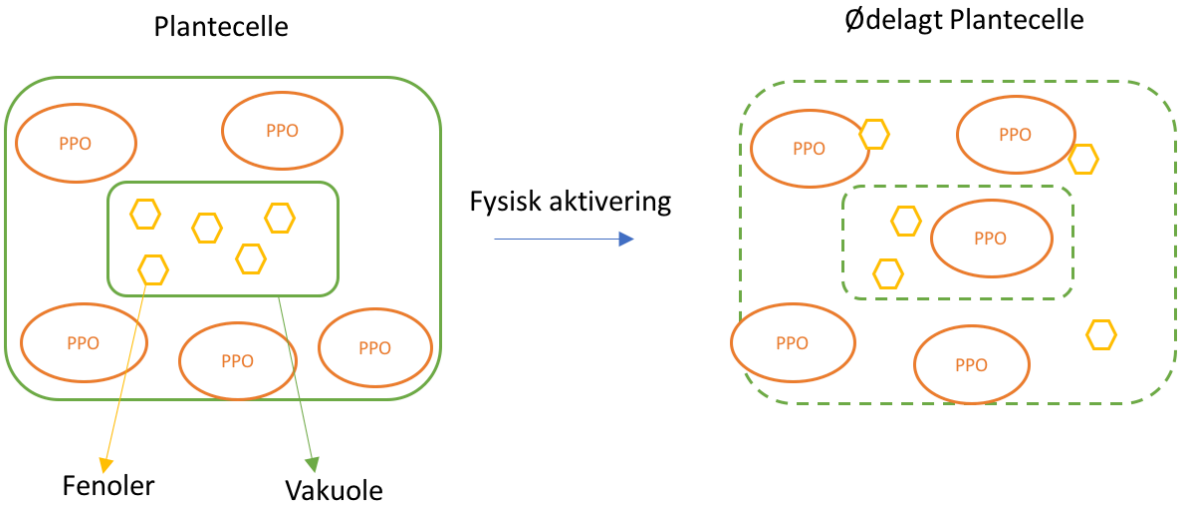
Det brune æbles forbandelse

Ved enzymer kan man forestille sig katalysatorer af molekylenedbrydning (små protein-"sakse"), som kan blive aktiveret eller deaktiveret ved fysisk påvirkning, temperatur eller kemiske og mikrobielle reaktioner. Enzymerne kan nedbryde blandt andet væv, men også næringsstoffer

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

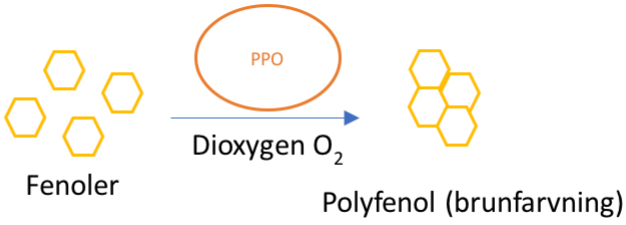
såsom kulhydrater og proteiner. Et godt kendetegn på, at du har med et enzym at gøre, er, at ordet slutter på –ase. Laktase er enzymet, laktoseintolerante personer mangler til at kunne nedbryde laktosesukkeret i mælk, så det kan optages i kroppen.

Polyfenoloxidaser (PPO) er enzymer, som nedbryder fenolerne i frugt og grønts cytoplasma, der blandt andet findes i et æble. Æblets smagfulde fenoler er normalt pakket ind i små lommer i form af vakuoler, der isolerer indholdet fra æblets cytoplasma. Skærer eller bider man i et æble, bliver vakuolernes membran brudt og fenolerne gjort tilgængelige for PPO til at kunne reagere med æblets fenoler (figur 1), dog kun hvis der er dioxygen (O_2) tilstede.



Figur 1: En plantecelles struktur og ødelæggelse ved fysisk aktivering eller beskadigelse. Herefter bliver fenolerne tilgængelige for enzymet polyfenoloxidase og nedbrydningen til at skabe reaktive produkter der fører til brunfarvning af æblet kan finde sted.

Den samlede reaktion starter med en fysisk aktivering, der ender ud i lang kemisk reaktionskæde. Den samlede reaktionskæde er kompleks, men de første trin er de altafgørende for dannelse af brunfarvningspigmenter i form af diverse polyfenoler, der også kendetegnes ved at være bitre i smagen (figur 2).

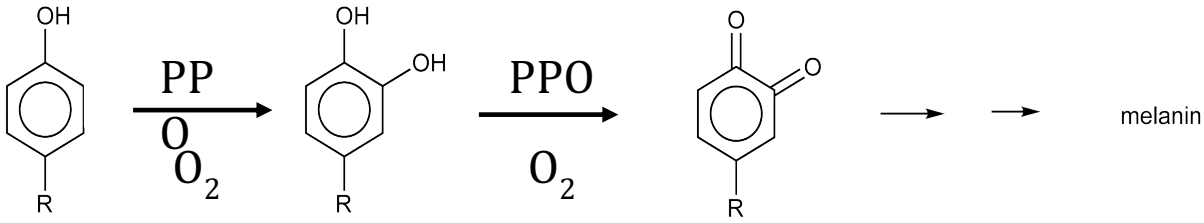


Figur 2: En kort oversigt over omdannelse af fenoler til polyfenoler, katalyseret af enzymet polyfenoloxidase og dioxygen.

De første kritiske trin er katalyseret af enzymet PPO, hvor fenoler reagerer med dioxygen og derved omdannes til ortho-difenol. Herefter sker endnu en reaktion med dioxygen katalyseret af PPO, der producerer den reaktive ortho-quinone. Herfra bliver de dannede quinoner videre

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

omdannet til polyfenoler (flere fenolringe bundet sammen) og ender blandt andet med dannelse af det brunfarvede stof melanin (figur 3).

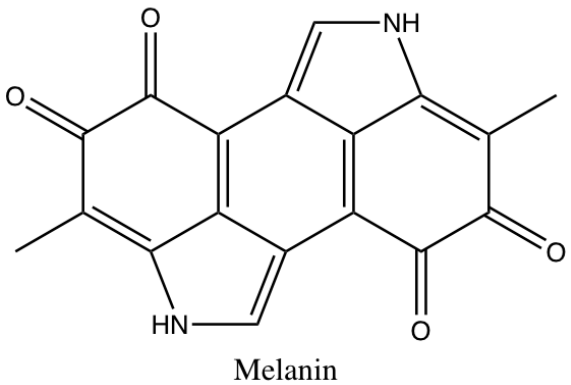


Figur 3: Starten på den enzymatiske brunfarvning, ved tilgængelighed af ilt. R er en funktionel gruppe som bestemmer fenolens klasse og funktion.

Melanin er et pigment (figur 4), som har en rødbrunlig farve og er grunden til, at skiver af æbler får den klassiske brune farve. Hvis man ønsker at undgå brunfarvning og redde det skiveskårede æble i madpakken, kan man sørge for, at luftens ilt ikke bliver tilgængelig og derved starte reaktionskæden. Alternativt kan man varmebehandle æblet, så enzymerne bliver inaktiveret (denatureret), hvilket dog ændrer smagen af frisk æble. Men den mest klassiske metode er at tilføre antioxidanter eller sænke pH i form af citronsaft eller sulfitter. C-vitamin, også kendt som askorbinsyre, oxideres af dioxygenet, inden det kan reagere med PPO.

Askorbinsyre kan også binde sig til kobber, som er en co-faktor (medvirkende faktor) for, at fenoloxidasen arbejder. Man kan se citronsaften som et skjold mod dioxygenet, og vi kan nyde vores skiver af æble uden den enzymatiske brunfarvning.

Det er dog ikke altid, at den enzymatiske brunfarvning er uønsket og sker hurtigt. Ved blandt andet fremstilling af kaffe, te og chokolade vil enzymerne blive frigivet under fermenteringen og give bønner og blade den ønskede farve samt aroma over længere tid.



Melanin

Figur 4: Et eksempel på polyfenolet Melanin, det som blandt andet giver maden den brune farve.

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

Maillard-reaktion

Maillard-reaktionen er nok den, man ubevidst kender bedst til i køkkenet, og som anvendes hver dag. Det er ikke bare den brune farve, som kendetegner denne reaktion, men også duften og smagen. Når man bager brød, julebag eller steger bøffer, breder der sig en duft af velsmag og genkendelighed. Det er ikke, fordi man tænker 'uhmmm, duften af Maillard', men man reflekterer alligevel over, hvor ofte denne duft gør én både sulten og glad, når maden kommer på bordet. Når vi ikke kender så meget til Maillard-reaktionen i detaljer, kan det skyldes de meget komplekse kaskader af reaktioner, der finder sted, før vi har et ønsket slutprodukt. Det er igen brunfarvet pigment såsom melanin, der skaber den brune farve og dannet armoamolekyler, som giver den genkendelige lugt. Kaskaden af reaktioner, samt kakrakter af de dannede produkter er meget kompleks. For at give et samlet overblik, i håb om at gøre det lidt mere simpelt, gennemgås reaktionen kun overordnet.

Første step er at få et reduceret sukker (indeholder en fri carbonyl-gruppe (-CHO) i mono- eller disakkaridet), samt få sukret til at condensere (binde sig) sammen med aminogruppen ($-NH_2$) hos et protein, peptid eller aminosyre. Denne reaktion kan ske hurtigere, hvis temperaturen er høj (100-140 ^{0}C), vandaktiviten er lav, pH-værdien er høj (basisk), eller hvis processen sker over længere tid; faktorer som alle har betydning for reaktionshastigheden og dannelse af slutprodukterne. Slutproduktet af denne første reaktion er bedst kendt som "amadori-produktet", der er et mellemprodukt i denne reaktionskæde. Hvordan amadori-produktet er opbygget, er afhængigt af hvilket reduceret sukker og aminosyrer gruppe som har reageret og condenseret sig sammen. Med over 8 forskellige reducerede sukkerarter og 20 forksellige aminosyregrupper kan du forstille dig antallet af kombinationsmuligheder, der for et amadori-produkt!

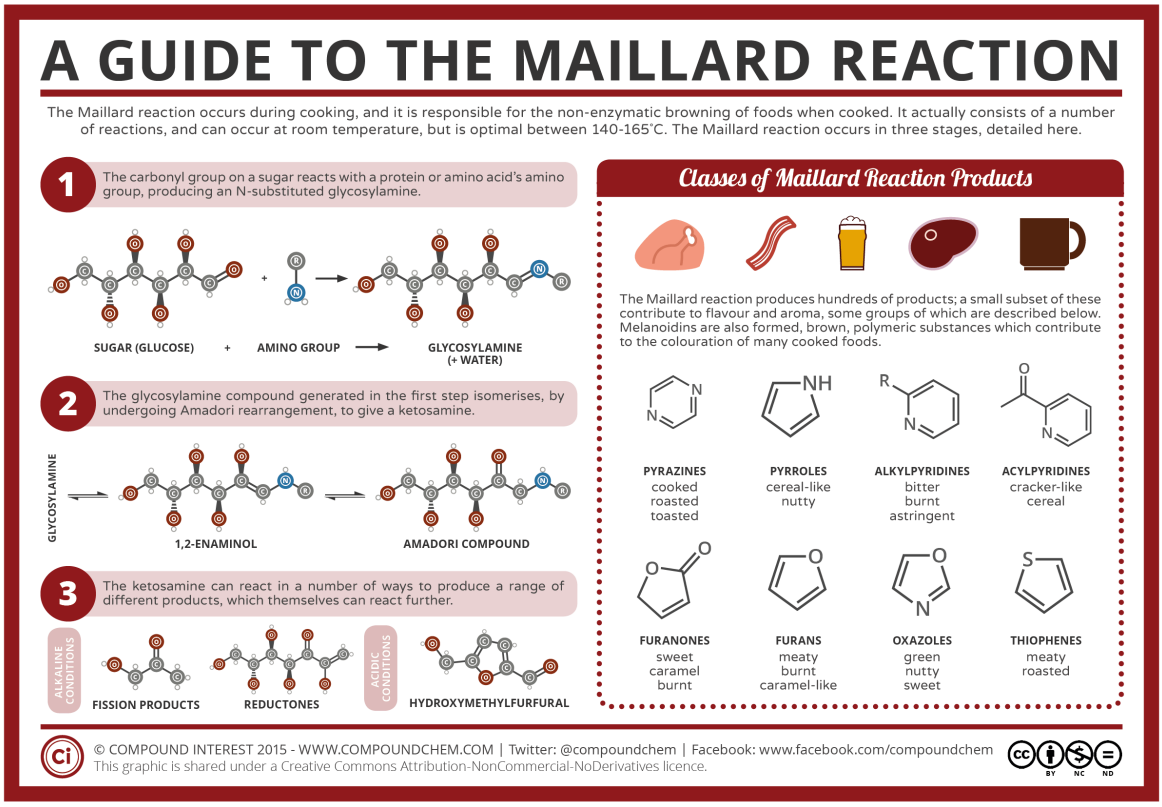
Herefter kan amadori-produktet groft sagt gå tre veje i dannelse af slutprodukter i Maillard-reaktionen. Hvilken vej der gås, bestemmes af, hvilke sukre og aminosyrer der er tilgængelige. De 3 veje opdeles i:

1) Fission; bestemt af tilgængeligheden af frie radikaler dannes små kortkædede carbonmolekyler, såsom diacetyl (duften af smør).

2) Kondensation; hvor der ved tab af vand og en aminogruppe kan dannes ringstrukturer (furan-baserede molekyler), som giver brunlige farver, ristede kaffearomaer, smagen af stegt kød eller brændt brødskorpe.

3) Strecker-reaktion; hvis der fra amadori-produktet dannes et dicarbonyl molekyle (C=O) kan disse reagere med frie aminosyrer og danne et såkaldt steckeraldehyd (-CHO) og pyraziner, der begge giver stærk smag og aroma.

Ud over de tre veje, som amadori- produkterne kan udvikle sig i formation af smag og aroma, kan disse også danne større molekyler og derved skabe komplekse strukturer der giver den velkendte brunfarvning. Det siger næste sig selv, at med over 8 sukkerarter, 20 aminosyrergrupper og 3 forskellige efterfølgende reaktionsveje, vil mængden af forskellige brunfarvnings-, smags - og aromaprodukter blive enorm som følge af en Maillard-reaktion (se figur 5).



Figur 5: En oversigt over reaktionerne der finder sted over tre omgange. Til højre ses forskellige former for kemiske molekyler der dannes og deres aroma- og smagsgivende karakter til maden (www.compoundchem.com).

Et sødligt netværk af sukker

Karamelisering dækker over den kemiske reaktion, som finder sted, når sukkermolekyler nedbrydes under opvarmning ved høje temperaturer (160-180 ^{0}C), og danner ved oxidation lange sukkerpolymerer og mindre flygtige aromastoffer.

Sukre dækker over mange molekylstrukturer og sammensætninger. Det man bedst kender er det hvide sukker der bruges i madlavningen. Det består af disakkaridet sukrose. Sukrose består af to monosakkarider; glukose og fruktose. Selvom de to monosakarider har samme kemiske formel er deres kemiske strukturer forskellige (se figur 6).

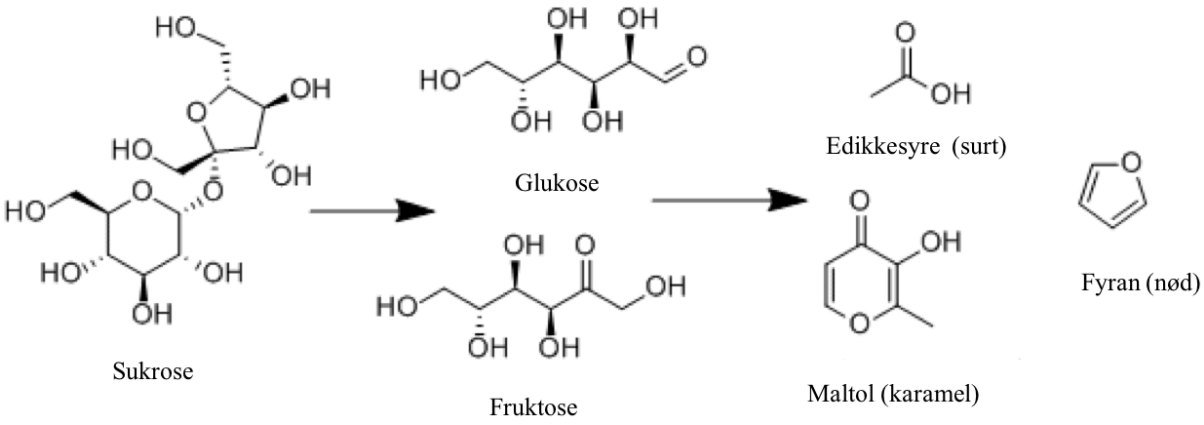
Dette har indflydelse både på deres niveau af sødme, smeltepunkt og opløselighed i vand.

Når man opvarmer sukrose ved 170^{0}C, vil der først ske en nedbrydning af den glykosidbinding, som holder glukose- og fruktoseenhederne sammen. Denne reaktion kaldes hydrolyse. Herefter vil de forskellige monosakkarider smelte ved forskellige temperaturer (fruktose ved 110^{0}C og glukose 160^{0}C). I sukrose er begge monosakkarider tilstede, og derfor kan en for hurtig opvarmning danne uønskede aromastoffer fordi nogle af sukrene ikke karameliserer, men derimod brænder på.

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

Vand har også betydning for karameliseringen. Det kan enten være naturligt tilgængeligt i et produkt eller noget, man tilsætter. Men mængden af væske har indflydelse på hastigheden, hvormed reaktionen vil finde sted. Ved hydrolysen af sukrose bliver ringstrukturen af glukose og fruktose under reaktionen med vand brudt og det sammlede sukker kaldes herefter invertsukker, der er ønsket for karamelliseringen. Herefter er vand ikke ønsket da dette kan sænke reaktionhastigheden for de næste reaktioner under karamelliseringen.

Efter længere tids opvarmning ved temperaturer over 170 0C, vil sukrosen dekomponere, hvilket får det til at ligne at sukret smelter. De efterfølgende reaktioner kan derefter resultere i flygtige aromakomponenter såsom diacetyl (smør), furaner (nøddearoma) og maltol (ristede brød). Efter længere tids opvarmning vil de enkelte monosakkarider også begynde at kondensere ved tab af vand til lange kæder af polymerer såsom caramelans, caramelenes og caramelin, der associeres med brunfarvning og bitre smagsnoter.



Figur 6: Karamellisering ved opvarmning. Sukrose består af henholdsvis glukose (pyranose - seksledet ring) og fruktose (fyranose femledet ring).

Overordnet set kender vi smagen, når vi mæsker os i julegodter, brune kartofler og karameller, og den bitre og mørke smag fra når det er gået galt med bagning eller stegning.

En anden vigtig del af karamelisering er, at den kan finde sted samtidig med en Maillard-reaktion. Dette er ofte på grund af de mellemliggende kemiske molekyler, der dannes under kaskaderne af reaktioner, og de kan reagere med hinanden efterfølgende. Det er dog om noget endnu mere komplekst og vil ikke blive yderligere gennemgået her.

Gastronomisk perspektiv

I køkkenet er brunfarvning ikke simpel. Den kan være ønsket, når vi bager, og uønsket, når vi skærer frugt og grønt. De er vidt forskellige reaktioner, men en ting vil de dog altid have tilfældes. Den velkendte brune farve. I stegning af kød er vores sprøde brune skorpe afhængig af en Maillard-reaktion. Den høje varme vi anvender helt i starten af stegningen skyldes også man vil sænke vandaktiviteten (derfor er det en fordel at duppe kødet tørt inden man steger). Vand har stor betydning for Maillard-reaktionen og sænker hastighed af reaktionen. En kogt kødbolle får ikke en stegeskorpe og den velkendte smag som en stegt frikadelle. I flere madsammenhænge anvender man forskellige baser til at hæve pH og derved opnå en hurtigere

og kraftigere Maillard-reaktion. På kyllinge- eller andeskind i Kina anvender man bagepulver eller natron (basisk) for at opnå en flottere farve og mere sprødt skind. I bagerier i Tyskland, Østrig og Schweiz bruger man natron til at dyppe bretzel (pretzler) i, inden de bages. Dette giver den velkendte gyldne farve. Når man laver karameller, tilsætter man også smør for at undgå en efterfølgende krystallisering af sukkeret, så det bliver hårdt, men også for at danne Maillard-reaktioner med invertsukker og smørrets proteiner. Sidst men ikke mindst kommer vi citron på vores æble for at undgå, at det bliver brunt og uappetitligt at se på.

Spørgsmål:

1) Hvilke molekyler er der brug for, før at en Maillard-reaktion kan finde sted? Kom evt med et eksempel på en køkkenprocess, hvor netop dette finder sted.

2) Er der nogle enzymatiske reaktioner gastronomisk set, hvor brunfarvning er ønsket? Kom gerne med eksempler.

3) Kunne man forestille sig, at både enzymatiske og ikke-enzymatiske reaktioner kan finde sted på samme tid for at fremprovokere en brunfarvning. Giv gerne eksempler.

4) Hvilke parametre kan hjælpe til at fremme en Maillard-reaktion, og hvordan kan man anvende dette i et køkken?

5) Nævn 3 ting, du kan gøre for at undgå en enzymatisk brunfarvning, og forklar hvorfor en brunfarvning er uønsket (ændrer det smag, eller er det rent æstetisk)?

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

OPGAVE

Enzymatisk brunfarvning af ÆBLE

Formål:

Opgavens formål er at forstå forskellige fysiske og kemiske påvirkninger af den enzymatiske brunfarvning på et æble.

Tid: 30-40 minutter.

Materiale: 1 æble - el-kedel – eddike – citron – et glas vand - smageskeer – ur.

Fremgangsmåde:

Sæt vand over i el-kedlen. Pres saft fra citron over i en skål. Hæld lidt eddike over i en skål. Stil glasset med vand klar. Når vandet koger fyldes en kop op med dette. Skær æblet ud i 5 både. Kom første æblebåd i kogende vand, anden æblebåd i koldt vand, tredje æblebåd vendes med eddike, fjerde æblebåd vendes med citronsaft. Lad sidste båd være. Lad de 5 både stå ved siden af hinanden og vent 15 minutter. Se, lugt til og smag evt. på de forskellige æblebåde og kommentér i arket. Reflektér over, hvad der har gjort forskellen, og hvilke kemiske komponenter, du tror giver den karakteristiske smag, lugt og farve.

	Æble 1 kogende vand	Æble 2 koldt vand	Æble 3 eddike	Æble 4 citronsaft	Æble 5 neutral
Udseende					
Duft					
Smag					

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

OPGAVE

Brunfarvning ved Maillard-reaktionen

Formål:

Opgavens formål er at forstå de fysiske og kemiske påvirkninger af Maillard-reaktionen ved forskellige tilberedningsmetoder.

Tid: 30-40 minutter.

Materiale: 3 gulerødder – 1 pande – 1 gryde – 1 tsk bagepulver – olie el-plade eller komfur.

Fremgangsmåde:

Sæt vand over i gryden. Når det koger, kog 1 af gulerødderne i 5 minutter. Tag guleroden op og damp af. Gør en pande varm. Kom lidt olie på og steg guleroden ved middelvarme i 5 minutter. Tag den sidste gulerod. Gnid en knivspids bagepulver på overfladen. Tag panden og kom lidt olie ved. Steg guleroden i 5 minutter. Se, lugt til og smag evt. på de forskellige gulerødder og kommentér i arket. Reflektér over, hvad der har betydning for forskellen på deres smag, lugt og farve. Kan du komme på andre råvarer, man tilbereder i køkkenet som gennemgår en Maillard-reaktion ved tilberedningen?

	Gulerod kogt	Gulerod stegt	Gulerod stegt med bagepulver
Udseende			
Duft			
Smag			

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

OPGAVE

Karamelisering

Formål:

Opgavens formål er at forstå de fysiske og kemiske påvirkninger af karamelisering ved forskellige tilberedningsmetoder.

Tid: 30-40 minutter.

Materiale: 4 dl (320g) sukker– 1 teflonbelagt gryde –1 tsk bagepulver–1 spsk fløde- 1 spsk vand. el plade eller komfur- 4 stykker bagepapir nummereret.

Fremgangsmåde:

Fordel sukkeret i 4 portioner (1 dl sukker i hver). Start med at varme gryden op ved middelvarme. Kom 1 portion sukker i og lad det smelte uden at røre. Når alt sukker er smeltet og blevet brunt som mælkechokolade, så tag det af varmen. Hæld på bagepapir og lad størkne. Gentag med 1 portion sukker sammen med 1 spsk. vand. Gentag proceduren og tag af, når den er mælkechokolade-farvet, og læg på bagepapiret. Gentag, men denne gang med 1 spsk. fløde. Til sidst: smelt sidste portion sukker. Når sukkeret er smeltet, kom da 1 tsk. bagepulver i. PAS PÅ. Det bruser op. Hæld herefter over på bagepapir. Se, lugt til og smag evt. på de forskellige størknede karameller og kommentér i arket. Reflektér over, hvad der har haft betydning for forskellen på deres smag, lugt og farve. Hvad er der foregået på molekylært niveau?

	Karamel	Karamel med vand	Karamel med smør	Karamel med bagepulver
Udseende				
Duft				
Smag				

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv

Litteraturliste

McGee, H. (2004); **McGee on Food and Cooking - An Encyclopedia of Kitchen Science**, History and Culture (2nd ed.).Hodder & Stoughton.

Provst, J.J., Colabroy, K. J., Kelly, B. S. & Wallert, M.A.: **The Science of Cooking: understanding the biology and chemistry behind food and cooking**, John Wiley & Sons (1st ed.) Hoboken, New Jersey.

Belitz, H.D., Grosch, W., & Schieberle, P.: **Food Chemistry**, Springer (4th ed.), Berlin, Tyskland.

NORDEA FONDEN
Vi støtter gode liv