

Demo

Estere er ikke blandbare med vand. På billedet ses et væskelag af en ester oven på en vandig opløsning.



Tænk selv 5-4

Tænk selv 5-5

Eksperimenter K2-5

Frugtduftende estere

Estere tilsættes fødevarer, drikkevarer og slik for at give frugtduft og smag.

Tilsætningsstofferne i en fødevare skal fremgå af en varedeklaration. Det sker ved enten at nævne stoffets navn eller dets funktion og E-nummer, fx konserveringsmiddel E 211.

PEPSI-COLA MAX.

OBS: RETURNER VENLIGST MED PÅSKRUEKAPSEL!

LÆSKEDRIK. Indeholder sødestoffer. Indeholder en phenylalaninkilde. Ingredienser: vand, kuldioxid, farvestof (E 150d), sødestof (aspartam, acesulfam-K), syre (E 338, E 330), konserveringsmiddel (E 211) aroma (herunder koffein). Næringsindhold i 100 ml: energi 2 kJ, protein 0-1 g, kulhydrat 0 g (heraf sukkerarter 0 g), fedt 0 g (heraf mættede fedtsyrer 0 g) kostfibre 0 g, natrium -. Produceret og tappet af Royal Unibrew A/S, DK-4640 FAXE med tilladelse af PEPSICO Inc., USA. FLASKE KUN TIL BRUG FOR LÆSKEDRIK. MINDST HOLDBAR TIL: SE VENLIGST KAPSELN.

Esterdannelse

I et stort reagensglas hældes lige store mængder af butansyre og ethanol. Blandingen fordeles på to glas, og der tilsættes koncentreret svovlsyre til det ene glas.

Glassene anbringes i varmt vand, og efter nogen tid undersøges blandingen for ester, der har en karakteristisk duft.

Skriv reaktionsskemaet med sammentrukne strukturformler for reaktionen mellem ethansyre og 2-methylbutan-1-ol.

Tegn strukturformlen for den ester, der dannes ved kondensation af ethansyre og propan-1-ol. Navngiv esteren.

Generelt er estere meget lidt opløselige i vand. Mange af de kortkædede estere findes i frugt og blomster og har en behagelig duft.



E-numre og ADI-værdier

Mange af vores fødevarer tilsættes stoffer, som påvirker holdbarhed, konsistens, farve, næringsværdi, lugt eller smag.

Tilsætningsstofferne til fødevarer inddeles i grupper efter deres funktion, fx konserveringsmidler, der øger holdbarheden, konsistensmidler, der stabiliserer madens karakter eller form, og farvestoffer.

Fødevarestyrelsen udsender de gældende regler for anvendelsen af tilsætningsstoffer i fødevarer. Reglerne findes i EU-listen, der også indeholder listen over den højest tilladte koncentration af tilsætningsstoffer i fødevarerne. Listen revideres jævnligt.

Et tilsætningsstof tildeles et E-nummer, når EU's ekspertkomité for levnedsmidler har godkendt brugen af stoffet i fødevarer. E-numrene fortæller, hvilken type tilsætningsstof der er tale om.

Tabel 5-1 E-numre for grupper af tilsætningsstoffer

E 100-199	Farvestoffer
E 200-299	Konserveringsstoffer
E 300-399	Antioxidanter
E 400-499	Konsistensmidler
E 500-	Andre stoffer med forskellige funktioner. Hævemidler, skumdæmningsmidler, smagsforstærkere, sødestoffer, antiklumpningsmidler m.m.

Der er udarbejdet en EU-liste over flere tusinder aromastoffer, som må anvendes i fødevarer. For langt de fleste af aromastofferne på listen er der ingen mængdebegrænsninger.

Der fastsættes også en værdi for »accepteret dagligt indtag« (ADI) af et tilsætningsstof. ADI er den mængde tilsætningsstof, et gennemsnitsmenneske dagligt kan indtage uden at løbe nogen sundhedsmæssig risiko. ADI angives i mg pr. kg legemsvægt. Der er ikke nogen simpel sammenhæng mellem et tilsætningsstofs ADI, og hvor meget af stoffet der må være i en fødevare. Myndighederne tillader mindre mængder tilsætningsstof i de fødevarer, som vi spiser meget af, og mere i dem vi meget sjældent indtager.

Den maksimalt tilladte mængde natriumbenzoat i læskedrik er 200 mg/L. Stoffets ADI er 5 mg/kg pr. døgn. Hvor mange liter læskedrik kan en person på 70 kg indtage om dagen uden at overskride natriumbenzoats ADI?

Konserveringsmidler

Der findes ingen fødevarer, hvor pH er over 8. Derimod er mange fødevarer svagt sure. Det hænger sammen med smagen, men også med madens holdbarhed.

De fleste bakterier har optimale vækstbetingelser, når pH er 7, og hæmmes, når pH sænkes til 4,5. Det gælder fx levnedsmiddelforgiftende mikroorganismer som *Salmonella*, der ved en pH-værdi lavere end 4 dræbes på under 12 timer. Derfor konserveres næsten alle former for mayonnaise, salater og rå æggeblommer med organiske syrer.

I fødevarer findes også en række enzymer, der kan give uønskede omdannelser. Er pH under 4, inaktiveres de fleste enzymer, og der er sjældent væsentlig enzymaktivitet i syrekons-



Når du spiser en hotdog, indtager du samtidig konserveringsmidler, konsistensmidler og farvestoffer.

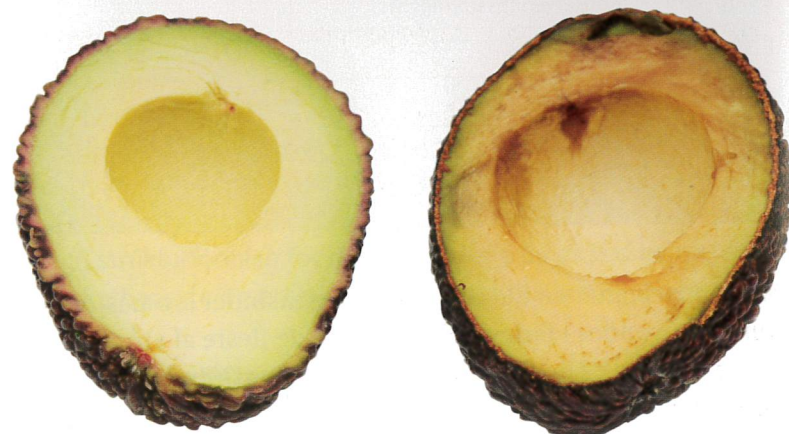
Tænk selv 5-6

surhedsregulerende midler

Tabel 5-2 Fødevarers surhedsgrad

Fødevare	pH
Appelsinjuice	3,2
Yoghurt	4,7
8 uger gammel Danbo ost	5,5
Fiskekød	6,0
Mælk	6,7

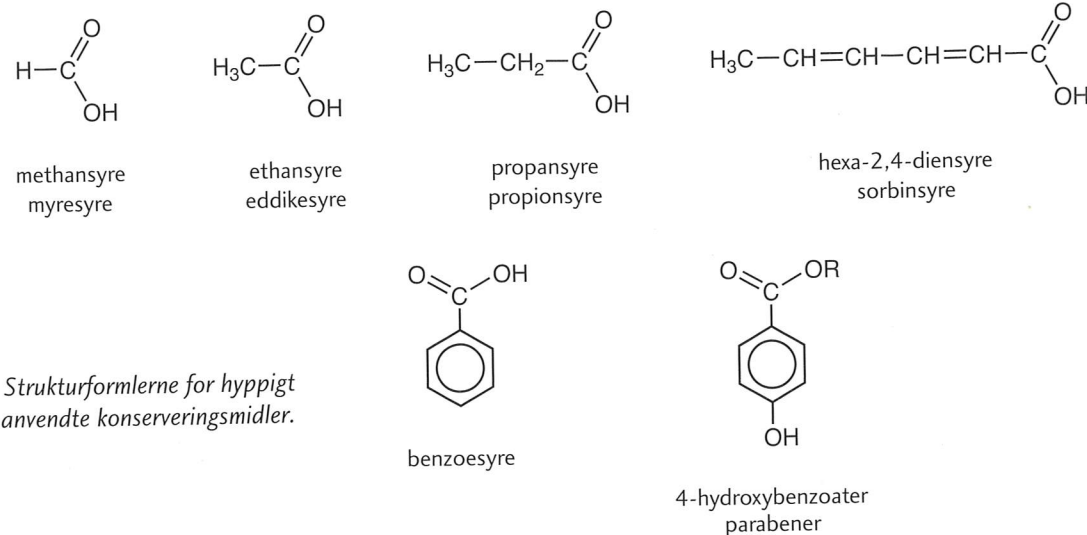
Brunfarvning af frugt skyldes luftens oxidation af aromatiske hydroxyforbindelser, polyphenoler, der omdannes til farvede quinoner. Oxidationen foregår under indvirkning af et enzym, der findes i planteceller.



De fleste gær- og skimmelsvampe vokser bedst ved en pH-værdi i området 5–6, men kan leve helt ned til værdien 2. Gær kræver dog en passende mængde sukker i fødevaren for at kunne vokse ved et lavt pH. I sure sukkerholdige produkter som frugtkoncentrater og andre saftprodukter vil vækst af gærsvampe ofte være afgørende for holdbarheden.

En fødevarers pH kan sænkes ved tilsætning af forskellige syrer, enten direkte eller ved gæringsprocesser, da naturligt forekommende mikroorganismer i fødevaren danner syre og derved nedbringer pH. Syrnede mælkeprodukter og sauerkraut er eksempler på sådanne madvarer.

Nedenfor ses strukturen af de organiske syrer, som hyppigst anvendes som konserveringsmidler.



Figur 5-1 Strukturformlerne for hyppigt anvendte konserveringsmidler.

Med undtagelse af parabenerne er stofferne i fig. 5-1 carboxylsyrer. De fleste carboxylsyrer med kæder på 1 til 14 carbonatomer har en hæmmende virkning på skimmelvækst. Det har vist sig, at dobbeltbindinger øger effekten. Imidlertid er sorbinsyre den eneste umættede carboxylsyre, der er tilladt til konservering af fødevarer. Stoffet findes naturligt i kirsebær, tomater og jordbær.

Kommenter placeringen af dobbeltbindingerne i sorbinsyre.

Tænk selv 5-7

Det er tilladt at bruge ethyl- og methylparabener og de tilsvarende natriumsalte (E-nr 214, 215, 218 og 219) i nogle fødevarer som fx konfekt, snacks og i gelélag på kødprodukter. Kosmetiske produkter må, ud over de nævnte parabener, også tilsættes propyl- og butylparabener i begrænsede mængder. Parabener er *estere*, hvor R er en alkylgruppe. Estere har generelt ikke syreegenskaber, men på grund af hydroxygruppen, som er bundet til en aromatisk ring, er parabener alligevel meget svage syrer.



Tegn strukturen af parabenen med alkylgruppen propyl. Angiv til mulige navne for parabenen.

Tænk selv 5-8

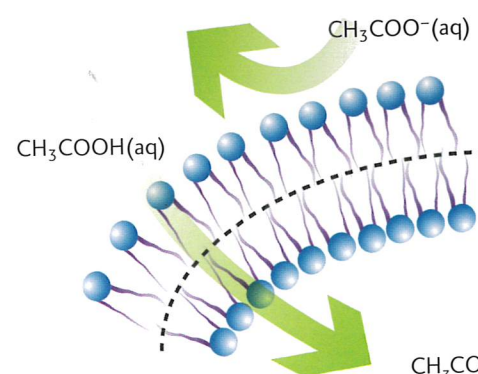
Tegn strukturen af denne parabens korresponderende base og forklar, hvad der menes med natriumsaltet af parabenen.

Tænk selv 5-9

Parabenerne dannes ved kondensationsreaktioner mellem 4-hydroxybenzoesyre og en alkohol.

Skriv reaktionsskemaet for dannelse af methyl-4-hydroxybenzoat ud fra en carboxylsyre og en alkohol.

Tænk selv 5-10



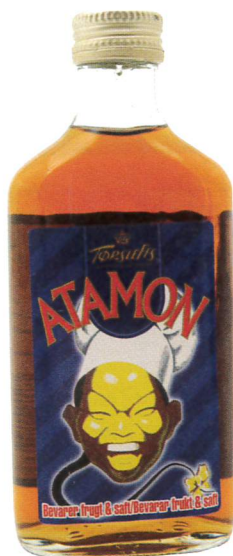
Figur 5-2 Udsnit af cellemembran med dobbeltlag af fedstofmolekyler (lipider).

Tabel 5-3 Konserveringsmidlers styrkeeksponenter

Konserveringsmiddel	pK _s
Myresyre	3,75
Eddikesyre	4,76
Propansyre	4,87
Sorbinsyre	4,76
Benzoesyre	4,20
Parabener	8,5
Citronsyre	3,29, 4,71, 6,40
Mælkesyre	3,86

Tænk selv 5-11

Atamon bruges bl.a. til at konservere soft og marmelade. Konserveringsmidlet indeholder natriumbenzoat og mælkesyre. Mælkesyren bruges til at justere pH i Atamon til 7. Det er almindeligt, at benzoesyre tilsættes fortrinsvis i form af salte på grund af saltenes større opløselighed i vand.



Konserveringsmidlers virkning

Syrernes evne til at hæmme mikroorganismers vækst skyldes især, at de er små uladete molekyler, der kan optages i bakterieceller og gøre dem inaktive. Det er nemlig kun den forholdsvis upolære syreform, der kan trænge gennem de upolære cellemembraner. Inde i cellen, hvor pH er ca. 7, afgiver syren hydroner, og pH falder. Der sker en ophobning af oxonium, som nedsætter mikroorganismernes energiomsætning og får formeringsprocessen til at gå langsommere. Det er en meget energikrævende proces at få transporteret oxonium ud af cellen.

Da det således er syren og ikke den korresponderende base der har den væksthæmmende effekt, beror den konserverende virkning på den aktuelle koncentration af syreformen ved et bestemt pH. Derfor er der en øvre pH-grænse for, om et konserveringsmiddel kan anvendes mod mikroorganismer.

Sammenhængen mellem koncentrationen af en syre, S, og dens korresponderende base, B, er givet ved pufferligningen

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{S}]}$$

Vi ser, at ved pH lig med pK_s, er 50 % af syren blevet omdannet til den korresponderende base, og ved pH lig med pK_s - 1 er kun ca. 10 % omdannet. pK_s bestemmer således et konserveringsmidlets virksomme pH-område.

Typisk vil effekten af et konserveringsmiddel øges med faldende pH. Giv en forklaring på det.

Benzoesyre er mest velegnet som konserveringsmiddel, når fødevarens pH er lavere end 4, mens eddikesyre og propansyre kan anvendes ved et pH op til 5 og sorbinsyre op til 6,5.

Benzoesyre kan altså med fordel anvendes til produkter med pH i intervallet 2,5-4, fx frugtjuice og sure frugt- og grøntprodukter. I disse fødevarer er koncentrationer af benzoesyre på 200-500 ppm ofte tilstrækkelige, mens der skal bruges op til 1 g/kg i salater og dressing på mayonnaisebasis samt i letkonserverede fisk og fiskevarer.

Myresyre er den stærkeste af de anvendte carboxylsyrer og kan bruges til at sænke pH, men er kun effektiv som konserveringsmiddel i stærkt sure levnedsmidler. I fiskeindustrien anvendes myresyre til konservering af fiskemarinader.

Parabenerne er aktive konserveringsmidler op til pH omkring 7-8 pga. stoffernes høje pK_s. De er stabile selv ved de temperaturer, der bruges ved sterilisering.

Eddikesyre hæmmer mikroorganismer ved et lavt pH, men tilsættes også mange fødevarer for at bidrage til smagen, fx til fremstilling af pickles, syltede agurker, tomatprodukter, senep, forskellige dressinger og marinerede sild.

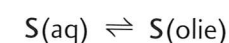
Foruden værdien af syrens pK_s spiller dens polaritet en vigtig rolle for anvendelsen af et konserveringsmiddel. Jo mere upolær en syre er, desto nemmere trænger syremolekylerne igennem den upolære cellemembran, men stoffet har så til gengæld en begrænset opløselighed i vand.

Arranger carboxylsyrerne i figur 5-1 efter aftagende polaritet.

Fordelingsligning

I mange kemisk konserverede fødevarer såsom salater og salatdressinger vil der ofte være en betydelig fedtfase. Det er derfor ikke ligegyldigt, hvordan konserveringsmidlerne fordeles sig mellem fedt- og vandfasen, da kun stofferne i vandfasen har konserverende virkning.

Når et konserveringsmiddel, som vi betegner S, er opløst i en fødevare, indstiller der sig en ligevægt mellem konserveringsmidlet i oliefasen og vandfasen. Forholdet mellem den formelle stofmængdekonzentration af opløst S i de to faser udtrykkes ved konstanten, K_f, der kaldes fordelingskoefficienten, for reaktionen



$$K_f = \frac{c(\text{S(olie)})}{c(\text{S(aq)})} *$$

Fordelingskoefficienten mellem olie og vand for propansyre, sorbinsyre og benzoesyre er henholdsvis 0,17, 3,0 og 6,1. Dvs. benzoesyre er det dårligst egnede til sådanne produkter.

Da sorbinsyre har højere pK_s end benzoesyre, og da fordelingskoefficienten mellem olie og vand er mere fordelagtig, er sorbinsyre bedre til at hæmme skimmelvækst i levnedsmidler som margarine, ost, fiskevarer og bagværk. Sorbinsyre anvendes også til konservering af usaltet smør.

* Undertiden angives fordelingskoefficienten med aktuelle i stedet for formelle koncentrationer.



Calciumpropanoat anvendes som konserveringsmiddel i brød, der samtidig beriges med calciumioner («kalk»).

Eksperimenter K2-5

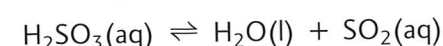
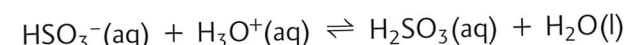
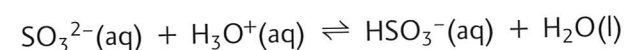
Bestemmelse af fordelingsforholdet for konserveringsmidler

Når man drikker en genstand, får man en større mængde sulfid med vin end med øl.



Svovldioxid og sulfitter

Vin tilsættes sulfitter (E221-E228), der delvis omdannes til svovldioxid ifølge nedenstående reaktioner



pK_s for svovlsyring er 1,89. Den konserverende virkning er derfor størst ved lav pH, da svovldioxid lettere kan trænge gennem cellevæggen end de ladede sulfitter.

Tænk selv 5-13

Anvend Le Chateliers princip til at argumentere for, at jo lavere pH er, desto større procentdel af svovlforbindelserne findes som opløst svovldioxid.

Øl må indeholde 20 mg sulfid pr. liter for at modvirke dannelsen af uønskede smagsnuancer i øllet. De stoffer, som giver afsmagen kan lugtes i koncentrationer under 100 ppt* (milliontedel gram pr. liter). I Tyskland er det ulovligt at tilsætte sulfid til øl, men ølgæren danner naturligt sulfid, så man kan vælge en gær, som producerer meget sulfid under ølproduktionen. Sulfid reagerer med en række enzymer og hæmmer derved væksten af skimmelsvampe og bakterier i fx vin.

De største koncentrationer af tilsat sulfid findes i tørrede abrikoser. Stoffet har en mughæmmende virkning, men tilsætningen er primært kosmetisk for at forhindre brunfarvning af

Det er tilladt at tilsætte 2000 mg SO_2 pr. kg abrikoser. Brugen begrænses af en svovlugt, der opstår ved koncentrationer af SO_2 over 500 mg/L.



* ppt, parts per trillion, dvs. en billiontedel, 10^{-12} (trillion er et US-mål)
ppb, parts per billion, dvs. en milliontedel, 10^{-9} (billion er et US-mål)

abrikoserne. Desuden bevares smagen bedre. Sulfid beskytter mod brunfarvning ved at hæmme det enzym, der katalyserer brunfarvningsreaktionen, og ved at reagere med produkterne.

ADI for sulfid er 0,7 mg pr. kg legemsvægt. Hvor mange gram abrikoser må en voksen person på 70 kg få af de svovlede abrikoser uden at overskride ADI?



Nitrit og nitrat

Fra gammel tid har nitrat været anvendt ved saltning af kødvarer og i visse tilfælde også fisk. Tilsætning af nitrat giver madvarerne en tiltalende lyserød farve og en bedre holdbarhed. Virkningen skyldes hovedsageligt, at nitrat bakterielt omdannes til nitrit, som er det virksomme stof. Man kan derfor lige så godt tilsætte nitrit direkte, og det gøres da også i dag ved de fleste former for saltning.

Nitrit er aktiv over for bakterien *Clostridium botulinum*, som danner en af de farligste gifte, der kendes, og som giver botulisme (»pøseforgiftning«). Nitrit gør også kødprodukter mere holdbare mod harskning. Denne virkning tilskrives bl.a. NO-radikalet, som dannes ved reduktion af nitrit, og som er i stand til at bremse radikalreaktioner under harskningen.

Ifølge bestemmelser i Danmark må nitrit kun anvendes i form af nitratsalt, dvs. natriumchlorid med ca. 0,5 % natriumnitrit. På linje med den bakteriehæmmende virkning af organiske syrer og sulfid er effekten af nitrit nøje knyttet til koncentrationen af den korresponderende syre, salpetersyring, HNO_2 , og derfor er den konserverende virkning størst ved et lavt pH i fødevarer.

Eksperimenter K2-5

Bestemmelse af sulfidindholdet i abrikoser

Tænk selv 5-14

Små børn, som ernæres af kartoffelmos på pulverbasis, kan overskride ADI for natriumdisulfid, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, E223.

Kartoffelmospulver
Nettovægt: 375 g

Tilsætning ved tilberedning: 7 dl vand pr. pose.

Ingredienser: 83% kartoffelflager, 8,5% mælkepulver, 5% flødepulver, 3,5% salt, emulgator (E 471), stabilisator (E 450), antioxidant (E 304, E 223 natriumdisulfid), farvestof (E 100).

Saltindhold: 3,5 g pr. 100 g

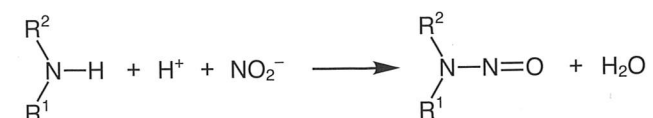


Botulinumtoksin eller BTX er et protein, som dannes af bakterien *Clostridium botulinum*. Selv om proteinet er meget giftigt, anvendes det i meget små doser til behandling af muskelspasmer og til kosmetiske formål under navnet Botox.

200 mg nitrit har kun ringe hæmmende virkning ved pH 7, men hæmmer effektivt bakterier ved pH 5,7–6,0. Det kræver således 1500 ppm nitrit ved pH 6,5, for at opnå samme hæmning som fås med 200 ppm nitrit ved pH 5,5. Den stabile røde farve, som kød tilsat nitrit får, skyldes reduktion af nitrit til gassen nitrogenoxid, NO. Stoffet reagerer med det oxygenbindende myoglobin i kødets røde muskelceller, hvorved der dannes det kraftigt røde pigment nitrosylmyoglobin.



Nitrit kan reagere med aminogrupeer i fx proteiner, hvorved der dannes nitrosaminer, som er kræftfremkaldende.



Indholdet af nitrosaminer i mad fremmes med stigende koncentration af nitrit eller nitrat, med stigende stege- eller kogetemperatur og ved et lavt pH. Derimod hæmmes dannelsen af nitrosaminer fx ved tilstedeværelse af ascorbinsyre, der også virker som antioxidant.

Nitrit er i stand til at oxidere hæmoglobin i blodet, så der ikke kan transporteres dioxygen rundt i kroppen. Det kan især være farligt for spædbørn, der ikke har det enzym, som skal til for at gendanne hæmoglobin.

Eksperimenter K2-5

Nitrit i cocktailpølser

Tabel 5-4 Konserveringsmidlers virkning på mikroorganismer

Konserveringsmiddel	Bakterier	Gær	Skimmel	ADI*
Nitrit	++	–	–	2,2
Sulfit	++	+	+	0,7
Myresyre	+	++	++	3
Propansyre	+	++	++	Ingen
Sorbinsyre	+	+++	+++	25
Benzoesyre	++	+++	+++	5
Parabener(4-hydroxybenzoesyreestere)	++	+++	+++	10

– uden virkning, + svag virkning, ++ middelstærk virkning, +++ meget stærk virkning
* mg/kg legemsvægt

Overblik

carboxylsyre	en organisk syre, som indeholder den funktionelle gruppe –COOH
ester	et organisk stof, som indeholder den funktionelle gruppe –COO–
tilsætningsstoffer	stoffer, der uden selv at være fødevarer tilsættes fødevarer for at påvirke deres holdbarhed, konsistens, farve, næringsværdi, lugt eller smag
E-numre	tilsætningsstoffer med et E-nummer er godkendt af EU's ekspertkomité for levnedsmidler. De fleste tilsætningsstoffer har et E-nummer
EU-listen	Fortegnelse over godkendte tilsætningsstoffer i fødevarer i EU, herunder den højest tilladte koncentration af tilsætningsstoffer i fødevarer
ADI	accepteret dagligt indtag af et tilsætningsstof. Beregnet som den mængde tilsætningsstof, et gennemsnitsmenneske dagligt kan indtage uden at løbe nogen sundhedsmæssig risiko. ADI angives i mg pr. kg legemsvægt
konserveringsmidler	stoffer, der beskytter maden mod angreb af mikroorganismer som bakterier, skimmelsvampe (mug) og gærsvampe
fordelingskoefficient	en konstant, K_f , der angiver forholdet mellem den aktuelle stofmængdekonzentration af et opløst stof, fx konserveringsmiddel, i en olie- og i en vandfase