

Maillard Reaksiyonları ve Reaksiyon Ürünlerinin Gıdalardaki Önemi

Oktay Yıldız¹, Hüseyin Şahin², Meryem Kara³, Rezzan Aliyazıcıoğlu⁴, Özlem Tarhan², Sevgi Kolaylı²

¹Giresun Üniversitesi, Şebinkarahisar Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Bölümü, Şebinkarahisar, Giresun

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalı, Trabzon

³Selçuk Üniversitesi, Çumra Meslek Yüksekokulu, Şeker Teknolojisi Bölümü, Konya

⁴Karadeniz Teknik Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı, Trabzon
E-posta: oktayyildiz29@hotmail.com

ÖZET

Gıdalarda bulunan serbest amino asitlerin, proteinlerin veya peptitlerin serbest amino grupları ile indirgen şekerler veya lipit oksidasyon ürünleri arasında gerçekleşen ve enzimatik olmayan kahverengileşme reaksiyonları "Maillard Reaksiyonu" olarak bilinir. Maillard Reaksiyonlarının oluşumu reaksiyona giren bileşenlerin türüne, miktarına, ortam pH'sı, sıcaklık ve su aktivitesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Hidroksimetil furfural (HMF), furfural, melanoidler ve akrilamid Maillard Reaksiyon Ürünlerinden (MRÜ) en bilinenleridir. MRÜ ekmeğın, kurabiyelerin, keklerin, etin, biranın, çikolatanın, patlamış mısırın, pilavın lezzetinden kısmen sorumlu olmasına rağmen ileri bozunma ürünlerinin sitotoksik, genotoksik ve karsinojenik özelliklerinden dolayı gıdalarda oluşması her zaman istenmez. Bununla birlikte son yıllarda özellikle erken aşamadaki MRÜ'lerin faydalı yönleri *in vitro* çalışmalarda rapor edilmiştir. Bu çalışmada gıdalarda gerçekleşen Maillard reaksiyonları hakkındaki çalışmalar derlenmiş ve gıdalardaki önemi ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Maillard reaksiyonu, Bal, Hidroksimetil furfural, Antioksidan, Akrilamid

Maillard Reactions and Importance of Reaction Products in Foods

ABSTRACT

Reactions between free amino groups of proteins and peptides and reducing sugars or lipid oxidation products are non-enzymatic reactions called "Maillard Reactions". Maillard Reactions may depend on the types and quantity of reactants, and pH, temperature and water activity of medium. Hydroxymethylfurfural, furfural, melanoidins, and acrylamide are the best known Maillard Reaction Products (MRP). MRP are partly responsible for the taste of bread, cookies, cakes, meat, beer, chocolate, pop corn and rice; however, it is not always desired to take place this reaction in foods because of the cytotoxic, genotoxic and carcinogenic effects of the advanced reaction products. Recently, positive attributes of the MRP, especially early reaction products, have been reported in several *in vitro* studies. In this study, the Maillard Reactions occurring in foods have been reviewed and the importance of this reaction in foods was explained.

Key Words: Maillard Reaction, Honey, Hydroxymethylfurfural (HMF), Antioxidant, Acrylamide

GİRİŞ

Maillard reaksiyonu indirgen şekerlerin karbonil grubu ile amino asitlerin amino grubunun kondenzasyonu ile başlar ve erken uçucu ürünleri, orta ve yüksek molekül ağırlıklı polimerleri oluşturur [1]. Bu katılım reaksiyonları amino asitlerle lipit oksidasyon ürünleri arasında da

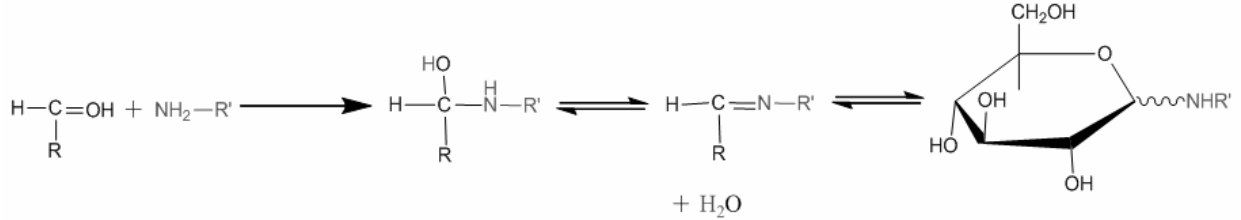
meydana gelir. Lipit oksidasyon ürünlerinin Maillard reaksiyonlarındaki rolü indirgen şekerlerin rolüne benzerdir [2]. Spesifik aroma ve renk karakteristiklerine katkıda bulunan oluşum ürünleri Maillard Reaksiyon Ürünleri (MRÜ) olarak adlandırılır [3,4]. Enzimatik olmayan renk kahverengileşmeleri/kararmaları olarak da bilinen bu reaksiyonlar pH, reaktantların tipi, sıcaklık, su

aktivitesi gibi faktörlere bağlı olarak renkli veya renksiz reaksiyon ürünleri oluşturur [5]. Yapılan son çalışmalarda MRÜ'lerin zararlı etkilerinin yanında antioksidan, antialerjenik, antimikrobiyal özellikleri gibi faydalı etkileri de olduğu da bildirilmektedir. Reaksiyonlar fırında pişmiş (ekmek, kurabiye, kek vb.), kızartılmış (et, patates cipsi vb.), üretiminde ve/veya sonrasında ısı işlem görmüş (bal, pekmez, kahve, reçel vb.) bütün gıdalarda gerçekleşir. Reaksiyonun gerçekleştiği temel gıdalar raf ömrü süresince yavaş; ısı işlem görmesi durumunda ise hızla bu reaksiyona girmekte ve MRÜ'leri oluşturmaktadır. Oluşan ürünlerin kompozisyonu pH, asitlik, reaktantların kompozisyonu, sıcaklık, zaman, oksijenin konsantrasyonu, su aktivitesi (a_w) gibi etkenlerle değişmektedir. Çalışmanın amacı gıdalarda yoğun olarak gerçekleşen bu reaksiyonun hakkında yapılan çalışmaları derleyerek gıdalardaki etkilerini ve reaksiyonların gerçekleşmesini toplu olarak incelemektir.

MAİLLARD REAKSİYONLARININ MEKANİZMASI

Maillard Reaksiyonları adını Fransız bilim adamı Louis Camille Maillard'dan (1878–1936) alır. Maillard, amino asitler ve karbonhidratların reaksiyonları üzerinde çalışmışlar yapmış ve doktora tezinin bir parçası olarak yayınlamıştır [6, 7]. Zincirleme veya eşzamanlı temel Maillard Reaksiyonları indirgen şekerlerin karbonil grubu ile amino asitlerin amino grubunun kondenzasyonu ile başlar ve erken uçucu ürünleri, orta ve yüksek molekül ağırlıklı polimerleri oluşturur [1,8,9]. Gıda maddelerinin aşamalı olarak ısı işlem görmesi veya depolanması esnasında oluşan renk esmerleşmelerinin ve aroma oluşumlarının sebebi Maillard Reaksiyonlarıdır [9-13].

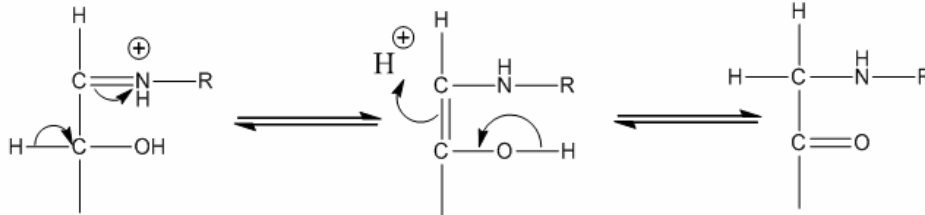
Maillard Reaksiyonlarının oldukça karmaşık olmasına rağmen genel olarak üç basamakta meydana geldiği bilinmektedir [1, 8, 11, 13, 14]. İlk basamakta şeker ve aminoasitlerin kondenzasyon reaksiyonu (Şekil 1) sonucu yapıdan suyun uzaklaşmasıyla Schiff bazı oluşur. Asit-baz katalizli ve dönüşümlü olan bu reaksiyondan sonra Schiff bazı aldozilamine döner.



Şekil 1. Serbest amino grubu ve karbonil grubu arasındaki kondenzasyon reaksiyonu [14]

Aldozilamin bu aşamada, aldözler için Amadori düzenleme reaksiyonları ile ketozamine (1-amino-1-dezoksiketo) izomerize olur (Şekil 2). Ketozlar için ise

Heyns yeniden düzenleme reaksiyonları sonucunda 2-amino-2-deoksialdoz oluşur.



Şekil 2. Amadori yeniden düzenlemesi [14]

İkinci basamak renk değişiminin de başladığı basamaktır. Bu basamakta birbirinden farklı başlıca 3 yol bulunmaktadır. En önemli Maillard ara ürünlerinin olduğu birinci yolda 1-amino-1-dezoksiketo başka bir aldöz molekülü ile reaksiyona girerek daha az stabil olan diketozamine dönüşür. Diketozamin monofruktozamine ve 3-deoksiosuloz gibi birçok bileşiğe parçalanır [14, 15, 16].

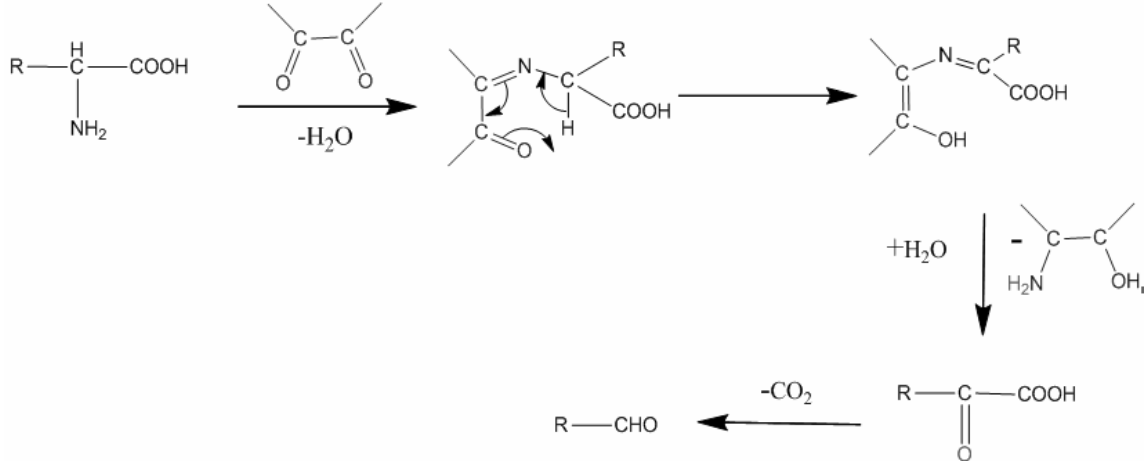
İkinci basamağın ikinci yolu Amadori ürünlerinin enolizasyonu (bir karbon atomundan komşu karbonil grubunun oksijenine bir protonun göç etmesi ile doymamış bir alkol yani enol oluşması olayı.) ile

gerçekleşir. Bu yol pH'nın 7'den düşük olduğu durumlarda pentoz şekerlerin furfurala; heksoz şekerlerin de hidroksimetilfurfurala dönüşmesi ile devam ederken pH'nın 7'den yüksek olduğu durumlarda oldukça reaktif ürünlere enolize olur [14].

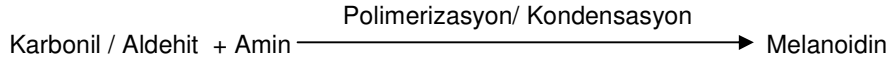
İkinci basamağın üçüncü yolu Strecker bozulması (Şekil 3) olarak adlandırılmaktadır. Karbonil gruplarının amino grupları ile kondanse olduğu ve CO₂ oluşumu ile karakterize edilebilen bu basamak, aynı zamanda aroma oluşumunun da başlangıcıdır. Aromanın kaynağı aldehit ve aldehit türevi bileşiklerdir [14, 17].

Üçüncü basamak önceki basamakta oluşan bileşiklerin aminlerle birleşmesi, aldollerin kondanese olması, aldehit ve aminlerin polimerize olması ve böylece melanoidin denilen heterosiklik yapıdaki koyu renkli bileşiklerin oluşmasıdır (Şekil 4). Aromatik moleküllerin üretimi

reaksiyon dizileri sonucunda oluşur. Bu diziler oldukça karmaşık olup hidroksimetilfurfural, dihidrofuranlar, furanlar, piruvaldehit veya dimetilpirazin gibi kimyasal türlerle benzerler [13, 14, 17].



Şekil 3. Strecker bozulması [14]



Şekil 4. Maillard reaksiyonlarının üçüncü basamağı

MRÜ'NİN BİYOLOJİK ETKİLERİ

Maillard reaksiyonlarının gıda kalitesi üzerine olumlu ve olumsuz etkileri bulunmaktadır [18-22]. Geçmişte birçok bilimsel çalışma Maillard reaksiyonlarının olumsuz biyolojik etkileri üzerine yoğunlaşmış, besin değerini azaltan ve toksik olan MRÜ oluşumu sık sık ifade edilmiştir. *In vitro* çalışmalar mutajenik, karsinojenik [23, 24] ve sitotoksik [25] etkileri içeren bazı zararlı etkilerini göstermektedir. Aşırı glikasyonun esansiyel amino asitlerin tahrip olmasına, sindirilebilirliğinin azalmasına, enzimlerin inaktivasyonuna, düzenleyici molekül bağlarının inhibisyonuna, glikasyona uğramış hücre dışı matrisin çapraz bağlanmasına, proteolizisin hassaslığının azalmasına, nükleik asit fonksiyonlarının anormalleşmesine, endositozun ve makromoleküllerin tanımlanmasının tahrip olmasına, bağışıklık sisteminin zayıflamasına neden olduğu ifade edilmektedir [26]. Bazı çalışmalarda özellikle reaksiyonun erken basamaklarında oluşan MRÜ'lerin savunulanın aksine faydalı bileşikler olduğu ifade edilmektedir. Bu anlamda bazı MRÜ'lerin antioksidan etkili ve faydalı ürünler olduğuna dair bulgular mevcuttur [27-33].

Maillard reaksiyon ürünleri karışımının antioksidan aktiviteleri, melanoidinlerin üstün radikal süpürme özellikleri, oksijenle reaksiyonları, $O_2^{\cdot-}$ ve OH^{\cdot} gibi ürünlerle reaksiyonları ile açıklanmaktadır [34]. Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan hidroksi metil furfuralin de (HMF) antioksidan özelliği olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir [35, 36]. Bal [37, 38, 39], pekmez [40, 41], meyve suları [42], şaraplar [43], bira

[44], kahve [45], bebek reçetelerinde [46] ve fırınlanmış ürünlerde [47] HMF'ye rastlanmıştır. Depolamanın elma suyu konsantrelerinin enzimatik olmayan renk esmerleşmeleri üzerine yapılan bir çalışmada [42] kahverengileşme indeksi, Hunter L, a, b, ve HMF miktarı arasındaki korelasyon katsayısının elma çeşidi, depolama sıcaklığı ve briks değerine bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca bir çalışmada balın ısıtılması ile HMF miktarındaki artmaya bağlı olarak DPPH radikal süpürme aktivitesinde de artma olduğu gösterilmiştir [48].

Literatürde model sistemler kullanılarak yapılan çalışmalarda Maillard Reaksiyon ürünlerinin antioksidan özelliklerinin de olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1) [2]. Maillard Reaksiyonları üzerindeki kinetik çalışmalar oldukça fazla sayıda olup bazıları riboz- lizin, glukoz- lizin, histidin- glukoz [2], kazein-şeker [60], glukoz -glisin [61], Guanozin 5'-trifosfat -gliseraldehit [62], plazma protein - glukoz [63], üzerinedir.

MAİLLARD REAKSİYONLARI, BAL VE HMF

Bal, insanlar tarafından tatlandırıcı ve besin kaynağı olarak tüketilen bir gıdadır. Balların bileşimi arının nektar topladığı bitkilerin türüne, çevresel koşullara göre değişim göstermektedir. Balın bileşimi çeşitlilik göstermekle birlikte tipik bir bal ortalama %20 nem, %76 şeker, %0.18 kül, %1 toplam polifenol, protein gibi bileşenlerin yanı sıra koruyucu olarak α -tokoferol, askorbik asit, flavonoidler ve diğer fenolikler, glukoz

oksidaz, katalaz ve peroksidaz gibi enzimleri ve HMF'yi içerir [64, 65].

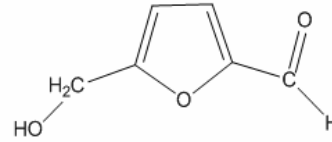
HMF (Şekil 5), ısıtılma sonucu şekerler ve aminoasitler arasındaki tepkime ile oluşan ve birçok mamulde aşırı ısı uygulamasını önlemek için miktarı sınırlanan bir bileşiktir. HMF işlem sırasında ısıtılmakla oluştuğu gibi uzun süre bekletilen ballarda da zamanla oluşabilmektedir. HMF taze ballarda çok az miktarda bulunur ve oluşumu pH, sıcaklık, ısıtma süresi ve şeker konsantrasyonuna bağlı olduğundan balın kalitesini belirlemede kullanılan en önemli kriterlerdendir. Balın uzun süre depolanması ve yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu bu oran 30-40 mg/kg'a yükselirken bazen bu

sınırları da aşabilmektedir. Bu oranın 150 mg/kg'dan büyük olması bala invert şeker katıldığı için bir belirtisidir [39]. Bal eldesi sırasında süzme işlemini kolaylaştırmak ve kristalleşmeyi geciktirmek için ısı işlemi uygulanmaktadır. Bu diastaz aktivitesinde azalmaya da sebep olur. Bu durum balın taşıdığı ya 55°C üstünde ısı işlemi uygulandığını belirtisidir. Bununla birlikte HMF miktarları ile diğer kalite parametrelerinin ilişkisinden faydalanılarak sahte balların tespitine yönelik bazı çalışmalar da yapılmıştır. Nitekim yapılan bir çalışmada [66] balların şeker kompozisyonları ile nem, kül, prolin, mineral ve HMF'leri arasında istatistiki olarak anlamlı ilişkiler belirlenmiştir.

Tablo 1. Maillard Reaksiyon ürünlerinin antioksidan özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar [2].

Model sistem (Şeker-Aminoasit)	Antioksidan Metodu	Kaynak
Glukoz-Histidin	Bakır Şelator	49
	Oksijen radikal süpürme	50
	Peroksil radikal süpürme	51
Glukoz-Lizin	Bakır Şelator	52, 53, 54
	DPPH radikal süpürme	36
	Peroksil radikal süpürme	55
	Hidroksil radikal süpürme	56
Glukoz-Glisin	Bakır Şelator	53
	Peroksil radikal süpürme	57
	Hidroksil radikal süpürme	58
	Fe ⁺² Şelator	58
Fruktoz-Lizin	Bakır Şelator	52, 54
	Hidroksil radikal süpürme	56
Laktöz-Lizin	Peroksil radikal süpürme	59

Baldaki HMF yapıda bulunan indirgen şekerlerin serbest amino asitler ve proteinlerin amin grupları ile kondenzasyonu sonucu oluşmaktadır. Baldaki miktarı balın tazeliği ve ısıtılmasının bir markeri olarak tanımlanmaktadır. Türk Gıda Kodeksi, Bal Tebliği verilerine göre (Madde 6/m) balda HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olmamalıdır [67]. Yapılan çalışmalarda balda HMF oluşum mekanizmasının Arrhenius tipi bir eşitlik meydana geldiği bildirilmektedir [68]. Türkmen ve arkadaşları tarafından balın rengi ve antioksidan aktivitesine uzun süreli ısıtılmanın etkisi üzerine yapılan bir çalışmada süre ve sıcaklığın artmasıyla kahverengi pigment oluşumunun ve antioksidan aktivitenin arttığı gözlenmiştir [35]. Zaman ve sıcaklığa bağlı olması yanında balda HMF miktarı pH, nem, indirgen şeker oranı, botanik özellik, gibi çeşitli faktörlerden de etkilenmektedir [69, 70, 71]. Sıcaklık değişiminin yanı sıra reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları ve birbirlerine oranı, metallerin varlığı ve su aktivitesinin değişmesi de Maillard reaksiyonlarının hızını etkilemektedir [72, 73]. 5-HMF; düşük pH değerinde Amadori ürünlerinin parçalanması sonucu meydana geldiği gibi heksozların asidik ortamda bozulmalarından da meydana gelebilmektedir [8]. HMF bal dışında domates salçası [74], greyfurt [75], meyve ürünleri [76] bu gıda maddelerine örnek olarak verilebilirler. Pekmezde en önemli kalite problemlerinden biri kahverengileşme reaksiyonları olup, bu reaksiyonların ürünlerinden olan HMF'ye değişik oranlarda birçok pekmezde rastlanmıştır [41].

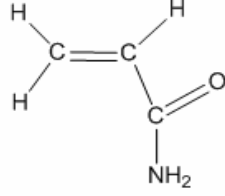


Şekil 5. Hidroksimetilfurfuralın kimyasal yapısı

Maillard Reaksiyonlarının bal için önemli olmasının bir nedeni de bu reaksiyonların şekerler dışındaki önemli öğesini oluşturan azotlu maddelerin çiçek ballarında yaklaşık olarak %0.3 salgı ballarında ise %1 civarında bulunmasıdır. Balda yaklaşık olarak 15 aminoasit varlığı belirlenmiştir. Tirosin ve triptofan koyu renkli ballarda bulunurken, açık renkli ballarda tespit edilmemiştir. Ballarda miktar yönünden sırası ile en fazla prolin, lizin ve glutamik asit olduğu bildirilmiştir. Bunları histidin, arjinin, treonin, serin, glisin, valin, metiyonin, lösin, alanin, fenilalanin izlemektedir [64, 65, 77].

AKRİLAMİD

Akrilamid kimyasal üretim teknolojisinde kullanılan suda çözünür bir monomerdur (Şekil 6). Genel olarak boya, kağıt, maden, kozmetik sanayinde, araştırma laboratuvarlarında jel hazırlanmasında, protein ayırma tekniklerinden biri olan elektroforez işleminde ve kirli suların temizlenmesinde kullanılmaktadır [78, 79].



Şekil 6. Akrilamidin kimyasal yapısı

Akrilamid doğal olarak gıdalarda bulunmayan, ancak işleme esnasında yüksek sıcaklarda oluşan toksik bir bileşiktir. Akrilamidin oluşumu üç şekilde gerçekleşir. Lipitlerin transformasyonu, karbonhidratlar ve aminoasitlerin ayrışması yoluyla ortaya çıkan akrolein ya da akrilik asit reaksiyonu yoluyla; Malik asit, laktik asit ve sitrik asit içeren temel bazı organik asitlerin dehidrasyon-dekarboksilasyonu yoluyla ve Maillard Reaksiyonu yoluyla [80].

Maillard reaksiyonlarında akrilamidin oluşabilmesi için reaksiyona giren amino asidin asparajin olması önem taşır. Karbonhidrat ve protein içeren gıdaların yüksek sıcaklıklarda (kızartma ve fırında) (120°C ve daha yüksek) pişirilmesi sonucu oluşan bu bileşik gıdalarda renk, lezzet ve aromanın oluşumuna katkı sağlar [81, 82]. Akrilamid, patates başta olmak üzere mısır cipsi, ekmekek kabuğu, ekmekek gevreği, fırın ürünleri, ekmekek, kahvaltılık tahıl ürünleri, bisküvi, kraker ve tost gibi gıdalarda bulunur [83-86]. Bu gıdalara ek olarak kavrulmuş badem, kuşkonmaz, ayçiçeği çekirdeği, soya fasulyesi, fındık ve fındık ezmesi, kaplamalı yer fıstığı, bebek ve küçük çocuklar için üretilen kekler ve tahıl içeren ürünlerde de akrilamide rastlanmıştır [84, 87, 88].

Akrilamidin sağlık üzerine etkileri toksikolojik ve karsinojenik olarak ayrılmaktadır. Akrilamid organizmaya alındıktan sonra hemoglobine reaksiyona girmektedir. Bunun sonucunda akrilamidin, hemoglobine bağlanarak oluşturduğu bileşik N-(2-karbamoiletıl) Valin olarak adlandırılmaktadır. Bu biyokimyasal reaksiyonun 3,4 etilenik çift bağların, hemoglobinin globulin zincirindeki N-terminal valin uçlarına bağlanması ile meydana geldiği, bu oluşuma bağlı olarak organizmada aneminin şekillendiği bildirilmiştir [89]. Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalara göre akrilamid, farklı organlarda (tiroid, adrenal bez, testis) tümörlere yol açabilmektedir [90].

SONUÇ

Maillard reaksiyonlarının ilk keşfedilmesinden bugüne yüz yıllık bir süre geçmiş olmasına rağmen bilim çevreleri bu reaksiyonlar ve reaksiyon ürünleri hakkında oldukça az bilgiye sahiptir. Her geçen gün yeni araştırma metodları ile reaksiyonların yeni yönleri ve ürünlerinin yeni biyokimyasal özellikleri keşfedilmektedir. Tükettiğimiz birçok gıdadaki duyuusal albeniyi oluşturan bu reaksiyonların istenmeyen bazı ürünlerinin oluşumlarının önlenme çalışmaları da araştırmalara konu olmaktadır. Araştırmaların Maillard reaksiyonunun gidiş yönünün reaktantların değişmesi ile nasıl şekillendiği; bilinmeyen ve/veya tanımlanamayan hangi

reaksiyon ürünlerinin oluştuğu; bunların yeni ayırma teknikleri ile aydınlatılması; biyoaktif özelliklerinin *in vitro* ve *in vivo* hayvan denemeleri ile belirlenmesi ve zararlı bileşiklerin oluşumunun sınırlandırılması yönünde şekillenmesinin gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Jing, H., Kitts, D.D., 2004. Antioxidant activity of sugar-lysine Maillard reaction products in cell free and cell culture systems. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 429: 154-163.
- [2] Yılmaz, Y., Toledo, R., 2005. Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chemistry* 93: 273-278.
- [3] Mlotkiewicz, J.A., 1998. The role of the Maillard Reaction in the food industry. In: *The Maillard Reaction in Foods and Medicine*, J.O'Brien, M.J.C. Crabbe, J.M. Ames (Eds.), vol.223, The Royal Society of Chemistry Special Publication, Cambridge, UK, pp. 19-27.
- [4] Tressl, R., Rewicki, D., 1999. Heat generated flavors and precursors. In: *Flavor Chemistry: Thirty Years of Progress*, R.Teranishi, I. Hornstein, E.L. Wick (Eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 305-325.
- [5] Hidalgo, F.J., and Zamora, R., 2000. The role of lipids in nonenzymatic browning. *Grasas Y Aceites* 51: 35-49.
- [6] Maillard, L.C., 1912. Réaction générale des acides aminés sur les sucres. *Journal de Physiologie* 14: 813.
- [7] Maillard, L.C., 1912. Action des acides aminés sur les sucres: formation des mélanoidines par voie méthodique. *Compte-rendu de l'Académie des sciences* 154: 66-68.
- [8] Hodge, J.E., 1953. Chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 1: 928-943.
- [9] Yoo, M.A., Kim, H.W., Kim, K.H. and Kang, M.H., 2004. Antioxidant effect of brown substances separated from defatted roasted sesame dregs. *Food Science and Biotechnology* 13: 274-278.
- [10] Ames, J. M., 1998. Applications of the Maillard reaction in food industry. *Food Chemistry* 62: 431-439.
- [11] Martins Sara, I.F.S., Van Boekel Martinus A.J.S., 2005. A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry* 90: 257-269.
- [12] Ledl, F., Schleicher, E., 1990. New aspects of the Maillard-reaction in food and in the human body. *Angewandte Chemie International Edition* 29: 565-594.
- [13] Edwards, W.P., 2000. The Maillard Reactions. In: *The Science of Sugar Confectionery*, Edited by W.P. Edwards, Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge, pp. 9-13.
- [14] Çelebi, I., 2006. Color formation in wheat starch based glucose syrups and use of activated carbons for sugar decolorization, A thesis of Master, Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University, p:27-33.

- [15] Anet, E.F.L.J., 1964. 3-Deoxyglycosuloses (3-deoxyglucosones) and the degradation of carbohydrates. *Advanced Carbohydrate Research* 19: 181-218.
- [16] Wedzicha, B.L. and McWeeny, D.J., 1974. Nonenzymic browning reactions of ascorbic acid and their inhibition. The production of 3-deoxy-4-sulphopentosulose in mixtures of ascorbic acid, glycine and bisulphite ion. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25: 577-587.
- [17] Coca, M., Garcia, M.T., Gonzalez, G., Pena, M., and Garcia, J.A., 2004. Study of colored compounds formed in sugar beet processing. *Food Chemistry* 86(3): 421-433.
- [18] Brands, C.M.J., Alink, G.M., Van Boekel, M. A. J. S. and Jongen, W.M. F., 2000. Mutagenicity of heated sugar-casein systems: Effect of the Maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 2271-2275.
- [19] Stadler, R.H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P.A., Robert, M.-C. and Riediker, S., 2002. Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature* 419-449.
- [20] Henle, T., 2005. Protein-bound advanced glycation endproducts (AGEs) as bioactive amino acid derivatives in foods. *Amino Acids* 29(4): 313-22.
- [21] McAuley, J.A., Kunkel, M.E., Acton, J.C., 1987. Relationship of available lysine to lignin, color and protein digestibility of selected wheat based breakfast cereals. *Journal of Food Science* 52(6):1580-1582.
- [22] Torres, A., Marisa, A.G. and Rosquete, Y., 2001. Predicting a dietetic formula shelf life using the available lysine decrease. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 21: 129-133.
- [23] Yen, G.C., Chau C.F., Lii D.J., J. 1993. Isolation and characterization of most antimutagenic Maillard reaction products derived from xylose and lysine. *Agricultural and Food Chemistry* 41:771-776.
- [24] Yen, G.C., Tsai L.C., 1993. Antimutagenicity of partially fractionated Maillard Reaction Product. *Food Chemistry* 47: 11-15.
- [25] Vagnarelli, P., Sario, A.D., Cuzzoni, M.T., Mazza, P., Carli, L.D., 1991. Cytotoxicity and clastogenic activity of ribose-lysine browning model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39: 2237-2239.
- [26] Brownlee, M., Vlassara, H., Cerami, A., 1984. Nonenzymatic glycosylation and the pathogenesis of diabetic complications. *Ann. Intern. Med* 101: 527-537.
- [27] Chevalier, F., Chobert, J.M., Genot, C., Haertle, T., 2001. Scavenging of free radicals, antimicrobial, and cytotoxic activities of the maillard reaction products of β -lactoglobulin glycosylated with several sugars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 5031-5038.
- [28] Kato, A., 2002. Industrial applications of Maillard-type protein-polysaccharide conjugates. *Food Science and Technology Research* 8: 193-99.
- [29] Lindermeier, M., Faist, V., Hofmann, T., 2002. Structural and functional characterization of pronyl-lysine, a novel protein modification in bread crust melanoidins showing *in vitro* antioxidative and phase I/II enzyme modulating activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 6997-7006.
- [30] Lindermeier, M., Hofmann, T., 2004. Influence of baking conditions and precursor supplementation on the amounts of the antioxidant pronyl-L-lysine in bakery products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 350-354.
- [31] Borrelli, R.C., Mennella, C., Barba, F., Russo, M., Russo, G.L., Krome, K., Erbersdobler, H.F., Faist, V., Fogliano, V., 2003. Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products. *Food Chemistry Toxicology* 41: 1367-1374.
- [32] Miralles, B., Martínez-Rodríguez, A., Santiago, A., Van de Lagemaat, J., Heras, A., 2007. The occurrence of a Maillard-type protein-polysaccharide reaction between β -lactoglobulin and chitosan. *Food Chemistry* 100: 1071-1075.
- [33] Carmelina, A., Suma C.A., Calle B., Brohee M., Stadler R.H., Anklam E., 2007. Impact of the roasting degree of coffee on the *in vitro* radical scavenging capacity and content of acrylamide. *LWT-Food Science and Technology* 40: 1849-1854.
- [34] Hayase, F., Hirashima, S., Okamoto, G., Kato, H., 1989. Scavenging of active oxygen by melanoidins. *Agricultural Biology and Chemistry* 53: 3383-3385.
- [35] Turkmen, N., Sari, F., Poyrazoglu, E.S., Y., Velioglu, Y.S., 2006. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chemistry* 95: 653-657.
- [36] Morales, J.F., Jimenez-Perez, S., 2001. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. *Food Chemistry* 72: 119-125.
- [37] Spana, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M., I. and Piu, P., C., 2006. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey: The case of strawberry tree honey. *Talanta* 68: 1390-1395.
- [38] Frankel, S., Robinson, G., E. and Berenbaum, M., R., 1998. Antioxidant capacity and correlated characteristics of 14 unifloral honeys. *Journal of Apicultural Research* 37(1): 27-31.
- [39] Tosi, E., Ciappini, M., Ré, E. and Lucero, H., 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chemistry* 77: 71-74.
- [40] Bozkurt, H., Göğüş, F., and Eren, S., 1998. Pekmezde Maillard esmerleşme reaksiyonlarının kinetik modellenmesi. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 22: 455-460.
- [41] Aliyazıcıoğlu R., Kolaylı, S., Kara, M., Yıldız, O., Sarıkaya, A.O., Cengiz, S. and Er, F., 2009. Determination of chemical, physical and biological characteristics of some pekmez (molasses) from Turkey. *Asian Journal of Chemistry* 21: 2215-2223.
- [42] Burdurlu, H. S., Karadeniz, F., 2003. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. *Food Chemistry* 80: 91-97.
- [43] Guerra-Hernandez, E., Montilla Gomez, J., Garcia-Villanova, R., 1990. Determinación espectrofotométrica y cromatográfica de furfural en el vino: estudio comparativo. *Afinidad* 47: 401-404.

- [44] Harayama, K., Hayase, F., Kato, H., 1994. Evaluation by multi-variate-analysis of the sate flavour formed while storing beer. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry* 58: 1595-1598.
- [45] Kanjahn, D., Jarms, U., Maier, H.G., 1996. Hydroxymethylfurfural and furfural in coffee and related beverages. 1. Evaluation of the method. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 92: 328-331.
- [46] Albala-Hurtado, S., Veciana-Nogues, M. T., Izquierdo-Pulido, M., Vidal-Carou, M. C., 1997. Determination of free and total furfural compounds in infant milk formulas by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 2128-2133.
- [47] Ramiárez-Jimenez, A., 2000. Hydroxymethylfurfural and methylfurfural content of selected bakery products. *Food Research International* 33: 833-838.
- [48] Küçük, M., Kolaylı, S., Karaoğlu Ş.A., Şahinbaş, E., Baltacı, C., 2007. Biological activities of three different Turkish honey. *Food Chemistry* 100: 526-534.
- [49] Bersuder, P., Hole, M., Smith, G., 2001. Antioxidants from a heated histidine–glucose model system. Investigation of the copper (II) binding ability. *Journal of the American Oil Chemists Society* 78: 1079-1082.
- [50] Lingnert, H., Eriksson, C.E., Waller, G.R., 1983. Characterization of antioxidative Maillard reaction products from histidine and glucose. In G. R. Waller, M. S. Feather (Eds.), *The Maillard Reaction In Foods And Nutrition* (pp. 335–345). American Chemical Society: Washington, DC.
- [51] Lingnert, H., Eriksson, C.E., 1980a. Antioxidative Maillard reaction products. I. Products from sugars and free amino acids. *Journal of Food Processing and Preservation* 4: 161-172.
- [52] Wijewickreme, A.N., Kitts, D.D., Durance, T.D., 1997. Reaction conditions influence the elementary composition and metal chelating affinity of nondialyzable model Maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 4577-4583.
- [53] Dittrich, R., El-Massry, F., Rinaldi, F., Peich, C.C., Beckmann, M. W., Pischetsrieder, M., 2003. Maillard reaction products inhibit oxidation of human low-density lipoproteins in vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 3900-3904.
- [54] Wijewickreme, A.N., Kitts, D.D., 1998. Metal chelating and antioxidant activity of model Maillard reaction products. *Advances in Experimental Medicine and Biology* 434: 245-254.
- [55] Bressa, F., Tesson, N., Rosa, M.D., Sensidoni, A., Tubaro, F., 1996. Antioxidant effect of Maillard reaction products: application to a butter cookie of a competition kinetics analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 692-695.
- [56] Wijewickreme, A.N., Krejpcio, Z., Kitts, D.D., 1999. Hydroxyl scavenging activity of glucose, fructose, and ribose–lysine model Maillard products. *Journal of Food Science* 64: 457-461.
- [57] Wagner, K.-H., Derkits, S., Herr, M., Schuh, W., Elmadfa, I., 2002. Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose–glycine model. *Food Chemistry* 78: 375-382.
- [58] Yoshimura, Y., Iijima, T., Watanabe, T., Nakazawa, H., 1997. Antioxidative effect of Maillard reaction products using glucose–glycine model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 4106-4109.
- [59] Monti, S. M., Ritieni, A., Graziani, G., Randazzo, G., Mannina, L., Segra, A. L., Fogliano, V., 1999. LC/MS analysis and antioxidative efficiency of Maillard reaction products from a lactose-lysine model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 1506-1513.
- [60] Jing, H., Kitts D.D., 2002. Chemical and biochemical properties of casein–sugar Maillard reaction products. *Food and Chemical Toxicology* 40: 1007-1015.
- [61] Martins, S.I.F.S., Boekel, M. A.J.S. V., 2005. A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry* 90: 257-269.
- [62] Li, Y., Dutta, U., Cohenford, M.A., Dain, J. A., 2007. Nonenzymatic glycation of guanosine 5'-triphosphate by glyceraldehyde: An in vitro study of AGE formation. *Bioorganic Chemistry* 35: 417-429.
- [63] Lertittikul, W., Benjakul, S., Tanaka, M., 2007. Characteristics and antioxidative activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein–glucose model system as influenced by pH. *Food Chemistry* 100: 669-677.
- [64] White W., 1979. Honey. In: *Honey: A comprehensive survey*, Edited by Crane, E. Heinemann, International Bee Research Association (IBRA), London, 157–158.
- [65] Anklam, E., 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry* 63: 549-62.
- [66] Abdel-Aal, E.S.M., Ziena, H.M. and Youssef, M.M., 1993. Adulteration of honey with high-fructose corn syrup: Detection by different methods. *Food Chemistry* 48: 209-212.
- [67] Türk Gıda Kodeksi, Bal Tebliği, 2000. Resmi Gazete: 22.10.2000, 24208, Teblig No: 2000 / 39.
- [68] Tosi E., Ciappini M.R.É.E. and Lucero H. 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chemistry* 77: 71-74.
- [69] Spana, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M.I., and Piu, P.C., 2006. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey: The case of strawberry tree honey. *Talanta* 68: 1390-1395.
- [70] Labuza, T., Saltmarch, M., 1981. The nonenzymatic browning reaction as affected by water in foods. In *Water Activity: Influence on Food Quality*, Academic Press., New York.
- [71] Ashoor, S.H., Zent, J.B., 1984. Maillard browning in common amino acids and sugars. *Journal of Food Science* 49: 1206-1207.
- [72] Kato, H., Yamamoto, M., Fujimaki, M., 1969. Mechanisms of Browning degradation of D-fructose in special comparison with D-glucose-glycine reaction. *Agricultural Biology and Chemistry* 33: 939-940.
- [73] Eichner, K., Karel, M., 1972 .The influence of water content and water activity on the sugar-

- aminobrowning reaction model systems under various conditions. *Food Chemistry* 20: 218-223.
- [74] Poretta, S., 1991. Determination of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furfural in Tomato Products: Proposal of a Rapid HPLC Method and Its Comparison with Colorimetric Method. *Food Chemistry* 39: 51-57.
- [75] Saguy, S. I., Cohen, E., Birk, Y., Manneheim, C. H., 1994. Kinetic parameter estimation for quality change during continuous thermal processing of grape juice. *Journal of Food Science* 59(1): 155-158.
- [76] Leif, P., 1985. The influences of ripeness and juice storage temperature on the sensory evaluation and composition of apple juice. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 18: 205-211.
- [77] Hermosin, I., Chicò, R., M. and Cabezudo, M.D., 2003. Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry* 83: 263-268.
- [78] Saulo, A.A., 2003. Acrylamide in foods. *Food Safety and Technology* 1-2.
- [79] FDA/CFSAN. 2003. Acrylamide questions and answers. Food Advisory Committee Meeting on Acrylamide February 24-25, 2003.
- [80] Richmond P, Borrow R., 2003. Acrylamide in food. *The Lancet* 361(2): 361-362.
- [81] Tyl R, Crump K., 2003. Acrylamide in food. *Food Standards Agency* 5: 215-222.
- [82] Karagöz, A., 2009. Akrilamid ve gıdalarda bulunuşu. *TAF Preventive Medicine Bulletin* 8(2): 187-192.
- [83] Ölmez, H., 2005. Acrylamide stakeholders meeting. 24 partners in 14 countries. TÜBİTAK Marmara Research Center (Turkey). http://www.europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/heatx_1_en.ppt. [Erişim Tarihi: 02.10.2008].
- [84] Burdurlu, S.H., Karadeniz, F., 2006. Gıdalarda akrilamid oluşumu ve önemi. Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu.
- [85] Zhang, Y., Zhang, G., Zhang, Y., 2005. Occurrence and analytical methods of acrylamide in heat-treated foods. Review and recent developments. *Journal of Chromatography A* 1075: 1- 21.
- [86] Von Mühlendahl, K.E., Otto, M. 2003. Acrylamide: more than just another food toxicant? *European Journal of Pediatric* 162: 447-448.
- [87] Jagerstad, M., Skog, K., 2005. Genotoxicity of heat-processed foods. *Mutation Research* 574: 156-172.
- [88] Hilbig, A., Freidank, N., Kersting, M., Wilhelm, M., Wittsiepe, J., 2004. Estimation of the dietary intake of acrylamide by German infants, children and adolescents as calculated from dietary records and available data on acrylamide levels in food groups. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207: 463-471.
- [89] Anonim, 2005. Acrylamide in food. FAO. <http://www.fao.org/es/esn/jecfa>. [Erişim Tarihi: 01.11.2008]
- [90] Ruden, C., 2004. Acrylamide and cancer risk-expert risk assessments and the public debate. *Food Chemistry Toxicology* 42: 335-349.
-