

## ENZİMATİK OLMAYAN ESİERLEŞME REAKSİYONLARI SİRÁSINDA OLUŞAN LEZZET BİLEŞİKLERİ

### FLAVOUR COMPONENTS OCCURED DURING NONENZYMATIC BROWNING REACTIONS

Neriman BAĐDATLIOĐLU, Yaşar HIŞIL

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü-İZMİR

**ÖZET:** Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları gıdaların kurutulması, işlenmesi ve pişirilmesi sırasında, en önemli lezzet maddelerini meydana getiren reaksiyonlardır. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları gıdada sadece iyi yada kötü tat ve kokunun bir kaynağı değil, aynı zamanda gıdalardaki yetersiz lezzeti desteklemek için katılması gerekli lezzet bileşiklerinin sentezinde de kullanılan önemli reaksiyonlardır.

**SUMMARY:** Nonenzymatic browning reactions are the most important flavor producing reactions that occur in foods on drying, processing and cooking. The nonenzymatic browning reactions are not only a source of flavor (good and bad) in foods, they may be used also to synthesize some of the more desirable flavor compounds to add back to foods that are deficient in flavor.

#### GİRİŞ

Gıda maddelerinin kurutulması, işlenmesi ve pişirilmesi sırasında pek çok lezzet maddesi oluşur. Yaygın olarak kullanılan şekerlemelerin lezzet öğelerini oluşturan maddelerin çoğu karamelizasyon reaksiyonları sonucu oluşur. Taze ekmek, kahve, kavrulmuş fındık, pralin ve ızgara etlerin iştah açıcı lezzetleri geniş ölçüde şekerlerden kaynaklanan esmerleşme ürünlerine bağlıdır.

Destilasyon-ekstraksiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, sıvı-katı kromatografi ve kapiler gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) yöntemleri ile yüzlerce bileşik teşhis edilmiştir. Bunlar arasında furanlar, piroller, furanonlar, piranonlar, piridinler, pirazinler, tiyazoller, oxazoller, aldehitler, alkoller, asitler, laktonlar, fenoller ve aminler vardır. Bu bileşiklerin çoğuna gıdalarda rastlanır ve ısıtma ile birlikte miktarları ve çeşitleri artar (TRESLL ve ark. 1979).

Gıdalardaki lezzet bileşikleri karbonhidrat, protein, lipid ve flavanoidlerin ayrı ayrı veya kombinasyonlar halinde etkileşmelerinden kaynaklanır. Aroma kimyası oldukça komplekstir. Bu nedenle bu kimyasal reaksiyonların temelini ve oluşan ürünleri öğrenebilmek için daha basit sistemlere inmek gerekir. Bu konuda yapılan çalışmalar çoğunlukla model sistemlere dayanmaktadır.

#### KARAMELİZASYON REAKSİYONLARI

Şekerler renksizdirler ve genellikle tatlıdırlar. Kuru bir ortamda erime noktalarının altında veya üstünde ısıtıldıkları zaman buharlaşmadan önce açık sarı, amber, portakal sarısı, kızıl kahve ve sonunda koyu kahve rengini alırlar. Karbonizasyon sonucu ise siyah bir kalıntı oluşur. Yanık acı ve keskin aroma derece derece tatlılığa baskın çıkar. Acı ile tatlılık arasında yani amberden orta kahverengi oluncaya kadar herkesin bildiği eterik güzel koku meydana gelir. Burada acı ve keskin tad oluşmadan karamel aromasını yakalamak çok önemlidir (HODGE, 1967).

Karamelizasyon reaksiyonları şu şekilde özetlenebilir.

1. Aldozların daha reaktif olan 2-ketozları oluşturmak üzere enolize olmaları,
2. Ketohegsozların 5-HMF'e dehidrasyonları ve pentozların da benzer şekilde Furaldehit'e dehidrasyonları
3. Furaldehitlerin hidrolitik bölünmeleri veya hegsozların formik asit veya levulinik asit oluşturmak üzere ara ürünlerin furaldehitlere dönüşmeleri
4. 2-ketozların dihidroksiaseton, gliseraldehit, glikolaldehit ve 4-karbonlu karbonil bileşikleri oluşturmaları
5. Asetol ve piruvaldehit oluşturmak üzere triozların dehidrasyonu

6. Bioz, tripoz, tetroz ve onların dehidrasyon ürünlerinin laktik aldehit, pirüvik aldehit, laktik asit, glikolik asit, asetaldehit, asetik asit, formaldehit, formik asit, asetoin, diasetil vermek üzere dönüşmeleri
7. Aktif hidrojeni olan aldehit ve ketonların kendiliğinden çapraz kondensasyonları
8. Aldoz ve ketozların di, tri ve daha büyük oligosakkaritlere dönüşmek üzere reversiyona uğraması.
9. Fruktozun difruktoz anhidritlerine dimerize olması
10. Aldozların glukozanlara siklodehidrasyonu ve sonrada polimerize olmaları (HODGE, 1967).

Şeker karamelizasyonunun kimyası ilk kez ZERBAN (1947) ve HODGE (1953) tarafından yayınlandı. Daha sonra ELLIS (1959), HIRSCHMÜLLER ve EICHORN (1958), SPECK (1958), ANET (1964), REYNOLDS (1963-1965) gibi çeşitli araştırmacılar bu konuda çalıştılar (Hodge, 1967).

BRYCE ve GREENWOOD (1963) gaz kromatografik yöntemlerle, 300°C'de sakkaroz, maltoz, glukoz ve nişastanın pirolizi sırasında oluşan uçucu bileşiklerin benzer olduklarını belirledi. Bunlar:

<u>Aldehitler</u>	<u>Ketonlar</u>	<u>Furanlar</u>
Asetaldehit	Aseton	Furan
Propionaldehit	Metil etilketon	2-metilfuran
n-butiraldehit	Metilpropil keton	2-5, dimetilfuran
Valeraldehit		
Akrolein		

SUGISAWA ve EDO (1964) glukozu, 150°C da atmosfer basıncında 2,5 saat yarı-sıvı, kahverengi oluncaya kadar ısıttıkları zaman aşağıdaki bileşikleri teşhis etmişlerdir.

Glukoz	Gentiobiyoz	Yüksek moleküllü oligosakkaritler
Levoglukozan	Soforoz	
İzomaltoz + kojibiyoz	Sellobiyoz	
Maltoz + Nigeroz	İsomaltotrioz + panoz	

Gentiobiyoz şiddetli bir şekilde acıdır. Az miktarda bulunması bile glukoz karameline acılık verebilir. Levoglukozan ve mannozun her ikisi de hem acı hem de tatlı bir tad verirler (HODGE, 1967).

Çizelge 1'de çeşitli karamelizasyon ve piroliz ürünleri verilmiştir. Tablodaki  $\alpha$ -dikarbonil bileşikleri aromalı aldehitler vermek üzere protein hidroliz ürünleri ile reaksiyona girebilirler.

Çizelge 1'de verilen, uçucu, asiklik şeker parçalanma ürünlerinin çoğu karamel tadına olumsuz etki yapan keskin, batıcı bir acılığa sahiptirler. Buharlarının havadaki yüksek oranlarının yanık belirtisi vermesi di ve tri ketonlardan dolayıdır. Tablo 1'deki siklik bileşikler asiklik bileşiklere göre daha az acıdır.

En çok bilinen esmerleşme ürünü furfuraldir. 2-furaldehitin acı bademyağı ile karıştırılmış tarçın yağı gibi koktuğu fakat her ikisi gibi hoş kokulu olmadığı söylenmektedir. Yüksek dilüsyonlarda ise taze ekmek kokusunu andırdığı belirtilmiştir. Aslında 2-furaldehit ve 5-hidroksimetil 2-furaldehit'in ekmeğin uçucu maddelerinde, ekmeğin kabuğunda bulunduğu ve stabil oldukları rapor edilmiştir (HODGE, 1967).

Maltol hoş kokulu, karamel tadındadır ve pekçok üründe lezzet verici olarak kullanılır. Pralinler şekerleme ürünlerinde yanık şeker, seyreltik çözeltilerinde ise yanık meyvamsı koku verir. 1-methylcyclopentenol (2) one-(3) tatlı likör aromasına sahiptir. Diğer bir ilginç bileşik de karamel ve pişmiş ananas tadındaki 2-5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H) furanone'dir. Bu bileşik aynı zamanda ananas aromasının en etkili karakterini de oluşturur (TERANISHI ve BUTTERY, 1985), (TRESSL ve ark, 1979).

## MAILLARD REAKSİYONLARI

Maillard reaksiyonları şimdiye kadar en iyi HODGE (1967) tarafından özetlenmiştir.

Maillard reaksiyonları indirgen şekerin karbonil grubu ile amino asit yada proteinin serbest amino grubu arasında başlar. Bir molekül su kaybı ile Schiff bazı oluşur. Bu da siklizasyona uğrar ve N-substitutue

Çizelge 1. Karbonhidratların karamelizasyon ve dehidrasyon ürünleri (HODGE, 1967; SCHALLENBERGER ve BIRCH, 1975).

Bileşik	Renk	Koku	Tat
<b>ASIKLIK BİLEŞİKLER</b>			
Karbonmonoksit,-dioksit	-	-	-
Formaldehit	-	Batıcı, boğucu	-
Formik asit	-	Acı	Ekşi
Asetaldehit	-	Keskin, boğucu	-
Asetik asit	-	Acı	Ekşi
Glikolaldehit	-	-	Tatlı
Glioksal	Sarı	Acı	Tatlı
Glioksilik asit	-	Boğucu	Ekşi
Laktik aldehit	-	-	Acı
Laktik asit	-	-	Ekşi
Akrolein	-	Keskin, yanmış yağ	-
Akrilik asit	-	Keskin (acı)	Ekşi
Piruvaldehit	Sarı	-	-
Pirüvik asit	Sarı	asetik	-
Aseton	-	karakteristik	tatlı, yanık
Asetol	-	karakteristik	tatlı, yanık
Dihidroksi aseton	-	karakteristik, hoş	hoş tatlı
Gliseraldehit	-	-	tatlı
Trioz-redükton	-	-	Ekşi
Mezozakalidialdehit	Sarı	ısıtılınca yanık şeker kokusunda	-
Asetoin	-	hoş	tatlımsı
Diasetil	Yeşil-sarı	-	keskin
Hidroksidiasetil	portakal sarısı	tatlımsı	-
C-metil trioz,redükton	-	-	-
Levulinik asit	-	-	Ekşi
<b>SIKLIK BİLEŞİKLER</b>			
Furan	-	eterik	-
2-metil furan	-	eterik	-
2,5 dimetil furan	-	karakteristik	-
Furfuril alkol	-	karakteristik	Acı
2-Furoik asit	-	Batıcı	Ekşi
2-Furaldehit	-	karakteristik	Tatlı
5-metil-2-furaldehit	-	Furaldehit gibi	Acı
5-(hidroksimetil)-2-furaldehit	-	-	Acı, buruk
2-Furil-metil keton	-	hoş, ketonik	yanık, tatlımsı
2-Furil-hidroksimetil keton	-	-	yanık, tatlımsı
izomaltol	-	yanık, acı meyvemsi	ekşi, tatlı, meyvemsi
4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon	-	hoş kokulu meyvemsi, karamel, yanık ananas	yanık, tatlı
Redüktik asit	-	-	ekşi
1-metil siklo-pentanol (2)-one-(3)	-	hoş kokulu, yanık	tatlı
Maltol	-	hoş kokulu, karamel	acı, tatlımsı

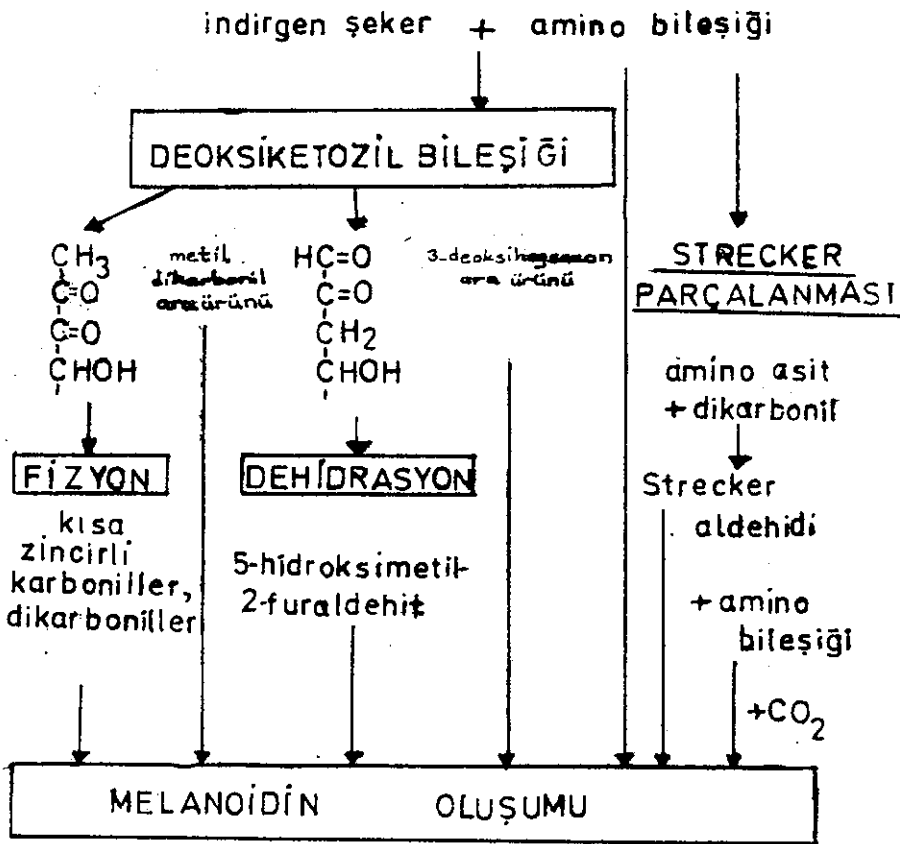
glukozilamin ve daha sonra Amadori yeniden düzenlenmesi ile 1-amino-1-deoksi-2-ketoz oluşur. Maillard reaksiyonunun ilk basamaklarında esmerleşme veya lezzet bileşikleri oluşmaz. Sadece besin değerinde bir miktar düşme olur. Amadori bileşikleri uçucu olmayan lezzet bileşiklerinin başlangıcını oluştururlar. İleri aşamalarda Maillard reaksiyonları sonunda esmer pigmentlere ve melanoidinlere kadar giden 3 ana yola ayrılır. Bunlardan ikisi Amadori bileşikleri ile başlar.

Birinci yolda 1-amino-1-deoksi 2-ketozlar dönüşümsüz olarak 2-3-enolizasyona uğrarlar ve bir metil dikarbonil ara ürünü oluşturmak üzere C-1'den amin ayrılır. Daha sonra C-metil aldehitler, ketoaldehitler dikarboniller ve redüktonlar gibi parçalanma ürünleri oluşur. Reaksiyon ürünleri asetaldehit, piruvaldehit, diasetil ve asetik asit gibi lezzet bileşikleri içerirler.

İkinci yolda, C-3'deki hidroksil grubunun ayrılması ile Amadori bileşiklerinin enol formunda 3-deoksihegzosanlar oluşur. Daha sonra furaldehitler gibi lezzet bileşikleri oluşturmak üzere dehidrasyona uğrarlar. Bu her iki yolda oluşan ön bileşiklerin oluşumunu takip eden reaksiyonlar çok karmaşıktır ve çok az anlaşılabilmiştir. Aldol kondensasyonu, aldehit-amino polimerizasyonu ve heterosiklik azotlu bileşiklerin oluşumu gibi reaksiyonlar sonucu koyu esmer azotlu pigmentler meydana gelir.

Üçüncü yol, Strecker parçalanmasıdır. Serbest amino asitlerin  $\alpha$ -dikarbonil iller ve diğer konjuge dikarbonil bileşikleri (ilk iki yolda Amadori bileşiklerinin yıkımında oluşan) ile oksitativ parçalanmaya uğrarlar. Strecker parçalanmasında amino asitler  $\text{CO}_2$  in uzaklaşması ile bir karbon eksikliği olan aldehitlere parçalanırlar. Strecker aldehitleri yardımcı lezzet bileşikleri olarak önemlidirler. Fakat furfuralerle ve diğer dehidrasyon ürünleri ile melanoidinleri oluştururlar (HURRELL, 1982).

Bu reaksiyonların basitleştirilmiş bir şeması şekil 1'de görülmektedir.



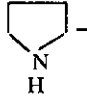
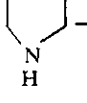

Şekil 1. Maillard reaksiyonlarının basitleştirilmiş şeması (HURRELL, 1982).

Çizelge 2, basit amino asitlerden oluşmuş uçucu Strecker aldehitlerini ve panellerde tesbit edilen aromaları özetlemektedir.

Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış aynı reaksiyon karışımlarında oluşmuş farklı aromalar görülmektedir. Maillard reaksiyonları ile oluşan gıda lezzet maddelerinin çeşitlerini artırma olanakları çok fazladır. Maillard reaksiyonları sırasında oluşan uçucu bileşikler şöyle özetlenebilir (NURSTEN, 1986; FORS 1983).

(1) Basit şekerlerin dehidrasyon/ fragmentasyon ürünleri	(2) Basit amino asit parçalanma ürünleri	(3) Daha sonraki reaksiyonlar sırasında oluşan uçucu bileşikler
Furanlar Pironlar Siklopentener Karboniller Asitler	Aldehitler Kükürtlü bileşikler	Piroller Piridinler İmidazoller Pirazinler Oxazoller Tiyazoller Aldol kondensasyonu sonucu oluşan maddeler.

Çizelge 2.  $\alpha$  aminoasit + glükoz (1 + 1) karışımının ısıtılmasıyla elde edilen tat ve lezzet vericiler  
(SCALLENBERGER VE BIRCH, 1975; HODGE, 1967).

$\alpha$ aminoasit	Formül $R.CH(NH_2)COOH$ R=	Uçucu Strecker aldehiti RCHO	Panelde kaydedilmiş aroma	
			100°C de	180°C de
-			-	Karamel
Glisin	H-	Formaldehit	Karamel	Yanık şeker
$\alpha$ -Alanin	CH <sub>3</sub> -	Asetaldehit	Karamel, tatlı	Yanık şeker
$\alpha$ -Amino bütirik	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> -	Propionik	Karamel Akçaağaç şurubu	Yanık şeker
Valin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	İzobütrik	Çavdar ekmeği	Keskin çikolata
Lösin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> -	İzovalerik	Tatlı, çikolata, Kızarmış ekmek	Yanık peynir
İzolösin	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	2-Metil butanol-1	Küflü, Meyve aromalı	Yanık peynir
Serin	HO.CH <sub>2</sub> -	Glikolik	Akçaağaç şurubu	
Treonin	CH <sub>3</sub> CHOH	Laktik	Çikolata	Yanık
Metionin	CH <sub>3</sub> S.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> -	Metional	Patates	Patates
Fenilglisin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Benzaldehit	Acıbadem	
Fenilalanin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub>	$\alpha$ -Toluik	Menekşe Gül kokusu	Menekşe, Leylak
Tirozin	HO.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>2</sub>		Karamel	
Prolin			Yanık Protein	Hoş, ekmek aromast
Hidroksiprolin	HO 		Patates	
Histidin			-	Mısır ekmeği. kiler kokusu
Arginin	H <sub>2</sub> NC.NH.NH.(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Kiler kokusu	
Lisin.HCl	H <sub>2</sub> N.(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		-	Ekmek-gibi
Aspartik	HOOC.CH <sub>2</sub> -		Akide şekeri	Karamel
Glutamik	HOOC.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> -		Karamel	Yanık şeker
Glutamin	H <sub>2</sub> N.CO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> -		Çikolata, hoş	Tereyağı-şekerden yapılmış şekerleme
Sistein	HS.CH <sub>2</sub>		Sülfid, et gibi	
Sistin	-CH <sub>2</sub> .S.S.CH <sub>2</sub> -		Sülfid, Yanmış hindi derisi	

Piranonlar, furanonlar ve diğer benzer bileşikler furanoid yapıda siklik eterlerdir. Esmerleşme reaksiyonlarına uğrayan karbonhidratların kondensatlarında bulunurlar. Furan türevleri duyuşsal olarak önemli aroma bileşikleridir. Tatlı, meyvemsi, fındık lezzetinde veya karamel benzeri koku verirler. Furanların etsi koku ve tad özellikler yoktur fakat kavurma veya ızgara etlerin genel kokusuna katkıda bulunurlar. Bazı fonksiyonel gruplu furan türevleri daha düşük homologları ile kıyaslandığında artan bir koku şiddetine sahiptirler (FORS, 1983).

Taze gıdalarda piroller bulunmamasına rağmen çeşitli gıdalarda 50 kadar bu gruptan bileşik teşhis edilmiştir. Piroller aroma açısından fazla önemli değildir, fakat etlerin istenmeyen kokuları ile ilgili oldukları saptanmıştır (MAGA, 1981).

Piridinler kahve, arpa ve ızgara kuzu etinde bulunurlar. Aroma oluşturuıcı olarak önemleri sınırlıdır (FORS, 1983).

Pirazinler lezzet bileşikleri arasında önemli bir grubu oluştururlar. Hoş ve istenen gıda aroması verirler. Alkil türevleri ızgara edilmiş fındık benzeri duyuşsal izlenimler verir. Asetil pirazinler lezzet ajanları arasında temel bir yere sahiptirler. Karakteristik ızgara tadı ve patlamış mısırı anımsatan tadları vardır (MAGA VE SIZER, 1973).

Sülfür içeren uçucu bileşikler pek çok gıdanın genel lezzeti üzerine hem hoş hem de hoş olmayan etki yaparlar. Çeşitli gıdalarda 60 dan fazla tiyole rastlanmıştır. Bazı istisnalar hariç hoş olmayan duyuşsal özellikleri vardır. Eşik değerleri milyonda bir veya daha düşük düzeydedir.

Tiyofenlerin çoğu et kaynaklı ürünlerin bileşenleri olarak tanımlanmıştır. bu grup üzerindeki duyuşsal çalışmalar henüz yeni olduğu için fazla veri yoktur (Fors, 1983).

Oxazoller ve oxazolinlerin varlığı sadece kahve, kakao, et ürünleri, arpa ve soyasosu gibi birkaç gıdada bulunmuştur. Bu konuda fazla bilgi yoktur.

Tiyazollerde hem azot hem de kükürt içeren heterosiklik halkalar olduğu için pek çok bakımdan çok özel bileşiklerdir. Kahve ve etten izole edilmişlerdir. Alkil türevlerinin fındıgımsı ve sebzemsi kokuları vardır (FORS, 1983).

## KAYNAKLAR

- ANET, E.F.L.J. 1964. 3. Deoxyglycosuloses. *Advan. Carbohydrate Chem.* 19, 181-218.
- BRYCE, D.J.; GREENWOOD, C.T. 1963. The thermal degradation of starch. Part-II. *Die Starke* 15, 285-290.
- ELLIS, G.P. 1959. The Maillard reaction. *Advan. Carbohydrate Chem.* 14, 63-134.
- FORS, S. 1983. Sensory properties of volatile Maillard reaction products and related compounds. *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*. Ed. by G.R. Waller, M.S. Feather, ACS Symposium Series 215, American Chemical Society, Washington DC. p.185-286.
- G.R. WALLER and M.S. FEATHER. *American Chemical Society*. p. 185.
- HODGE, J.E. 1953. Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agr. Food Chem.* 1, 928-943.
- HODGE, J.E. 1967. Örgin of flavor in foods, nonenzymatic browning reactions. *The Chemistry and Physiology of Flavors*. Ed. by H.W. Schutz; E.A. Day; L.M. Libbey. The Avi Publishing Company, Inc. Westport Connecticut. p. 465-491.
- HURREL, R.F. 1982. Maillard reaction in flavour. *Food Flavours Part A*. Ed. by I.D. Morton and A.J. Macleod. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. p. 399-423.
- MAGA, J.; SIZER, C. 1973. Pyrazines in foods. *J. Agric. Food Chem.* 21:22-30.
- MAGA, J. 1981. Pyroles in foods. *J. Agric. Food Chem.* 29(4): 691-694.
- NURSTEN, H.E. 1986. Aroma compounds from the Maillard Reaction. *Developments in Food Flavours*. Ed. by G.G. Birch and M.G. Lindley. Elsevier Science Publishing Co., Inc. London. p. 173-191.
- REYNOLDS, T.M. 1963. Chemistry of nonenzymatic browning. I. The reaction between aldoses and amines. *Advan. Food Res.* 12, 1-52.
- REYNOLDS, T.M. 1965. Chemistry of nonenzymatic browning. II. *Advan. Food Res.* 14, 168-283.
- SCHALLENBERGER, R.S.; BIRCH, G.G. 1975. Sugar Chemistry. The Avi Publishing Company, Inc. Westport Connecticut, p. 169.
- SPECK, J.C. 1958. The Lobry de Bruyn-Alder da van Ekenstein Transformation, *Advan. Carbohydrate Chem.* 13, 63-103.
- TERANISHI, R.; BUTTERY, R.G. 1985. Chemical changes in flavor components during processing. *Chemical Changes in Food During Processing*. Ed. by T. Richardson and J.W. Finley. Avi Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, P. 327-346.
- TRESSL, R.; GRÜNEWALD, K.G.; SILWAR, R.; BAHRI, D. 1979. Chemical formation of flavor substances. *Progress in Flavour Research*. Ed. by, D.G. Land and H.E. Nursten, Applied Science Publishers Ltd. London. p. 197-213.