

GIDALARDA MAİLLARD REAKSİYONU

MAILLARD REACTION IN FOOD

Hande Selen BURDURLU, Feryal KARADENİZ

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü - Ankara

ÖZET: Gıdalarda renk değişikliklerine neden olan başlıca enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları karamelizasyon, askorbik asit degradasyonu ve Maillard reaksiyonudur. İşlem görmüş gıdaların kalitesi üzerinde başlıca rolü üstlendiğinden dolayı Maillard reaksiyonu, en önemli esmerleşme reaksiyonu olarak ele alınmaktadır. Maillard reaksiyonu indirgen şekerler ve amino grupları arasında gerçekleşmektedir ve esmerleşme düzeyi gıdanın bulunduğu ortam koşullarına göre değişmektedir.

Maillard reaksiyonu, ekmek, kahve ve et gibi birçok gıdaya karakteristik tat ve koku veren bileşiklerin oluşumunun yanısıra antioksidatif ve antibakteriyel özellikte bileşiklerin oluşumunu da sağlamaktadır. Buna ilaveten, reaksiyon süresince oluşan bazı bileşiklerin mutajenik özellik gösterdiği bilinmektedir. Maillard reaksiyonu, oluşumunda rol oynayan aminoasitlerden dolayı, gıdalarda besin değeri kaybına da yol açmaktadır.

ABSTRACT: Nonenzymatic browning reactions which cause color changes in foods are mainly caramelization, degradation of ascorbic acid and Maillard reaction. Maillard reaction is considered the most important browning reaction because it undertakes the main role in the quality of processed foods. Maillard reaction takes place between reducing sugars and amino groups and the intensity of browning changes according to conditions of food media.

Maillard reaction cause also formation of antioxidative and antibacterial compounds as well as compounds that give characteristic taste and odour to lots of foods such as bread, coffee and meat. In addition to this, it is known that some of products occurred during Maillard reaction possess mutagenic properties. Because of aminoacids which take role into its formation, Maillard reaction causes also loss of nutrition in foods.

GİRİŞ

Gıdalarda görülen başlıca enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları, askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonudur. Bunlardan en önemlisi ise Maillard reaksiyonudur. Daha çok ısı işleme tabi tutulan ve depolanan ürünlere gözlenen Maillard reaksiyonu (STAMP ve LABUZA 1983), adını glukoz ve lizin çözeltilisinin birlikte ısıtılması sonucu çözeltili renginin esmerleştiğini ilk kez belirleyen Fransız bilim adamı Maillard'dan almaktadır (ESKIN 1990). Bu reaksiyon, kahve, çay, ekmek ve bira gibi bazı gıdaların üretiminde renk ve aroma oluşumunda önemli bir rol oynamakta (HEIMANN 1980) ve reaksiyon süresince oluşan birçok bileşik gıdalara karakteristik tat ve koku sağlamaktadır (LINGNERT ve WALLER 1983, DANIEL ve WHISTLER 1985, GAZZANI ve ark. 1987). Diğer taraftan, bazı ürünlerin prosesinde arzu edilmemektedir. Özellikle kurutulmuş meyve ve sebze, meyve suları ile turuncu ürünlerinde rengin esmerleşmesine neden olmakta (HODGE 1953, LABUZA ve SCHMIDL 1986, HANDWERK ve COLEMAN 1988), gıdalarda besin değeri kaybına yol açmaktadır (DANIEL ve WHISTLER 1985). Ayrıca, reaksiyon sonucu oluşan bazı bileşiklerin mutajenik etki gösterdiği (SHINOHARA et al. 1986), bazı bileşiklerin ise antioksidatif (LINGNERT ve WALLER 1983) ve antibakteriyel aktiviteye (EINARSSON 1987a, EINARSSON 1987b) sahip olduğu aktarılmaktadır.

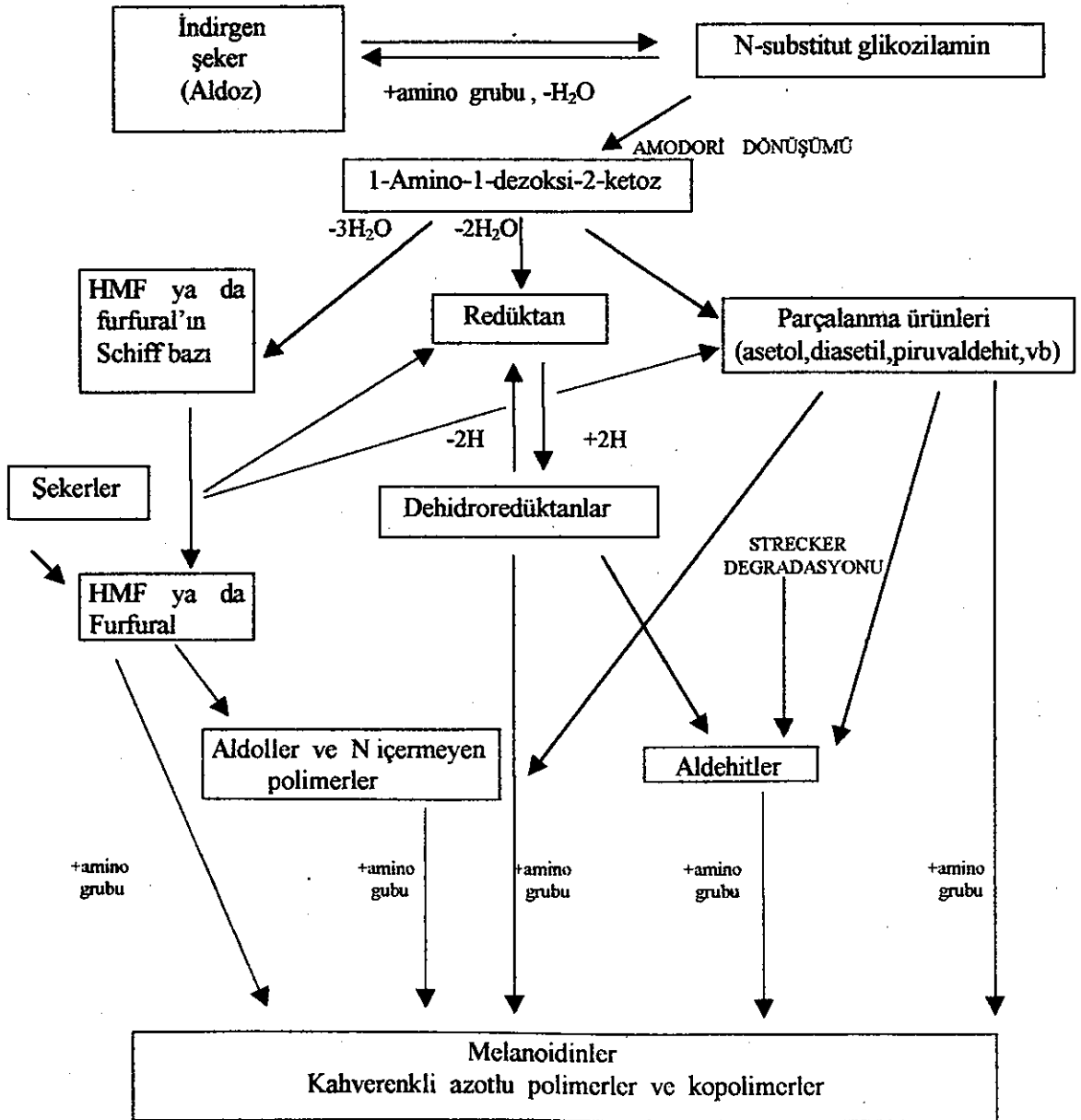
Bu derlemede, yukarıda değinilen özellikleri nedeniyle gıdalarda önem taşıyan Maillard reaksiyonu hakkında bilgi verilmektedir.

1. MAİLLARD REAKSİYONU OLUŞUMU

Maillard reaksiyonu oluşumunda rol alan başlıca maddeler Şekil 1'de de görüldüğü üzere indirgen şekerler ve proteinlerin α -amino grubundaki azottur (TORIBIO ve LOZANO 1984, MARTINS ve ark. 2001). Şekerlerin indirgen özellikte olması yani serbest aldehit ya da keton grupları içermesi, azotla kolayca tepkimeye girmesini sağlamaktadır.

Maillard reaksiyonunun geri dönüşlü olan ilk basamağında indirgen şekerdeki karbonil karbonu, proteinlerin amino grubundaki azot ile reaksiyona girmekte ve su kaybıyla beraber kapalı halka formundaki glikozilamin (Schiff Bazı) oluşmaktadır. Reaksiyonun geri dönüşlü olması, glikozilaminin özellikle sulu çözeltilerde kolaylıkla hidrolize olmasına bağlanmaktadır.

Maillard reaksiyonunun ikinci basamağında; oluşan glikozilamin, 1-amino-1-deoksi-2-ketoza dönüşmektedir. Zayıf asidik koşulların katalize ettiği bu dönüşüm Amadori dönüşümü olarak adlandırılmaktadır (NAMIKI 1988). Başlangıçta reaksiyona giren şeker ketoz ise aldozda olduğu gibi aynı mekanizmayla glikozilamin oluşmaktadır. Daha sonra ters Amadori (Heyns) dönüşümüne uğrayarak 2-aminoaloz meydana gelmektedir (DANIEL ve WHISTLER 1985). Reaksiyon ilerledikçe indirgen ve doymamış özellikte pek çok polikarbonil bileşiği meydana gelmektedir (NINOMIYA ve ark. 1992). Bu maddelerden α -dikarbonil



Şekil 1. Maillard reaksiyonu mekanizması (HODGE 1953)

bileşiklerinin aminoasitlerle reaksiyona girmesi sonucu aldehit ve keton oluşumu gözlenmektedir. Strecker degradasyonu olarak adlandırılan bu reaksiyonda karbondioksit ve amonyak da meydana gelmektedir (DANIEL ve WHISTLER 1985, ESKIN 1990).

Maillard reaksiyonunun son aşamasında şekerlerin dehidrasyonu yani zincir kopmasıyla furfural bileşikleri (5-Hidroksimetilfurfural, furfural) oluşmaktadır. Kompleks bir seri reaksiyonla aldol kondensasyonu ve polimerizasyonu sonucunda da kolloidal, çözünmeyen nitelikte melanoidin bileşikleri meydana gelmektedir (DANIEL ve WHISTLER 1985, YAYLAYAN 1990). HMF, Maillard reaksiyonunun yanısıra asit ortamda şekerlerin parçalanması yoluyla da oluşmaktadır (RESNIK ve CHIRIFE 1979). Malik, okzalik, tartarik ve süksinik asit gibi organik asitlerin şeker parçalanmasını katalize ettiklerinden dolayı HMF oluşumuna neden olduğu bildirilmektedir (SHINOHARA ve ark. 1986). HMF, gerek gıdaların proses aşamasında maruz kaldığı ısı işlem koşulları hakkında bilgi vermesi, gerekse polimerize olarak esmer renkli pigmentlerin oluşumuna neden olması açısından önem taşımaktadır (LEE ve NAGY 1988a). Sıcaklık, süre (LEE ve NAGY 1988b) ve asitliğin (NAKAMA ve ark. 1993) artmasıyla HMF miktarının arttığı aktarılmaktadır. HMF oluşumunda fruktozun (BUERA ve ark. 1987a) ve sukrozun (O'BRIEN 1996), glukozla kıyasla daha fazla etkili olduğu ve kalsiyum, potasyum, magnezyum gibi bazı minerallerle, alanin, aspartik asit, γ -aminobütirikasit gibi aminoasitlerin de HMF konsantrasyonunu artırdığı bildirilmektedir (LEE ve NAGY 1988a).

2. MAİLLARD REAKSİYONU ÜZERİNE ETKİLİ FAKTÖRLER

2.1. Su aktivitesi (a_w):

Maillard reaksiyonuna etki eden faktörlerden birisi ortamın su aktivitesi değeridir. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar genel olarak düşük ve yüksek a_w değerlerindeki ortamlarda Maillard reaksiyon hızının yavaşladığını ortaya koymaktadır. Düşük su aktivitesindeki gıdalarda viskozitenin artması Maillard reaksiyonu oluşumunu inhibe etmekte, buna karşılık yüksek su aktivitesi değerlerindeki gıdalarda substrat derişimi azalmakta ve reaksiyon hızı düşmektedir (TORIBIO ve ark. 1984, BUERA ve ark. 1987b). Süt tozundaki Maillard reaksiyonunda; lisinde gözlenen en büyük kayıp 0.6-0.7 su aktivitesi aralığında gerçekleşmiş (ESKIN 1990), glukoz-kazein çözeltisinde de reaksiyon hızının 0.65-0.7 a_w aralığında maksimum düzeyde olduğu gözlenmiştir (ŞAHBAZ 1998). Eskin (1990) tarafından da Maillard reaksiyonunun daha çok kurutulmuş ve orta nemli gıdalarda görüldüğü bildirilmektedir.

2.2. pH:

Amino gruplarının asidik koşullarda protonlanması ve glikozilamin oluşumunun engellenmesi nedeniyle Maillard reaksiyonu, asidik çözeltilerde daha yavaş gerçekleşmektedir (DANIEL ve WHISTLER 1985). Buna karşılık, yüksek pH değerlerinin reaksiyon hızını genelde artırdığı bildirilmektedir (PETRIELLA ve ark. 1985, BAXTER 1995). Nitekim, pH değeri 10 olan bir ortamda Maillard reaksiyonunun maksimum düzeyde gerçekleştiği aktarılmaktadır (ASHOOR ve ZENT 1984).

2.3. Sıcaklık ve süre:

Maillard reaksiyonunun, sıcaklık artışına bağlı olarak da hızlandığı bildirilmekte (STAMP ve LABUZA 1983, PETRIELLA ve ark. 1985, BAXTER 1995) ve her 10°C'lik sıcaklık artışının Maillard reaksiyon hızını 4 misli artırdığı aktarılmaktadır (ESKIN 1990). Esmerleşme üzerine sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi arttıkça Maillard reaksiyonundan kaynaklanan esmerleşmenin de arttığı bildirilmektedir (TORIBIO ve LOZANO 1984).

2.4. Metal iyonları:

Maillard reaksiyonuna metal iyonlarının etkisi ise ovalbumin-glukoz sisteminde meydana gelen esmerleşmede incelenmiş ve Na^{+2} , Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının reaksiyonu hızlandırdığı saptanmıştır (ESKIN 1990).

Maillard reaksiyonu, gıdalara özgü lezzet bileşenlerinin, antibakteriyel ve antioksidatif etki gösteren bileşiklerin oluşumuna yol açması nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Buna karşılık, Maillard reaksiyonunun gıdalarda besin değeri kaybına neden olması ve mutajen etki gösterebilen bileşikler oluşturması dikkate alınması gereken konuların başında gelmektedir.

3. MAİLLARD REAKSİYONUNUN ÖNEMİ

Maillard reaksiyonu başlıca, geleneksel yöntemle ısıtılan pekçok gıdada arzu edilen lezzet bileşiklerinin oluşumunu sağlamaktadır. Bu durum özellikle ekmek kabuk renginin oluşumunda, kahve gibi kavru lan gıdalarda ve pişmiş etlerde büyük önem taşımaktadır. Günümüzde, geleneksel ısıtmanın gerçekleştiği fırınlar yerine mikrodalga ile ısıtmanın sağlandığı mikrodalga fırınlar tercih edilmeye başlanmıştır. Ancak mikrodalga ile ısıtmada geleneksel ısıtmaya kıyasla daha az lezzet bileşiği meydana geldiği bildirilmektedir. Bunun nedeni, gıdanın geleneksel yöntemde yüksek sıcaklıkta her yönden ısıtılmasına yani Maillard reaksiyonu oluşumunun teşvik edilmesine karşılık mikrodalga fırında çevre sıcaklığının yüksek olmamasına, buna ilaveten gıdadaki suyun, mikrodalga etkisiyle evapore olarak buharlaşması sırasında uçucu özellikteki lezzet bileşiklerinin de gıdadan ayrılarak aromanın azalmasına neden olmasıdır (YEO ve SHIBAMOTO 1991). Maillard reaksiyonu, geleneksel yöntemle ısıtılan gıdalarda indirgen özellikte (NINOMIYA ve ark. 1992) ve heterosiklik yapıda (DANIEL ve WHISTLER 1985) birçok lezzet bileşiğinin oluşumunu sağlamaktadır. Bu bileşiklerden furanların karamel benzeri bir aroma verdiği, tiyazollerin pişmiş et aroması, pirazinlerin de kavrulmuş bir tat (UMANO ve ark. 1995) ve kakao aroması (ARNOLDI ve ark. 1988) verdiği aktarılmaktadır. Oksazol ve oksazolinler ise gıdalara karamel benzeri aroma ile kavrulmuş fındık aroması vermektedir (DANIEL ve WHISTLER 1985).

İkinci olarak, Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin antibakteriyel etki gösterdiği ve bu etkinin pH, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir. Arjinin ve ksiloz içeren sulu çözeltinin 20 saat süreyle ısıtılması sonucunda meydana gelen bileşiklerin antibakteriyel etkisi *E.coli* NCTC 10418 suşu üzerinde incelenmiştir. 5-8 pH aralığında yapılan çalışmada, en yüksek inhibisyon etkisi pH 8'de görülmüştür. Sıcaklığın 30°C'den 18 °C'ye düşürülmesinin inhibisyon etkisini artırdığı saptanmıştır (EINARSSON 1987a).

Başka bir araştırmada ise esmerleşme ile meydana gelen bileşiklerin antibakteriyel etkisi *S. aureus* NCTC 6571 suşunda incelenmiştir. Bu amaçla arjinin-glukoz ve histidin-glukoz içeren solüsyonlar ısıtılmış, değişik pH ve sıcaklıklara göre antibakteriyel etkinin değişimi gözlenmiştir. Buna göre arjinin-glukoz ve histidin-glukoz karışımlarında ısıtma sonucunda oluşan bileşiklerin inhibisyon etkileri üzerinde sıcaklığın önemli bir rol oynadığı ve sıcaklık arttıkça antibakteriyel etkinin de arttığı belirlenmiştir. Bu karışımların pH değeri 7 ve 9 olduğunda, antibakteriyel etki en yüksek seviyede bulunmuş, en düşük etki ise pH değeri 3 ve 11'de saptanmıştır (EINARSSON 1987b).

Ayrıca, Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin antioksidatif etkisi olduğu bildirilmektedir. Maillard reaksiyonunda yüksek antioksidan kapasite, Maillard reaksiyon ürünlerinin ve özellikle de melanoidinlerin oluşumu ile ilgilidir. Maillard reaksiyonu ürünlerinin antioksidan özelliklerinin ise proses koşullarından ve sistemin fizikokimyasal özelliklerinden etkilendiği bildirilmektedir (MANZOCCO ve ark. 2001). Yüksek sıcaklığın (BRESSA ve ark. 1996) ve yüksek pH değerlerinin (ESKIN 1990) Maillard reaksiyonu ile oluşan antioksidan maddelerin antioksidatif etkilerini artırdığı, ayrıca indirgen şekerlerin amino gruplarına kıyasla antioksidatif etkinin artmasında daha etkili olduğu aktarılmaktadır (BRESSA ve ark. 1996). Antioksidatif aktivite, tepkimeye giren şeker ve aminoasitlerin çeşidi ile antioksidatif özellik gösteren bu bileşiklerin molekül ağırlıklarına da bağlıdır. Düşük molekül ağırlığındaki antioksidatif bileşiklerde aktivite daha az olmaktadır (ESKIN 1990). Ayrıca, Maillard reaksiyonunun ve oksijen difizyonunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle Maillard reaksiyonu ile meydana gelen antioksidan bileşikler, düşük sıcaklıkta ve konsantrasyonlarda stabil kalmaktadır (LINGNERT ve WALLER 1983).

Maillard reaksiyonuyla meydana gelen bileşiklerin gıdalarda olduğu kadar model sistemlerde de lipit oksidasyonunu engellediği bildirilmektedir. Çözünürlüklerinin düşük olması ve koyu esmer renkte olmaları yağlarda kullanımlarını kısıtlamakla birlikte birçok gıdada kullanılabileceği aktarılmaktadır (POKORNY 1991). Nitekim, Maillard reaksiyonunun gıdalarda oksidatif stabilite üzerine etkili olabileceği bildirilmektedir. Bisküvilerde yapılan çalışmalarda arjinin-ksiloz kombinasyonunun yüksek düzeyde antioksidatif etki oluşturduğu (LINGNERT ve HALL 1986), %5 glukoz ilavesinin ise oksidatif acılışmaya karşı daha iyi bir stabilite sağladığı belirlenmiştir (GRIFFITH ve JOHNSON 1957).

Maillard reaksiyonunun en önemli negatif sonuçlarından bir tanesi, reaksiyona katılan proteinlerin besin değerindeki kayıp dolayısıyla gıdadaki kalite kaybıdır (DANIEL ve WHISTLER 1985, O'BRIEN 1996). Gıdada belirlenen kalite kaybı; sindirilebilirliğin azalması, aminoasitlerin parçalanması, proteolitik ve glikolitik enzimlerin inhibisyonu ve metal iyonlarıyla etkileşim gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır (MARTINS ve ark. 2001). Bu faktörlerden en önemlisi ise esansiyel aminoasitlerde gözlenen kayıptır. Nitekim, esmerleşme süresince en çok kayba uğrayan esansiyel aminoasitlerden biri olan lizin, tahıllarda olduğu gibi birçok gıdada zaten oldukça sınırlı düzeyde bulunmaktadır (DANIEL ve WHISTLER 1985).

Buna ilaveten, Maillard esmerleşmesi sonucunda oluşan maddelerin mutajenik etkisi olduğu aktarılmaktadır. Maillard reaksiyonu ile meydana gelen furan bileşiklerinin mutajen etki gösterdiği ileri sürülmektedir (GAZZANI ve ark. 1987, FRIEDMAN ve MOLNAR-PERL 1990, NAKAMA ve ark. 1993). Nitekim bakteri DNA'sı üzerine olumsuz yönde etki eden bu bileşiklerden etki düzeyi en fazla olanın HMF olduğu aktarılmaktadır (SHINOHARA ve ark. 1986). Bunun yanında ısı işlem görmüş gıdalarda Maillard reaksiyonu sonucu mutajenik özellikte çeşitli heterosiklik aminlerin oluştuğu bildirilmektedir. Ayrıca, mutajen etki gösteren bu bileşiklerin kanserojenik olabileceği de ileri sürülmektedir (WAKABAYASHI ve ark. 1986). Buna karşılık, metilgliksal, diasetil ve gliksal gibi dikarbonil bileşiklerin de mutajenik aktivite gösterdiği; ancak karsinojenik özellikleri ile kantitatif bir korelasyon olmadığı bildirilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan bileşiklerin mutajenik aktivitesi üzerine en büyük etki, reaksiyon mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim, ketoz şekerlerin aldoz şekerlere kıyasla daha yüksek mutajenik aktivite oluşturduğu bildirilmektedir (MARTINS ve ark. 2001).

Kahve, ekmek, bira gibi birçok gıdada arzu edilen bir reaksiyon olmasına rağmen; bazı durumlarda olumsuzluklara yol açması nedeniyle Maillard reaksiyonunu inhibe edici metotların bulunmasına yönelik pekçok araştırma yapılmıştır. Bu yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

4. MAİLLARD REAKSİYONUNU KONTROL YÖNTEMLERİ

- Maillard reaksiyonuna katılan indirgen şekerlerin ortamdaki uzaklaştırılması: Kurutulmuş yumurta üretimi sırasında kurutma işleminden önce ortamda bulunan D-glukozun D-glukoz oksidaz enzimi ilavesiyle parçalanması sağlanarak esmerleşmenin önlenebileceği bildirilmektedir (DANIEL ve WHISTLER 1985).
- Amino gruplarının modifikasyonu: Bu reaksiyonu önleme yöntemlerinden bir tanesi de reaksiyona giren maddelerin ortamda yararlanılamaz hale dönüştürülmesidir. Bu nedenle gıdalardaki amino gruplarının formaldehit ile metilasyonundan bahsedilmektedir. Nitekim, kurutulmuş elmalarda formaldehitin depolama başlangıcında esmerleşme üzerine önemli bir etkisi belirlenemezken, 12 haftalık depolama sonunda formaldehit uygulanan örneklerin uygulanmayanlara göre % 30 daha az esmerleştiği gözlenmiştir (BOLIN ve STEELE 1987).
- Kükürtdioksit, sülfid veya sülfidril grubu içeren aminoasitlerin kullanımı: Esmerleşmeyi önlemede son yıllarda SO₂ ya da sülfidler yaygın olarak kullanılmaktadır (SAPERS 1993). Ayrıca sistein gibi -SH grubu içeren aminoasitler de reaksiyonu inhibe etmektedir (MONTGOMERY 1983, FRIEDMAN ve MOLNAR-PERL 1990). Bu aminoasitlerde bulunan -SH grupları, sülfidlerde olduğu gibi indirgen şekerlerdeki aldehit veya keton grubu ile reaksiyona girmektedir. -SH gruplarının şekerlere bağlanma hızının NH₂ gruplarına göre 200-300 kez daha hızlı olduğu bildirilmektedir (FRIEDMAN ve MOLNAR-PERL 1990).

- L-aspartik asit ve L-glutamik asit kullanımı: L-aspartik asit ve L-glutamik asitin de esmerleşme hızını düşürdüğü yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Patates cipsi üretiminde patateslerin kızartma işleminden önce aspartik asit ya da glutamik asit çözeltilerine daldırılmalarının patateslerin daha az esmerleşmesini sağladığı bildirilmektedir (ESKİN 1990).
- Metal iyonlarının etkisi: Metal iyonlarının Maillard reaksiyonuna etkisinin araştırıldığı çalışmalarda mangan ve kalayın esmerleşmeyi inhibe ettiği belirlenmiştir.
- İnert gaz uygulaması: İnert gaz altında ambalajlama metodu ile de Maillard reaksiyonu önlenmektedir. Bu yöntemle ortamda bulunan oksijen uzaklaştırılmakta ve böylece lipid oksidasyonu engellenerek, oksidasyon sonucu oluşan bileşiklerin aminoasitlerle reaksiyona girmesi engellenebilmektedir (ESKİN 1990).

KAYNAKLAR

- ARNOLDI, A., ARNOLDI, C., BALDI, O. and GRIFFINI, A. 1988. Flavor components in the Maillard reaction of different aminoacids with fructose in cocoa butter-water. Qualitative and quantitative analysis of pyrazines. *J. Agric. Food Chem.*, 36: 988- 992.
- ASHOOR, S. H. and ZENT, J. B. 1984. Maillard browning of common aminoacids and sugars. *J. Food Sci.*, 49: 1206-1207.
- BAXTER, J. H. 1995. Free amino acid stability in reducing sugar systems. *J. Food Sci.*, 60 (2): 405-408.
- BOLIN, H. R. and STEELE, R. J. 1987. Nonenzymatic browning in dried apples during storage. *J. Food Sci.*, 52(6): 1654-1657.
- 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. *J. Agric. Food Chem.*, 44: 692-695.
- BUERA, M. D., CHIRIFE, J., RESNIK, S. L. and LOZANO, R. D. 1987a. Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to caramelization of various single sugars. *J. Food Sci.*, 52(4): 1059-1062.
- BUERA, M. D., CHIRIFE, J., RESNIK, S. L. and GRACIELA, W. 1987b. Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *J. of Food Sci.*, 52(4): 1063-1067.
- DANIEL, J. R. and WHISTLER, R. L. 1985. Carbohydrates. In 'Food Chemistry', O. R. Fennema (Ed.), second edition, Marcel Dekker, p. 70-137, New York.
- EINARSSON, H. 1987a. The effect of pH and temperature on the antibacterial effect of Maillard reaction products. *Lebensm. - Wiss. u- Technol.*, 20: 56- 58.
- EINARSSON, H. 1987b. The effect of time, temperature, pH and reactants on the formation of antibacterial compounds in the Maillard reaction. *Lebensm. - Wiss. u.- Technol.*, 20: 51-55.
- ESKIN, N. A. M. 1990. Biochemistry of food processing: Browning reactions in foods. In 'Biochemistry of Foods', second edition, Academic Press, p.240-295, London.
- FRIEDMAN, M. and MOLNAR-PERL, I. 1990. Inhibition of browning by sulfur aminoacids. I. heated amino acid-glucose systems. *J. Agric. Food Chem.*, 38: 1642-1647.
- GAZZANI, G., VAGNARELLI, P., CUZZONI, M. T. and MAZZA, P. G. 1987. Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different aminoacids. *J. Food Sci.*, 52 (3): 757-760.
- GRIFFITH, T. and JOHNSON, J.A. 1957. Relation of the browning reaction to storage of sugar cookies. *Cereal Chem.*, 34: 159-169.
- HANDWERK, R. L. and COLEMAN, R. L. 1988. Approaches for the citrus browning problem. A review. *J. Agric. Food Chem.*, 36: 231-236.
- HEIMANN, I. W. 1980. Carbohydrates. In 'Fundamentals of Food Chemistry', I. Morton and R. Scott (Ed.), Ellis Horwood Limited, p. 129-194. England.
- HODGE, J. E. 1953. Dehydrated foods: Chemistry of browning reactions in model system. *J. Agric. Food Chem.*, 1: 928-943.
- LABUZA, T. P. and SCHMIDL, M. K. 1986. Advances in the control of browning reactions in foods. In ' Role of Chemistry in the Quality of Processed Food. ', O. R. Fennema, W. H. Chang and C. Y. Lee (Ed.), Food and Nutrition Press, 65 p., Westport, Conn.
- LEE, H. S. and NAGY, S. 1988a. Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality. *Food Technol.*, 11: 91-97.

- LEE, H. S. and NAGY, S. 1988b. Quality changes and nonenzymic browning intermediates in grapefruit juice during storage. *J. Food Sci.*, 53(1): 168-172.
- LINGNERT, H. and HALL, G. 1986. Formation of antioxidative Maillard reaction products during food processing. In 'Amino-carbonyl reactions in food and biological systems'. M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Eds.), Elsevier, p.363-371, Amsterdam.
- LINGNERT, H. and WALLER, G.R. 1983. Antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, 31: 27-30.
- MANZOCCO, L., CALLIGARIS, S., MASTROCOLA, D., NICOLI, M.C. and LERICI, C.R. 2001. Review of nonenzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science and Technol.*, 11: 340-346.
- MARTINS, S.I.F.S., JONGEN, W.M.F. and VAN BOEKEL, M.A.J.S. 2001. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science and Technol.*, 11: 364-373.
- MONTGOMERY, M. W. 1983. Cysteine as an inhibitor of browning in pear juice concentrate. *J. Food Sci.*, 48: 951-952.
- NAKAMA, A., KIM, E., SHINOHARA, K. and OMURA, H. 1993. Formation of furfural derivative: in amino-carbonyl reaction. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57(10): 1757-1759.
- NAMIKI, M. 1988. Chemistry of Maillard reactions: Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. In 'Advances in Food Research', C. O. Chichester, B. S. Schweigert (Ed.), Academic Press, vol.32, p. 116-184, London.
- NINOMIYA, M., MATSUZAKI, T. and SHIGEMATSU, H. 1992. Formation of reducing substances in the Maillard reaction between D-glucose and γ -aminobutyric acid. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56(5): 806-807.
- O'BRIEN, J. 1996. Stability of trehalose, sucrose and glucose to nonenzymatic browning in model systems. *J. Food Sci.*, 61(4): 679-682.
- PETRIELLA, C., RESNIK, S. L., LOZANO, R. D., CHIRIFE, J. 1985. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: Color changes due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, 50: 622-626.
- POKORNY, J. 1991. Natural antioxidants for food use. *Trends in Food Science and Technology*, 2 (9): 223-227.
- RESNIK, S. and CHIRIFE, J. 1979. Effect of moisture content and temperature on some aspects of nonenzymatic browning in dehydrated apple. *J. Food Sci.*, 44(2); 601-605.
- SAPERS, G.M. 1993. Browning of foods: Control by sulfites, antioxidants, and other means. *Food Technol.*, 47 (10): 75-84.
- SHINOHARA, K., KIM, E. H., OMURA, H. 1986. Furans as the mutagens formed by amino-carbonyl reactions. In 'Amino-carbonyl reactions in food and biological systems', M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Ed.), Elsevier p.353-361, Amsterdam.
- STAMP, J. A. and LABUZA, T. P. 1983. Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. *J. Food Sci.*, 48: 543-547.
- ŞAHBAZ, F. 1998. Su ve buz. 'Gıda Kimyası', İ. Saldamlı (Ed.), Hacettepe yayınları, s. 1-33, Ankara.
- TORIBIO, J. L. and LOZANO, J. E. 1984. Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. *J. Food Sci.*, 49: 889-892.
- TORIBIO, J. L., NUNES, R. V. and LOZANO, J. E. 1984. Influence of water activity on the nonenzymatic browning of apple juice concentrate during storage. *J. Food Sci.*, 49: 1630-1631.
- UMANO, K., HAGI, Y., NAKAHARA, K., SHYOJI, A. and SHIBAMOTO, T. 1995. Volatile chemicals formed in the headspace of a heated D-glucose/ L-cysteine Maillard model system. *J. Agric. Food Chem.*, 43: 2212-2218.
- WAKABAYASHI, K., TAKAHASHI, M., NAGAO, M., SATO, S., KINAE, N., TOMITA, I. and SUGIMURA, T. 1986. Quantification of mutagenic and carcinogenic heterocyclic amines in cooked foods. In 'Amino-carbonyl reactions in food and biological systems'. M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Eds.), Elsevier, p.363-371, Amsterdam.
- YAYLAYAN, V. 1990. In search of alternative mechanisms for the Maillard reaction. *Trends in Food Science and Technology*, 1(7): 20-22.
- YEO, H. and SHIBAMOTO, T. 1991. Effects of moisture content on the Maillard browning model system upon microwave irradiation. *J. Agric. Food Chem.*, 39: 1860-1862.