



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE,
FISICHE E NATURALI

**Settimo Ciclo di Laboratori Chimici di Aggiornamento
per i Docenti delle Scuole Medie Superiori**

Quarto incontro

19 Settembre 2012
Aula G10 e laboratorio didattico chimico 3070
Settore Didattico di via Golgi 19, Milano

***Profumi da acquolina in bocca !
ovvero la reazione di Maillard***

Commissione Orientamento
del Collegio Didattico del Dipartimento di Chimica

con la collaborazione di
Prof. P.A. Biondi, Dipartimento VESPA
Prof. D. Bressanini, Università dell'Insubria

La reazione di Maillard

La reazione di Maillard è forse la più importante reazione chimica della cucina.

Alcuni esempi di reazione di Maillard:
profumo e aspetto invitante di

- pane e crostata
- soffritti e fritti
(cipolla, patatine, cotoletta, etc)
- bistecca



La reazione di Maillard

- Per reazione di Maillard si intende una serie complessa di fenomeni che avviene a seguito dell'interazione di zuccheri e proteine.
- Le reazioni sono piuttosto complesse ed eterogenee ma attraverso la formazione di un intermedio (composto di Amadori) si formano diverse sostanze (quali le melanoïdine) dall'odore e dal colore caratteristico.
- Tempo e temperatura sono i fattori che condizionano maggiormente l'aspetto e il gusto del prodotto. Questa reazione può essere desiderata in certi alimenti, come il pane, ma potremmo ottenerla anche in alimenti in cui non è desiderata, come nel caso del latte.

La scoperta

Quando amminoacidi non completamente depurati dagli zuccheri riducenti (quasi sempre presenti almeno in tracce nei prodotti di origine naturale) venivano riscaldati, almeno una parte di questi amminoacidi si perdeva, trasformandosi in qualcos'altro di colore più scuro e sicuramente molto odoroso.

- ruolo di questa trasformazione nell'origine delle molecole aromatiche durante la cottura degli alimenti ●
- piena comprensione di cosa effettivamente succedeva ☹



Louis Camille Maillard
(1878-1936)

Reazioni di Maillard

- Le reazioni di Maillard possono seguire percorsi molteplici, spesso simultanei fra loro: lo stesso tipo di molecola può infatti andare incontro a destini diversificati, alcuni alternativi fra loro, altri paralleli.
- Alcuni di questi percorsi reattivi convergono sullo stesso prodotto finale, altri divergono generando prodotti diversi, in parte specifici in relazione alle molecole di partenza, altri alle condizioni di reazione (temperatura, pH, umidità, catalizzatori, altre molecole presenti, ecc), fino alla generazione finale di un pool estremamente complesso di prodotti di reazione, costituito anche da diverse centinaia di molecole.



<http://www.imars.org/online/>

Charting the future of carbonyl research in food and medicine

Importanza e complessità dell'argomento sono cresciute negli anni a tal punto da motivare la creazione di una società scientifica internazionale specificamente dedicata, l'International Maillard Reaction Society (IMARS).

Who we are

"Established in 2005, the IMARS is a growing non-profit professional organization comprised of researchers and clinicians with an interest in the field of carbonyl reactions in foods, biology and medicine.

IMARS promote the research on Maillard Reaction and protein glycation.

The Society is formed by food scientists dealing with issues related to food browning, nutritionists interested in the physiological role of advanced glycation products and medical doctors performing basic research in the field of diabetes and its complications."



<http://www.imars.org/online/>

International Symposium on the Maillard Reaction
11th session and centenary of Louis Camille Maillard discovery
Nancy, FRANCE, September 16-20, 2012

The Maillard Reaction

at the intersection between food chemistry,
food technology, nutrition and age-related diseases

IMARS has the pleasure to announce that the program is now available

Note the exceptional participation of the **French Nobel Prize in chemistry**
Jean-Marie Lehn and some of the most renowned researchers on the
Maillard reaction in biology, medicine and food science worldwide.

ISMR11 will be the celebration of Maillard's landmark paper:
"Action des acides amines sur les sucres: formation des
melanoidines par voie methodique." *Compte-rendu de*
l'Academie des Sciences, tome 154, page 66-68, 1912



INTERNATIONAL MAILLARD REACTION SOCIETY

Charting the future of carbonyl research in food and medicine



IMARS educational pages

Chemistry of the Maillard Reaction

Biology and the Maillard Reaction

Enzymology, receptors and Signal Transduction

Physiology, Disease and Therapeutics

Food Science and Nutrition and the Maillard Reaction

La chimica della reazione di Maillard

La reazione di Maillard in realtà non è una sola, ma è costituita da una serie di fenomeni che si innescano in tre fasi:

- la prima non presenta effetti visibili, mentre causa la degradazione di certi amminoacidi essenziali come la lisina;
- la seconda è responsabile della formazione dei composti odorosi tipici del cibo cotto;
- la terza vede invece la nascita di grosse molecole che conferiscono il tipico colore bruno al cibo.

La chimica della reazione di Maillard

La reazione di Maillard dà origine a numerosissimi composti diversi, non tutti identificati e la cui chimica è ancora in parte da svelare.

Trattandosi di una reazione tra carboidrati e proteine, è evidente che si otterrà una buona reazione di Maillard se questi sono presenti in grandi quantità.

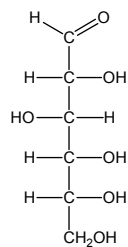
- **Zuccheri riducenti**
- **Amminoacidi** basici
particolare (ma non esclusiva) reattività

Gli zuccheri riducenti

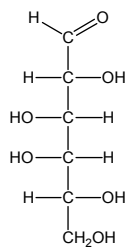
Uno zucchero riducente è un qualsiasi zucchero che, in soluzione, esiste in una forma a catena aperta con un gruppo aldeidico.

Molti zuccheri esistono in una forma ciclica e in soluzione si stabilisce un equilibrio in cui una catena subisce apertura.

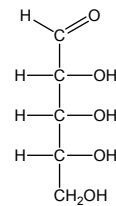
monosaccaridi riducenti



D-glucosio



D-galattosio



D-ribosio

Gli zuccheri riducenti

carni rosse: ricche di zuccheri

carni bianche: povere degli zuccheri necessari



marinata con vino, limone o arancia, glassatura con miele

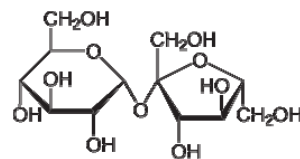
il comune zucchero da cucina (saccarosio) non va bene



combinazione con vino o altre sostanze acide per scinderlo nei monosaccaridi glucosio e fruttosio

saccarosio, disaccaride non riducente

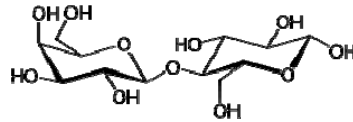
(C anomerici uniti da un legame (1→2) glicosidico)



Reazioni di Maillard nel latte



- Zucchero riducente: lattosio
disaccaride costituito da beta D-(+)-galattosio e D-(+)-glucosio
uniti da un legame beta(1→4) glicosidico.



È l'unità del D-(+)-glucosio ad avere il gruppo aldeidico "libero"
responsabile delle proprietà riducenti del lattosio.

- Gruppi amminici di residui di lisina nelle proteine del latte



In **campo cosmetico** la reazione di Maillard è
sfruttata dagli autoabbronzanti o prolungatori di
abbronzatura di origine sintetica, come:
DHA (diidrossiacetone), gliceraldeide ed eritrosio.

Queste sostanze (incolore) reagiscono con gli
amminoacidi della cheratina generando
imbrunimento, che poi è l'effetto desiderato.
Ovviamente dove c'è maggiore concentrazione di
cheratina danno colorazione più scura.

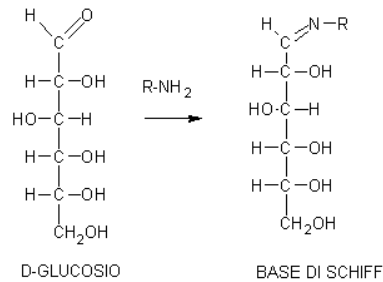
Fasi della reazione

La reazione può essere suddivisa in tre fasi principali.

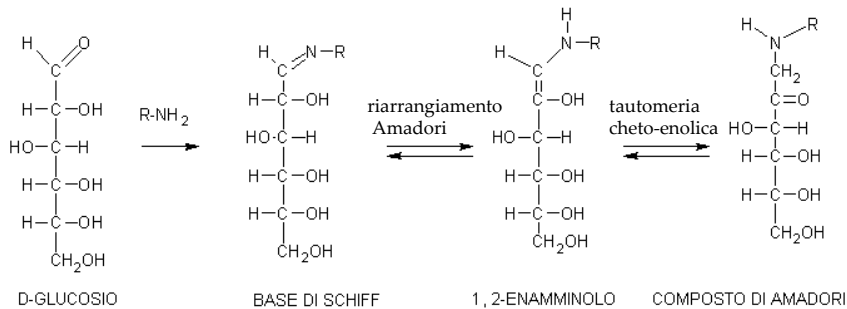
PRIMA FASE (*early stage*)

È caratterizzata dalla formazione di una base di Schiff tramite reazione del carbonio carbonilico dello zucchero con un gruppo amminico di un amminoacido.

Le sostanze che partecipano a queste reazioni sono i gruppi carbonilici degli zuccheri riducenti e gli ammino gruppi liberi delle proteine.



Equilibri tra diverse specie chimiche

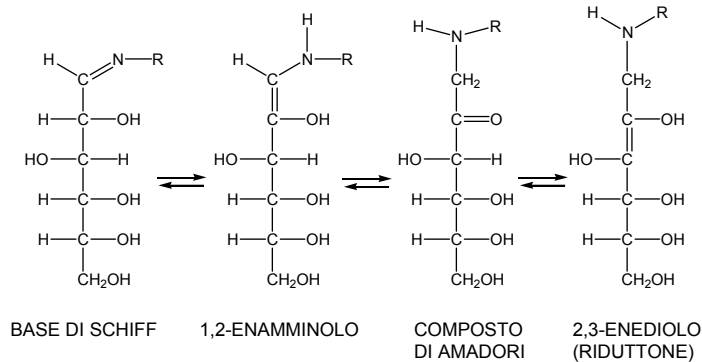


La base di Schiff subisce un riarrangiamento dei doppi legami che porta alla formazione del cosiddetto composto di Amadori.

"The early Maillard reaction consists of condensation of the reducing sugar with the amino group and leads, via formation of a Schiff's base and the Amadori rearrangement, to the so-called Amadori product."

Equilibri tra diverse specie chimiche

I composti di Amadori, 1-amino-1-desossi-2-chetosi N sostituiti, isomerizzano anche nella forma 2,3-enediolo (riduttone).



Equilibri tra diverse specie chimiche

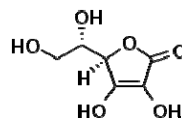
➤ Quattro tipi di molecole, che vanno moltiplicate per il numero di diversi aminoacidi potenzialmente presenti negli ingredienti e per il numero di zuccheri riducenti.

➤ Nessuna di queste molecole contribuisce ancora alla componente volatile dell'aroma dell'alimento. Intermedi stabili spesso sono prodotti finali della reazione (latte sterilizzato).

➤ Disponibilità di aminoacidi essenziali come la lisina compromessa.

➤ I **2,3-enedioli o riduttori** sono **fortemente riducenti** e la loro presenza può costituire una barriera contro l'ossidazione di altri componenti all'interno dell'alimento (in seguito alla cottura molti alimenti risultano più stabili nel tempo, non soltanto dal punto di vista microbiologico, ma anche da quello compositivo ed organolettico).

acido ascorbico (vitamina C)
riduttore
proprietà antiossidanti



SECONDA FASE (*advanced stage*)

- In questa fase si possono avere un gran numero di reazioni che sono influenzate da fattori come la temperatura e il pH. Le reazioni sono difficili da studiare e descrivere, tuttavia si distinguono alcuni percorsi principali.
- La vera complessità della reazione subentra quando ciascuna delle quattro tipologie di molecole (basi di Schiff, 1,2-enamminoli, composti di Amadori e riduttoni) "si libera" del residuo derivante dall'amminoacido di partenza (N-R o HN-R).
- Sia la parte azotata N-R che si stacca che la parte della molecola proveniente dallo zucchero possono generare classi diverse di molecole di interesse organolettico.

"The advanced Maillard reaction consists of the breakdown of the Amadori product (or other products related to the Schiff's base) into numerous fission products of the sugar-amino compound."

SECONDA FASE (*advanced stage*)

Percorsi principali (*general breakdown routes*):

- 3-deoxy-osone-pathway via enolizzazione 1,2
pH < 7
- 1-deoxy-osone-pathway via enolizzazione 2,3
pH neutro e alcalino

Desossi-osoni (desossi-aldochetosi o dichetosi) sono intermedi molto reattivi.



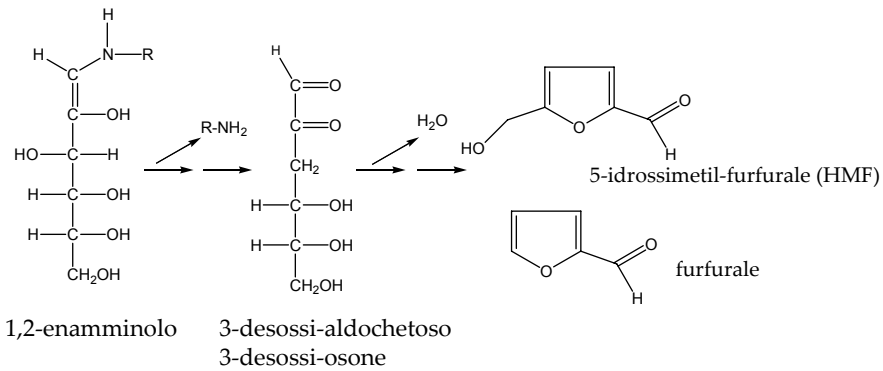
Enolizzazione
Ciclizzazione
Eliminazione di acqua



formazione di numerosi composti ciclici/eterociclici
(interessanti proprietà aromatiche)

SECONDA FASE (advanced stage)

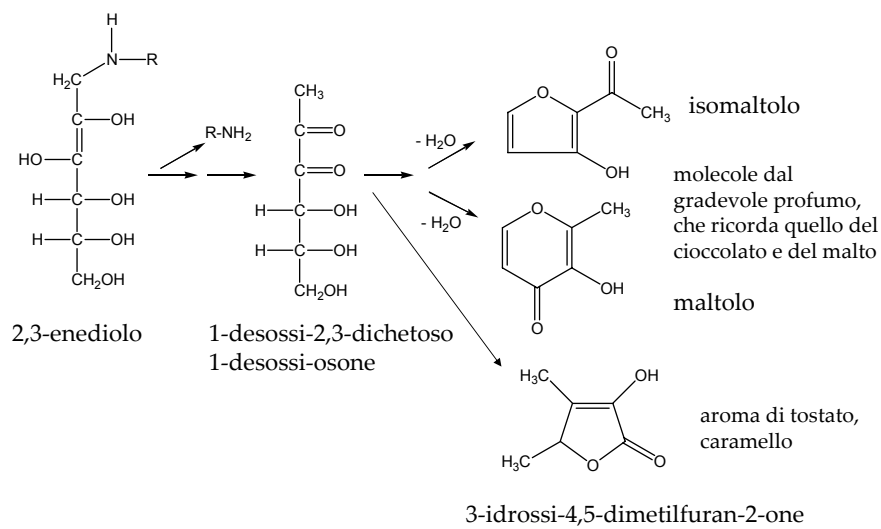
3-deoxy-osone-pathway via enolizzazione 1,2



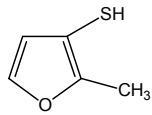
5-idrossimetil-furfurale o furfurale, in funzione del fatto che lo zucchero di partenza fosse un esoso (a 6 atomi di carbonio, come ad esempio il glucosio) o un pentoso (a 5 atomi di carbonio, come ad esempio lo xilosio).
Si possono ottenere anche in assenza di amminoacidi (decomposizione termica).
L'odore del furfurale è stato descritto come di mandorla o legnoso.

SECONDA FASE (advanced stage)

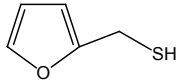
1-deoxy-osone-pathway via enolizzazione 2,3



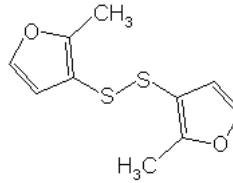
SECONDA FASE (*advanced stage*)



2-metil-3-furantiolo



furfuriltiolo



bis(2-metil-3-furil)-disolfuro

molecola associata all'aroma di carne arrostita, usata anche nell'industria alimentare per creare il "gusto di carne"

Riscaldando a temperature adeguate
l'amminoacido cisteina con diversi zuccheri (ribosio, glucosio e xilosio)

SECONDA FASE (*advanced stage*)

Formazione di composti dicarbonilici che a loro volta possono

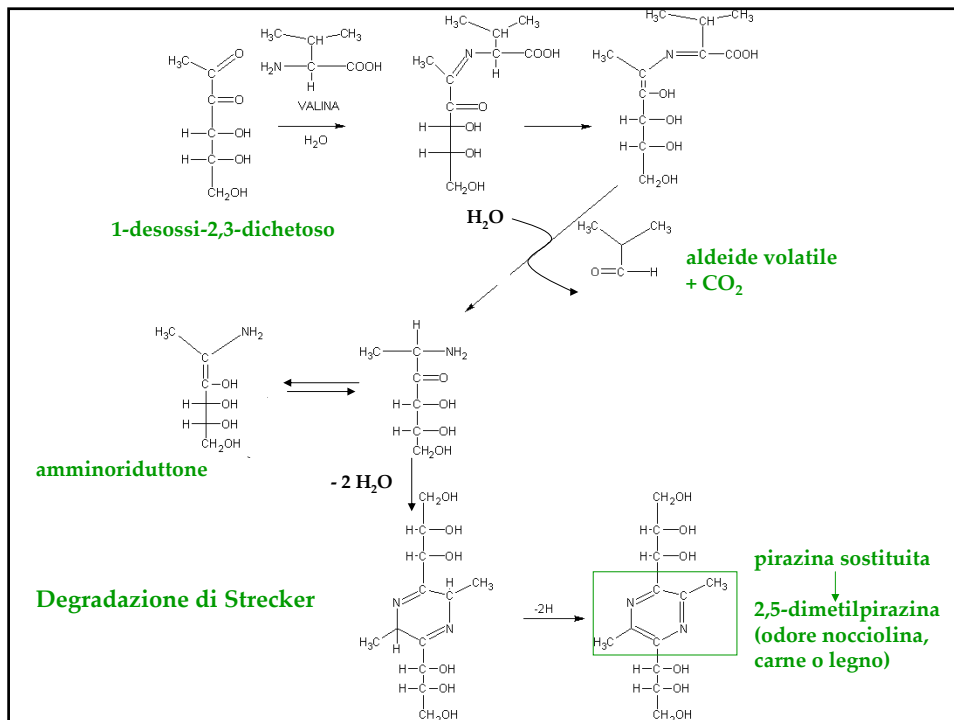
- ciclizzare
- scindersi (ad alte temperature e in ambiente meno acido si formano composti carbonilici e dicarbonilici a basso peso molecolare come l'aldeide piruvica)
- reagire con altri composti come gli amminoacidi liberi – reazione di Strecker - formando CO₂, aldeidi caratteristiche e alfa-amminocarbonili particolarmente reattivi che possono reagire producendo per esempio pirazine per condensazione

SECONDA FASE (*advanced stage*)

Una delle classi più importanti di aromi deriva dall'interazione, a elevate temperature, tra i composti α -dicarbonilici e α -amminoacidici, attraverso la **degradazione di Strecker**.

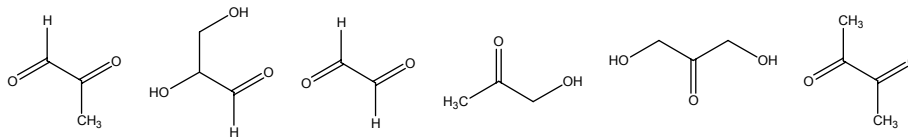
Dopo un riarrangiamento, lo scheletro dell'amminoacido si allontana sotto forma di un'aldeide volatile; i due frammenti provenienti da zuccheri (non necessariamente identici) condensano e il prodotto è prontamente ossidato, dando origine a una pirazina sostituita.

Le aldeidi volatili e le pirazine forniscono un importante contributo all'aroma del cioccolato.



SECONDA FASE (*advanced stage*)

Piccole molecole volatili prodotte dalla scissione di intermedi nelle reazioni di Maillard



pirivaldeide gliceraldeide gliossale idrossiacetone diidrossiacetone diacetile
(burro fresco)

Il punto di partenza può anch'esso costituire una variabile: per quanto si suggerisce che piccole quantità possano formarsi anche direttamente dagli zuccheri di partenza, si ritiene che la parte preponderante di queste piccole molecole si formino a partire dal composto di Amadori, dal 1,2-enamminolo o dal 1-desossi-2,3-dichetosio.

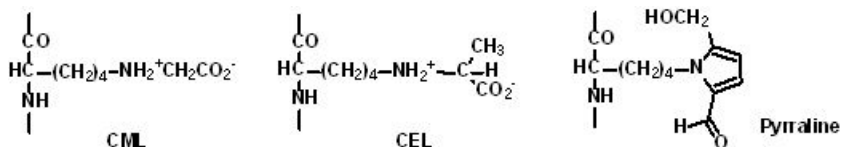
SECONDA FASE (*advanced stage*)

<http://www.imars.org/online/>

In presenza di gruppi amminici, molti prodotti della seconda fase subiscono reazioni di condensazione e generano composti azotati, alcuni dei quali possono reagire ulteriormente con le proteine a formare cross-link.

ADVANCED GLYCATION END PRODUCTS (AGEs)

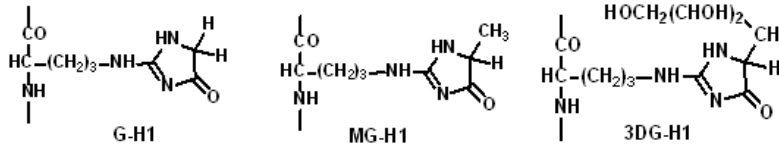
Monolysyl derived AGEs



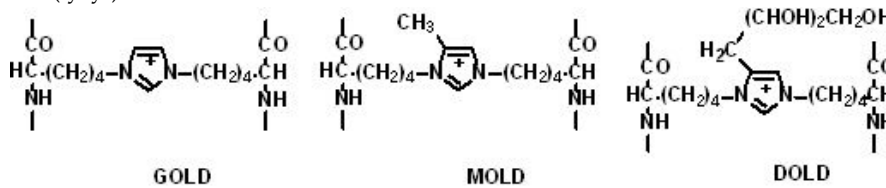
➔ Protein cross-link
Formazione di ammine eterocicliche complesse

ADVANCED GLYCATION END PRODUCTS (AGEs)

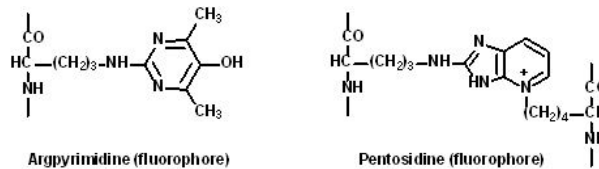
Hydroimidazolones



Bis(lysyl)imidazolium crosslinks



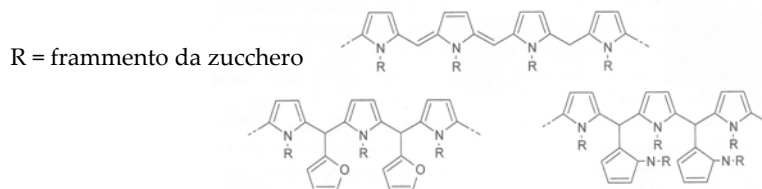
Fluorescent AGEs



TERZA FASE (final stage)

In questa fase, l'ultima, si ha il più alto grado di imbrunimento possibile per l'alimento. Si formano a questo stadio le **melanoidine**, sostanze colorate in giallo-bruno, a contenuto di azoto variabile poiché possono derivare da composti diversi, ad alto peso molecolare ed insolubili. A questa fase si giunge dopo che le molte specie a basso peso formatesi nelle due fasi precedenti, reagiscono tra loro, ad esempio per condensazione di aldeidi e chetoni.

Le melanoidine sono responsabili del colore bruno della crosta dei prodotti da forno e delle striature della carne ai ferri.



"The final Maillard reaction consists of the condensation of amino compounds and sugar fragments into polymerized protein and brown pigments, called the melanoidins."

Fattori che influiscono sullo sviluppo della reazione di Maillard

La reazione è influenzata:

- dalla natura e dalla concentrazione dei reagenti
- dal pH
- dalla temperatura

La reazione avviene ad alte temperature. Attenzione però a non superare i 180 °C per evitare di bruciare le vivande.

L'aggiunta di sostanze basiche come il bicarbonato da cucina costituisce un forte acceleratore delle reazioni di Maillard.

Effetti della reazione di Maillard sui caratteri organolettici degli alimenti

gradevoli

Alcuni dei prodotti volatili che si formano sono responsabili degli aromi piacevoli del caffè e malto tostati, del pane arrostito etc

sgradevoli

Contribuiscono a dare uno sgradevole sapore di cotto e colore grigio al latte sterilizzato

Effetti nutrizionali della reazione di Maillard


PERDITA DELL' AMMINOACIDO LISINA

EFFETTO ANTINUTRIZIONALE CAUSATO DAI PRODOTTI DI AMADORI, CHE INIBISCONO, SECONDO ALCUNI AUTORI, L' ASSORBIMENTO INTESTINALE DI AMMINOACIDI ESSENZIALI


INDURIMENTO DEL PRODOTTO E DIMINUZIONE DELLA DIGERIBILITA' DELLE PROTEINE COINVOLTE A CAUSA DELLA FORMAZIONE DI LEGAMI COVALENTI CROSS-LINK

FORMAZIONE DI AMMINE ETEROCICLICHE COMPLESSE

Maillard reaction and protein glycation

Glycation (non-enzymatic glycosylation)  covalent bonding of a protein with a sugar molecule without the controlling action of an enzyme

Glycation impairs the functioning of biomolecules, glycosylation at defined sites is required for protein function

Advanced Glycation End-product (AGE)  result of a chain of chemical reactions after an initial glycation reaction. The intermediate products are known, variously, as Amadori, Schiff base and Maillard products, named after the researchers who first described them.

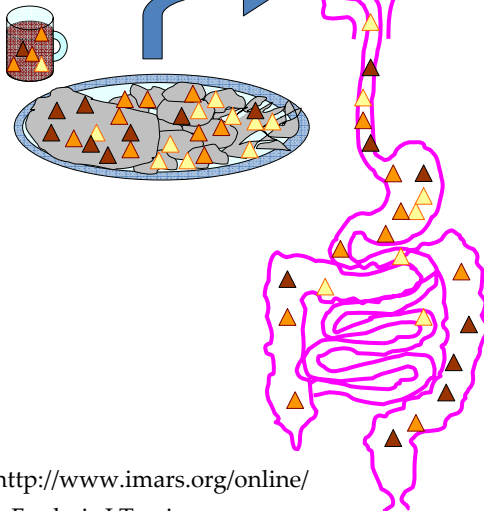
Exogenous glycations and AGEs are formed when sugars are cooked with proteins. Temperatures over 120°C greatly accelerate the reactions, but lower temperatures with longer cooking times also promote their formation.

Protein glycation

Until recently, it was thought that exogenous glycation and AGEs were negligible contributors to inflammation and disease states, but recent work has shown that they are important. Although most of the research on this topic has been done with reference to diabetes, these results are likely to be important for all people, as exogenous AGEs are implicated in the initiation of retinal dysfunction, cardiovascular diseases, type II diabetes, and many other age-related chronic diseases.

Food manufacturers have added AGEs to foods, especially in the last 50 years, as flavor enhancers and colorants to improve appearance. Foods with significant browning, caramelization, or directly added preformed AGEs can be exceptionally high in these proinflammatory and disease-initiating compounds. A very partial listing of foods with very high exogenous AGEs includes donuts, barbecued meats, cake, and dark colored soda pop.

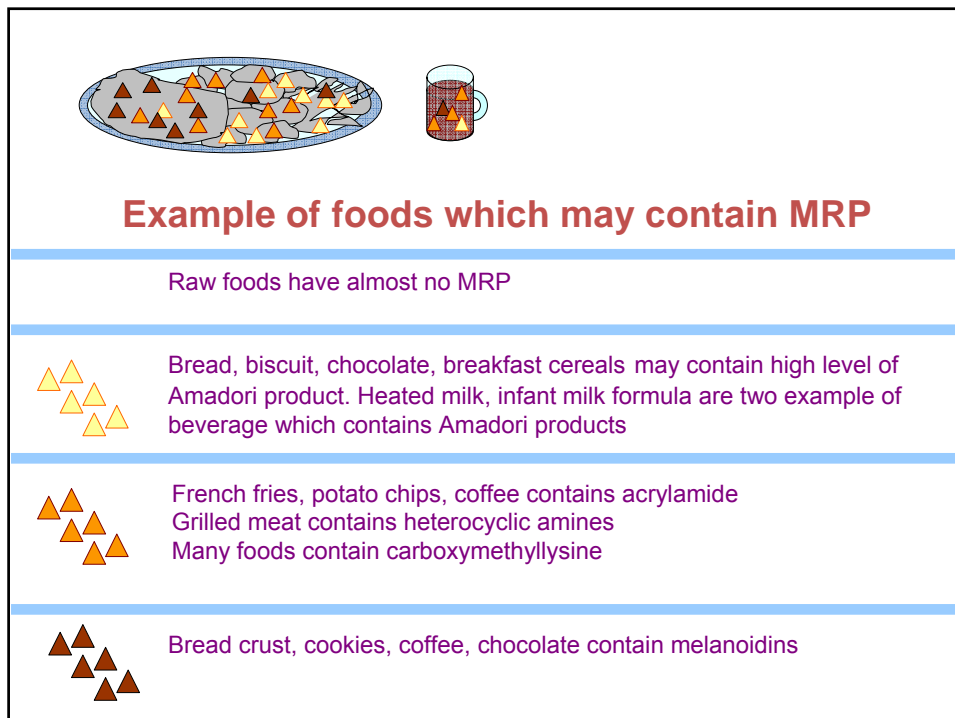
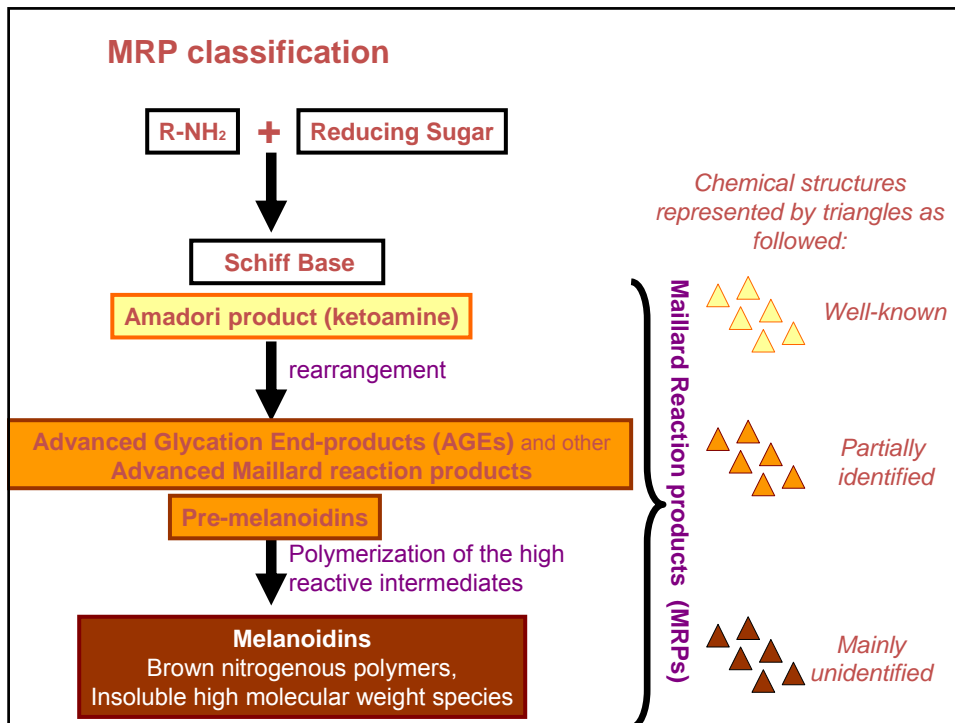
**Dietary ingestion
of food-derived
Maillard reaction
products**

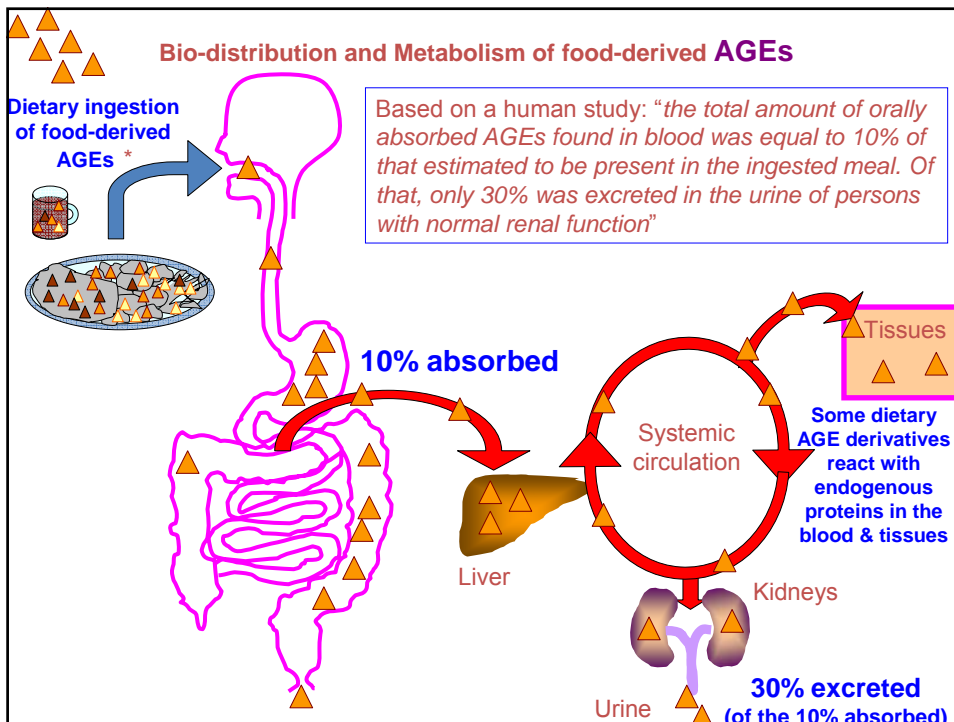
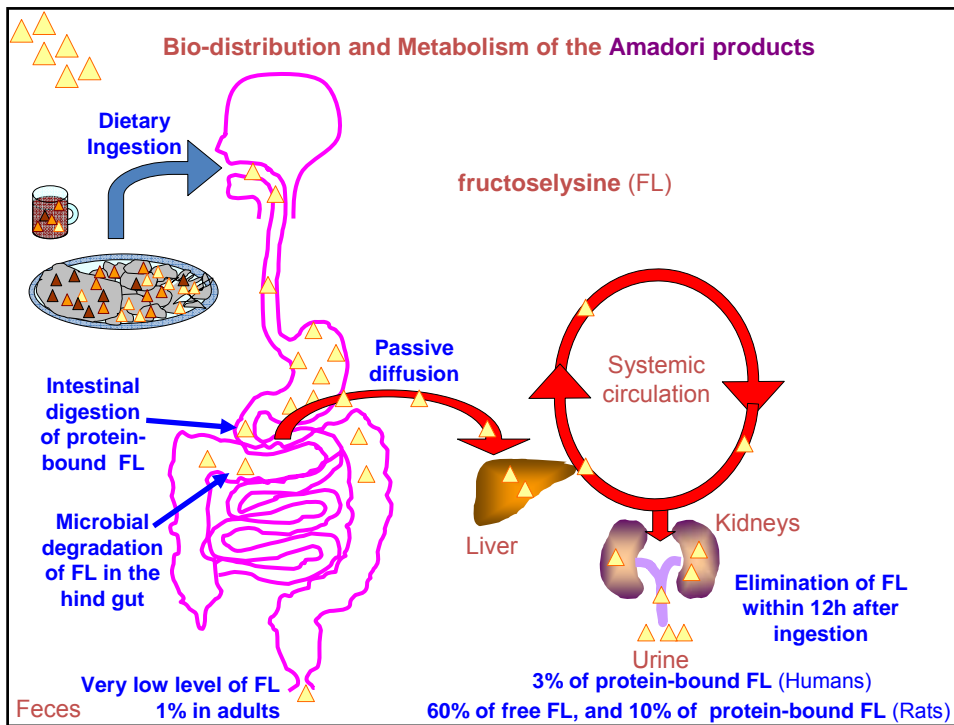


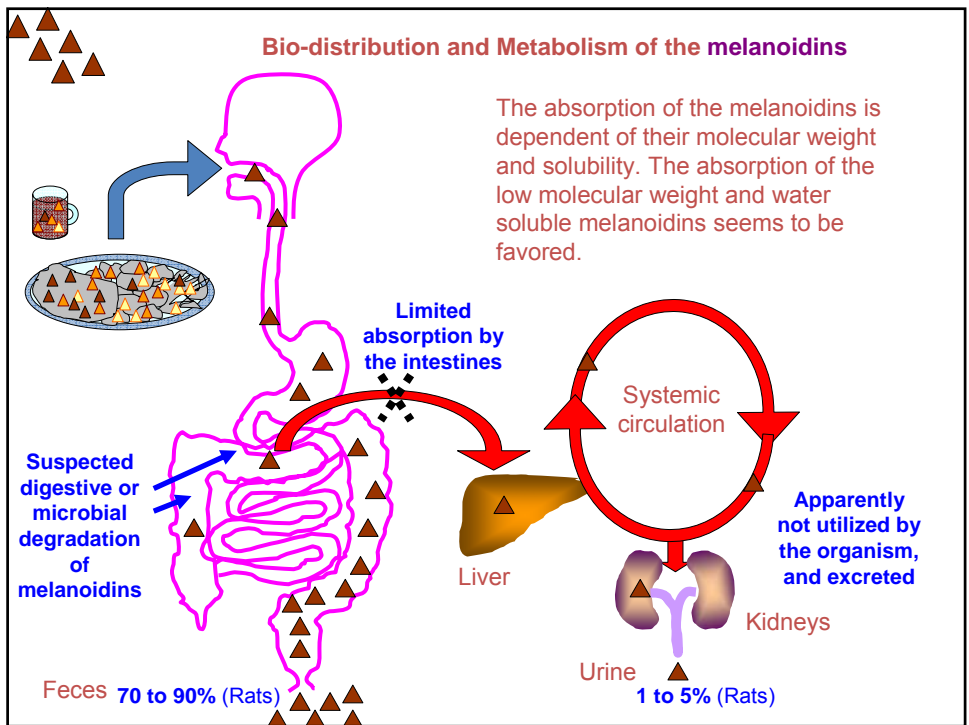
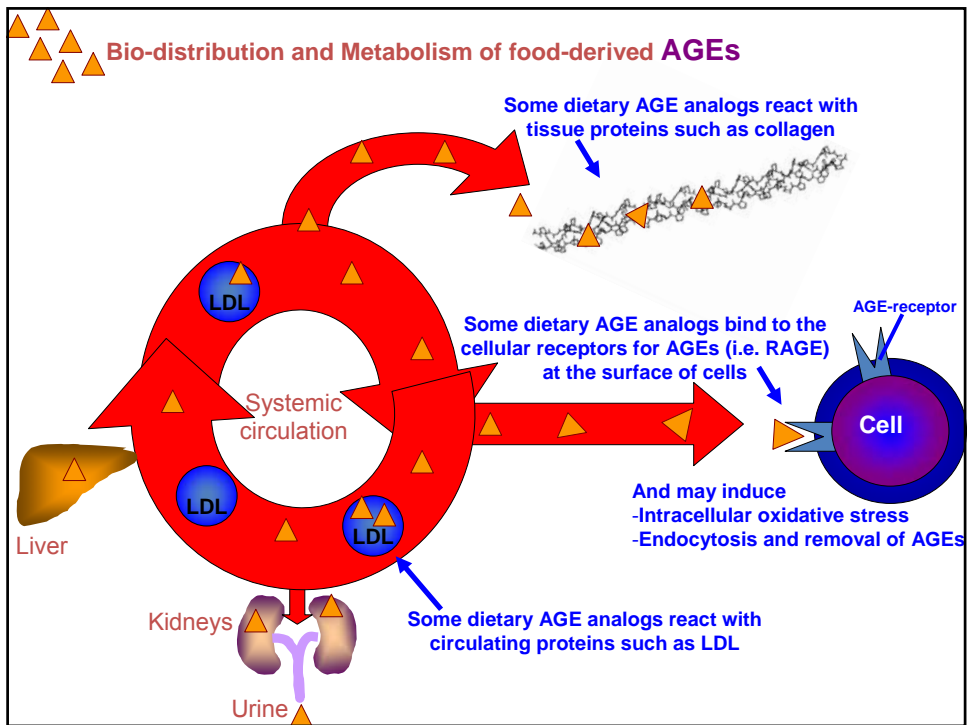
The Maillard reaction products (MRPs) bio-distribution and metabolism are not completely understood but advances have been made. MRPs are usually classified as early MRPs, advanced MRPs and Melanoidins. These different groups of MRPs have been tested in animal experiments. However, only the early MRPs (Amadori product) has been investigated in human studies.

<http://www.imars.org/online/>

Frederic J Tessier







Riferimenti

"Le Scienze Blog" La scienza in cucina di Dario Bressanini
<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/>

Sito ufficiale dell'International Maillard Reaction Society
<http://www.imars.org/online/>

M.A.J.S. van Boekel, Food Chemistry 1998, 62, 403-414

The Maillard reaction: chemistry, biochemistry, and implication –
H.E. Nurtsen – Royal Society of Chemistry (UK) – 2005 – ISBN 978-0-85404-964-6

The Maillard Reaction – S. E. Fayle; J. A. Gerrard – editor Peter S. Belton – The
Royal Society of Chemistry (UK) – 2002 – ISBN 0-85404-581-3

P. Barham, L.H. Skibsted, W.L.P. Bredie, M.B. Frost, P. Moller, J. Risbo, P.
Snitkjaer, L.M. Mortensen, Chem. Rev., 2010, 110, 2313 (and references therein).

K.H. Wong, S.A. Aziz, S. Mohamed, Int. J. Food Science and Technology, 2008,
43, 1582-1589.

La chimica degli alimenti – T. P. Coultate – Zanichelli editore - 2005

Procedura sperimentale

L'attività permetterà di sperimentare gli aromi che si
formano nella reazione di Maillard tra
amminoacidi e zuccheri riducenti.

↓

L-Lysine	146.19
L-Leucine	131.17
L-Phenylalanine	165.19
L-Methionine	149.21
L-Cysteine	121.16
Glycine	75.07
L-Alanine	89.09

↓

D-(+)-Glucose monohydrate	198.17
D-(-)-Ribose	150.13

Procedura sperimentale

1) in un pallone da 50 mL si pesa lo zucchero, si aggiungono 20 mL di acqua e i mg di amminoacido pesati su carta da filtro (aggiungere ebollitori)

10.0 mmol zucchero
4.0 mmol amminoacido
20 mL acqua deionizzata

0.5 M zucchero / 0.2 M aa

2) si monta il ricadere e si scalda con termomanto per circa 20 minuti a 120° C

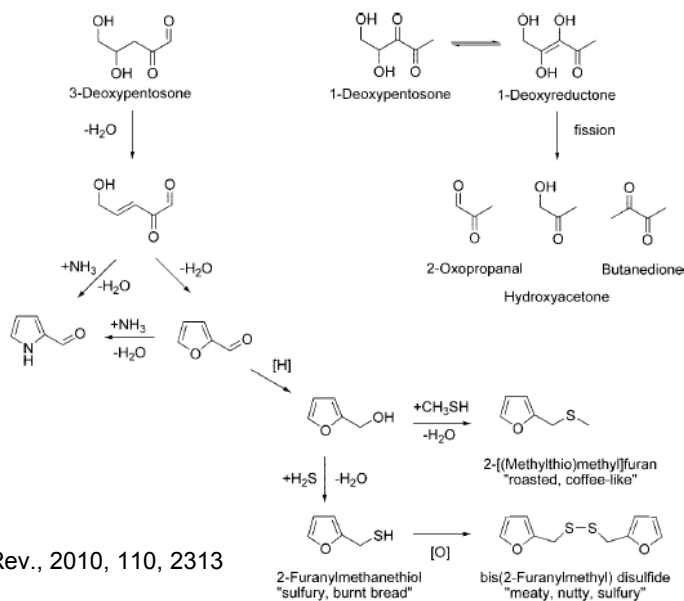
4.0 mmol zucchero
4.0 mmol amminoacido
15 mL acqua deionizzata

3) si lascia raffreddare e si odora l'aroma che si sviluppa

circa
0.25 M zucchero / 0.25 M aa

variante: aggiunta NaHCO₃
(0.5 - 1.0 g)

Some possible degradation products from deoxypentosones found in cooked foods (Amadori compound from ribose)



Chem. Rev., 2010, 110, 2313