

ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞMELER

- Enzimatik olmayan esmerleşme (EOE) reaksiyonları gıdaların termal proseslerinde veya depolama aşamalarında ortaya çıkar. Bu reaksiyonlar istenilen veya istenilmeyen değişimlere yol açar.

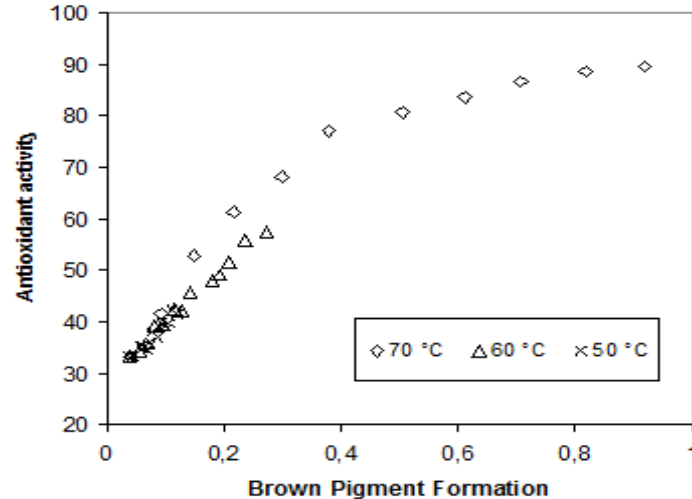
Oluşan en önemli değişimler:

- Kahverengi renk oluşumu
- Yeni aromaların veya off-flavorların oluşumu
- Askorbik asit, amino asit ve invert şeker kayıplarıyla ortaya çıkan besin ögesi kayıpları
- Bazı toksik veya mutajenik bileşiklerin (*imidazoller, HMF, akrilamid, pentosidin, melanoidinler*) oluşumudur.
- EOE'de pek çok farklı substratlar ve yollar söz konusudur. Turunçgillerde askorbik asit kaybı vitamin kaybına ve takiben kararmaya yol açar.

- Evaporasyon sırasında yüksek ısı uygulanırsa meyve sularındaki şekerler karamelize olabilir.
- Çözünür toz ürünlerde azalan çözülme sonucu kararma oluşabilir.
- EOE reaksiyonları, ortamda indirgen şekerler ile amino asitler varsa ve nem uygun aralıktaysa oluşur.
- **EOE reaksiyonları genel olarak istenmez. Ancak aşağıda belirtilen bazı özel durumlarda olumlu etkisi görülür:**
 - Antioksidan bileşiklerin oluşumu (bkz. şekil)
 - İstenen aromaların oluşumu (örn. kahvenin kavrulması, bazı kuruyemişler)
 - İstenen renk oluşumu (ekmek, kek vb.'de kabuk rengi)

- **EOE reaksiyonları 3 ana başlıkta toplanabilir.**
 - (1) Maillard tepkimesi
 - (2) Karamelizasyon
 - (3) Askorbik asit oksidasyonu

(Bazı yazarlar lipid esmerleşmesini de bu reaksiyonların arasında kabul ederler).



MAİLLARD REAKSİYONU (Tepkimesi)

- Reaksiyon ilk olarak Fransız kimyacı *Louis Camille Maillard* (1878-1936) tarafından 1912 yılında tanımlanmıştır. Aradan geçen süre içerisinde başka çalışmaların da katkısıyla reaksiyon şemada verilen son haliyle gösterilmektedir.



- Maillard Reaksiyonu (MR) 3 ana başlık altında 7 aşamalı olarak açıklanmaktadır.

Maillard Tepkimesi Basamakları

I. Başlangıç aşaması (renksiz, yakın UV'de absorpsiyon yok)

- A. Şeker-amin kondenzasyonu
- B. Amadori düzenlemesi

II. Gelişme aşaması (renksiz veya sarı, yakın UV'de güçlü absorpsiyon)

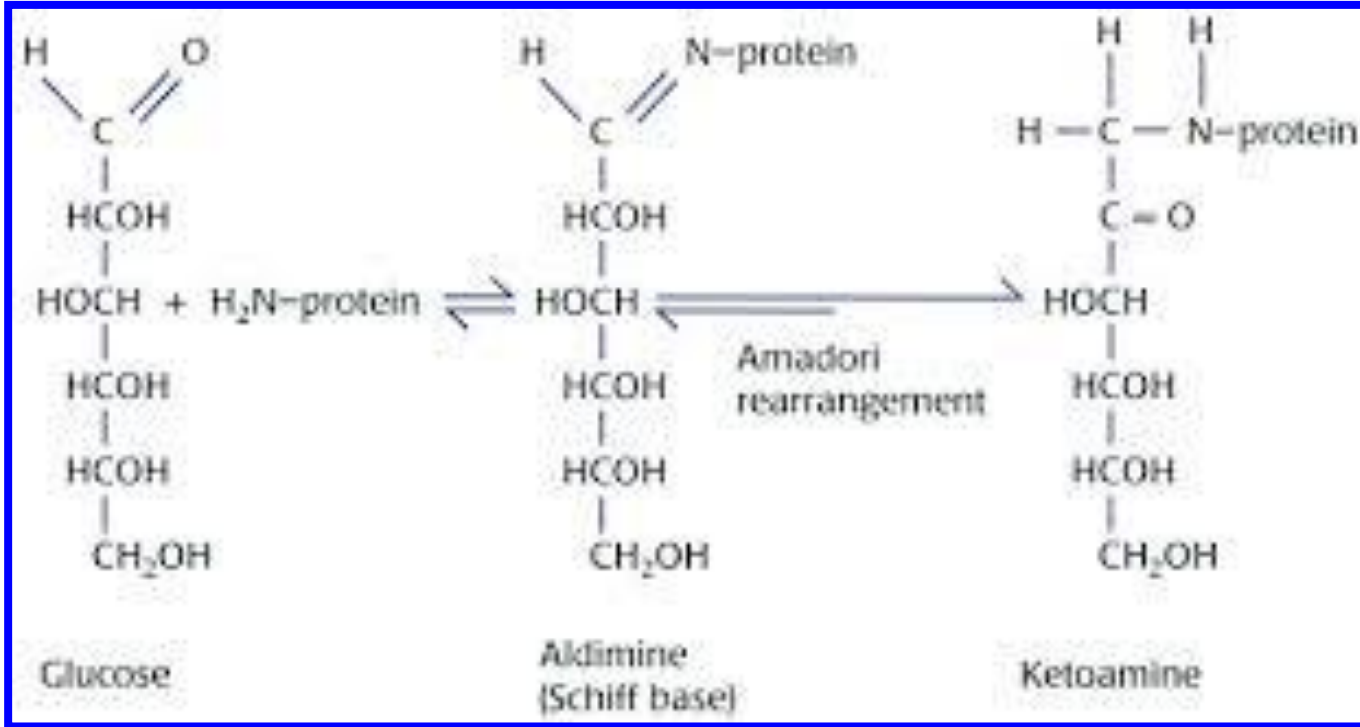
- C. Şeker dehidrasyonu
- D. Şeker fragmentasyonu
- E. Amino asit degradasyonu



III. Bitiş aşaması (güçlü renk)

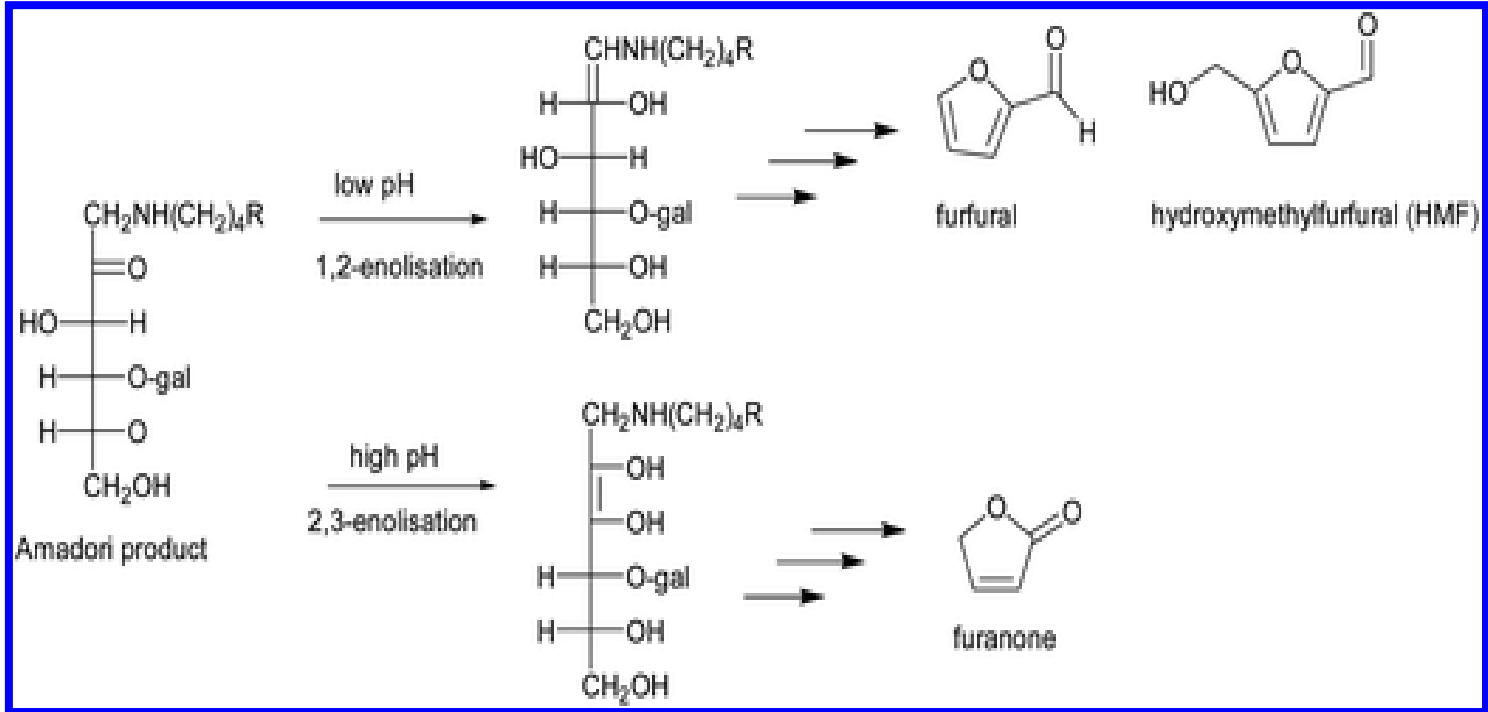
- F. Aldol kondenzasyonu
- G. Aldehit-amin polimerizasyonu: heterosiklik azotlu bileşiklerin (melanoidinler) oluşumu.

- Reaksiyonda
- İlk aşamada aldozların karbonil grubu ile amino asitin serbest amino grubu reaksiyona girer ve N- substitüe aldozil amin ve bundan zayıf asit varlığında Schiff bazı oluşur.



- İkinci aşama: Amadori düzenlemesidir. N- substitüe aldozil amin, N-substitüe 1-amino-1-deoksi 2-ketoza dönüşür.

- Üçüncü aşama şeker dehidrasyonu aşamasıdır. Bu pH'ya bağlı olarak iki farklı tipte gelişebilir.
- (1) Asit koşullarda: $\text{pH} < 7.0$, ise amadori bileşiğinde 1,2 enolasyon gerçekleşir ve pentozlardan furfural, heksozlardan ise 5-hidroksimetil furfural oluşur.
- (2). Alkali koşullarda: $\text{pH} > 7.0$ ise, bu kez 2,3 enolasyon olur başta redüktonlar (örn. 4-hidroksi,-5 metil-2,3 dihidrofuran 3-one) olmak üzere asetol, piruvataldehit ve diasetil gibi bileşikler oluşur.



- Dördüncü aşama: Şeker fragmentasyonu aşamasıdır. Kabul edilmiş bulunan mekanizmaya göre de-aldolizasyon (aldol kondenzasyonunun tersi) oluşur. Sonuçta aldoller, amino içermeyen polimerler ve serbest amino bileşikler oluşur.
- Beşinci aşama: Strecker degradasyonudur. Bu aşamaya gelen bütün ürünler yüksek reaktivite gösterir. Karbonil grupları serbest amino grupları ile kondanse olur. CO_2 oluşur ve bunu aldehit oluşumu takip eder. Aldehitler kahverengi bileşikler oluşturmak üzere kendi aralarında şeker fragmentleri, furfurallar ve diğer bozunma ürünleri ile kondanse olur.

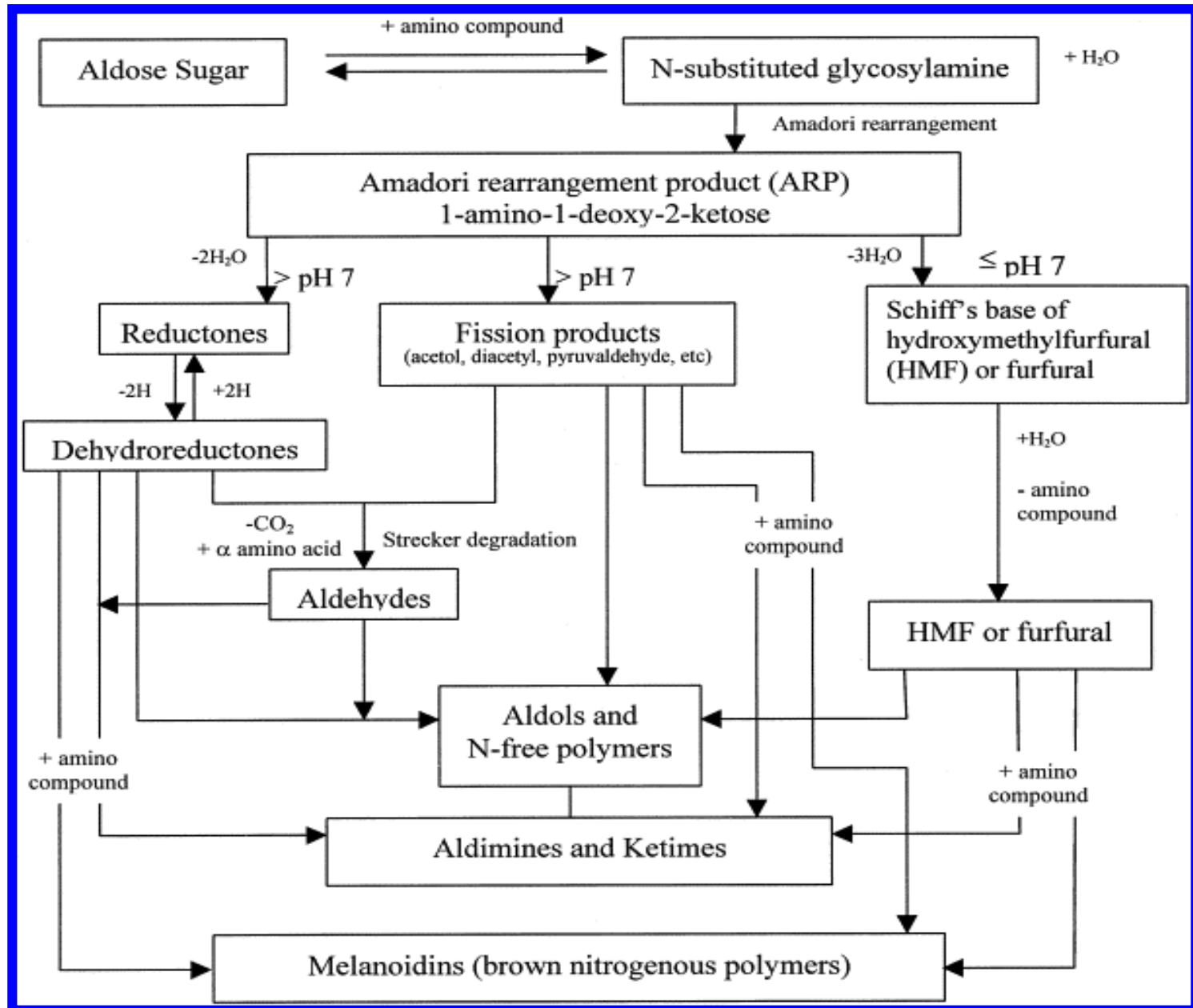
Hugo Schiff
(1834-1915)



Adolph Strecker
(1822-1871)



Maillard Reaksiyonu Şematik Gösterimi



- Final aşamasının ilk adımında aldol kondenzasyonu oluşur. Bu aşamadaki muhtemel reaksiyonlar, aldehit-amin polimerizasyonu ve heterosiklik azotlu bileşiklerin (Piroller, imidazoller, piridinler ve pirazinler) oluşumudur.
- İkinci aşamada oluşan bileşikler kendi aralarında polimerize olur veya amino asitlerle kopolimerize olur ve renkli bileşikler oluşur.
- Sonuçta suda çözünür veya çözünmez bileşiklerin her ikisi de –*ki bunlara melanoidinler denir*- oluşur. Bunların yapıları reaksiyona giren şekere, amino aside ve ikisinin birbirine oranına bağlıdır. Molekül ağırlığına bağlı olarak çok farklı melanoidinler vardır ve bunların kromofor grupları da farklıdır. Birbirlerinden ayrımı molekül ağırlığına ve çözünürlüğüne göre yapılır.
- Molekül ağırlığı <500 Da olan melanoidinler küçük molekül ağırlığında kabul edilir ve hem suda hem de organik solventlerde çözünürler.
- Molekül ağırlığı >1200 Da olanlar aldoz-amino asit karışımlarıyla kolayca üretilebilir. Oluşan melanoidinler suda çözünmez ve çökelirler*.

**Advances in Food Biochemistry (s.360)'de detaylı bilgiler mevcuttur. Bkz. Bölüm kütüphanesi.*

Maillard Tepkimesi Üzerinde Etki Eden Faktörler

- Çok farklı aşamalar içermesi ve her bir aşamanın farklı duyarlılıkları nedeniyle *Maillard reaksiyonunun araştırılması ve kontrolü oldukça zordur.*
- Genel olarak reaksiyona giren bileşenler ile çevresel faktörler reaksiyon üzerine esas etkili faktörlerdir. Bunlar:
- (1) Amino asit çeşidi: Bazı amino asitler iki reaktif grup içerdiğinden şekerlerle daha kolay reaksiyona girer ve kahverengi pigment oluşturur. Yapılan bir sınıflamada pH 9.0'da reaksiyona en hızlı giren amino asitler lisin, glisin, triptofan ve tirozin olarak gösterilmektedir.
- Başka bir çalışmada pH 6.5'ta 100°C sıcaklıkta ısıtmada lisin kullanımı en koyu rengi oluşturmuştur. Bunu bazik-nonpolar amino asitler olan arjinin, fenil alanin, lösin, izolösin ve valin izlemiştir. Daha sonra asidik amino asitler olan aspartik asit ve glutamik asit gelmektedir. En zayıf rengi sistein oluşturmuştur. (Başka çalışmalarda bazı farklılıkların görüldüğü de olmuştur).

- Amino asit çeşidi flavor oluşumunda da ana faktördür. Et benzeri kokularda esasen sisteinden kaynaklanan kükürt ve nükleotidlerden kaynaklanan riboz etkili olmuştur. Buna karşın prolin tipik ekmek-patlamış mısır kokusu oluşturmaktadır.
- (2) Şeker çeşidi: MR'da indirgen şekerler temel ingrediendir. Bunların karbonil grubu amino asitlerin, peptidlerin ya da proteinlerin serbest amino grubu ile reaksiyona girer.
- Düşük molekül ağırlıklı bileşikler reaksiyona daha yatkındır. Dolayısıyla aldopentozlar aldoheksozlardan, monosakkaritler di- ve oligosakkaritlerden daha yatkındır.
- Aldozlar ketozlardan daha yatkındır.
- Maillard'ın bulgularına göre sıralama:
D-ksiloz>L-arabinoz>heksozlar>disakkaritler'dir.

- D-früktoz MR'nun ilk aşamalarında daha hızlı esmerleşirken reaksiyon ilerledikçe bu hız azalır. Sukroz indirgen olmadığından reaksiyona girmez, ancak glikozit bağı parçalanmışsa reaksiyon söz konusu olur.
- Asparajinin pH 6.0'da ve 140⁰ ve 200⁰C derecede glukoz, früktoz ve sukrozla ısıtılması ile oluşan akrilamid düzeyinin incelenmesi sonucunda en fazla oluşum glukoz kullanımı ile görülmüştür. Bu şekerin kullanıldığı durumlarda ayrıca reaksiyon sıcaklığa daha duyarlıdır. Sukroz kullanılması durumunda oluşan akrilamid düzeyi en azdır.
- (3) Şeker: amin oranı: Bir çalışmaya göre indirgen şeker miktarının amino asit miktarına göre fazla olması MR hızını arttırmaktadır. Başka bir çalışmada ise glukoz:lisin (kazein kaynaklı) oranı 1:3 olduğunda reaksiyon en hızlıdır. Çünkü reaksiyonun ilk aşamalarından olan Schiff bazı oluşumu şeker ve amino asitin her ikisinin konsantrasyonuna bağlıdır ve şeker: amino asit oranının azalışı Schiff bazı oluşumunu arttırmaktadır.
- Başka bir çalışmaya göre molar bazda amino asit artışı, şeker artışına göre daha fazla kahverengileşmeye yol açmaktadır.

- Başka bir çalışmada glisin düşük konsantrasyonda olması durumunda früktoz glukoza göre daha fazla esmerleşmeye yol açmaktadır. Buna karşın amino asit konsantrasyonu arttığında bunun tersi gerçekleşmektedir.
- (4) pH: Ortam pH'sı ve sistemin tamponlama kapasitesinin her ikisi de reaksiyon hızını ve yönünü etkilemektedir. Genel olarak artan pH reaksiyon hızını arttırmaktadır. Yüksek fosfat buffer konsantrasyonunda glisin kaybı artmaktadır. Tüm reaksiyon için optimum pH 6-9 arasındadır. pH 6'nın altında reaksiyon çok sınırlıdır.
- (5) Sıcaklık: En önemli etkidir. Esmerleşme düzeyinin yanı sıra reaksiyonun karakteri de sıcaklıkla değişim göstermektedir. Model sistemlerde sıcaklığın 10°C artışı ile reaksiyon 2-3 kat hızlanmaktadır. Früktoz içeren gıdalarda bu artış 5-10 kata ulaşabilmektedir. Sıcaklık artışı yüksek ve düşük molekül ağırlıklı reaksiyon ürünlerinin aromatik karakterini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oluşan melanoidinlerin yapısı (farklı alifatik ve daha az doymamış karbon) oda sıcaklığında oluşanlardan farklıdır.

- Kızartılmış parmak patates üretiminde kızartma sıcaklığı 190°C'den 150 °C'ye indirildiğinde akrilamid oluşumu önemli düzeyde azalmaktadır ve oluşan düzey ile renk oluşumu arasında önemli bir korelasyon söz konusudur. Bir başka çalışmada model sistemde sıcaklık 55°C'den 65°C'ye ve 65°C'den 75°C'ye çıktığında reaksiyon hızı sırasıyla 3.2 kat ve 3.5 kat artmıştır.
- Tarafımızdan balda yapılan bir çalışmada ısıtma süre ve sıcaklığı ile kahverengileşme arasındaki ilişki şekildedeki gibi bulunmuştur. (Turkmen vd. 2006, *Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. Food Chem. 95: 653-657*).

