

MAİLLARD REAKSİYONUNUN MODEL ÇALIŞMALARI

Kudret AKPINAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

T 1120

2000

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAİLLARD REAKSİYONUNUN MODEL ÇALIŞMALARI

Kudret AKPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 21/6/2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (100) not takdir edilerek
Oybirliği/Özellikle ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Güler AYRANCI
(Danışman)

Prof. Dr. Tevfik BARDAKÇI.....

Prof. Dr. Muharrem CERTEL.....

ÖZET

MAİLLARD REAKSİYONUNUN MODEL ÇALIŞMALARI

Kudret AKPINAR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Güler AYRANCI

Mayıs 2000, 83 Sayfa

Maillard reaksiyonu gıdalarda amino asitler ve indirgen şekerler arasında meydana gelen ve çok karmaşık basamaklara sahip bir reaksiyondur. Belirtilen reaktantlar arasında başlayan reaksiyon, dehidrasyon, halkalanma, yoğunlaşma, izomerizasyon ve yeniden düzenlenmelerin olduğu basamaklardan geçerek son ürün olarak azot içeren polimerler olan melanoidinleri meydana getirir. Maillard reaksiyonu gıdalarda çok çeşitli tatlar, aroma bileşikleri ve renk oluşturur ve özellikle ısıtma işlemi uygulanarak hazırlanan gıdalarda etkilidir.

Maillard reaksiyonunu etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar başta sıcaklık olmak üzere, uygulanan sıcaklık süresi, pH, su aktivitesi, reaktantın türü ve konsantrasyonunun oranı, elektrolitlerin varlığı ve herhangi bir inhibitörün varlığıdır.

Maillard reaksiyonu üzerinde pek çok araştırmalar yapılmıştır. Bunlardan bir kısmı reaksiyonun kinetiğinin anlaşılabilmesi içindir ve bu amaçla araştırmacılar model sistemler üzerindeki çalışmalara yönelmektedir.

Bu çalışmada L-lisin, L-sistein, L-alanin ve L-serin amino asitlerin D-glukoz monohidrat ile verdiği Maillard reaksiyonunun kinetiği çalışılmış ve bu amino asitlerin toplamsal özellikleri araştırılmıştır.

Aktivasyon enerji değerleri lisin/glukoz sistemi için $E_a=114.2\pm 12$ kJ/mol, sistein/glukoz sistemi için $E_a=123.5\pm 12$ kJ/mol, alanin/glukoz sistemi için $E_a=111.7\pm 12$ kJ/mol, serin/glukoz sistemi için $E_a=125.3\pm 12$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Herbir amino asit için tespit edilen aktivasyon enerjisi değerlerine göre amino asitlerin reaktivite sırası alanin \approx lisin $>$ sistein \approx serin olarak belirlenmiş ve bu sıralamanın diğer çalışmalarla belli bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Amino asitlerin net bir toplamsal etki göstermedikleri saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Maillard Reaksiyonu, Enzimsiz Kararma Reaksiyonu, Maillard Model Sistemleri.

JÜRİ: Prof. Dr. Güler AYRANCI

Prof. Dr. Tevfik BARDAKÇI

Prof. Dr. Muharrem CERTEL

ABSTRACT
MODEL STUDIES ON MAILLARD REACTIONS

Kudret AKPINAR

M.S. in Chemistry

Adviser: Prof. Dr. Güler AYRANCI

May 2000, 83 pages

The Maillard reaction is a reaction which takes place between amino acids and reducing sugars in foods and it has very complex reaction steps. The reaction that starts with these reactants continues with dehydration, cyclization, condensation, isomerization and rearrangement steps and produces the final product nitrogen-containing polymers, called melanoidins. Maillard reaction creates many different tastes, aroma compounds and colors in foods and is effective especially in foods that are prepared by heating processes.

There are many factors which affect Maillard reaction. These are, starting with temperature, the duration of heat application, pH, amount of moisture, types and ratio of the concentration of reactants, presence of electrolytes or any inhibitors.

Many researches have been performed on Maillard reaction. Part of these are for the understanding of the kinetics of the reaction and the researchers prefer working on model systems for this purpose.

In this work, the kinetics of the Maillard reaction between D-glucose monohydrate and the amino acids L-lysine, L-cysteine, L-alanine and L-serine have been studied and the additive effect of these amino acids were examined.

Results have led to the conclusion that the activation energies for lysine /glucose, cysteine/glucose, alanine/glucose and serine/glucose model systems were 114.2 ± 12 kJ/mole, 123.5 ± 12 kJ/mole, 111.7 ± 12 kJ/mole, and 125.3 ± 12 kJ/mole, respectively. According to the values of the activation energies, reactivities of the amino acids studied were found as alanine \approx lysine $>$ cysteine \approx serine; which are reasonably in agreement with other works. Amino acids were not found to show a clear additive effect in these reactions.

KEY WORDS: Maillard Reactions, Nonenzymatic Browning Reactions, Maillard Model Systems

COMMITTEE: Prof. Dr. Güler AYRANCI

Prof. Dr. Tevfik BARDAKÇI

Prof. Dr. Muharrem CERTEL

ÖNSÖZ

İnsanlar tarihin ilk çağlarından bu yana, Maillard reaksiyonlarını bilmeseler bile gıda maddelerini pişirdikten sonra yemenin daha lezzetli olduğunu biliyorlar ve birçoğunu çeşitli şekillerde pişirerek tüketiyorlardı. Maillard reaksiyonlarının keşfinden sonra ise, bu konuda yapılan sayısız çalışmalar sonucu, pişirme ile oluşan ve lezzet zevki oluşturan birçok tat ve kokunun bu reaksiyon yoluyla açığa çıktığı anlaşılmış ve kısa zamanda gıda endüstrisinde ilgi odağı olmuştur. Bunun yanında Maillard reaksiyonu sürecinde toksik ve mutajen bileşiklerin açığa çıkması, proteinlerin sindirilebilirliğinin azalması ve gıdanın kalitesinde düşüşe sebep olması da zamanla farkedildiğinden, bu reaksiyonun oluşum basamaklarını anlamak ve kontrol etmek son derece önem kazanmıştır. Başta Maillard reaksiyonları olmak üzere, gıdalarda diğer bozucu reaksiyonları da bilmek ve kontrol edebilmek, uygun depolama ve ambalajlama şartlarının ve raf ömrünün doğru tespit edilmesini sağlayacaktır. Bu da hazır gıda maddeleri üretiminin yaygınlaştığı şu günlerde son derece önemlidir.

Gıda sistemlerinde oluşan reaksiyonları takip etmek ve anlamak çok zor ve karmaşık olduğundan bu konuda en uygun ve nispeten daha kolay olan, model sistemlerle çalışmaktır. Gıdalarda reaksiyona girebilecek bileşiklerin ve ortam koşullarının çeşitli oluşu model çalışmaların da çok geniş tutulmasını gerektirmektedir.

Bana bu konuda çalışma olanağı sağlayan ve çalışma süreci içerisinde her konuda destek veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Güler AYRANCI'ya (Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi), bölümümüzün diğer öğretim üyelerine ve projemize destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım.

Kudret AKPINAR

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İlk Maillard Reaksiyonları.....	2
1.2. İleri Maillard Reaksiyonları.....	4
1.3. Son Maillard Reaksiyonları.....	6
1.4. Maillard Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler.....	9
1.4.1. Sıcaklık ve ısıtma süresinin etkisi.....	9
1.4.2. Su aktivitesinin etkisi.....	9
1.4.3. PH'ın etkisi.....	10
1.4.4. Reaktantların etkisi.....	11
1.4.5. Metal iyonlarının varlığı.....	12
1.5. Maillard Reaksiyonu ve Gıdalarda Aroma ve Tat Oluşumu.....	13
1.5.1. Renk oluşumu.....	15
1.6. Mikrodalga Isıtma Koşullarında Maillard Reaksiyonu.....	17
1.7. Maillard Reaksiyonu Ürünlerinin Antioksidant Etkisi.....	18
1.8. Enzimli Kararmayı Önlemede Maillard Ürünler.....	19
1.9. Mutajen Oluşumu.....	20
1.10. Maillard Reaksiyonunun Model Çalışmaları.....	21
1.11. Maillard Reaksiyonunun Kinetik Değerlendirmesi.....	21
1.12. Araştırmanın Amacı.....	26
2. MATERYAL VE METOT.....	27
2.1. Materyal.....	27
2.2. Metot.....	28
3. BULGULAR.....	30
4. TARTIŞMA.....	63
5. SONUÇ.....	68
6. KAYNAKLAR.....	71
7. EKLER.....	76
Ek-1. Şekil 3 1-3 20'teki grafiklere ait veriler.....	76
Ek-2. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması.....	78
Ek-3. Şekil 3 25-3.54'teki grafiklere ait veriler.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Maillard Reaksiyonu.....	3
Şekil 1.2. İlk Maillard Reaksiyonları.....	3
Şekil 1.3. Maillard Reaksiyonunun başlangıç basamakları.....	4
Şekil 1.4. Amadori bileşiklerinin parçalanması.....	5
Şekil 1.5. Strecker parçalanması yoluyla pirazinlerin oluşumu.....	6
Şekil 1.6. Melanoidinlerin oluşumundaki polimerleşme tipleri.....	7
Şekil 1.7. Kompleks Makromoleküler Melonoidin yapısı.....	8
Şekil 1.8. Maillard reaksiyonu ile oluşan tat bileşiklerinin sınıflandırılması.....	14
Şekil 1.9. Azotlu heterohalkalı bileşikler.....	15
Şekil 1.10. Maillard reaksiyonu ile tat bileşiklerinin oluşması.....	16
Şekil 1.11. Maillard reaksiyonu sürecinde reaktantların ve oluşan bileşik türlerinin konsantrasyonları.....	23
Şekil 1.12. Maillard reaksiyonunun genel basamaklarının kinetik şeması	
Şekil 2.1. Bu çalışmada kullanılan amino asitlerin açık formülleri.....	27
Şekil 3.1. 1 ml 1 M lizin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	30
Şekil 3.2. 1 ml 1 M lizin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	31
Şekil 3.3. 1 ml 1 M lizin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	31
Şekil 3.4. 1 ml 1 M lizin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	32
Şekil 3.5. 1 ml 1 M lizin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	32
Şekil 3.6. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	33
Şekil 3.7. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	33
Şekil 3.8. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	34

Şekil 3.9. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	34
Şekil 3.10. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	35
Şekil 3.11. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbands grafiği	35
Şekil 3.12. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	36
Şekil 3.13. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	36
Şekil 3.14. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	37
Şekil 3.15. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	37
Şekil 3.16. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	38
Şekil 3.17. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	38
Şekil 3.18. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	39
Şekil 3.19. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği.....	39
Şekil 3.20. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbands-zaman grafiği	40
Şekil 3.21. Lisin/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği	41
Şekil 3.22. Sistein/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği	41
Şekil 3.23. Alanin/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği	42
Şekil 3.24. Serin/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği	42
Şekil 3.25. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	43
Şekil 3.26. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	44

Şekil 3.27. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	44
Şekil 3.28. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	45
Şekil 3.29. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	45
Şekil 3.30. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	46
Şekil 3.31. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	46
Şekil 3.32. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	47
Şekil 3.33. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	47
Şekil 3.34. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	48
Şekil 3.35. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	48
Şekil 3.36. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	49
Şekil 3.37. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	49
Şekil 3.38. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	50
Şekil 3.39. 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	50
Şekil 3.40. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	51
Şekil 3.41. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	51
Şekil 3.42. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği	52

Şekil 3.43. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	52
Şekil 3.44. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	53
Şekil 3.45. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	53
Şekil 3.46. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	54
Şekil 3.47. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	54
Şekil 3.48. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	55
Şekil 3.49. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	55
Şekil 3.50. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	56
Şekil 3.51. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	56
Şekil 3.52. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	57
Şekil 3.53. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	57
Şekil 3.54. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği.....	58
Şekil 3.55. Lisin/Sistein/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği.....	59
Şekil 3.56. Lisin/Alanin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği.....	59
Şekil 3.57. Lisin/Serin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği.....	60
Şekil 3.58. Sistein/Alanin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği.....	60
Şekil 3.59. Sistein/Serin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği.....	61
Şekil 3.60. Alanin/Serin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Lisin/Glukoz, Sistein/Glukoz, Alanin/Glukoz ve Serin/Glukoz sistemlerine ait değişik sıcaklıklardaki k (Adk^{-1}) hız sabiti değerleri.....	40
Çizelge3.2. Lisin/Glukoz, Sistein/Glukoz, Alanin/Glukoz ve Serin/Glukoz sistemlerine ait aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri	43
Çizelge 3.3. Şekil 3.25-54'te sunulan grafiklere ait k (A dk^{-1}) hız sabiti değerleri.....	58
Çizelge 3.4. Şekil 3.25-54'te grafikleri sunulan model sistemlere ait aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri.....	62
Çizelge 9.1. 1 M Lisin (1 ml) ve 1 M Glukozun(3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	78
Çizelge 9.2. 1 M Sistein (1 ml) ve 1M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri	78
Çizelge 9.3. 1 M Alanin (1 ml) ve 1M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	79
Çizelge 9.4. 1 M Serin (1 ml) ve (3 ml) 1 M Glukoz reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	79
Çizelge 9.5. 1 M Lisin (1 ml) , 1 M Sistein (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	82
Çizelge 9.6. 1 M Lisin (1 ml) , 1 M Sistein (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	82
Çizelge 9.7. 1 M Lisin (1ml) , 1M Alanin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri:.....	83
Çizelge 9.8. 1 M Lisin (1 ml) , 1 M Alanin (3 ml) ve 1M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	83
Çizelge 9.9. 1 M Lisin(1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	83
Çizelge 9.10. 1 M Lisin (1 ml), 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	84
Çizelge 9.11. 1 M Sistein (1 ml), 1 M Alanin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri.....	84

Çizelge 9.12. 1 M Sistein (1 ml) , 1 M Alanin (1 ml) ve 1M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri.....	84
Çizelge 9.13. 1 M Sistein (1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri.....	85
Çizelge 9.14. 1 M Sistein (1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri.....	85
Çizelge 9.15. 1 M Alanin (1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri.....	85
Çizelge 9.16. 1 M Alanin (1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri.....	86

1. GİRİŞ

Maillard reaksiyonları ilk olarak Fransız kimyager Louis Camille Maillard tarafından glisin ve glukoz arasındaki reaksiyonun incelenmesi ile keşfedilmiştir (1912-1917). Bu reaksiyonlar amino asitler ve indirgen şekerler arasında gerçekleşen ve oldukça kompleks mekanizmalara sahip reaksiyonlardır. Amino asitler ile indirgen şekerler arasında başlayan reaksiyonlar karmaşık bir dizi mekanizmayı takip ederek en son ürün olarak azot içeren ko-polimerlerden oluşan (melanoidinler) kahverengi pigmentleri meydana getirirler. Bu kahverengi pigmentlerin oluşumu gıdalarda bazı durumlarda örneğin gıdaların fırında kızartılmalarında, kakao ve kahvenin kavrulmasında, etin pişirilmesinde istenen bir özelliktir. Diğer yandan meyve sularında, süt ve bazı süt ürünlerinde, taze veya kurutulmuş sebze ve meyvelerde ise kararma, yani kahverengi pigmentlerin oluşması istenmez.

Bu reaksiyonların Maillard tarafından keşfedilmesi gıdalarda renk ve lezzetin oluşumu konusunda çarpıcı bir gelişmedir. O zamandan beri bu reaksiyonlar Maillard reaksiyonları olarak adlandırılmakta ve gıda kimyasında önemli bir ilgi odağını oluşturmaya devam etmektedir. Yine o zamandan bu yana bu reaksiyonu konu alan çok sayıda çalışma yapılmış ve yayınlanmıştır. Hodge'nin derleyip özetlediğine göre araştırmacıların en başta ilgilendikleri kısım, gıdaların kararması ve lezzetleri çerçevesindedir. Sonraları Maillard reaksiyonunun etkilerinin besinsel ve fizyolojik özellikleri ve bir o kadar da antioksidant aktivite ve proteinlerin fizikokimyasal özelliklerindeki değişiklikler üzerine yapılan çalışmaların sayısı artmıştır. Bu reaksiyonlara ait son zamanlardaki çalışmalar gıda güvenliği sorunlarını (örneğin mutajen oluşumu gibi), proteinlerin in vivo kimyasını, şeker hastaları ve yaşlılarla yapılan çalışmalarını içerecek şekilde genişletilmiştir (Namiki 1988).

Günlük beslenmemizde tükettiğimiz gıdalar hoşta giden tadlar veren çok miktarda düşük molekül ağırlıklı (amino asitler, şekerler ve yağ asitleri gibi) bileşikler içerir. Gıdanın hoş tadını sadece bu bileşenler vermez ama, amino- karbonil reaksiyonlarının bir sonucu olarak, gıda doğru bir şekilde pişirildiği, işlendiği veya depo edildiği takdirde, iştah açıcı koku ve rengin de kaynağıdır. Yemek kültürümüzün

uzun tarihi boyunca, insanlar bu reaksiyonu kontrol etmek için materyallerin birleştirilmesi ve seçilmesi, ve işleme koşulları hususunda çeşitli tekniklere ulaşmışlardır. Fermente edilmiş Doğu yiyecekleri, özellikle amino asitler, peptidler, proteinler ve şekerlerden meydana gelen ve işlem sırasında karmaşık etkileşimlerden dolayı iyi tat ve renk oluşumu ile sonuçlanan soya sosu ve miso (fasülye ezmesi) iyi örneklerdir (Namiki 1988).

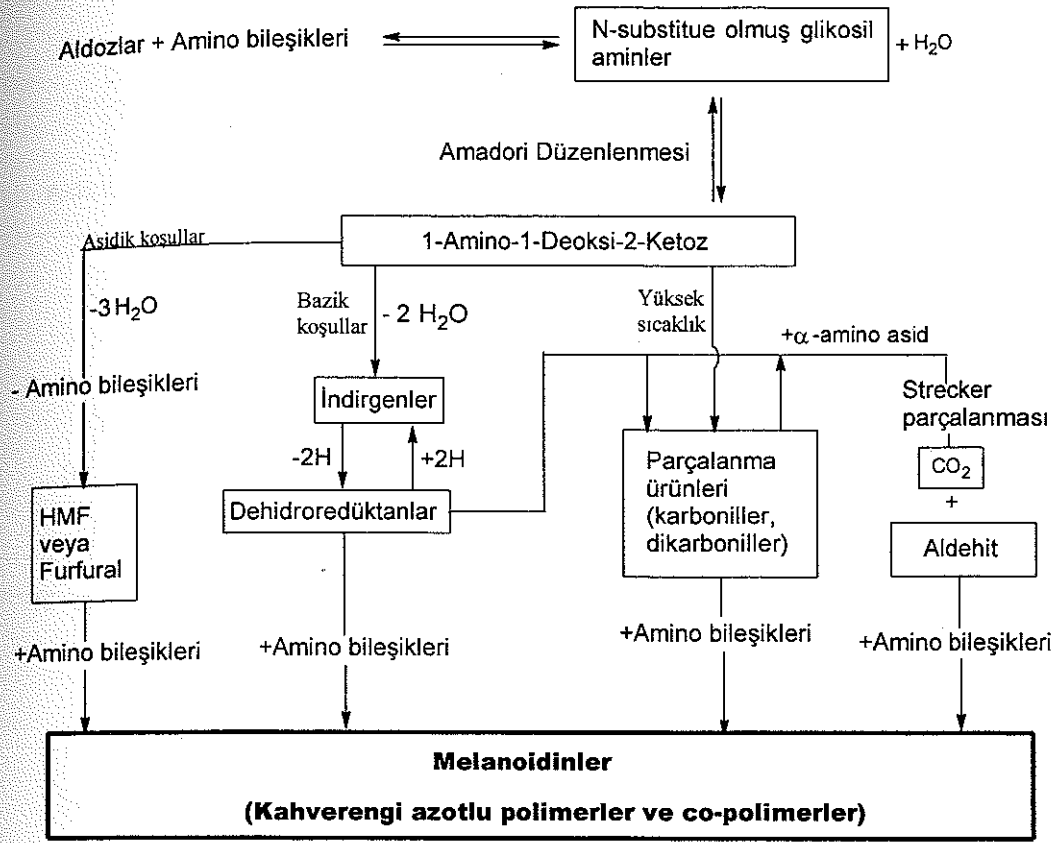
Biyolojik kompozisyonların kompleksliğine ve çok büyük çeşitlilik arzetmelerine rağmen, tüm biyolojik sistemlerin olduğu kadar, gıdalarında ana bileşenleri sadece proteinler, polisakkaritler ve lipitlerdir. Bu bileşenlerin fonksiyonel grupları genellikle $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ ve $-CHO$ ile sınırlıdır. Bu gruplar direkt olarak enzimleri aracılığıyla tek adımda tersinir yoğunlaşma (kondensasyon) ile polimerik biyolojik bileşenlerin oluşumundan sorumludurlar (Namiki 1988).

Maillard reaksiyonu nemlenmiş kuru gıdalar için ve orta düzeyde nem içeren gıdalar için başlıca bozucu reaksiyondur. Bu reaksiyonun tanımlanabilmesi gıdaları koruma metotları oluşturmak açısından faydalı olacaktır (Warmbier vd 1976).

Maillard reaksiyonlarının mekanizması Hodge tarafından özet olarak Şekil 1.1.'deki gibi gösterilmektedir (O'Brien ve Morrissey 1989, Ames 1998). Maillard reaksiyonu halkalanma reaksiyonları, dehidrasyonlar, yeniden düzenlenmeler, izomerizasyonlar ve daha birçok yoğunlaşma reaksiyonlarından oluşan ara basamaklardan meydana gelir. Bu reaksiyonlar bazı araştırmacılar tarafından İlk Maillard reaksiyonları, İleri Maillard Reaksiyonları ve Son Maillard Reaksiyonları olmak üzere üç aşamada incelenmektedir (Mauron 1981).

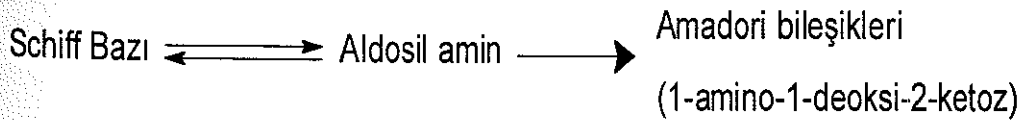
1.1. İlk Maillard Reaksiyonları

Amino asit ve indirgen şekerler arasındaki karbonil-amino reaksiyonu ile başlayan ilk adım, indirgen karbohidratın karbonil grubu ile protein veya amino asidin serbest amino grubu arasında gerçekleşen basit bir yoğunlaşma reaksiyonudur. Burada oluşan yoğunlaşma (kondensasyon) ürünü hızlıca bir su molekülü verir ve Schiff bazına



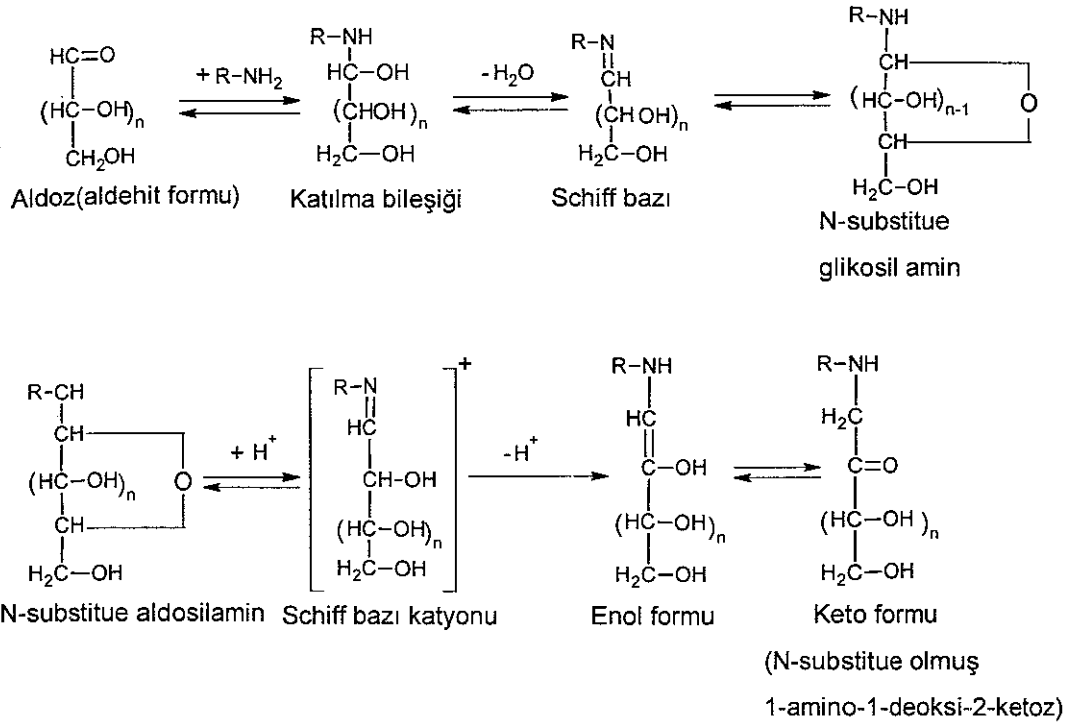
Şekil 1.1. Maillard Reaksiyonu

dönüşür ve ardından halkalanma ile N-substitue olmuş glikosilamine döner. Buraya kadar reaksiyon tersinir olup, glikosilamin hidroliz olarak ana bileşenlerinin sulu çözeltisi haline de dönüşebilir. (Şekil 1.2.)



Şekil 1.2. İlk Maillard Reaksiyonları

Maillard reaksiyonlarının en önemli basamağı veya kilit basamağı Amadori düzenlenmeleridir. Bu basamak aldozlardan ketozlara dönüşümün gerçekleştiği basamaktır (Şekil 1.3.)



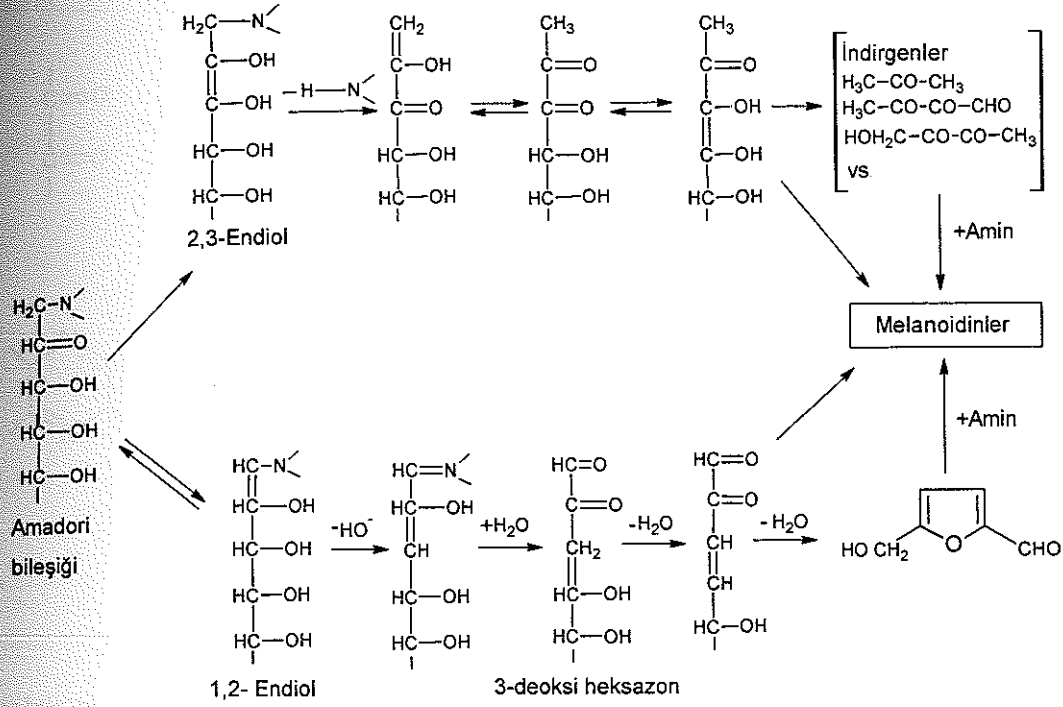
Şekil 1.3. Maillard Reaksiyonunun başlangıç basamakları

1.2. İleri Maillard Reaksiyonları

Hodge'nin klasik şemasına göre, bu kısımdaki Maillard reaksiyonları için üç ana gidiş yolu verilmiştir. Bunlardan ikisi direkt olarak başlar, diğeri ise dolaylı olarak Amadori ürünlerinden başlar. Amadori düzenlenmelerinin süphesiz bir şekilde, reaksiyonu, kararma tepkimelerine doğru götürmeye son derece meyilli bir basamak olduğu bildirilmektedir. Bugün, bu basamaklardaki aktif ara ürünlerin de amino deoksiketozların farklı enol formları olduğu bilinmektedir (Mauron 1981).

Birinci gidiş yolunda 1-amino-1-deoksi-2-ketoz tersinir olarak 2,3 pozisyonuna enolize olur ve amin C1'den (1. karbondan) metil dikarbonil ara ürüne elimine olur ki daha sonra da C-metil aldehytler, keto-aldehytler, dikarboniller ve redüktantlar gibi parçalanma ürünleri verirler. Reaksiyon ürünleri asetaldehyt, piruvaldehyt, diasetil ve asetik asit gibi bileşikler içerir (Mauron 1981).

İkinci yol; Amadori ürünü olan 1,2-endiol formundan, C3'teki (3. karbon) hidroksi grubunun eliminasyonu ve 3-deoksiheksazon'a su katılmasından sonraki, C1 deaminasyon ürünü ile başlar. Dehidrasyon'dan sonra 2-furaldehitler gibi tat bileşikleri oluşumu meydana gelir (Şekil 1.4.)

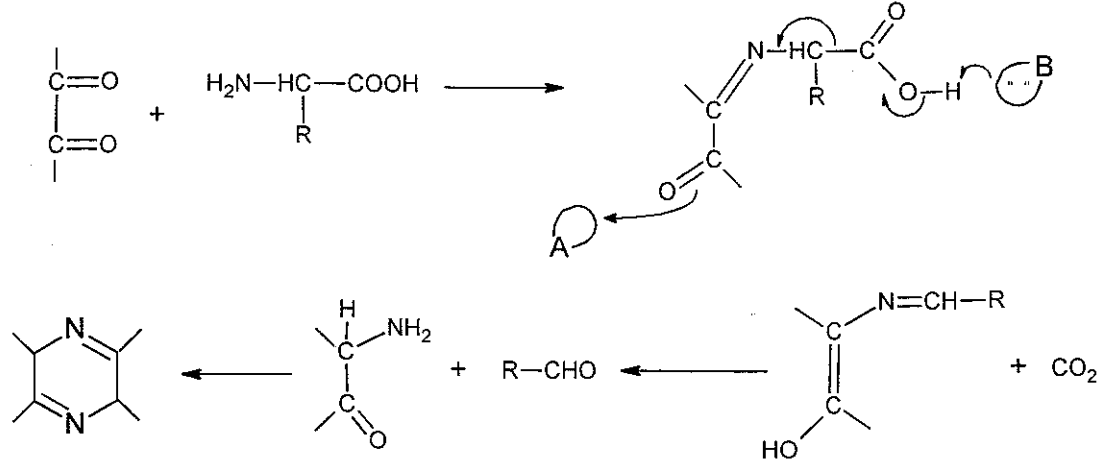


Şekil 1.4. Amadori bileşiklerinin parçalanması

Her iki yoldaki reaksiyonlar bu birincil ara ürünlerin oluşumunu izler ve çok karmaşık olup henüz tam anlaşılammıştır. Son olarak azot içeren koyu kahverengi pigmentlerin oluşumu ile sonlanır ki bunların aldol yoğunlaşması (kondensasyonu), aldehit-amino polimerizasyonu ve heterohalkalı azotlu bileşiklerin (piridinler, piroler, pirazinler gibi...) oluşumu ile ilgili olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşikler de gıdaların fırında ısıtılmalarıyla oluşan tattan sorumludurlar (Mauron 1981).

Üçüncü yol ise Strecker degradasyonudur ki (Şekil 1.5.) bu basamak amino asitlerin α -dikarbonillerle oksidatif degradasyonu ve, birinci ve ikinci yollarda Amadori bileşiklerinin bozulmasıyla açığa çıkmış diğer konjuge dikarbonil bileşiklerinin oksidatif degradasyonu ile ilgilidir. Strecker degradasyonunda amino asitler kolayca

dekarboksile olmuş ve amino asit türevlerine enolize olmuş Schiff bazlarından oluşan α -dikarbonil bileşikleri ile reaksiyon verir. Reaksiyonun net sonucu bir trans aminasyondur ve bunun da melanoidinlere azotun katılması açısından önemli olabileceği bildirilmektedir. Maillard reaksiyonları süresince Strecker degradasyonu esnasında da amino asitlerin karboksil gruplarından kaynaklanan birçok karbondioksit



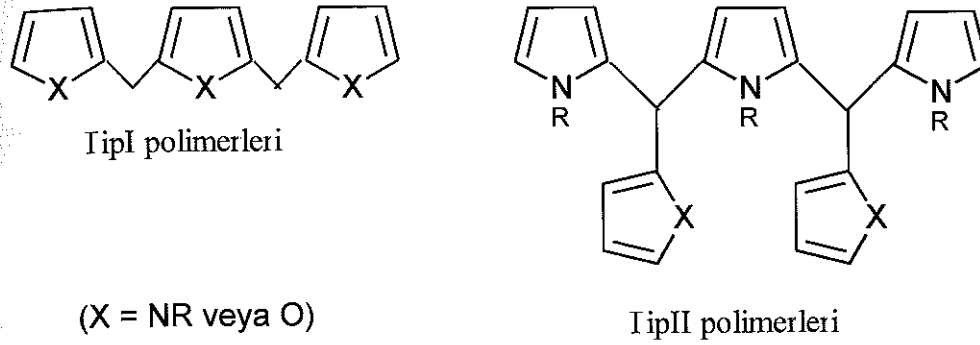
Şekil 1.5. Strecker parçalanması yoluyla pirazinlerin oluşumu

molekülü ayrılır. Strecker aldehitlerinin lezzet bileşiklerinin oluşumuna yardımcı oldukları fakat aynı zamanda kendi aralarında, furfuralerle ve diğer dehidrasyon ürünleriyle yoğunlaşmaya (kondensasyona) girerek melanoidinleri oluşturdukları bilinmektedir (Mauron 1981).

1.3. Son Maillard Reaksiyonları

Maillard reaksiyonlarında üçüncü ve son faz kahverengi pigmentlerin açığa çıktığı basamaktır. Pigmentler azot içeren aminler ile aldozlar arasındaki reaksiyondan izole edilebilmişlerdir. Bunların bazıları suda çözünen, bazıları az çözünen ve geri kalanı hiç çözünmeyen pigmentlerdir. Pigment oluşumu ileri Maillard reaksiyonları sırasında oluşan birçok reaktif bileşiklerin polimerizasyonu sonucudur; özellikle doymamış karbonil bileşikleri ve furfural, suda çözünmeyen kahverengi pigmentleri oluşturur. Heterosiklik aminlerin kahverengi rengin gelişimine sebep teşkil ettiği düşünülmektedir. Kahverengi renk oluşumuna ek olarak, bu polimerizasyon

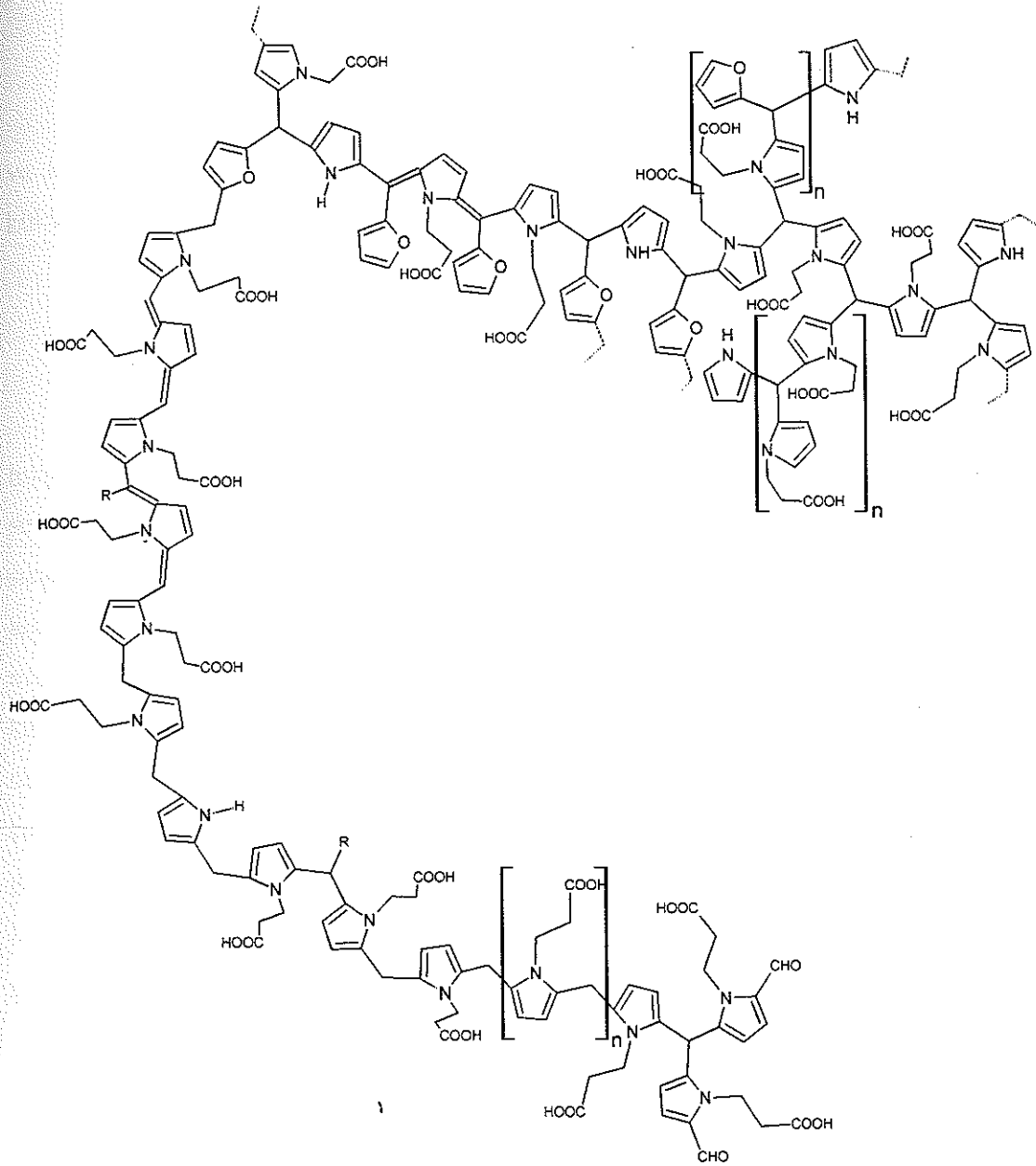
reaksiyonlarının kesin olarak, depolanmış gıdaların sertleşmesine öncülük ettiği bildirilmiştir (Mauron 1981). Tressl vd'nin (1998) bildirdiğine göre, şimdiye kadar düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin yapısı, pentozlar ve heksozlardan oluşmuş makro moleküller ve melanoidinlerin yapısı halen bilinmemektedir. Melanoidinlerin



Şekil 1.6. Melanoidinlerin oluşumundaki polimerleşme tipleri

spektroskopik özellikleri üzerine yayınlanmış çeşitli verilerden tahmin edilen şu ki; melanoidinlerin oluşumundaki anahtar ara ürünler kesin olarak piroller ve furanlardır. Bu çalışmada yapıları tanımlanan TipI ve TipII polimerlerinin (Şekil 1.6), doğal melanoidinlerin sadece farklı bir kısmını (veya alt yapılarını) gösterebileceği, karmaşık Maillard reaksiyonları esnasında doğal olarak aynı anda farklı yoğunlaşmaların oluşabileceği, üstelik, doymamış pirollerin Strecker aldehitleri kadar, kendilerinin de melanoidinleri bütünleyebileceği ve melanoidinin, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi kompleks makromoleküler bir yapıda olabileceği bildirilmiştir (Tressl vd 1998).

Maillard reaksiyonu ile yapılan çalışmalarda oluşan ara ürünlerin, son ürünlerin (melanoidinler), uçucu bileşiklerin ve belirli bir süre sonunda reaksiyona girmemiş reaktantların tespit edilmesinde, ayrıştırılmasında ve tanımlanmasında genellikle şu enstrümental analiz tekniklerinden faydalanılır: gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) (Yaylayan ve Kaminsky 1998, Tsai vd 1998), nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR) (Ames vd 1993), ¹³C NMR spektroskopisi (Hofmann 1998), UV-visible spektrofotometresi (Yaylayan ve Kaminsky 1998, Yaylayan ve Forage 1991,



Şekil 1.7. Kompleks Makromoleküler Melonoidin yapısı

Hofmann 1998, Pischetsrieder vd 1998), infrared spektroskopisi (IR) (Hofmann 1998), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Royle vd 1996, Yaylayan and Forage 1991, Pischetsrieder vd 1998) ve kapiler elektroforez (CE) (Royle vd 1998). Ayrıca bu teknikler birbiri ile veya başka tekniklerle kombine edilerek kullanılmıştır.

1.4. Maillard Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler

Maillard reaksiyonlarının sıcaklık, ısıtma süresi, su aktivitesi, pH, reaktant türü ve konsantrasyon oranı, elektrolitlerin ve herhangi bir inhibitörün varlığı (örneğin kükürtdioksit) gibi parametrelerden çok etkilendiği bilinmektedir.

1.4.1. Sıcaklık ve ısıtma süresinin etkisi

Sıcaklık ve ısıtma süresinin en önemli kriter olduğu ve sıcaklıkla reaksiyon hızının arttığı bizzat Maillard tarafından tespit edildiği bildirilmiştir. Maillard'tan sonra birçok araştırmacının da bu bulguyu doğruladığı bilinmektedir. Bir çalışmada, sıcaklığın 0'dan 80 °C'ye artmasıyla kazein-glukoz reaksiyonunda; amino grubundaki azotun azalmasının 40,000 kat arttığı gözlenmiştir. Isıtma süresi de kararma reaksiyonunu kontrol eden önemli bir faktördür. Genellikle verilen sıcaklıkta, kahverengi pigmentlerin oluşumunun artışı reaksiyon süresinin karesi ile doğru orantılıdır (Mauron, 1981). Aynı koşullar altında incelendiğinde reaksiyon hızını en çok etkileyen faktörün ise sıcaklık olduğu görülmüştür (Lerici vd 1990). Örneğin glukoz ve bir amino asidin steril edilmiş çözeltisi buzdolabında 2°C'de saklanmış ve iki hafta sonra hafif bir sarı rengin görülmeye başladığı tespit edilmiştir. Aynı durumun gıdalarda da buna paralel olduğu bildirilmektedir (Ledl ve Schleicher 1990).

1.4.2. Su aktivitesinin etkisi

Su, reaksiyonun başlaması için mutlak surette gereklidir; fakat aynı zamanda bir seri dehidrasyonlardan geçen kararma reaksiyonlarını da inhibe eder. Bu nedenle nem "%90" olduğunda kararma elde edilemez. Maksimum kararma "%30" nem içeriği olduğunda görülür. Bununla beraber ε-aminolisin miktarının azalması ile değerlendirildiğinde, azalmanın en fazla %15-18'lik nem yüzdesi düzeyinde iken olduğu da bildirilmiştir (Mauron 1981).

Yüksek a_w değerlerinde reaksiyon hızı düşük bulunmuştur, çünkü reaktantlar su ile seyrelmektedir. Düşük a_w değerlerinde ise, özellikle katı gıda ürünlerinde, reaksiyon, reaktantların hareketliliğinin azalmasından dolayı yavaşlamaktadır. Bu nedenle nem

düzeyi optimum düzeyde olmalıdır. Loncin, Karel ve Labuza maksimum reaksiyon hızına 0.6-0.7 a_w değerleri aralığında ulaşabileceğini bildirmişlerdir (Warmbier vd 1976, Fox vd 1983).

Bazı çalışmalarda kararma miktarı değişik sıvılar veya sıvı karışımları içinde ölçülmüştür. Örneğin Mustapha vd (1998) lizin ve ksiloz'un reaksiyonundan oluşan kararma miktarını suda, mısır yağında, gliserolde, farklı molekül ağırlıklarına sahip propilen glikollerde ve bu sıvıların karışımında incelemiştir. Suda kararmanın miktarının, reaktantların konsantrasyonunun üçüncü kuvveti ile orantılı olduğu görülmüştür. Gliserol ve propilenglikolde (MW 76) kararma miktarı sudaki reaktantların aynı miktarları için kıyaslandığında daha yüksek bulunmuştur. Mısır yağı ve polipropilenglikolde (MW 1200) ise kararma elde edilememiştir. Tüm örneklerde diğer sıvılara suyun eklenmesi ile kararma düzeyinin arttığı, bu artışın bir maksimuma kadar devam ettiği ve bu noktadan sonra fazla su katılması halinde kararmanın azaldığı bildirilmiştir.

1.4.3. pH'nın etkisi

pH'nın etkisi hakkında bazı araştırmalar, model sistemlerde ve gıdalarda, genel olarak düşük pH değerinde reaksiyonun inhibe edildiğini ve yüksek pH değerinde hızlandığını göstermiştir (O'Brien ve Morrissey 1989). Bir başka çalışmada bildirildiğine göre fosfat ve sitrat tamponu kullanıldığında, tampon kapasitelerinin geniş olmasından dolayı kararma hızı artmaktadır. Yani hem başlangıç pH değeri, hem de kullanılan tamponun kapasitesi Maillard reaksiyonunun hızına direk arttırıcı etki yapar. Reaksiyon hızının en yüksek olduğu pH değeri 10 olup, bu değerden sonra da düşmektedir. pH 10'dan sonra H^+ iyonunun azlığı, H^+ iyonu tarafından katalizlenen Amadori düzenlenmelerini yavaşlatır (Mauron 1981, Ashoor ve Zent 1984)). pH'nın etkisini incelerken bazı araştırmacılar renk yoğunluğundaki değişimi gözlemişlerdir. Bu çalışmaların sonuçlarına göre; model sistemler ısıtma ile kararma gösterirler fakat renk değişimi, 100°C'de ısıtılmış ve düşük pH değerindeki örneklerde ihmal edilebilir. Isıtılmış örneklerin renkleri çok açık sarıdan koyu kahverengiye kadar değişmektedir ve pek doğaldır ki bu değişim pH ya, nem içeriğine, sıcaklığa bağlıdır. pH'nın artmasıyla,

örnekler koyu renklere doğru değişim gösterirler (Bates vd 1998). Renk değişimi nem içeriğinin artmasıyla da hafifçe koyu renge doğru değişir fakat bu etkenin kararmayı etkileyen önemli faktörlerden olmadığı açıktır (Mustapha vd 1998).

Bir başka çalışmada da pH'nın Maillard reaksiyonu sürecinde pirazin oluşumuna etkisi glukoz-glisin model sisteminde incelenmiş, spesifik pirazin bileşiklerinin ve miktarlarının pH ya bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir (Bemis-Young vd 1993).

pH, protonlanmış formdaki amino asitlerin oranını yüksek derecede etkiler ve bundan dolayıdır ki Maillard reaksiyonunun başlangıçtaki yoğunlaşma adımı pH'nın yükselmesiyle hız kazanır. Buna ek olarak pH birçok önemli reaksiyon yolunu etkiler; örneğin yüksek pH, Amadori ürünlerinden olan furfuralden sonra indirgenlerin oluşumunu artırır ve bu da renk oluşumunu geliştirir. Tamponlanmamış sistemlerde ısının artmasıyla pH düşer. Ayrıca, nem oranının düşük olduğu sistemlerde pH ölçülemez (Ames vd 1998).

1.4.4. Reaktantların etkisi

Reaksiyona giren reaktantların türü ve konsantrasyon oranları da oldukça etkili faktörlerdir. Çünkü reaktiflerin aktivitesi birbirinden farklıdır. Örneğin en aktif amino asitler olarak lisin, glisin, triptofan ve tirozin, orta aktivitede prolin, lösin, izolösin, alanin, hidroksiprolin, fenilalanin, metiyonin, valin ve düşük aktivitede histidin, treonin, aspartik asit, arginin, glutamik asit ve sisteinin olduğu şeklinde bir gruplandırma yapılmıştır. Aynı şekilde azalan reaktivite sırasına göre şekerler değerlendirildiğinde α -laktöz, D-riboz, D-fruktoz, D-glukoz, sukroz sıralaması verilmektedir. Bu sonuçlar; reaktiflerin otoklavda 121°C'de ısıtılması, 10 dakikalık ısıtma süresi uygulanması, pH 8.0, 9.0, 9.5, 10.0, 11.0 ve 12.0'de ve optik yoğunluklarının 420 nm dalga boyunda değerlendirilmesi ile elde edilmiştir (Ashoor and Zent 1984). Chun vd (1986) 100°C'de, pH 5,8'de ve 10 saatlik ısıtma sonunda şeker reaktivitesini glukoz>fruktoz>laktöz>sukroz şeklinde tespit etmişlerdir (Leici vd 1990). Buera vd'de (1987) şeker reaktivitesini ksiloz > glukoz > fruktoz > laktöz > maltoz > sukroz olarak bildirmiştir. Reaktiflerin oranına gelince; genellikle şekerin, amino asitten daha yüksek oranda

olmasının kararına hızını arttırdığı konusunda birçok araştırmacı hem fikirdir. Örneğin 2:3 olarak alınan oranın metiyonin/glukoz sistemi için (Mauron 1981), 1:3 olarak alınan oranın da aspartam/glukoz sistemi için (Stamp ve Labuza 1983) en uygun oran olduğu bildirilmiştir.

Düşük molekül ağırlıklı bileşikler, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden, sterik engellemelerden dolayı daha reaktif olmaktadır. Buna göre, aldopentozlar genellikle aldoheksozlardan ve monosakkaritler di- ve oligosakkaritlerden daha reaktiftir. Aldozlar da genel olarak ketozlardan daha reaktif görünmektedir. Çünkü ketozların karbonil grubunun, sterik olarak daha çok engellendiği açıktır. Böylece; örneğin, glukozun laktozdan daha reaktif olduğu da hemen anlaşılabilir (Mauron 1981).

Karbonil grubuna sahip olduklarından sadece indirgen şekerler Maillard reaksiyonlarında yer alırlar. Sukroz indirgen şeker olmadığından Maillard reaksiyonuna katılmaz ancak sukrozun hidrolizinden sonra glikozidik bağlar koparak monosakkaritlere ayrılırsa reaksiyon gerçekleşir. Ayrıca sukrozla başlayacak olan bir reaksiyon, glukozla başlayacak olan bir reaksiyondan çok daha sert koşullar gerektirmektedir. Düşük pH değeri ve nisbeten daha yüksek nem seviyeleri sukrozun hidrolizini gerçekleştirdiğinden, bu koşullar aynı zamanda protein-sukroz sistemlerinde Maillard reaksiyonlarının hızını artırır (Mauron 1981).

1.4.5. Metal iyonlarının varlığı

Elektrolitlerin varlığında Maillard reaksiyonları incelenmiş; kesin sonuç verilmeden, bakır ve demir tuzlarının reaksiyonu hızlandırır, kalay ve manganezin ise inhibe eder görüldüğü bildirilmiştir. Kobaltın da reaksiyonu hızlandırır görüldüğü fakat bu etkisinin sadece asidik çözeltilerde olup, reaksiyonun nötral çözeltilerde hiçbir etkisi olmadığı tespit edilmiş ve bazı metal tuzlarının etkilerinin pH değişiminden dolayı olduğu bildirilmiştir (O'Brien ve Morrissey 1989).

Fosfat, Maillard reaksiyonlarını ve melanoidinlerde kromofor oluşumunu hızlandırmaktadır. Bu etki sistemin tampon kapasitesine bağlı görünmekle beraber mekanizması bilinmemektedir. Bunların yanında etil malonat, fenil aseton, tersiyer

amin tuzları, asetik asit ve bor triflorür gibi bileşikler de Maillard reaksiyonunu ve amadori düzenlenmelerini katalizlemektedir. Sabit pH'da lizin-heksoz sistemine glutamik asit, aspartik asit katmak ta kararım hızını inhibe eder (O'Brien ve Morrissey 1989). Bunun yanında kükürt dioksit ve sülfidin de enzimsiz kararmaları inhibe ettiği uzun zamandır bilinmektedir.

1.5. Maillard Reaksiyonu ve Gıdalarda Aroma ve Tat Oluşumu

Gıdalarda Maillard reaksiyonlarına ilişkin 12 belirtinin (semptom) olduğundan bahsedilir. Bunların içinden gıda üreticilerini en çok ilgilendirenlerin de renk oluşumu veya renksizleşme, tat oluşumu veya tatsızlaşma (veya tadın bozulması), antioksidant özelliğe sahip bileşiklerin açığa çıkması, besin değerinin düşmesi ve potansiyel olarak toksik özellikleri olan bileşiklerin oluşması gibi belirtilerin olduğu ifade edilmektedir (Ames 1998).

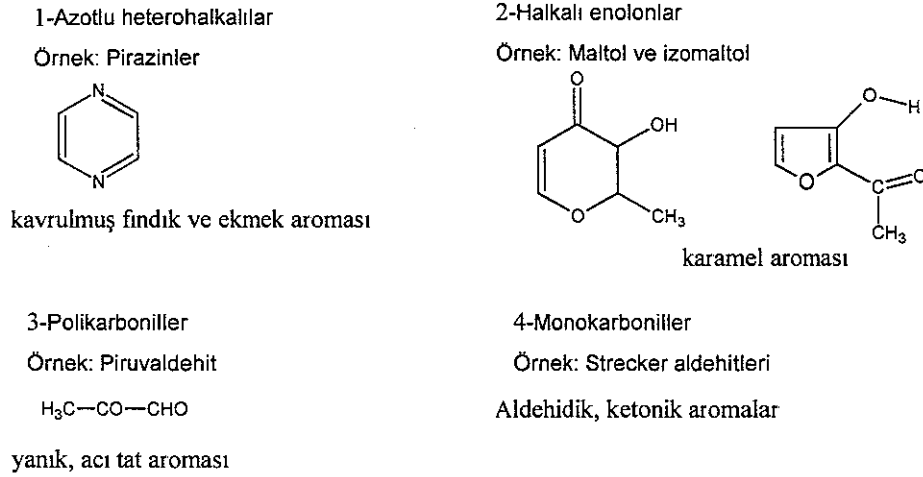
Gıdaları pişirirken, fırında ısıtırken ve ızgara yaparken Maillard reaksiyonu sonucu istenen karakteristik aromaların açığa çıkması ve bunların kontrol edilmesi gıda endüstrisi tarafından çok büyük ilgi görmüştür. Uçucu bileşiklerin ayrıştırılması ve tanımlanması için daha önceleri geliştirilmiş bir analitik teknik olan, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GS-MS) kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle gıda maddelerinden izole edilen ve tanımlanan yüzlerce uçucu bileşik vardır (Ledl ve Schleicher 1990).

Hodge ve arkadaşlarının Maillard reaksiyonunun tat bileşiklerini, oluşum yolu, molekül şekilleri, yapıları ve aromalarına bağlı olmak üzere dört ana grupta sınıflandırdığı bildirilmiştir (Şekil 1.8). Aromalarına ve yapılarına göre ayrılan gruplar azotlu heterohalkahlar olup (Şekil 1.9), bunlar kavrulmuş fındık veya ekmek aroması veren bileşiklerdir. Halkalı enolonlar da karamel aromasını veren bileşiklerdir (Mauron 1981).

Polikarbonil bileşikleri ve α , β doymamış aldehitler veya asitler, ısıtılmış yiyeceklere yanık ve keskin aroma tadı verirler fakat genellikle çabucak yoğunlaşmayla melanoidinlere geçtiklerinden, çok az miktarlarda buhar fazında tespit edilmişlerdir.

Uçucu aldehit ve ketonları ihtiva eden monokarbonillerin de Strecker degradasyonu ile üretildiği bilinmektedir. Bu maddeler yiyeceklere karakteristik olmayan bir tat verirler. Yani yiyeceklere tat verirler ama onların karakteristik lezzetini teşkil etmezler (Mauron 1981).

Maillard reaksiyonu ile açığa çıkan tat bileşikleri tüm ısıtılmış yiyeceklerde bulunmuştur. Bu yiyecekler kahve, kakao, ekmeğe, pişirilmiş ve fırınlanmış et ve balık, pişirilmiş patates ve diğer sebzeler, fırında pişirilmiş, kuru yemiş (fındık, fıstık, ceviz gibi...), bal, bira ve şaraptır. Bazı koşullar altında Maillard reaksiyonu gıdanın lezzet zevkini arttırmayı sağlamaz, tersine tatsızlık meydana getirebilir. Buna klasik bir

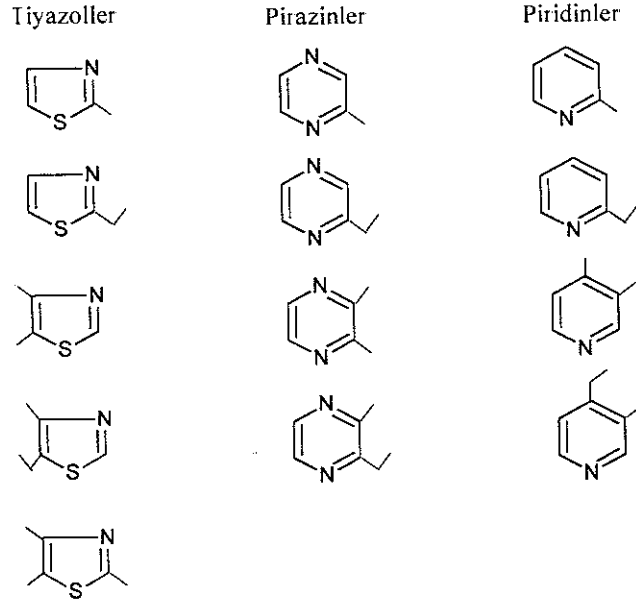


Şekil 1.8 . Maillard reaksiyonu ile oluşan tat bileşiklerinin sınıflandırılması

örnek; süt ürünlerinin depolanmasında açığa çıkan bayat tattır. Bayatlamış tat hem lipit bozunması hem de Maillard reaksiyonları sebebiyle oluşur. İki yıl beklemiş bir süt kaymağı örneğinden pirazinler ve üç tür pirol içeren 44 çeşit bileşik ekstrakte edilmiştir (Mauron 1981).

Maillard reaksiyonunun en açık ve negatif sonucu proteinlerin besin değerinin kaybolmasıdır. Terim olarak genellikle kayıptan maksat, sindirilebilirliğin azalması, yapının bozunması ve amino asitlerin inaktivasyonudur (bloke olmalarıdır). Bu anlamda, süt ürünlerindeki lizin inaktivasyonu, et ve balık ürünlerindeki sülfürlü amino asitlerde yapı bozunması örnek olarak verilebilir. Sindirilebilirliğin kaybı ise çok aşırı

sürelerde ısıtma uygulanmadığı sürece nisbeten önemsiz bir rol oynamaktadır (Mauron 1981).

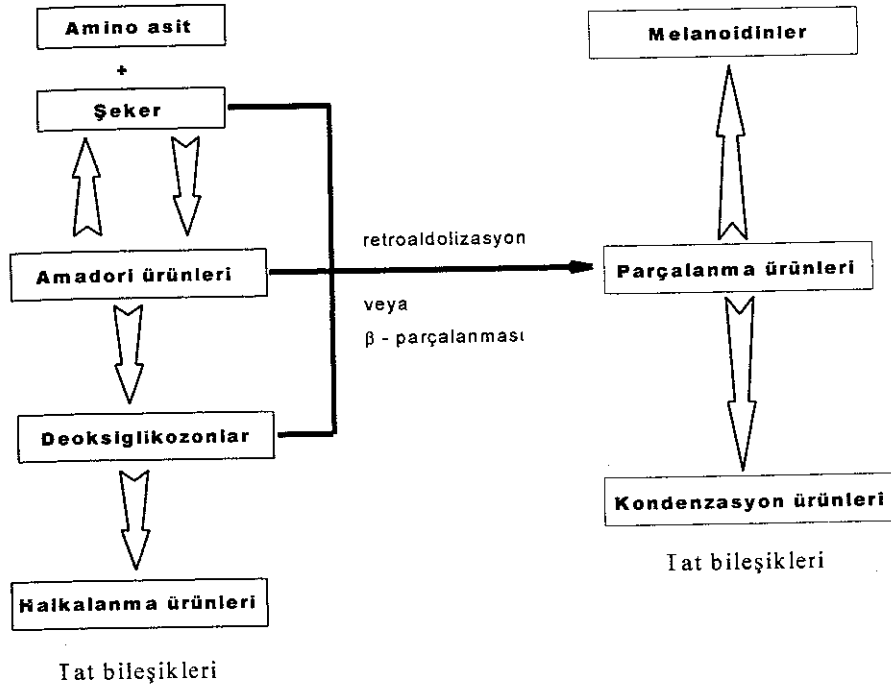


Şekil 1.9. Azotlu heterohalkalı bileşikler

1.5.1. Renk oluşumu

Gıda ürünlerinin tüketiciler açısından göze de hitap etmesi, iştah açıcı bir görünümde olması istendiğinden gıda endüstrisinde besin maddelerine renk veren bileşikler önemlidir. Bununla beraber Maillard reaksiyonu yalnızca arzu edilen renk oluşumunu sağlamayıp, gıdaların renk kaybetmesine de yani kalitesinin düşüşüne de sebep olmaktadır (Keramat ve Nursten 1994).

Renkli bileşikler şeker endüstrisi için sürekli özel bir zorluk arz etmektedir, çünkü özellikle şekerin rafinasyonunda şekerin kendisi de renk oluşumunun bir kısmına sebep olmaktadır. Şeker renklendiricilerinin sınıflandırılması, bazılarının özelliklerini içeren renkli bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve yapısı hakkında daha fazla bilgi sağlamak için yapılmış çalışmalar mevcuttur (Keramat ve Nursten 1994).



Şekil 1.10. Maillard reaksiyonu ile tat bileşiklerinin oluşması

Gıdalardaki renkli bileşikler ve oluşumları ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Reyes (1982) uzun ısıtma sürelerinde ve hızlandırılmış depolama koşullarında glukoz, fruktoz ve sukrozun glisinle verdiği reaksiyonlar kendi aralarında karşılaştırmıştır. Belirtilen koşullar altında glukoz fruktozdan daha çok kararma göstermiştir. Bu bulgular gıdalar için tatlandırıcı seçiminin, kararma reaksiyonundan dolayı depolama esnasında meydana gelen kalite düşüşünden ileri gelen önemli bir problem olduğuna dikkat çekmiştir. Yine amino bileşiği olarak glisin kullanılıp çeşitli indirgen şekerlerle farklı koşullardaki reaksiyonların çalışıldığı, reaktivitelerinin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırıldığı çalışmalar mevcuttur (Buera vd 1987, Bates vd 1998).

Bir başka ilginç çalışmada da glisin ve β -alaninin, glukozla ayrı ayrı sulu çözeltilerinin ısıtılmasıyla oluşturulan reaksiyon ürünlerinden ultrasantrifügasyon ile elde edilen fraksiyonların kararma yoğunlukları ile molekül ağırlığı arasındaki ilişki araştırılmıştır (Hofmann 1998).

1.6. Mikrodalga Isıtma Koşullarında Maillard Reaksiyonu

Mikrodalga ile gıda hazırlanması hem büyük ölçeklerde hem de ev koşullarında gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Bu bakımdan son yıllarda Maillard reaksiyonunun mikrodalga ısıtma koşullarındaki oluşumu da incelenmeye başlanmıştır. Maillard reaksiyonunun özellikle kinetiğinin çalışılabilmesi için mikrodalga fırının sıcaklık kontrollü hale getirilebilmesi için dizaynlar yapılmış ve bunlardan birisi de Peterson vd (1994) tarafından açıklanmıştır. Sözkonusu çalışmada mikrodalga fırın, sabit sıcaklıkta çalışmak ve ölçüm almak için sıcaklığı kontrol eden bir sistem, spektrofotometre ve diğer gerekli araçlarla daha teçhize edilmiştir. Bu düzenekle L-prolin/D-Glukoz sisteminin kararma reaksiyonunun kinetiğine nem düzeyinin etkisi çalışılmıştır. Kararma hızının sıfırıncı dereceden olduğu, hız sabitinin sisteme su eklenmesinden çok etkilenmesine rağmen aktivasyon enerjisinin nem düzeyinin değişiminden etkilenmediği sonucuna varmışlardır. Yeo ve Schibamoto ise (1991), mikrodalgada fırında maksimum ayarda (high setting) ısıtma yaparak L-sistein/D-Glukoz sisteminin kararma yoğunluğunu farklı nem düzeylerinde ölçmüşler ve maksimum kararmanın yaklaşık %14'lük nem düzeyinde oluştuğunu bildirmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar, aynı sistemde mikrodalga ısıtma koşullarında farklı elektrolitlerin varlığının kararma yoğunluğunu ve tat oluşumunu nasıl etkileyeceğini, reaksiyon esnasında açığa çıkan uçucu bileşikleri tayin ederek ve 420 nm'de absorbanlarını ölçerek tespit etmeye çalışmışlardır. Sodyum sülfat, sodyum klorür, kalsiyum klorür ve demir(II)klorür ile yapılan çalışmada sodyum klorür varlığında en çok miktarda uçucu bileşik tespit etmiş ve en yüksek absorban değerini elde etmişlerdir.

Brodero'ya göre mikrodalga fırın ile hazırlanan yiyeceklerde genellikle normal veya geleneksel formlarda hazırlananlara göre istenenden daha az tat ve kızarma elde edilir. Bir çalışmada mikrodalgada hazırlanmış sığır eti örneklerinin, geleneksel metotlarla hazırlanmış olanlardan daha az lezzetli ve arzu edilebilir nitelikte olduğu bildirilmiştir (Yeo ve Shibamoto 1991).

Mikrodalgada pişirilmiş kek geleneksel pişirme ile karşılaştırıldığında farklı bir kimyasal profil ortaya çıkarmaktadır. Bu fark her iki yöntemin (mikrodalga ve normal ısıtma) ısıtma karakteristiğinden ileri gelmektedir. Normal fırınlardaki yüksek fırın atmosferi Maillard reaksiyonuna sebebiyet verir, böylece yüzeyin kararmasını, istenen tatlarda gıda maddelerinin üretilmesini sağlar. Benzer kararma ve tat oluşumu mikrodalga ile ısıtmada kısmen oluşmaz, çünkü fırın atmosferi yüksek sıcaklıklara kadar ısınmaz. Ayrıca mikrodalga ışınının uygulanması gıda sisteminden fırının düşük sıcaklıktaki iç ortamına su moleküllerinin buharlaşarak çıkmasına sebebiyet verir, bu da gıda maddelerinin gevrekliğinin azalması ile sonuçlanır. Mikrodalga fırında ısıtılan gıda sistemlerinin ısıtma süreleri sistemdeki polar moleküllerin (örneğin H₂O gibi) miktarına bağlıdır (Yeo ve Shibamoto 1991).

Bazı çalışmalar gıdalara mikrodalga uygulanması süresinde nem düzeyini ve enzim inaktivasyonunu ve bunun pişirilmiş bazı gıdaların tadı üzerine etkilerini konu edinmiştir. Bununla beraber, nem düzeyinin kararma derecesi ve mikrodalga uygulanması esnasında tat üretimine etkilerini incelemek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır (Yeo ve Shibamoto 1991).

1.7. Maillard Reaksiyonu Ürünlerinin Antioksidant Etkisi

Bilindiği üzere gıdalardaki bozulmaların başlıca nedenlerinden biri de lipid oksidasyonudur. Bu da gıda ürünlerinde lezzet kaybına, renk ve yapı bozulmasına ve besinsel değer düşmesine yol açar. Bunu önlemek için birçok antioksidant maddenin kullanılmakta olduğu bilinmektedir. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) gibi sentetik antioksidant bileşiklerin yanında bazı doğal antioksidant maddeler de kullanılmaktadır. Bu doğal antioksidantların, bitkilerden ekstrakte edilebildiği fakat bunun pahalı bir yöntem olduğu, renk ve lezzet açısından da olumsuz etkilerinden dolayı sınırlı olarak kullanılabilirdiği bildirilmektedir (Alfawaz vd 1994).

Maillard reaksiyonu ürünleri doğal antioksidantlar olarak düşünülebilmektedir; çünkü besinlerin ısıtılması ile ortaya çıkmaktadırlar. Bunların içinde en güçlü

antioksidant bileşiklerinin düşük molekül ağırlıklı hafif fraksiyonlar olduğu (indirgenler ve maltol gibi ...) ve ayrıca, özellikle et ürünlerinde aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Maillard reaksiyonu ürünlerinin antioksidant etkisi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Histidin ve glukozdan elde edilen Maillard reaksiyonu ürünleri, pişirilip daha sonra dondurulmuş sığır bifteğinde, tat bozulmasını geciktirme etkisi göstermiştir. Bir başka çalışmada da pişirmeden önce sığır bifteğine glisin-glukoz veya lisin-glukozdan elde edilmiş Maillard reaksiyonu ürünleri eklendiğinde tat bozulmasını engellediği görülmüştür. Maillard reaksiyonu indirgenlerinin ve amino indirgen bileşiklerinin indirgeme aktivitesinden ve ayrıca melanoidinlerin de metal bağlayabilmelerinden dolayı antioksidant etkisi gösterdikleri düşünülmektedir. Çünkü, özellikle pişirilmiş et ürünlerinde, hem-proteinlerdeki demirin lipid oksidasyonunu katalizlemesi, doğal olarak herhangi bir metal kelatlaştırıcı bileşiğin varlığı ile önenebileceğinden önemli görülmektedir (Alfawaz vd 1994).

1.8. Enzimli Kararmayı Önlemede Maillard Reaksiyonu Ürünleri

Polifenoloksidaz enzimi meyve ve sebzelerin renk kaybetmesinden ve kararma reaksiyonlarından sorumlu olan ve doğada çok yaygın olarak bulunan bir enzimdir. Taze meyve ve sebzelerin uğradığı kaybı en aza indirgemede veya önlemede kararmaya karşıt maddelerin geliştirilmesi son derece önemlidir. Kararmayı önleyici olarak SO₂'nin kullanımı astım hastalarında yarattığı bazı sorunlar gibi, bir takım olumsuz etkilere neden olmaktadır. SO₂ nin dışında bazı doğal katkı maddeleri de bu amaçla kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları nötral alifatik alkoller, sistein ve glukoz-lisinden elde edilmiş Maillard reaksiyonu ürünleridir. Maillard reaksiyonu ürünlerini potansiyel inhibitör kılan bazı özellikleri vardır ki, bunlar ilk Maillard reaksiyonlarındaki Amadori düzenlenmeleri ürünüdür; kelatlaştırıcı ve indirgeyicidirler. Bu indirgeyici özelliklere sahip ürünler, insandaki Fe, Zn ve Cu'ı kelatlaştırıcı etkiye sahiptir (Tan ve Harris 1995). Bunlardan dolayıdır ki Maillard reaksiyonu ürünlerinin enzimatik kararmayı önlemede kullanılabileceği düşünülmektedir.

1.9. Mutajen Oluşumu

Maillard reaksiyonu sonucu protein ve amino asitlerin pirolizinden açığa çıkan ürünlerin mutajen oldukları tespit edilmiştir. Bu gruba giren bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda oluşan (300-600°C) bileşikler olduğu bildirilmektedir. Maillard reaksiyonları nispeten ılımlı ısıtma koşullarında olduğundan bu koşullardaki sistemlerin mutajenliği önemli ölçüde dikkat çekmektedir (O'Brien ve Morrissey 1989).

Mutajen ve kanserojenliğin gelişimi arasındaki teorik bağlantı üzerine olan fikir uyuşmazlıklarına aldırılmadan deneysel olarak bu iki özellik arasında iyi bir bağlantı olduğu bulunmuştur. Ames testi laboratuvar hayvanlarında kanserojenik olması muhtemel olan ve insanların maruz kaldığı kanser riski kesin olan maddelerin ortaya çıkarabildiği için uzmanlar tarafından etkili bir tespit yolu olarak görülmektedir (Mauron 1981).

Son zamanlarda Maillard ürünlerinin antikanserojen aktivitesi olduğu da bildirilmektedir (Ledl ve Schleicher 1990). Maillard reaksiyonu ürünlerinin antimutajenliği henüz tamamen anlaşılammıştır. Mutajenik hareket bir aktif oksijen, serbest radikal ve peroksidasyonla oluşturulmuş karbonil bileşikleri tarafından indirgenmesi ile başlatılır veya hızlandırılır. Bazı antioksidantların serbest radikalleri yok ettiği veya antioksidatif enzimleri teşvik ettiği için antimutajenik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Hayase (1989) melanoidinin hidroperoksit, hidroksil radikali ve süperoksit gibi bazı aktif oksijenleri ortamdaki uzaklaştırabildiğini göstermiştir. Bu, melanoidinin spesifik yapısından veya indirgenlerin, metal kelatlaştırıcı ve antioksidant aktiviteye sahip aminlerin ve pirol bileşiklerinin varlığının bir sonucu olarak mümkün olabilir (Yen ve Tsai 1993).

1.10. Maillard Reaksiyonunun Model Çalışmaları

Maillard reaksiyonu deneysel olarak temelde iki şekilde incelenmektedir. Birincisi direkt olarak gıda maddelerindeki Maillard reaksiyonunun takibi, ikincisi ise bu reaksiyonun hazırlanan modellerdeki oluşumunun takibidir. Gıdalardaki Maillard

reaksiyonunun incelendiği araştırmalar değişik bölümlerde ele alınmıştır. Ancak gıdalar zaten çok kompleks bir yapıya sahip olduğundan değişik sıcaklık, pH, nem miktarı ve diğer faktörlerin; gıdalarda bozunmaya sebep olan tüm reaksiyonların yanında sadece Maillard reaksiyonuna olan etkisini incelemek, bu konuda bilgiler edinmek oldukça zordur (Ayrancı ve Akalar 1989). Bilindiği gibi gıdaların bozunmasına sebep olan kimyasal olaylar birbirlerini kolaylıkla etkilemekte ve karmaşık hale getirmektedir.

Yalnızca Maillard reaksiyonunun çalışılması çoğu kez reaktantların (aminlerin ve şekerlerin) istenen koşullarda birbiri ile karşılaştırılması sonucu ile elde edilen model sistemlerde daha başarılı sonuçlar vermektedir (Ayrancı ve Dalgıç 1990).

Maillard reaksiyonunun model sistemler aracılığı ile çalışıldığı pek çok araştırma vardır. Ledl ve Schliher (1990) bu konuda geniş bir derleme hazırlamıştır.

Maillard reaksiyonunun kinetik incelenmesinin yapıldığı model çalışmalar 4. Tartışma bölümünde gerekli karşılaştırmaların yapılabilmesi için daha detaylı olarak verilecektir.

1.11. Maillard Reaksiyonunun Kinetik Değerlendirmesi

Hodge'nin şeması (Şekil 1.1) çok karmaşık olmasına rağmen Maillard reaksiyonu kinetik bakımdan, iki reaktant arasındaki reaksiyon ile açıklanabilir. Bir reaktant olan amin, ilk önemli ara ürününe parçalandıktan sonra daha indirgen bileşiklerle reaksiyona girebilir ve sonuçta bu, kahverengi pigment oluşumuna kadar devam edebilir. Buradan reaktantların yalnızca indirgen şekerler ve proteinlerdeki amino asitler olmadığı anlaşılmalıdır. Çok karmaşık yapıda olan gıdalarda, reaksiyondaki indirgen kısmı oluşturan reaktantlar için, çeşitli indirgen şekerler olarak riboz, ksiloz, glukoz, fruktoz, laktoz, maltoz, askorbik asit, gıdalara karakteristik kokuları veren aldehit ve ketonlar (sinnamik aldehit gibi), kahve, çay ve çikolatada bol miktarda bulunan ortofenolik bileşikler ve asidik koşullarda reaksiyona girdiği takdirde de sukroz söylenebilir. Reaksiyona giren aminler, doğal olarak birçok taze meyve ve sebzelerde bulunan serbest amino asitleri, proteinlerdeki N-terminal amin gruplarını, bir

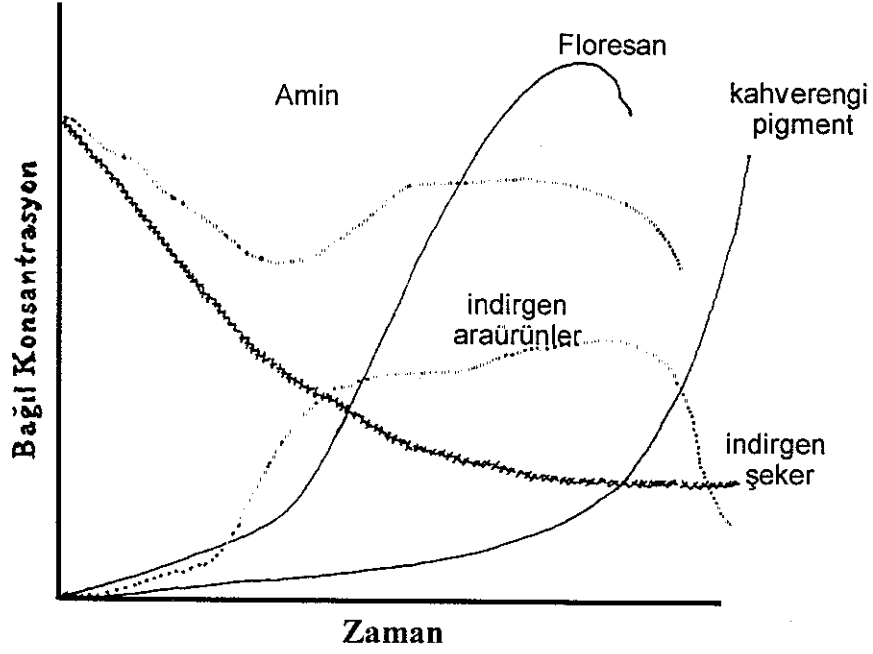
proteindeki lizin üzerindeki ϵ -amino gruplarını, yapay tatlandırıcı olarak kullanılan aspartam ve et tadı vermekte kullanılan disodyum guanilatı içerir (Labuza 1994).

Bu reaktantların herbiri su aktivitesine ve pH'a bağlı olarak farklı hızlarda reaksiyon verdiğinden, herhangi bir gıdada reaksiyonun seyri konusunda sözkonusu sistemle ilgili spesifik veriler elde edilmedikçe tahmin yapmak zordur. Böylece tahıllarda, kahve ve çikolatalarda oluşan aromaların çeşitliliği bu karmaşıklığın sonucudur ve çok çeşitli koku ve renklere de yol açar (Labuza 1994).

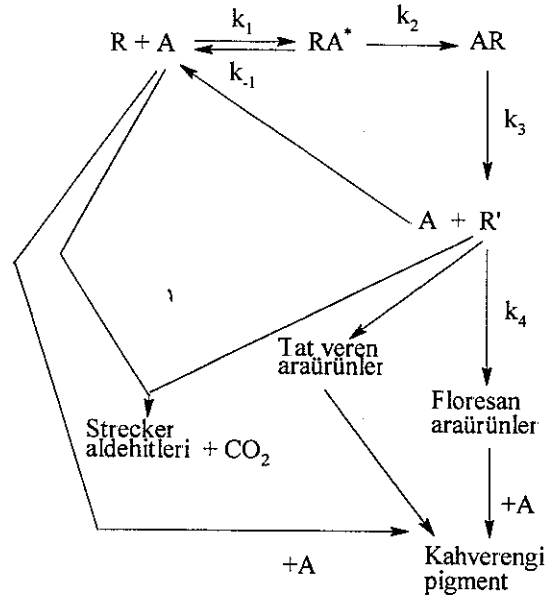
Maillard reaksiyonunun kinetik parametrelerini belirlemek için şu yöntemler takip edilmektedir: Aminin kaybolma hızının incelenmesi, şekerin kaybolma hızının incelenmesi, ürünlerin oluşum hızının incelenmesi ve kararlı tepkimesinin hızının incelenmesi. Bütün bu yöntemler hem gıda sistemlerine hem de model sistemlere uygulanabilmektedir (Zanoni vd 1995).

Şekil 1.11'de Maillard reaksiyonu sürecinde, zamana bağlı olarak reaktant ve oluşan maddelerin konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Oluşan ara ürünler zamanla artış gösterip, bir maksimum noktaya ulaşarak tekrar düşüşe geçmektedirler. Namiki vd (1993), bu grafikte görülen davranışın, bir artış ve düşüş şeklinde açıklanabileceğini teyit etmiştir.

Bu grafik kinetik açıdan Şekil 1.12'de görülen, birbirini takip eden reaksiyonlar serisini temsil eder. Burada R indirgeyici şekeri, A amini, RA^* Schiff bazını, AR Amadori düzenleme ürününü ve R'de floresan renk verici ürünü oluşturan indirgeyici araürünü göstermektedir. Grafiğe bakıldığında genellikle tespit edildiği gibi indirgen şekerin azalmasına göre reaksiyonun birinci derece, aminin azalmasına göre başlangıçtan, artık azalmanın olmadığı geri reaksiyon adımına kadar birinci derece olduğu (Massaro ve Labuza 1990), şeker/amin azalması açısından genel olarak ikinci derece olduğu (Baisier ve Labuza 1992) ve tüm ara ürünler ve son ürünler için de çok karmaşık olduğu görülmektedir (Labuza 1994).



Şekil 1.11. Maillard reaksiyonu sürecinde reaktantların ve oluşan bileşik türlerinin konsantrasyonları



Şekil 1.12. Maillard reaksiyonunun genel basamaklarının kinetik şeması

İlk basamaklardaki şeker veya aminin azalması şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{-dR}{dt} = \frac{-dA}{dt} = k_1 [A] [R] \dots\dots\dots(1)$$

Genel olarak tüm reaksiyon ikinci derecedir ve amininin azalmasında geri reaksiyon (k_{-1}) ihmal edilir. Geri reaksiyona giren, kahverengi pigmentlere kadar giden ve Strecker degradasyonuna giren amin miktarının az olduğu varsayılır. Bu varsayım Higgins ve Bunn (1981) tarafından k_{-1} 'in k_1 'den üç kat küçük olduğu saptanmış olduğu için doğrudur.

Eğer hızın bu iki reaksiyon adımına bağlı olduğu kesin ise ve k_2 'nin çok hızlı olduğunu varsayarsak o zaman ilk adım tüm reaksiyon hızını belirler. Böylelikle, AR oluşum hızı da ikinci derece olur ve ;

$$\frac{dAR}{dt} = k_1 [A] [R] = k_1 (A_0 - AR)(R_0 - AR) \dots \dots \dots (2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada A_0 ve R_0 reaktantın başlangıç konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Reaktantların başlangıç konsantrasyonu C_0 'a eşit olursa k_1 ;

$$\frac{-dR}{dt} = \frac{-dA}{dt} = \frac{d[AR]}{dt} = k_1 [C_0 - AR]^2 = k_1 A^2 = k_1 R^2 \dots \dots \dots (3)$$

ifadesindeki değerden küçüktür.

Şeker veya amin konsantrasyonunun zamanla integrasyonu

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} = k_1 t = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \dots \dots \dots (4)$$

bağıntısını verir. Böylece $1/A$ 'nın zamana karşı grafiği de eğimi k_1 ($\text{mol/L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) olan bir doğru olur.

Eğer reaktantların konsantrasyonları birbirine eşit değilse çözüm;

$$\frac{1}{[R_0 - A_0]} \ln \frac{A_0 R}{A R_0} = k_1 t \dots \dots \dots (5)$$

şeklinde yazılır. $\ln(A_0 R / A R_0)$ 'ın zamana karşı grafiği, eğimi $k_1 [R_0 - A_0]$ olan bir doğru verir. Görüldüğü gibi bu her iki reaktantın aynı andaki kaybını açıklayacağından k_1

ikinci dereceden eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. (2) bağıntısının [AR] için zamana göre integrasyonu

$$\frac{1}{A_0 R_0} \ln \frac{AR - A_0}{AR - R_0} - \frac{1}{A_0 R_0} \ln \frac{A_0}{R_0} = k_1 t \quad (6)$$

olarak yazılır. Bu çözüm, eğer [AR] ölçülebilirse, [$\ln(AR-A_0/AR-R_0)-t$] grafiği çizilerek k_1 'i verir.

Eğer şeker veya aminden biri miktar olarak diğerine göre çok fazla ise deney süresi boyunca fazla olanın kaybının çok az olduğu düşünülerek, hız sabiti fazla miktarda bulunan reaktifin konsantrasyonu ile birleştirilir Böylece

$$k_R = k_1 [A]_0 \quad \text{veya} \quad k_A = k_1 [R]_0 \quad (7)$$

yazılır. Buradan şeker veya amin azalmasının başlangıç hızı;

$$\frac{-dR}{dt} = k_R [R] \quad \text{veya} \quad \frac{-dA}{dt} = k_A [A] \quad (8)$$

ile ifade edilir, bunların da integrasyonu

$$\ln \frac{R}{R_0} = -k_R t \quad \text{veya} \quad \ln \frac{A}{A_0} = -k_A t \quad (9)$$

bağıntılarını verir. Böylece $\ln R/R_0$ veya $\ln A/A_0$ 'ın zamana karşı grafiğinden k_R veya k_A elde edilir. Buradan k_1 , elde edilen eğimi diğer reaktifin başlangıç konsantrasyonuna bölerek bulunur (Tabii bu durumda %50'den daha az kaybın verileri kullanılmış olmakta yani başlangıç reaksiyonunun hız kinetiği uygulanmaktadır) (Baisier ve Labuza 1992).

Aşağıdaki bağıntı kahverengi pigment oluşumunun zamanın bir fonksiyonu olarak teorik ifadesidir. Floresans oluşumu ve kahverengi pigment oluşumunun bu karmaşık bağıntıya rağmen genellikle "induction period" tan sonra sıfırıncı dereceden reaksiyon takip etmesi ilginçtir. Maalesef, birçok sistem için, bu eşitliğin çözümü de gerekli olan hız sabitlerinin değeri bilinmediğinden, genellikle tepkimenin sıfırıncı dereceden (aslında tam olarak ögüle olmamasına rağmen) olduğu kabul edilmektedir.

$$B = [R_0] + [B_0] + [F_0] (1 - e^{-k_B t}) - k_3 k_A k_B R_0 \left\{ \frac{e^{-k_3 t}}{(k_A - k_3)(k_B - k_3)} + \frac{e^{-k_A t}}{k_A(k_3 - k_A)(k_B - k_A)} + \frac{e^{-k_B t}}{k_B(k_3 - k_B)(k_A - k_B)} \right\}$$

Genellikle floresans oluşumu, kararmadan daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Kararma 84 ile 170 kJ/mol arasında değişir. Ayrıca Maillard reaksiyonu çok kompleks bir yapısı olduğu ve hem sıcaklığa hem de pH'a bağlı sayısız basamakları olduğu için yüksek sıcaklıklardaki bir ürünün oluşumu basit yollarla, diğer koşullardaki aynı ürünün oluşumu ile kıyaslanamamaktadır.

1.12. Araştırmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, değişik amino asitler ve şekerler arasındaki Maillard tepkimesinin model çalışmalarını yapmak, tepkimenin belirli koşullardaki kinetiğini çalışmak ve amino asitlerin toplamsal etki gösterip göstermediğini tespit etmektir.

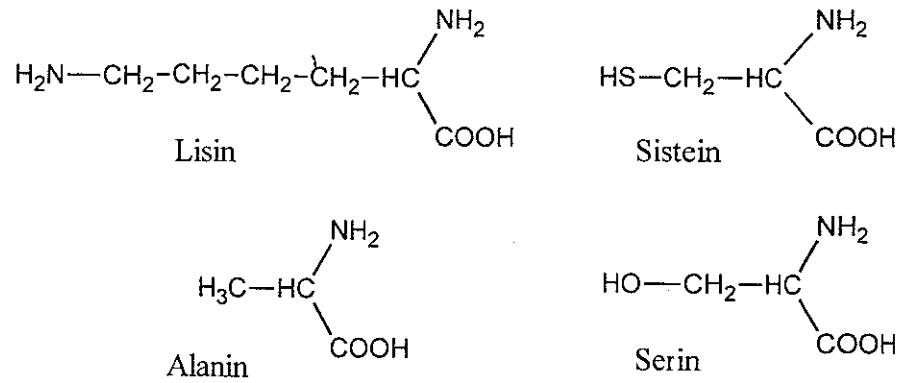
2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Maillard tepkimesinin model sistemlerini hazırlamak üzere bu araştırmada kullanılan amino asitler L-lisin, L-sistein, L-alanin ve L-serin, SİGMA firmasından, indirgen şeker olarak kullanılan D-Glukoz monohidrat MERCK firmasından temin edilmiştir. Amino asitlerin açık formülleri Şekil 2.1'de verilmiştir. Çözelti pH'ını ayarlamak için $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ tamponu hazırlanmıştır ve bunlar da HORASAN KİMYA firmasından temin edilmiştir.

Tartımlar Chyo JL-200 marka elektronik terazi ile yapılmıştır. Reaktiflerin çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su, destile edilmiş suyun iyon değiştirici reçinelerden geçirilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH düzeyini ayarlamak için JENWAY 3045 Ion Analyser pH metresi kullanılmıştır.

Optik yoğunluğun ölçülmesinde ise SHİMAZDU UV160A Spektrofotometresi kullanılmıştır. Ölçümler kararım indeksi olarak kabul edilen 420 nm.'de yapılmıştır. Deneyle için MS LAUDA termostatlı su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Bu çalışmada kullanılan amino asitlerin açık formülleri

2.2. Metot

Ön çalışmalar Maillard tepkimesinde maksimum kararmanın pH 10'da olduğunu ve amino asitin şekere hacimce oranının 1:3 olduğunda gözlemlendiğini gösterdiğinden deneylerde bu koşullar uygulanmıştır. Bu amaçla her bir amino asidin ve 100 ml'lik stok çözeltileri ve glukozun da 500 ml'lik stok çözeltisi 1 M'lık konsantrasyonda hazırlanmış ve herbirinin asitlik düzeyi pH 10'a ayarlanmıştır. Çünkü yine yapılan ön çalışmalarda, hazırlanan tamponun sonradan reaktant çözeltilerine eklenmesi ile, pH'ı 10'a ayarlanmış tampon çözeltisine rağmen başlangıç pH'ı 10 olarak elde edilememiş ve reaksiyon ilerledikçe sıcaklığın da etkisi ile genellikle 7 ve hatta 6'ya kadar düştüğü gözlenmiştir. Bunun için örneğin 100 ml'lik hacimde hazırlanacak olan bir amino asit stok çözeltisi, belirlenmiş tartımda alınıp bir behere aktarılmış üzerine yaklaşık 80 ml deiyonize su eklenip çözülmüştür. Daha sonra bu çözeltiliye 0.10 gr civarında NaHCO_3 eklenmiş ve bir magnetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak bir pH metre ile pH'ı kontrol edilmiştir. Bu aşamada çözeltinin pH değeri 5,5-6 gibi düşük bir aralıktadır. Bundan sonra pH değeri 10'a gelene kadar azar azar NaCO_3 ilave edilmiştir. Bu eklemelerle hemen hemen 100 ml'ye yaklaşan çözelti hacmi, kalan bir kaç ml için yine deiyonize su ilavesiyle 100 ml'ye tamamlanmıştır. Böylelikle reaksiyonun başlangıç pH'sı kesin olarak 10'a ayarlanabilmiştir. 10 saatlik ısıtma süresi boyunca çözeltinin pH'ı takip edildiğinde sıcaklığın etkisi ile en fazla 8,5'a düştüğü görülmüştür.

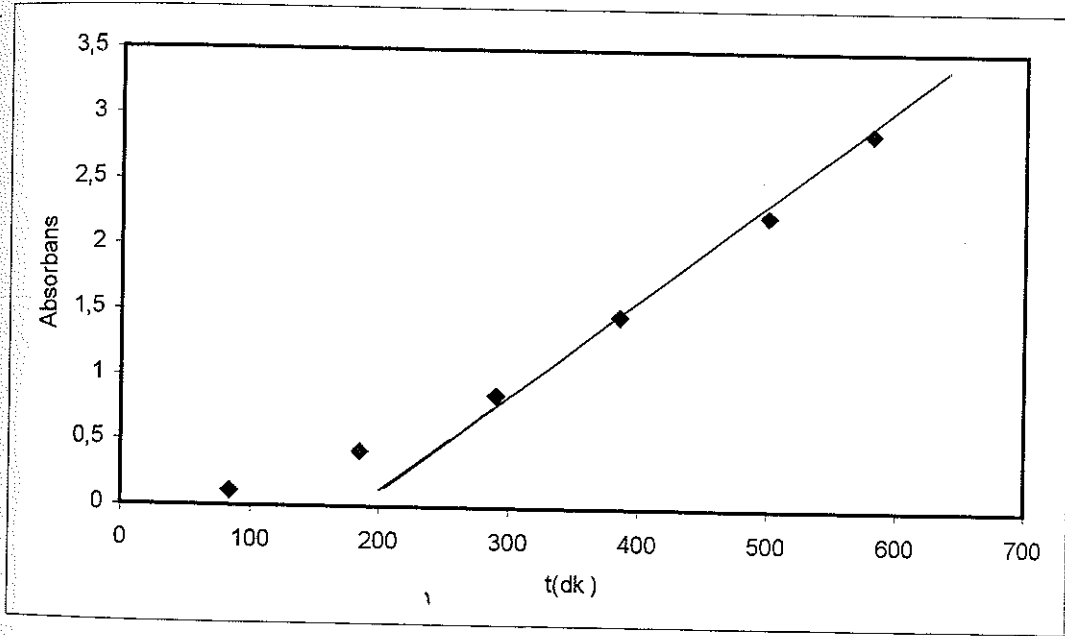
Bu reaktiflerle Maillard reaksiyonlarının çalışılması için şu model sistemler hazırlanmıştır; Lysin-Glukoz, Alanin-Glukoz, Sistein-Glukoz, Serin-Glukoz. Bu reaktifler hacimce 1/3 oranında reaksiyona sokulmuştur. Ayrıca kararım tepkimesinde amino asitlerin toplamsal karakterinin olup olmadığının anlaşılabilmesi için yukarıdaki sistemlere ek olarak şu sistemler de hazırlanmıştır; Lysin-Alanin-Glukoz, Lysin-Sistein-Glukoz, Lysin-Serin-Glukoz, Alanin-Serin-Glukoz, Alanin-Serin-Glukoz ve Sistein-Serin-Glukoz. Bu model sistemlerin hazırlanmasında toplamsal etkisi araştırılacak amino asitlerin herbirinden birer ml, glukozdan ise 3 ve 6 ml olmak üzere iki farklı oranda hazırlanmışlardır.

Her bir model sistemin 50°C , 60°C , 70°C , 80°C ve 90°C 'de sabit sıcaklıktaki su banyosunda 10 saat (600 dakika) ısıtılmaları ile kararmalarının seyri gözlenmiştir. Bu 10 saatlik süre boyunca 60 dakikada bir absorbansı ölçülmek üzere her bir sistem ve her sıcaklık için;ikişer tüpten toplam 12 eşdeğer tüp su banyosuna konmuştur. Her 60 dakikada bir aynı sisteme ait iki tüp alınıp buz banyosunda soğutularak UV-Vis Spektrofotometresinde 420 nm 'de absorbansları ölçülmüştür. İlerleyen süreye ve artan sıcaklığa bağlı olarak renk yoğunluğu arttığında spektrofotometrenin ölçüm aralığını aştığından su banyosundan alınan reaksiyon karışımı uygun oranlarda seyreltilmiş ve ölçülen absorbans değeri seyreltme faktörü ile çarpılarak elde edilmiştir.

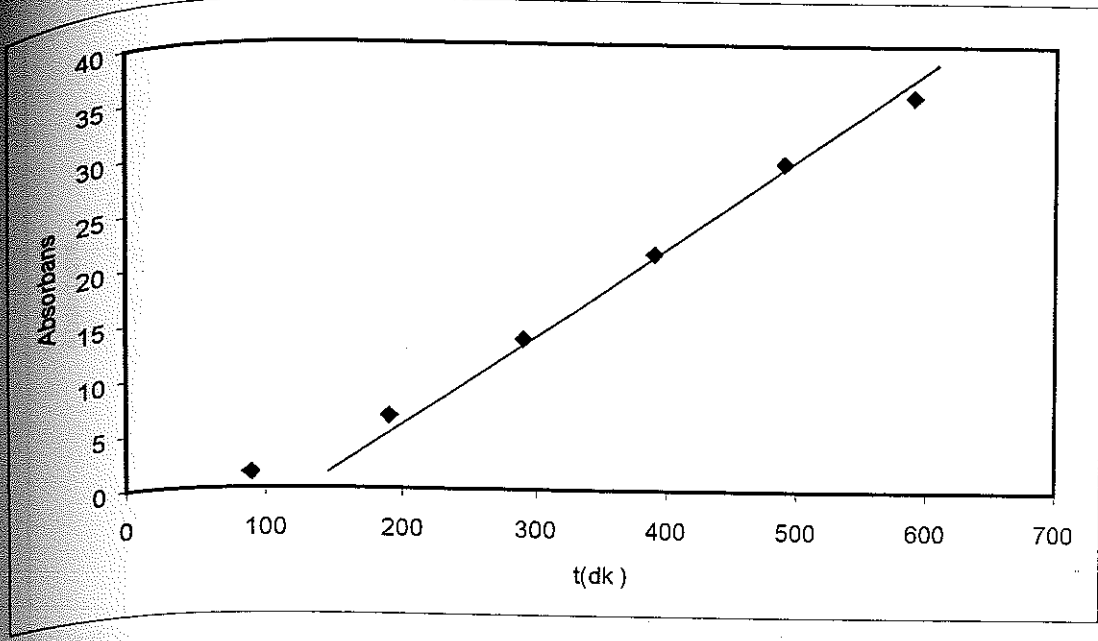
3. BULGULAR

Bu bölümde Maillard reaksiyonunun kinetiğinin çalışılması ile ilgili tüm bulgular, grafikler ve tablolar halinde verilecektir

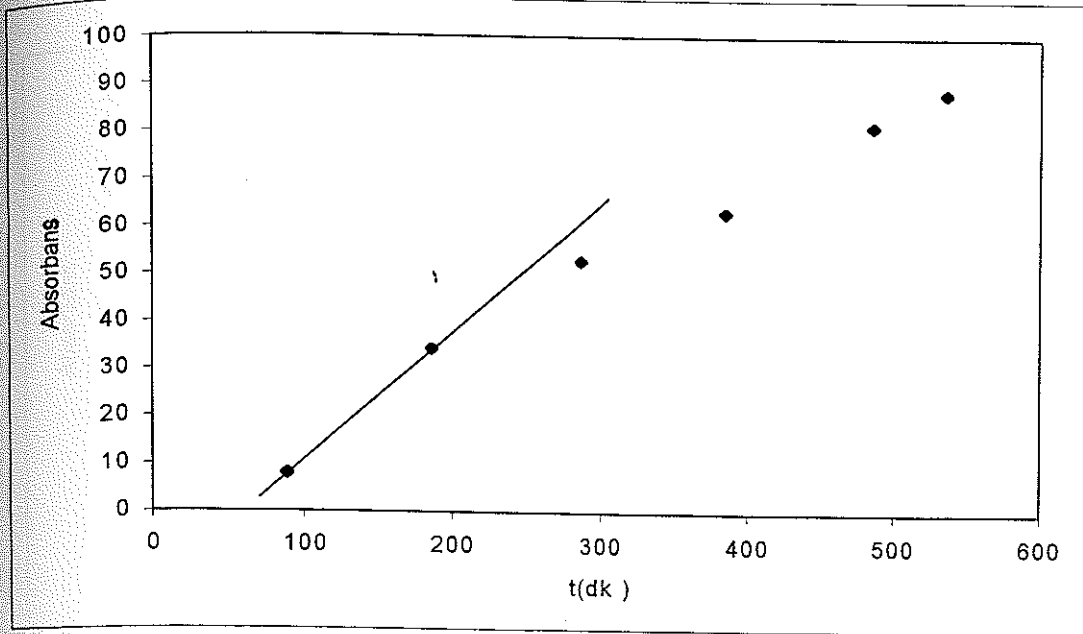
1 M glukoz ile 1 M lisin 1 M sistein, 1M alanin ve 1 M serinin 50, 60, 70, 80 ve 90°C'de 420 nm'deki absorbansa karşı zaman grafikleri Şekil 3 1-3 20'de verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler ise Ek-1'de verilmiştir.



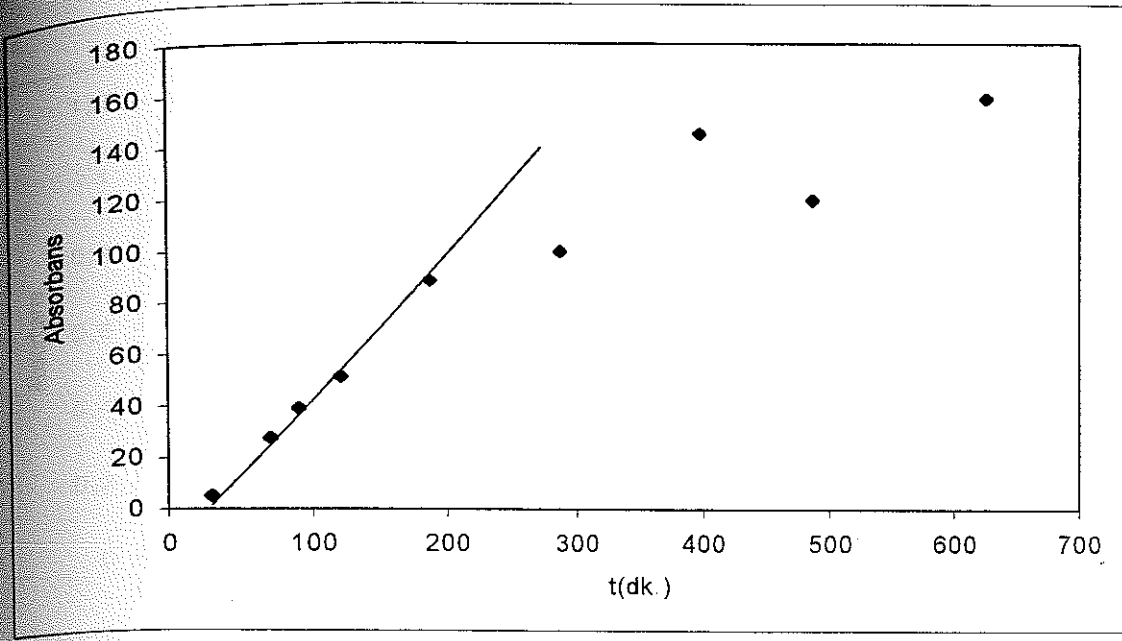
Şekil 3 1 1 ml 1 M lisin ve 3 ml 1M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



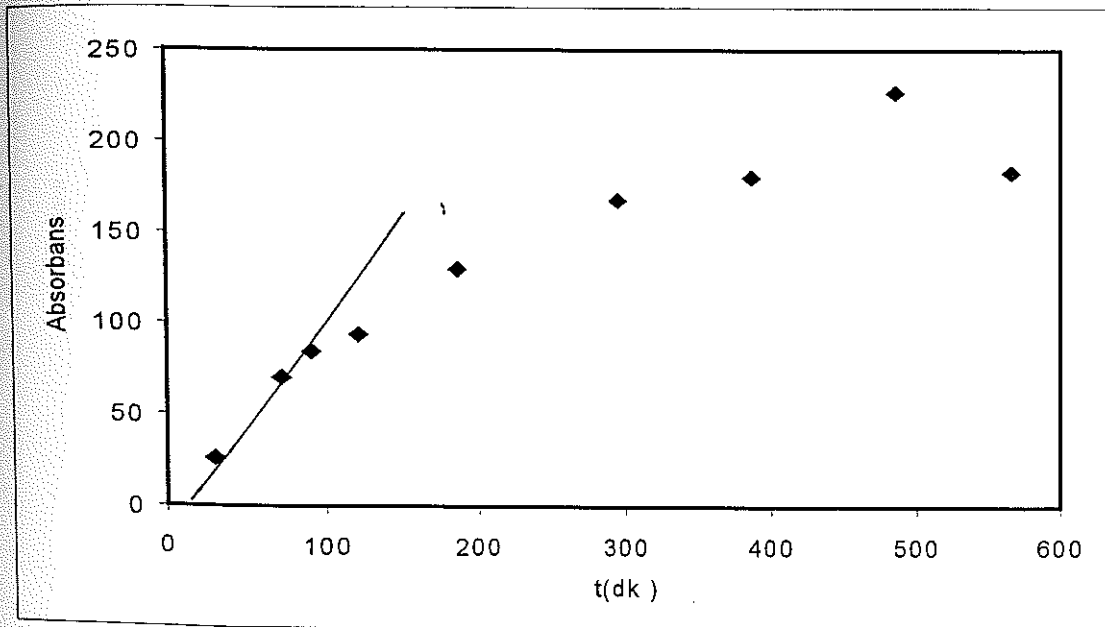
Şekil 3.2. 1 ml 1 M lisin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



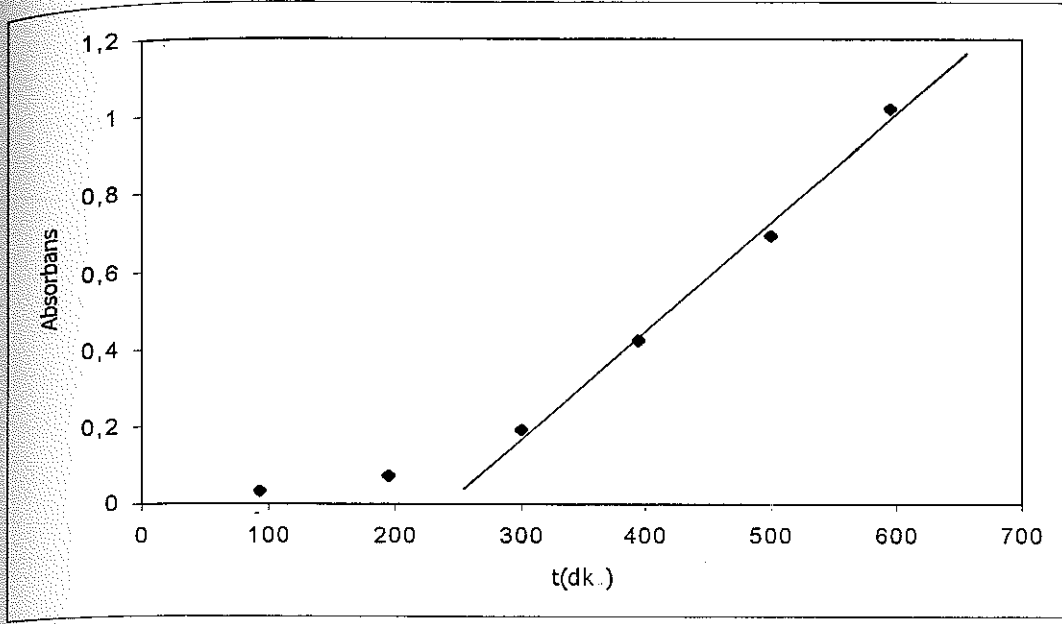
Şekil 3.3. 1 ml 1 M lisin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



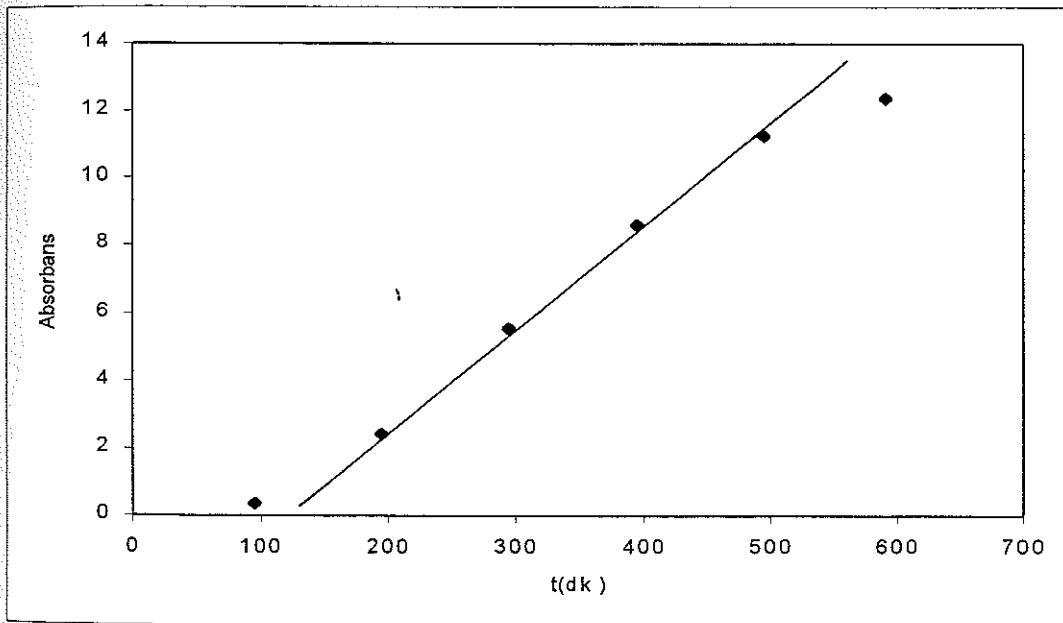
Şekil 3.4 1 ml 1 M lisin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



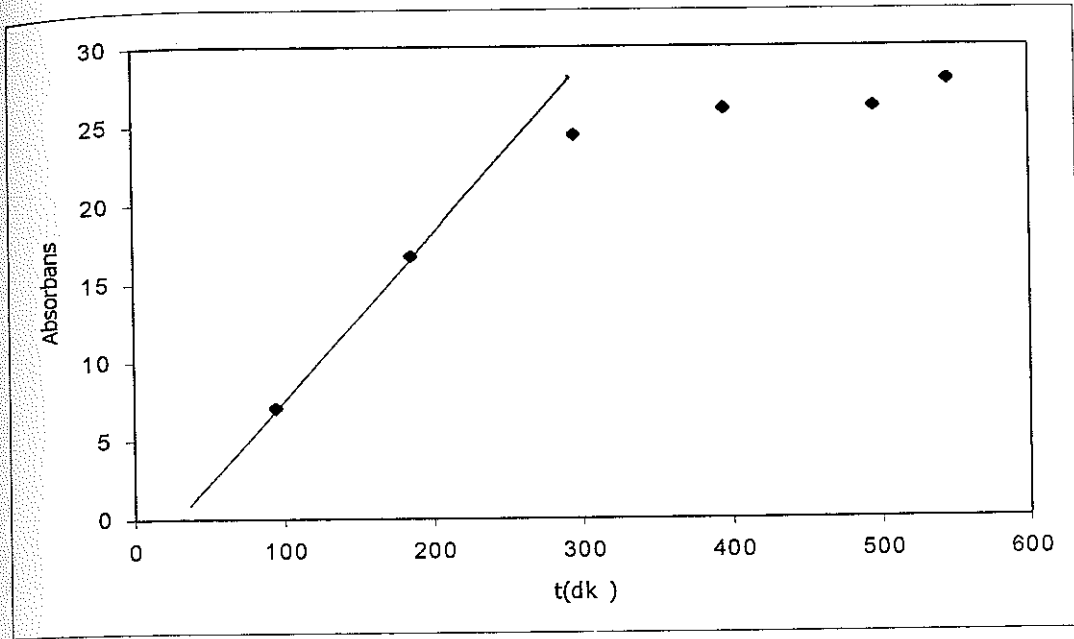
Şekil 3.5 1 ml 1 M lisin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



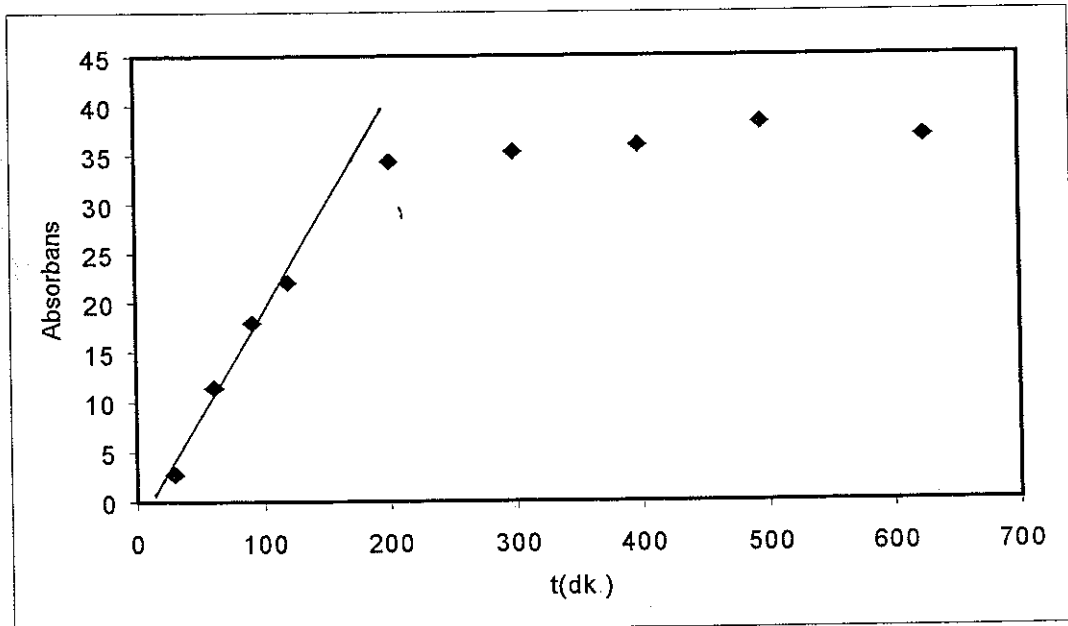
Şekil 3 6 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



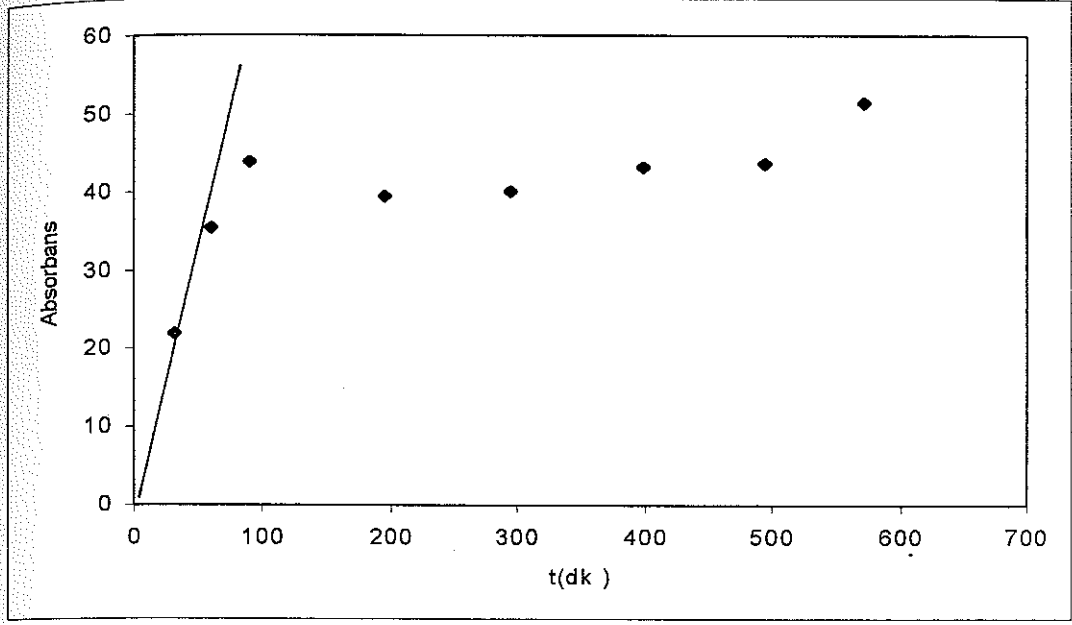
Şekil 3 7 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



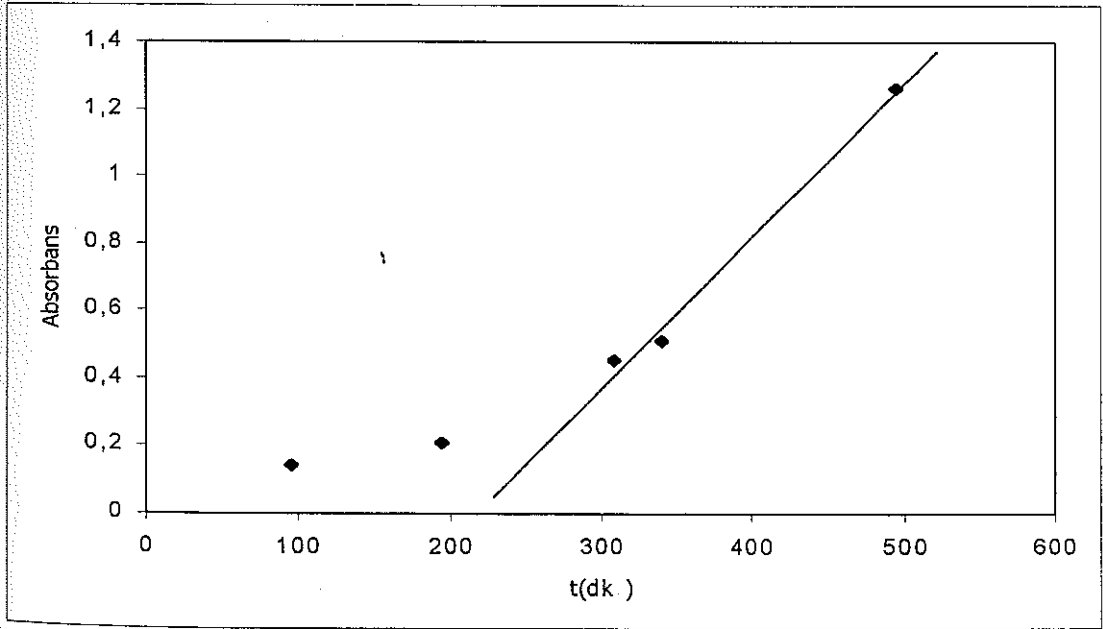
Şekil 3 8. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



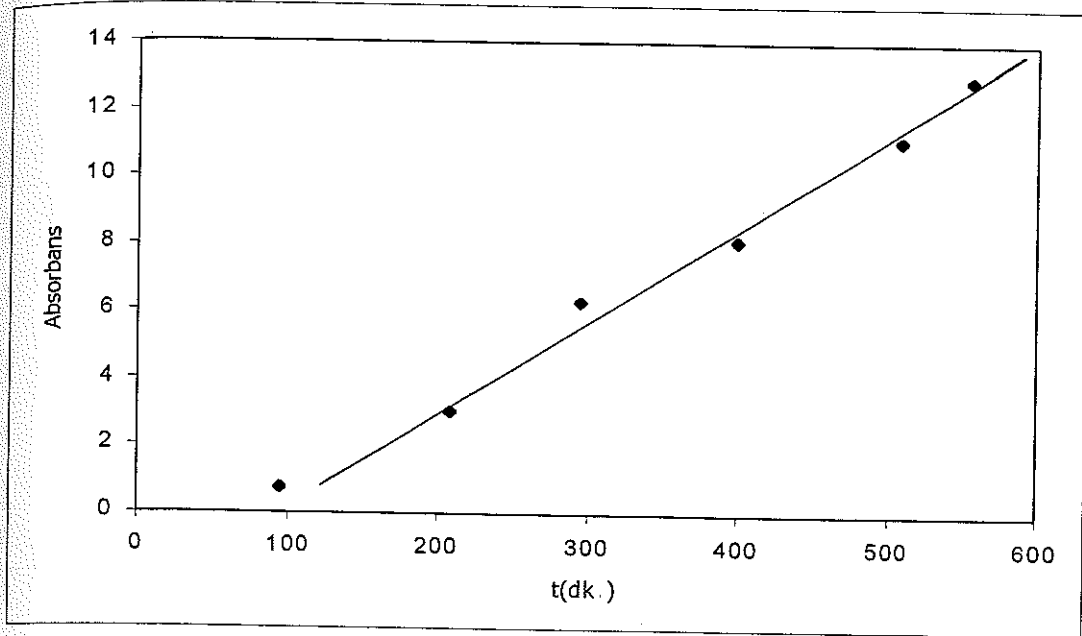
Şekil 3 9. 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



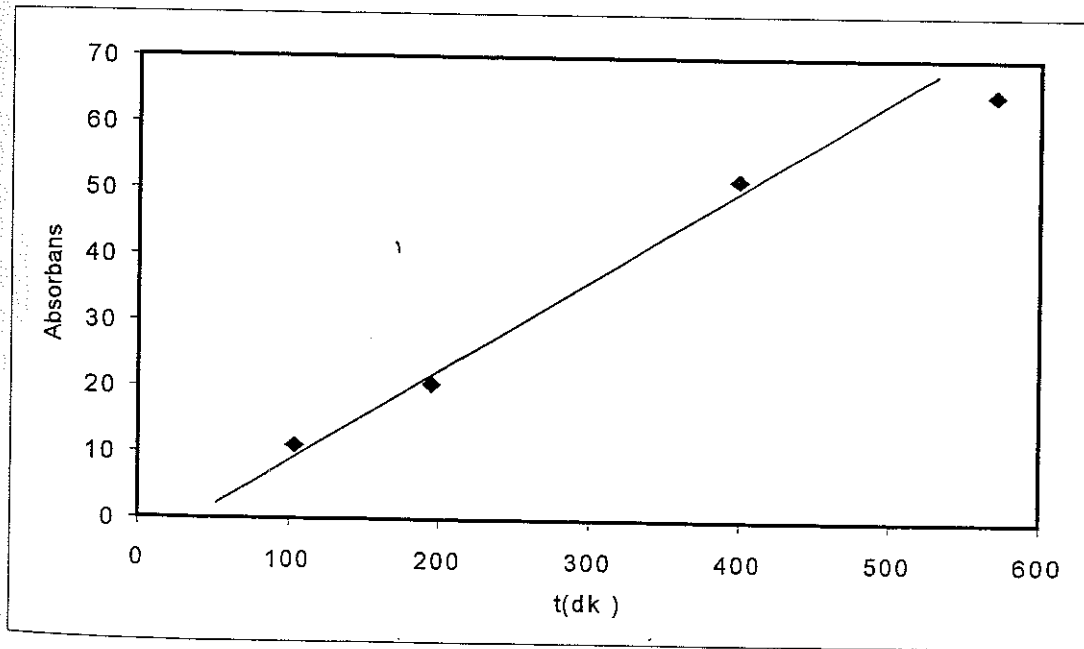
Şekil 3 10 1 ml 1 M sistein ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



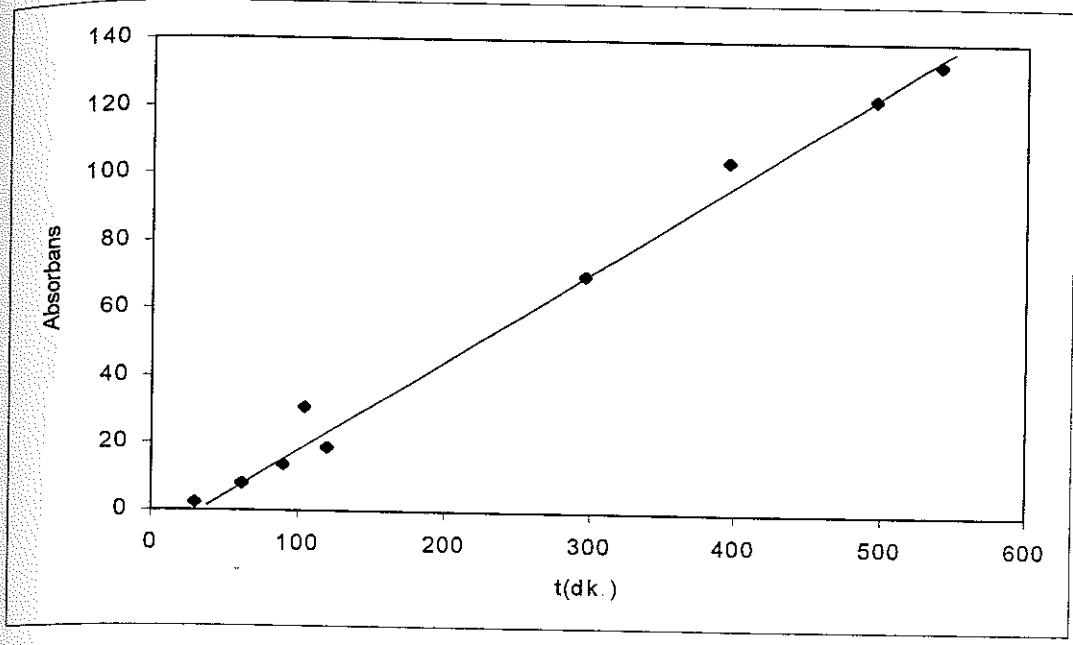
Şekil 3 11 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbans grafiği



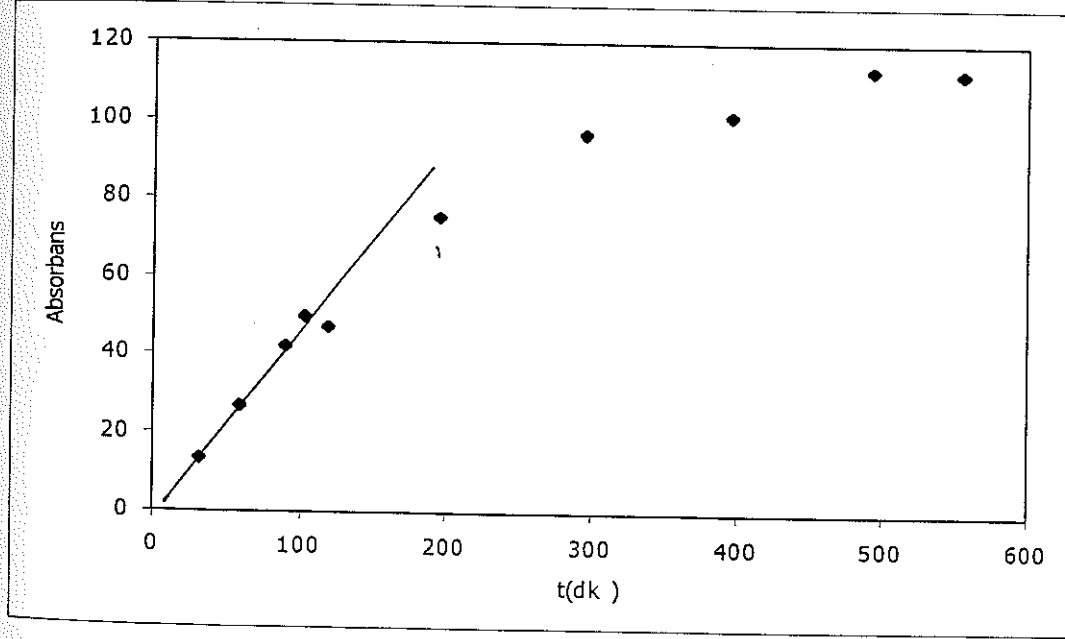
Şekil 3 12. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



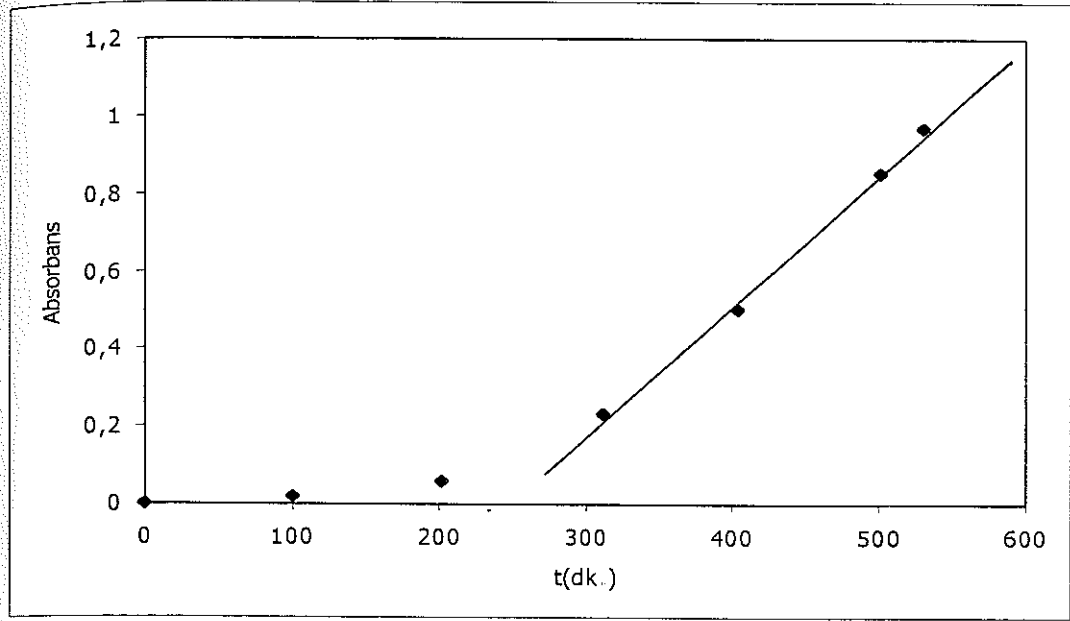
Şekil 3 13. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



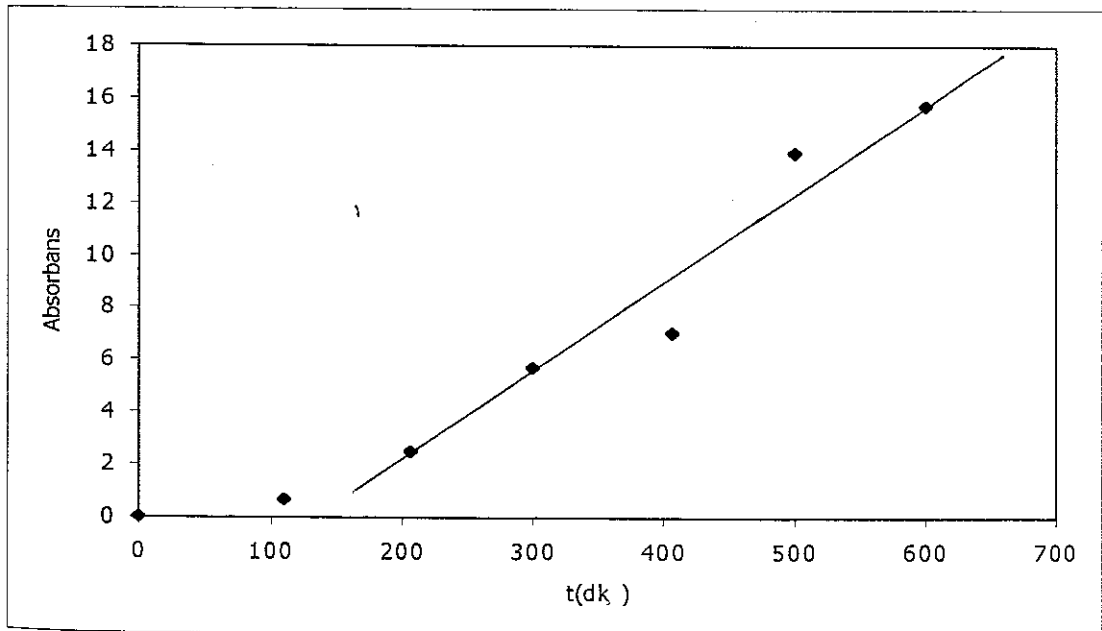
Şekil 3.14 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



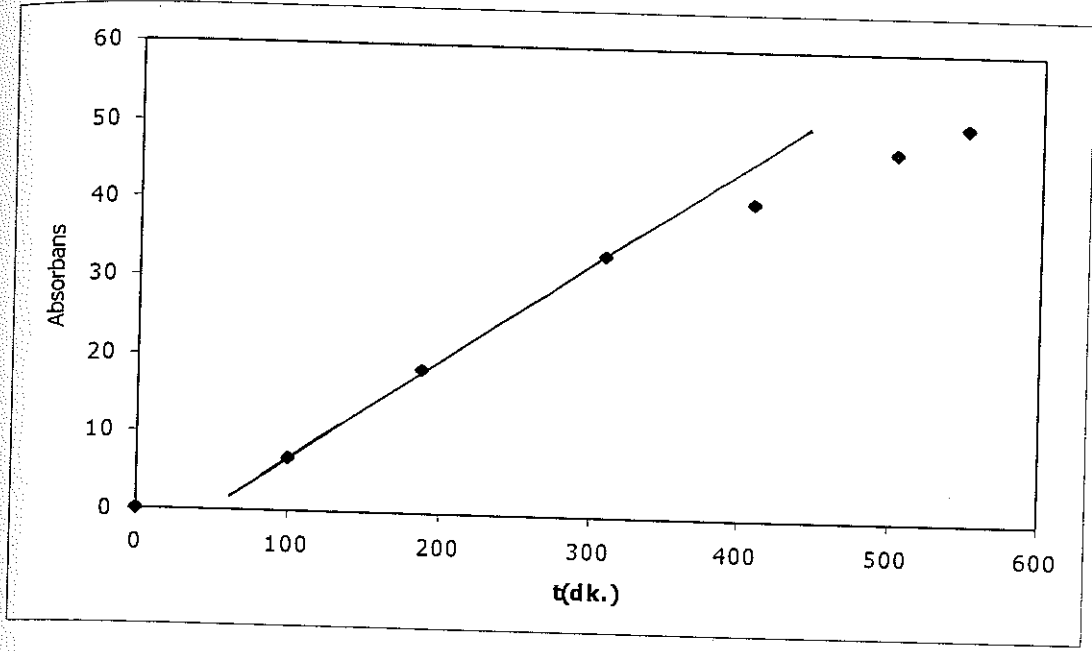
Şekil 3.15. 1 ml 1 M alanin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



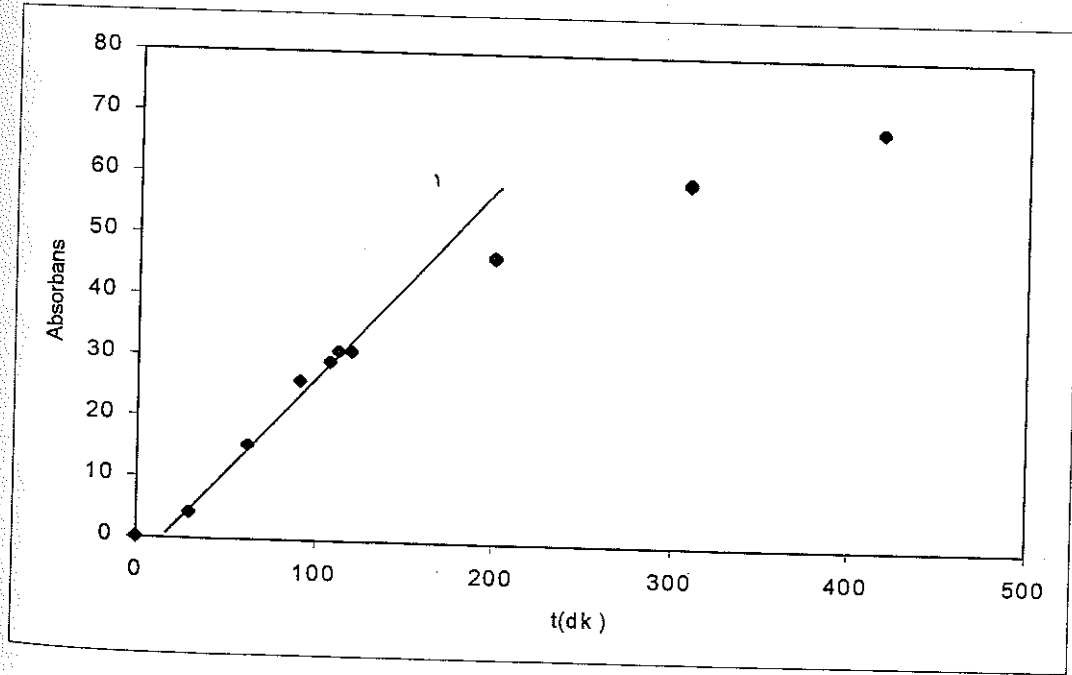
Şekil 3 16. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 50°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



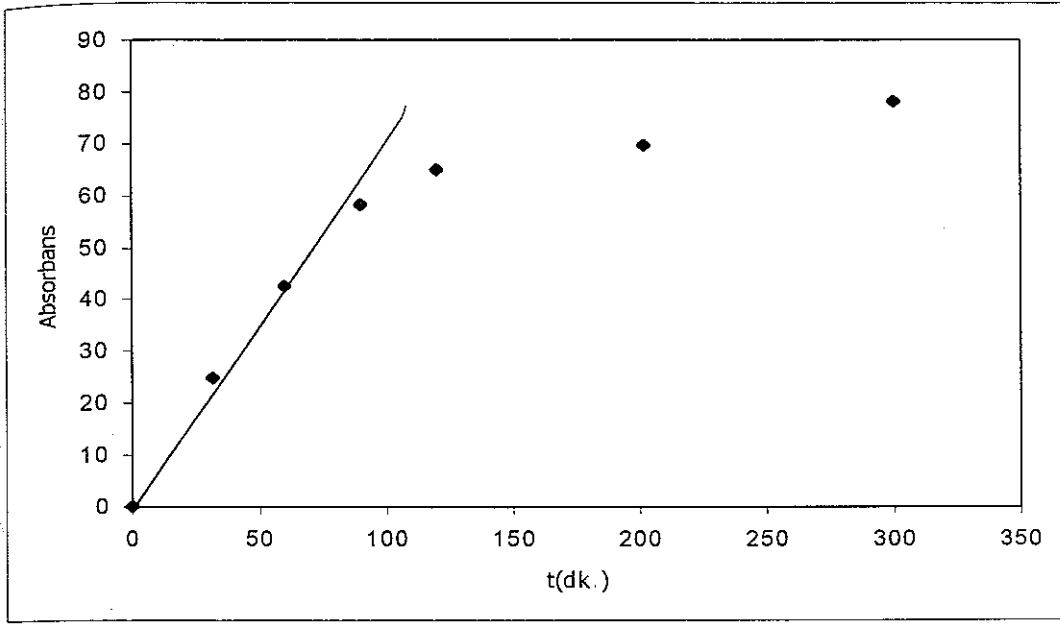
Şekil 3 17. 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 60°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



Şekil 3 18 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 70°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



Şekil 3 19 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 80°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği



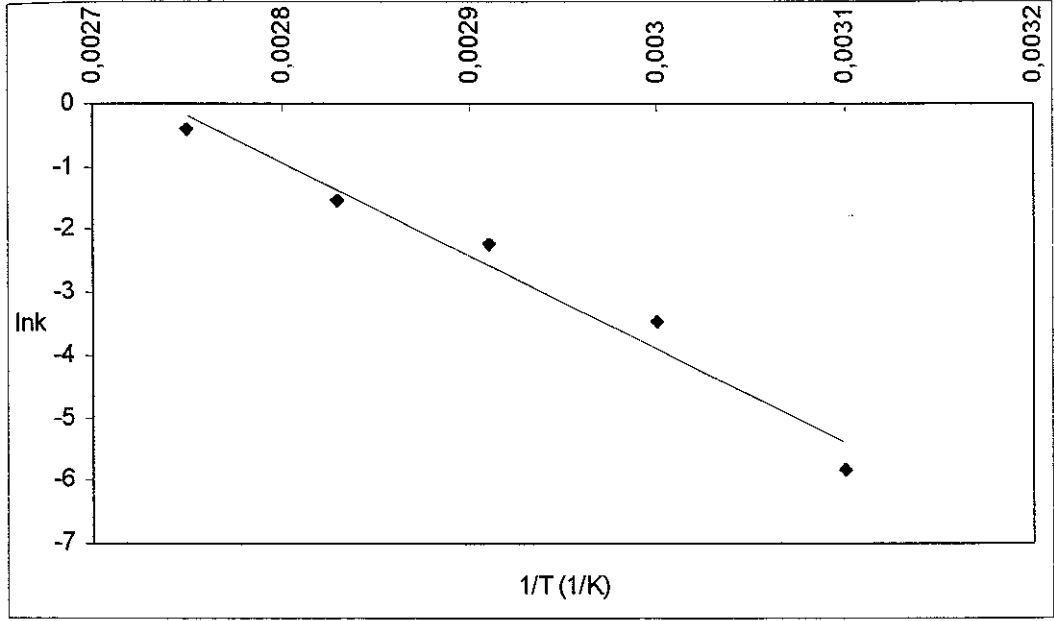
Şekil 3.20 1 ml 1 M serin ve 3 ml 1 M glukoz arasında 90°C'deki reaksiyona ait absorbans-zaman grafiği

Maillard reaksiyonunun kahverengi pigmentleri oluşturması sıfırıncı derece kinetiğini takip etmektedir. Bu bakımdan absorbans-zaman grafiklerinin eğimleri direkt olarak hız sabitlerini vermektedir. Şekil 3.1-3.20 arasındaki tüm grafiklerin eğimlerinin hesaplanmasıyla elde edilen hız sabitleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

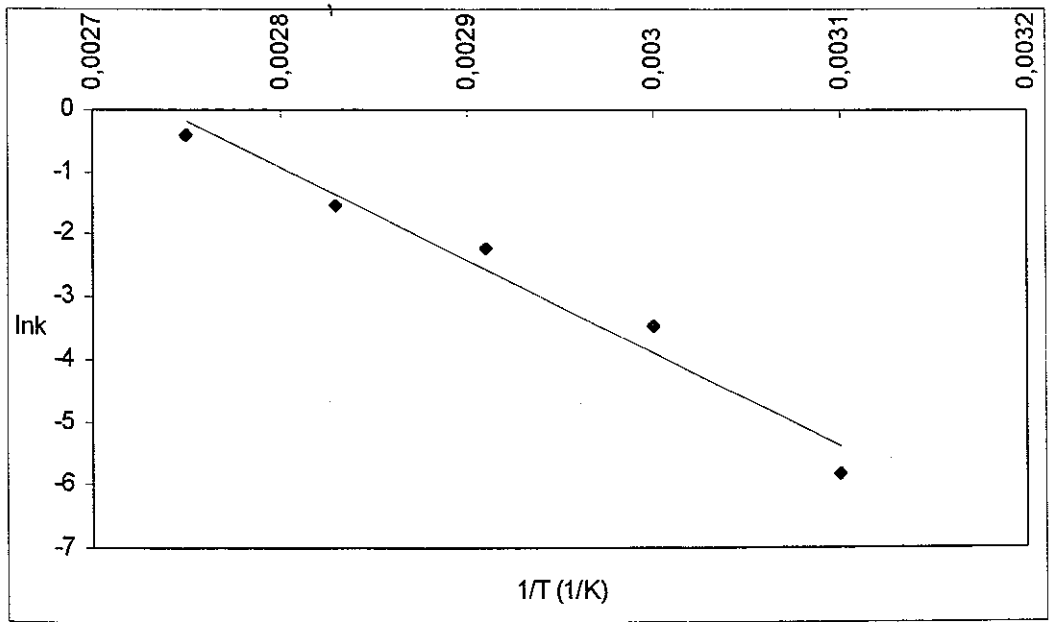
Çizelge 3.1 Lisin/Glukoz, Sistein/Glukoz, Alanin/Glukoz ve Serin/Glukoz sistemlerine ait değişik sıcaklıklardaki k (Adk^{-1}) hız sabiti değerleri

Reaktifler	T(°C)				
	50	60	70	80	90
1ml 1M lisin ve 3ml 1M glukoz	0,007	0,008	0,275	0,533	1,000
1ml 1M sistein ve 3ml 1M glukoz	0,003	0,031	0,107	0,214	0,670
1ml 1M alanin ve 3ml 1M glukoz	0,005	0,029	0,114	0,267	0,500
1ml 1M serin ve 3ml 1M glukoz	0,003	0,033	0,133	0,320	0,700

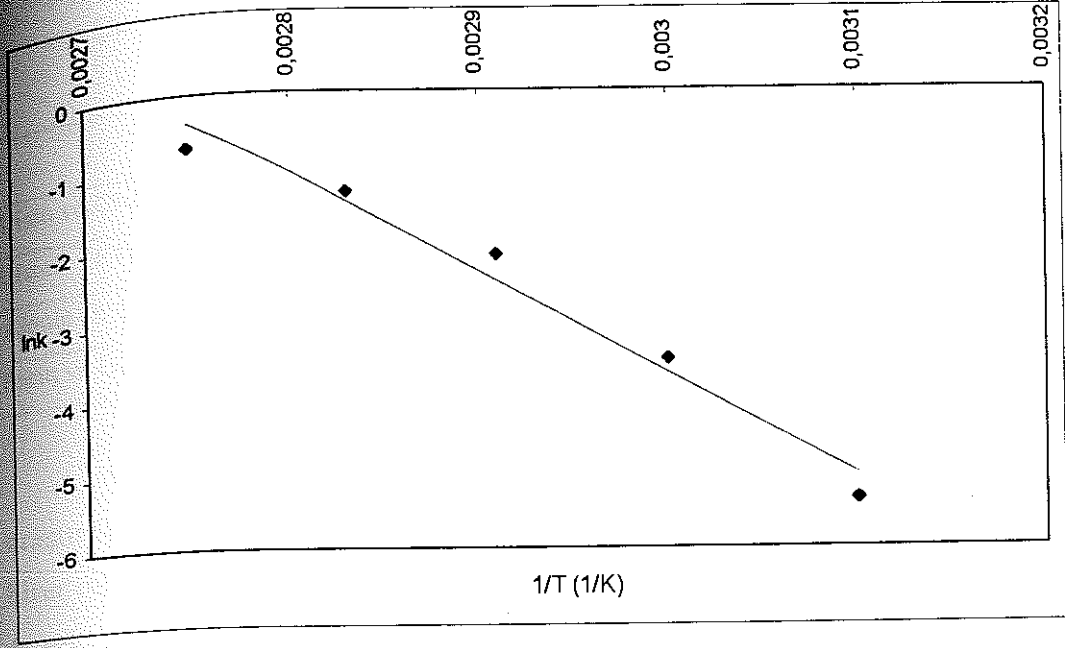
Aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri Arrhenius eşitliğini kullanarak $k=Ae^{-E_a/RT}$ ye göre her bir sıcaklıktaki $\ln k$ değerlerinin $1/T$ 'ye göre grafiğinin çizilmesinden elde edilmiştir. Her bir model sistem için oluşturulan Arrhenius grafikleri Şekil 3.21-3.24 arasında ve bunlardan hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu değerlerin hesaplanmasına ilişkin bir örnek Ek-2'de verilmiştir.



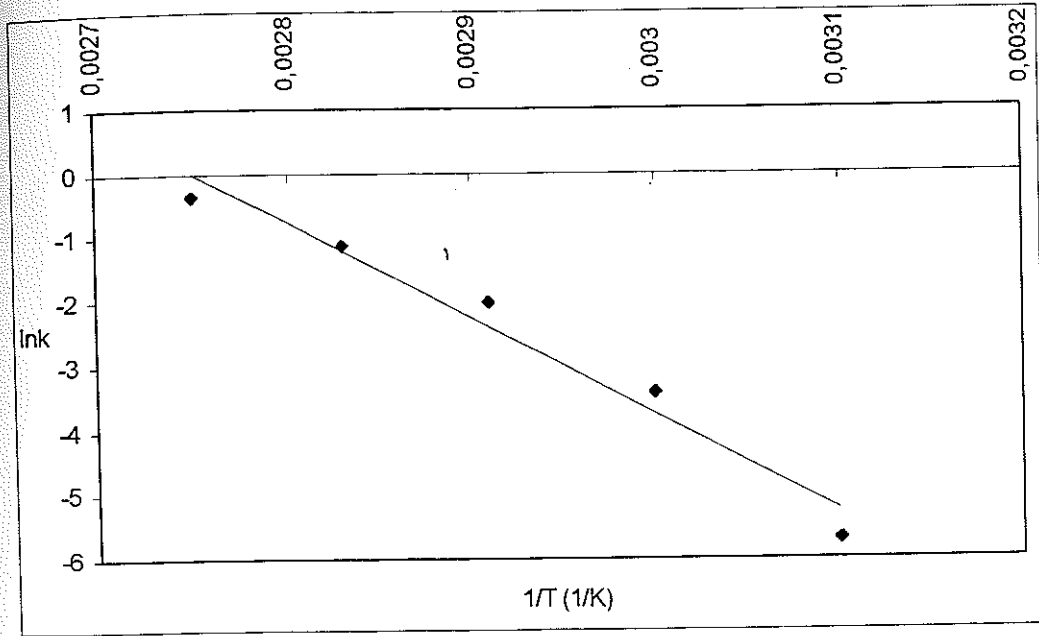
Şekil 3.21. Lisin/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği



Şekil 3.22. Sistein/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği



Şekil 3.23. Alanin/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği

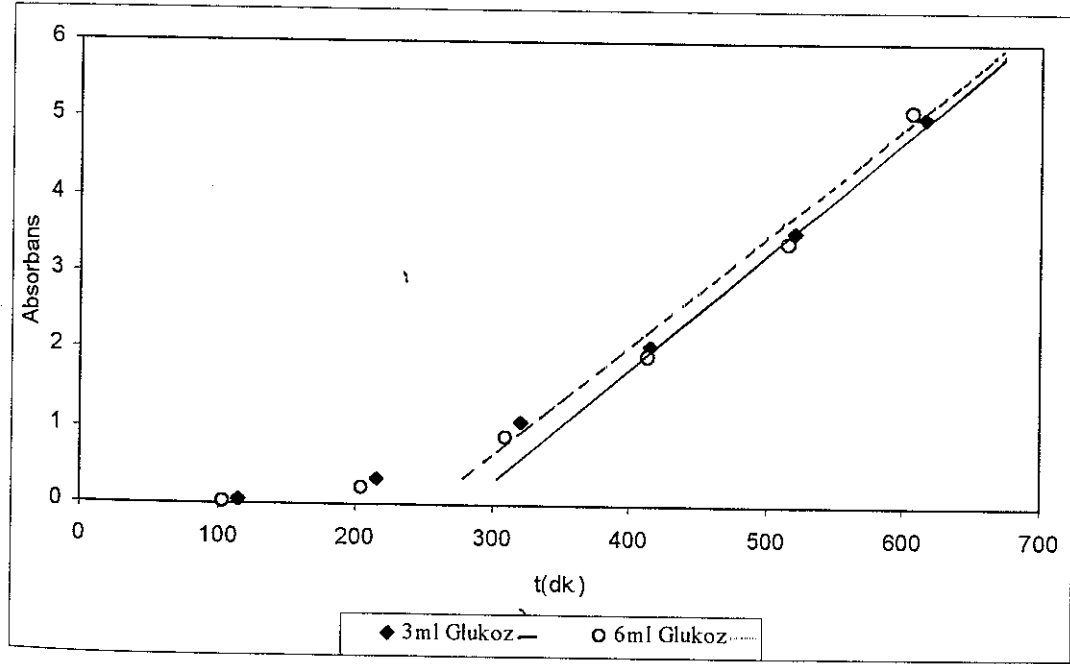


Şekil 3.24. Serin/Glukoz sistemine ait Arrhenius grafiği

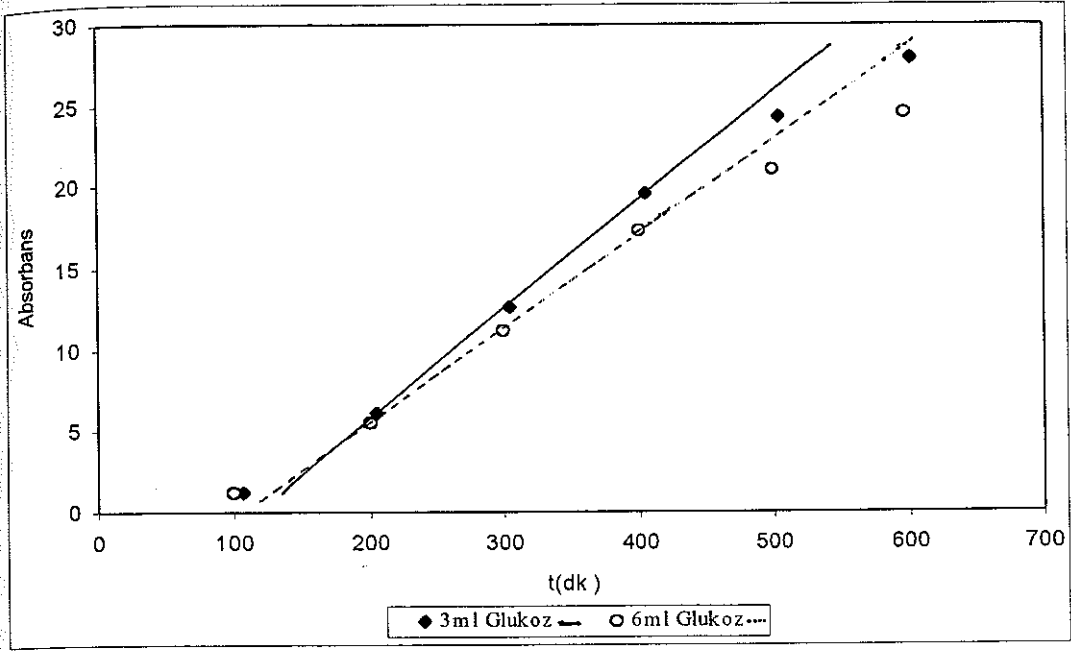
Çizelge3.2. Lisin/Glukoz, Sistein/Glukoz, Alanin/Glukoz ve Serin/Glukoz sistemlerine ait aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri

	Ea (kj/mol)	A (mol/lit sn)	R ²
Lisin ve Glukoz	114,2±12	3,8 x 10 ¹⁶	0,937
Sistein ve Glukoz	123,5±12	4,5 x 10 ¹⁷	0,967
Alanin ve Glukoz	111,7±12	7,7 x 10 ¹⁵	0,974
Serin ve Glukoz	125,3±12	9,9 x 10 ¹⁷	0,966

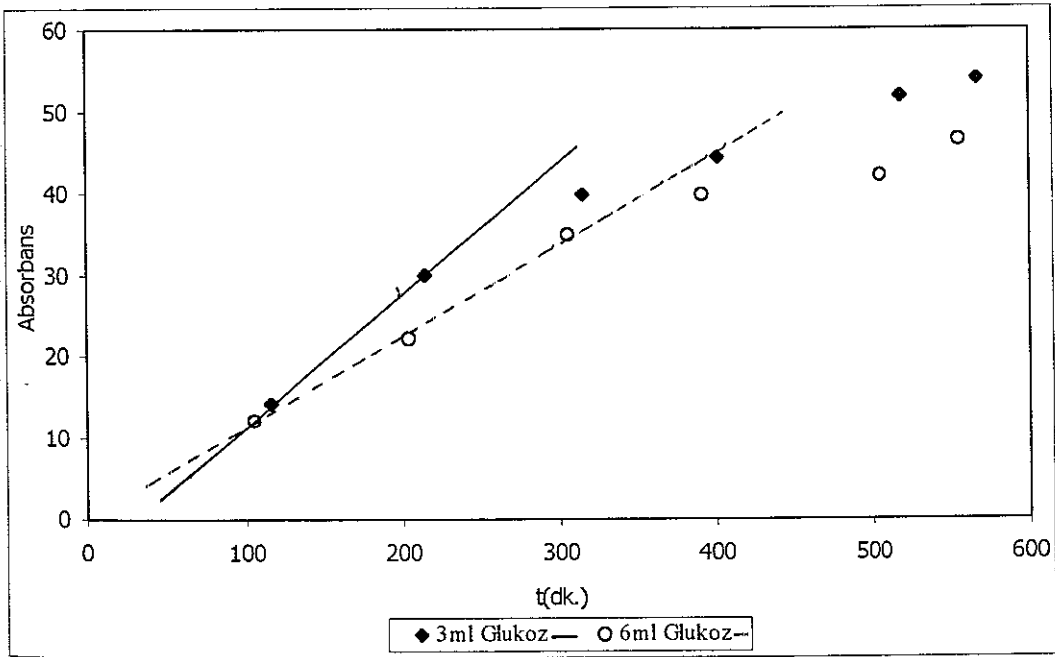
Amino asitlerin Maillard reaksiyonunda toplamsal etkilerinin olup olmadığının araştırılması için iki set çalışma yapılmıştır. Bunlardan birincisinde 3 ml 1M Glukoz ile birer ml ve 1 M iki değişik amino asitten model sistemler hazırlanmıştır. İkincisinde ise 6 ml 1 M Glukoz ile yine 1'er ml iki değişik amino asitten model sistemler hazırlanmıştır. Bu model sistemlerin absorbans-zaman grafikleri Şekil 3.25-3.54'te verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler ise Ek-3'te verilmiştir.



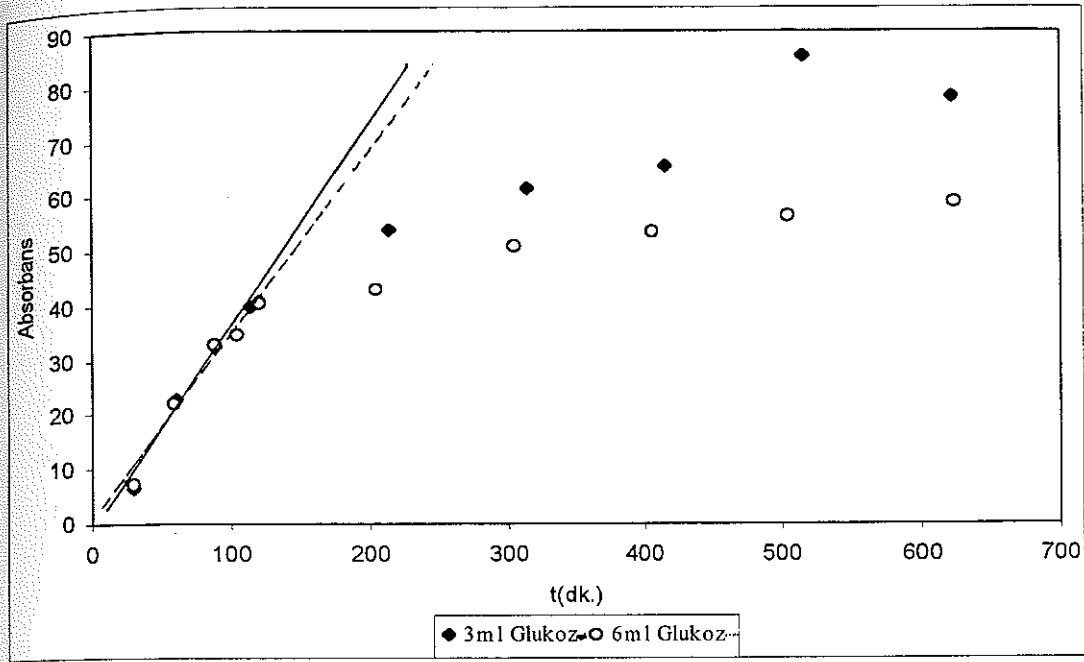
Şekil 3.25. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



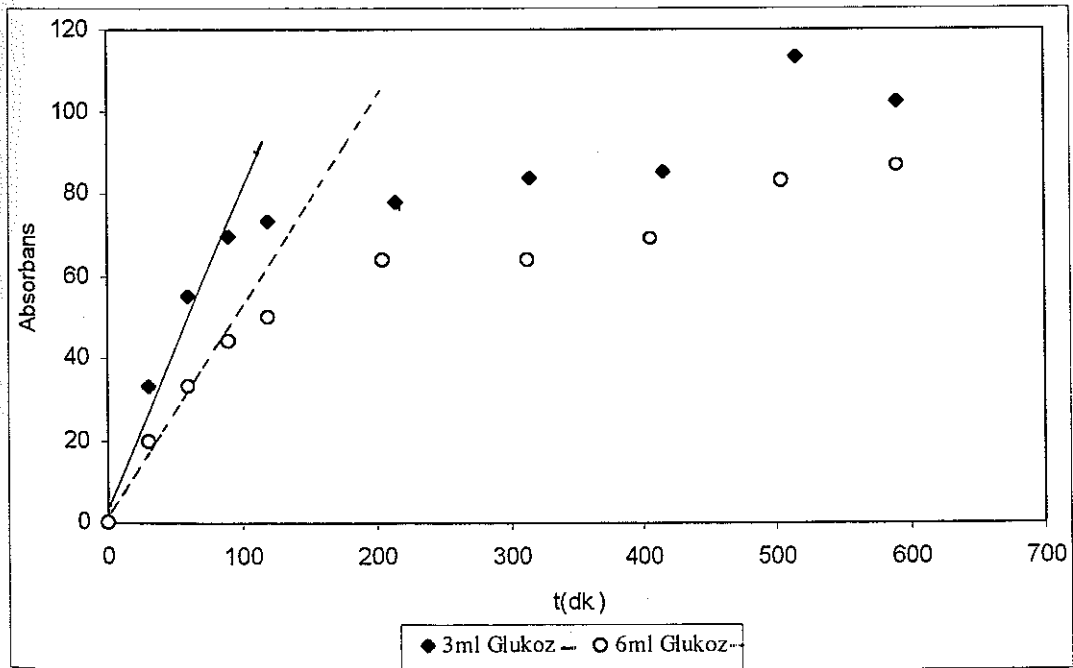
Şekil 3.26. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



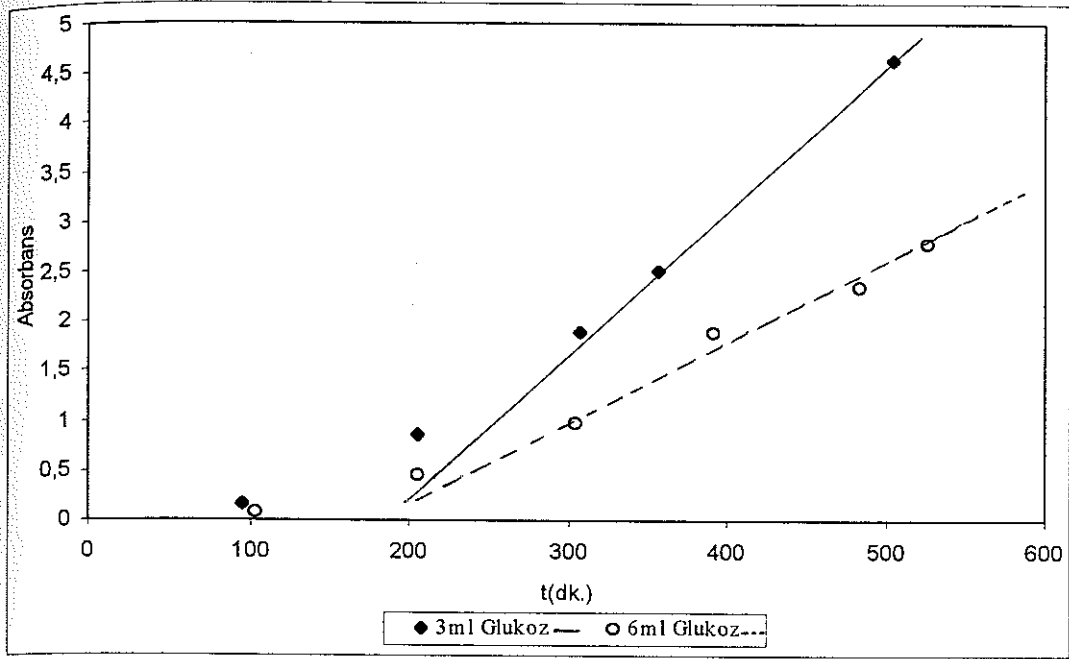
Şekil 3.27. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



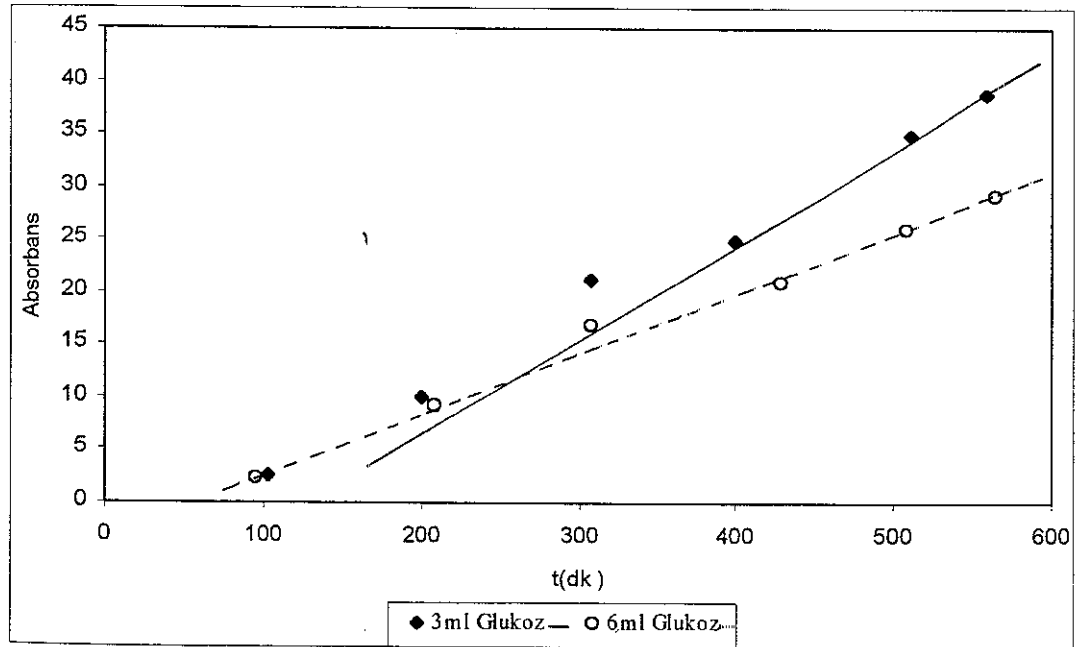
Şekil 3 28 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



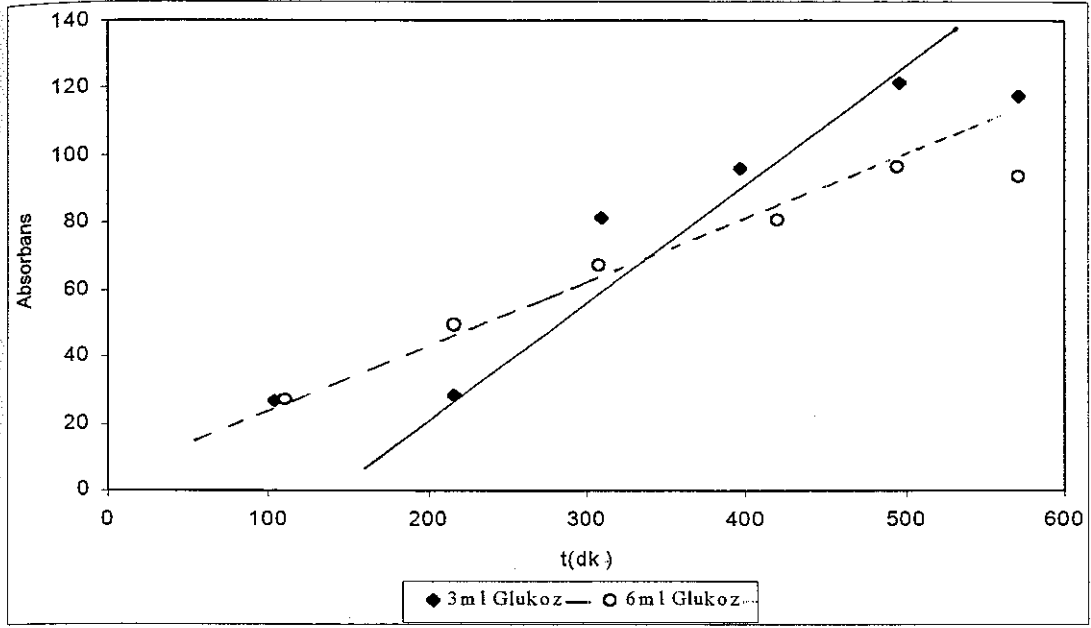
Şekil 3 29 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M sisteinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



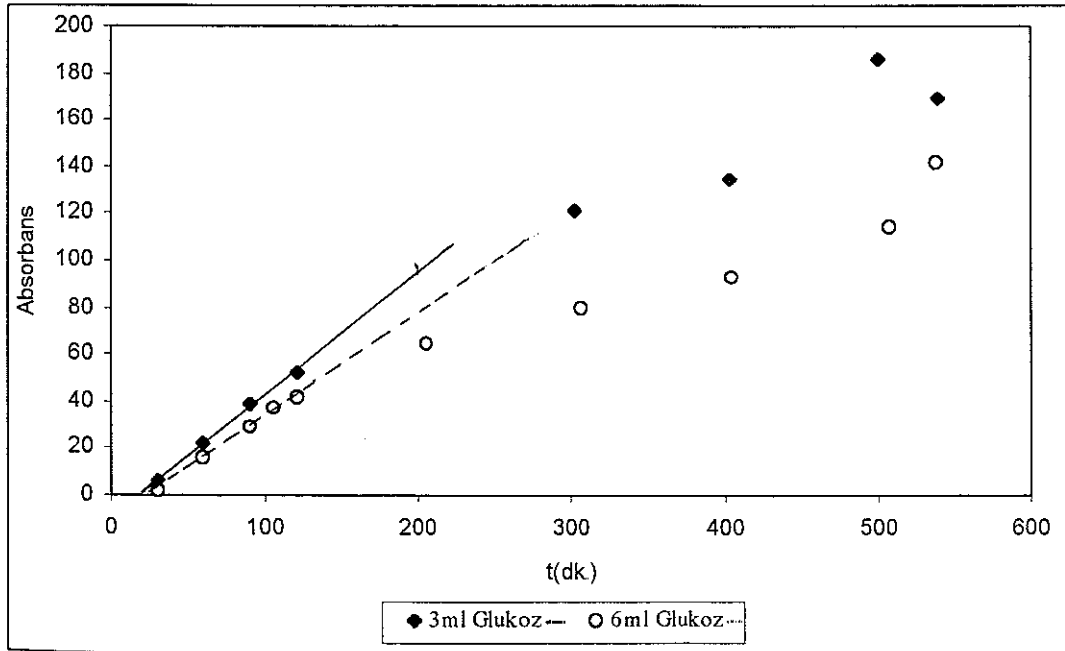
Şekil 3 30. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



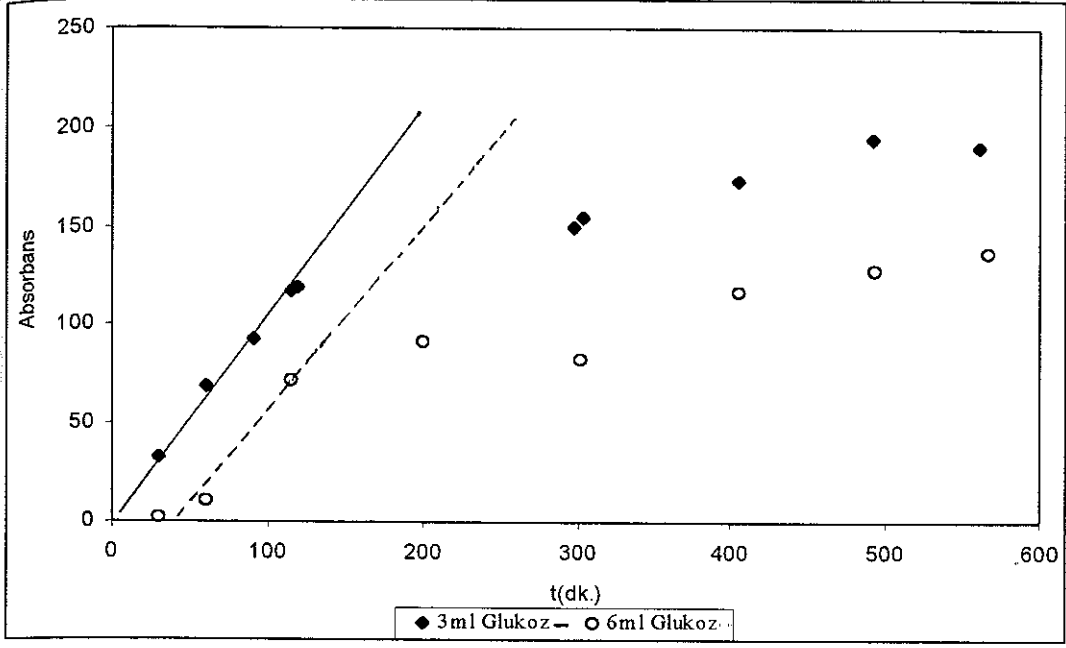
Şekil 3 31. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



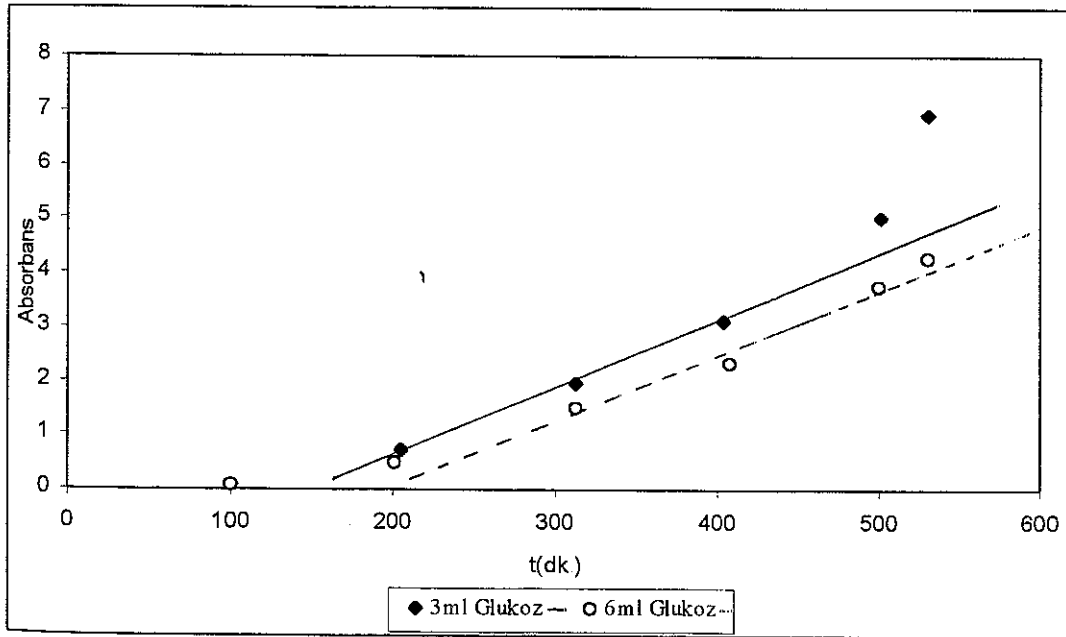
Şekil 3 32 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



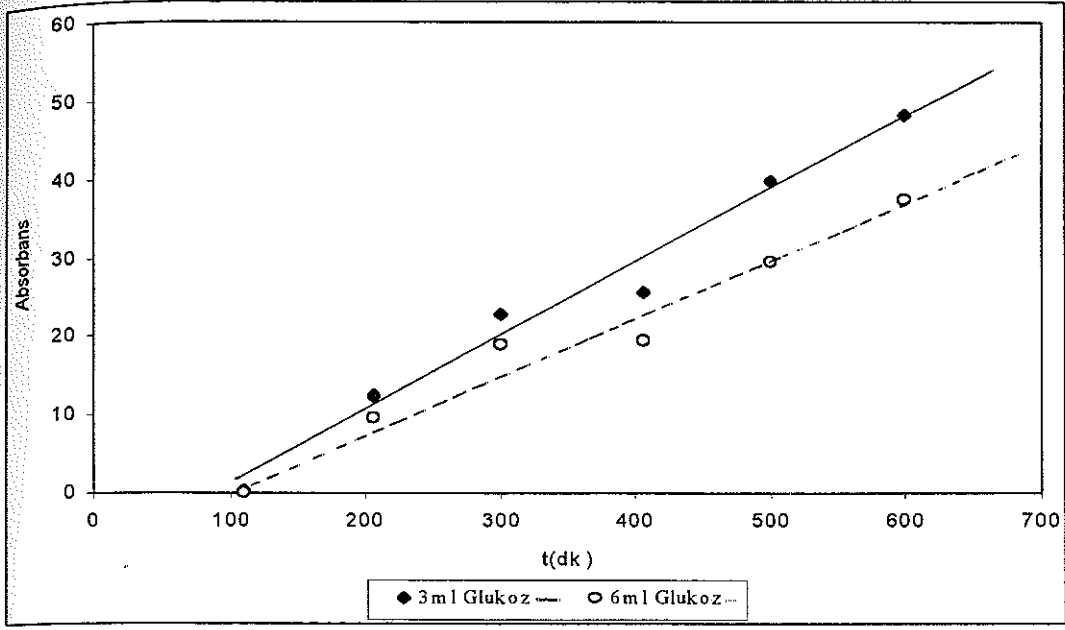
Şekil 3 33 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



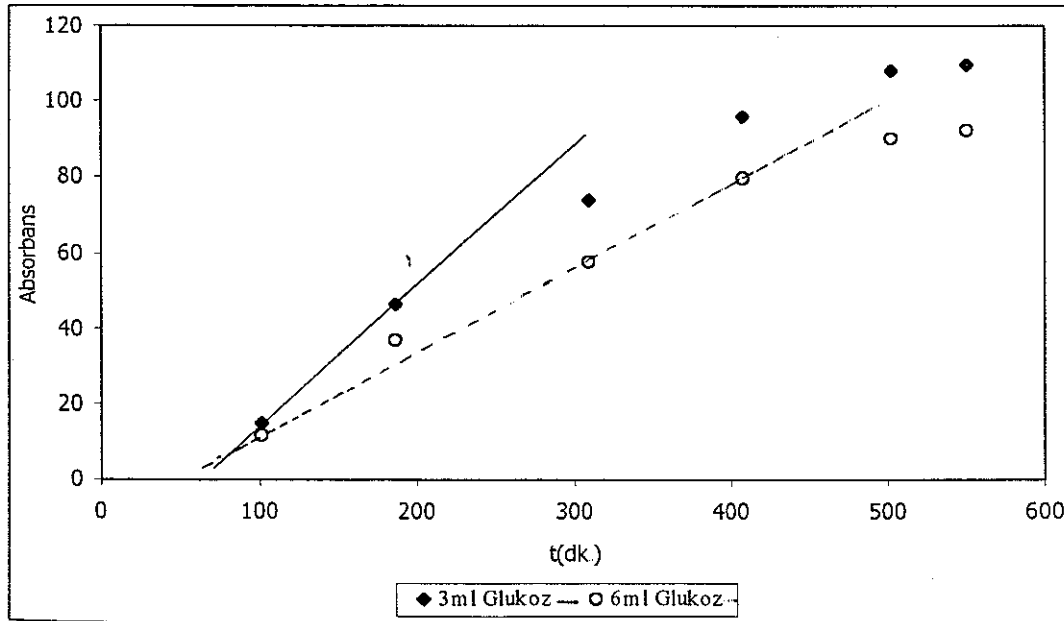
Şekil 3.34 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



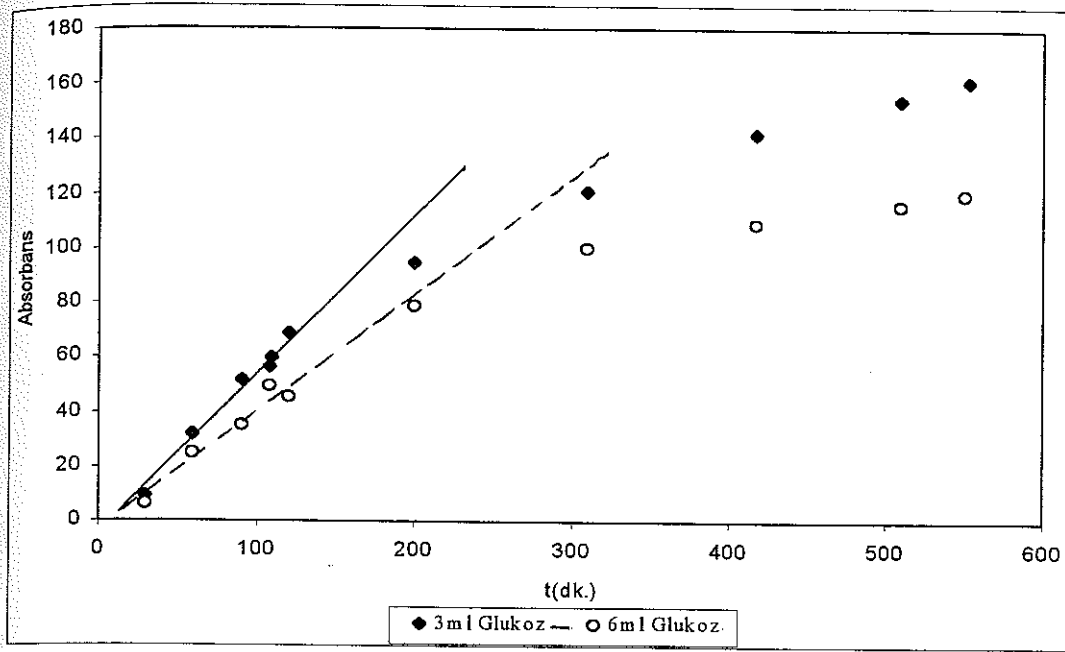
Şekil 3.35 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



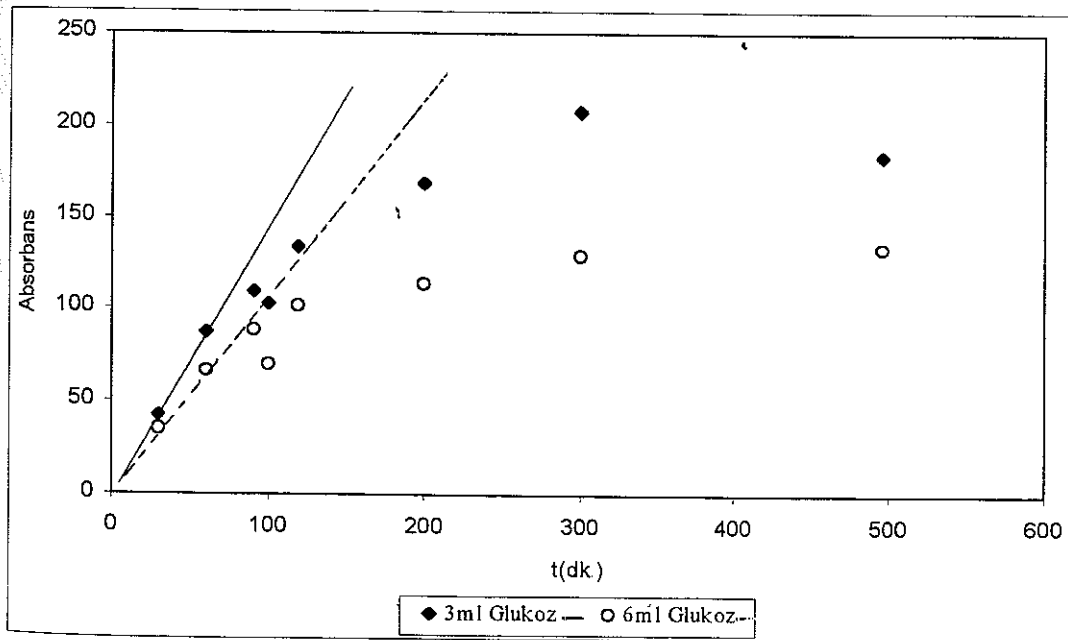
Şekil 3.36 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



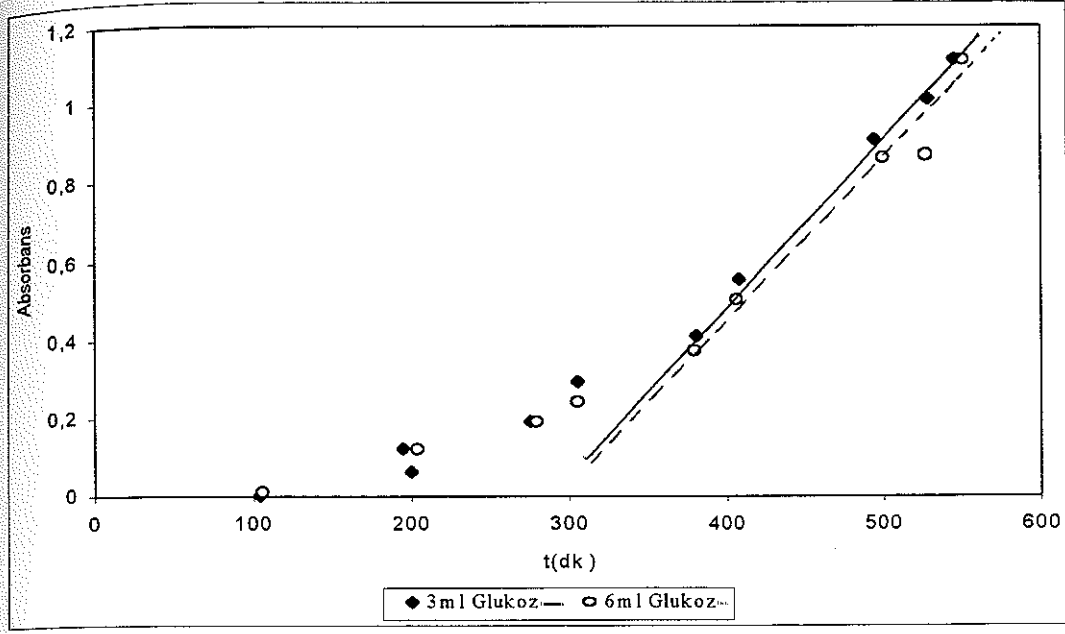
Şekil 3.37 1 ml 1 M lizin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



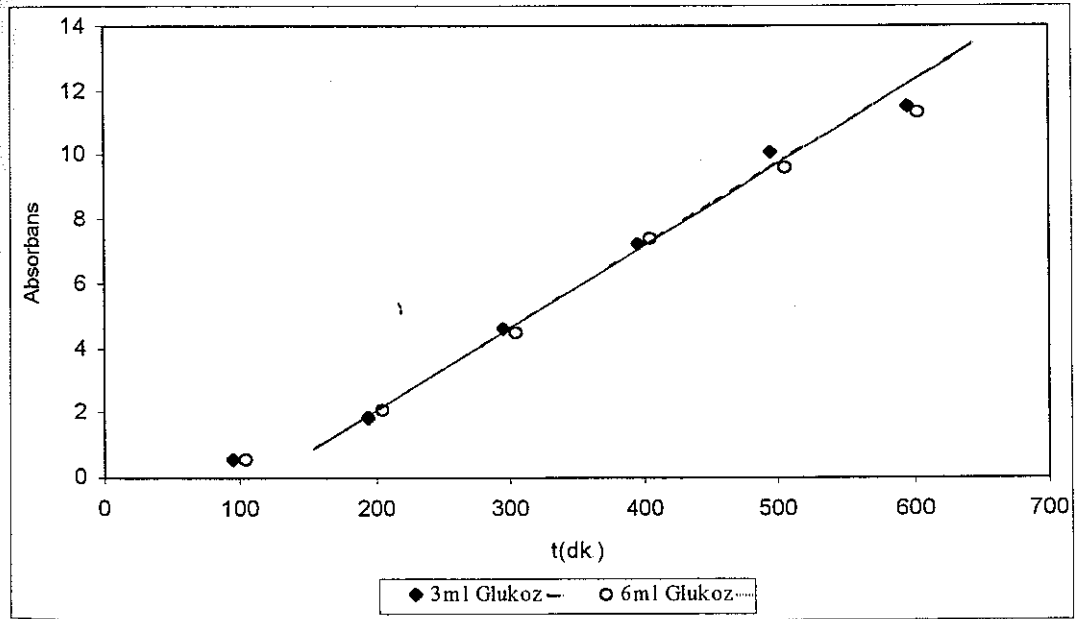
Şekil 3 38. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



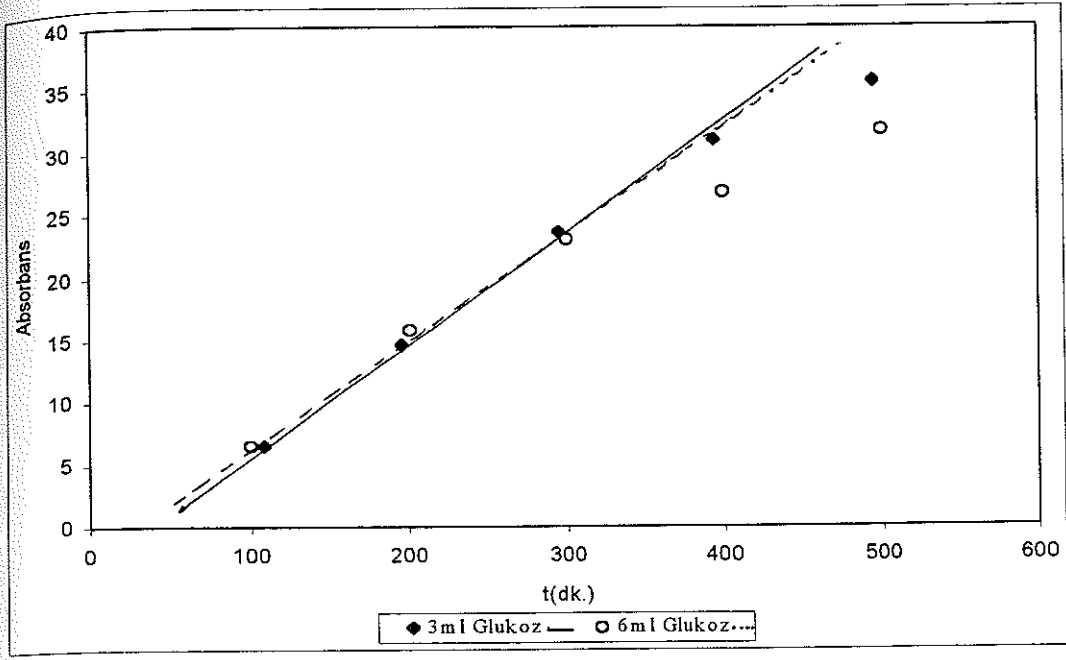
Şekil 3 39. 1 ml 1 M lisin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



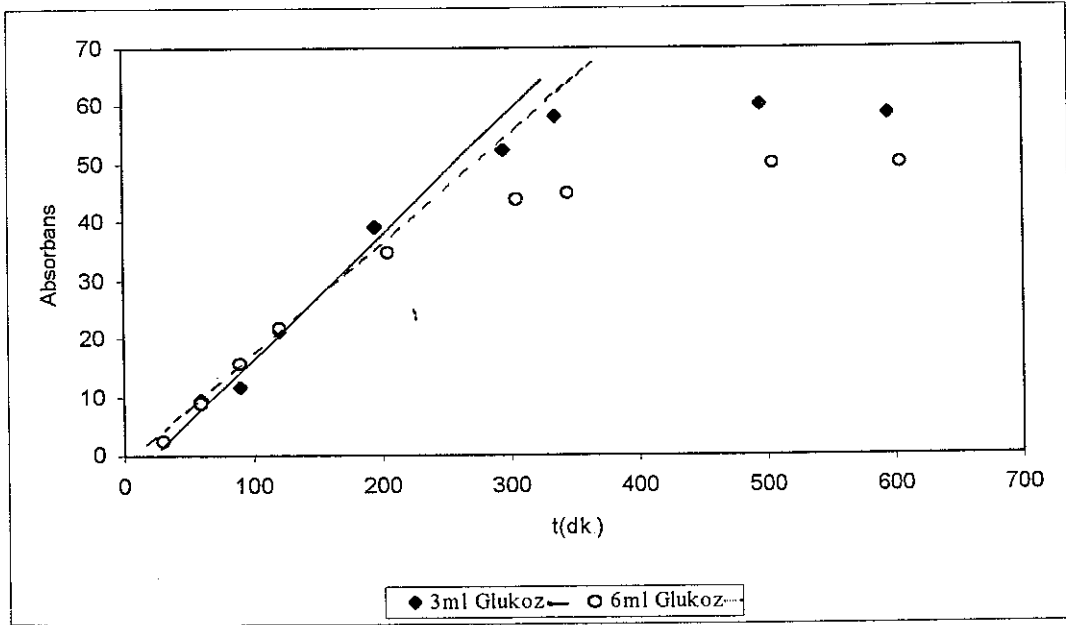
Şekil 3.40 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



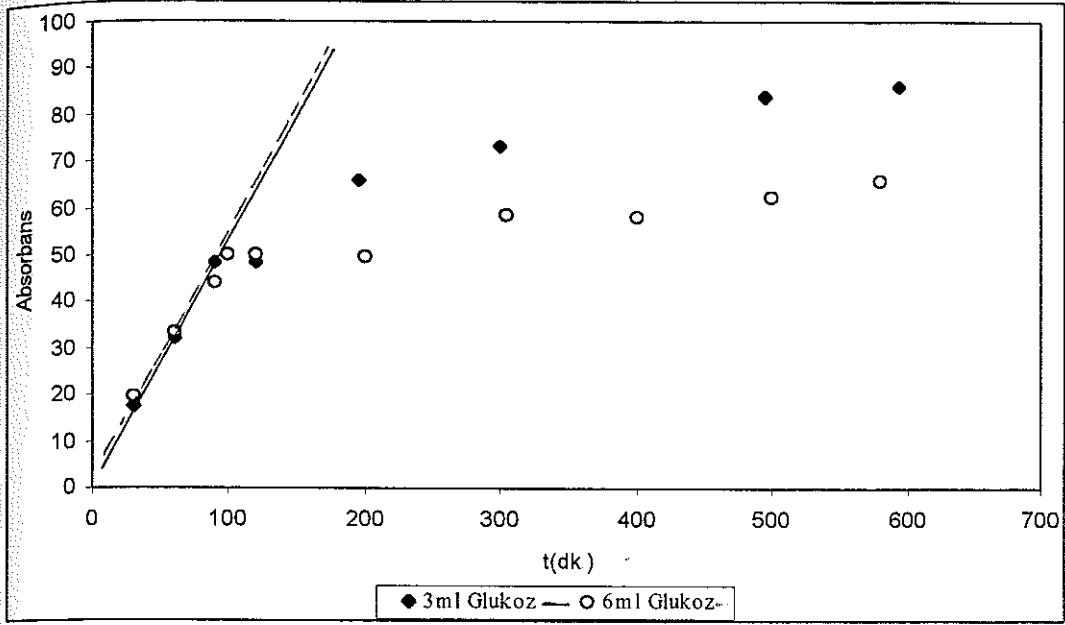
Şekil 3.41 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



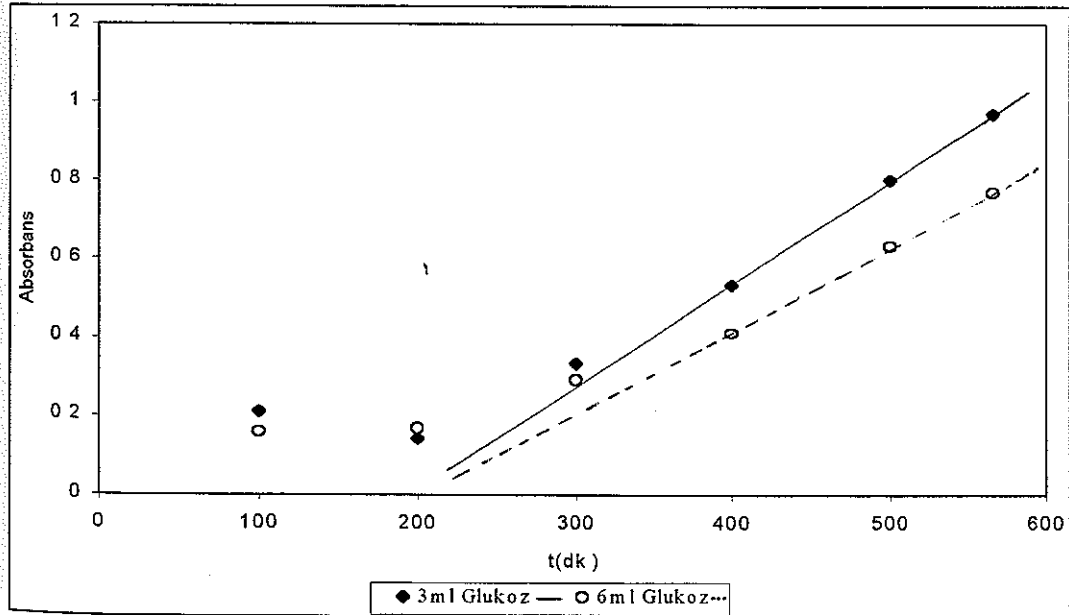
Şekil 3 42. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



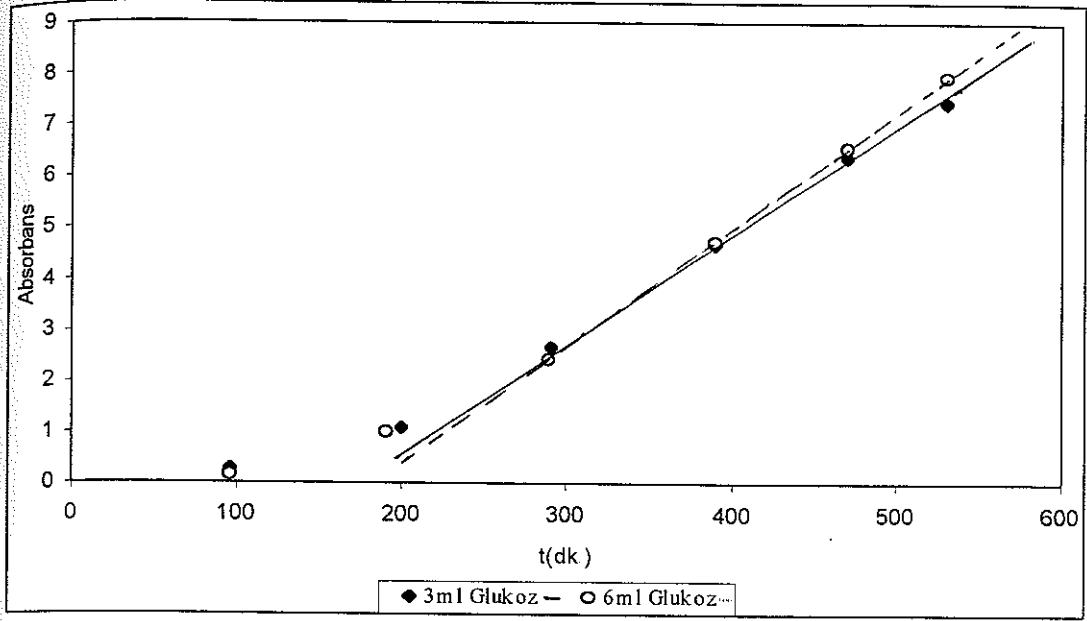
Şekil 3 43. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



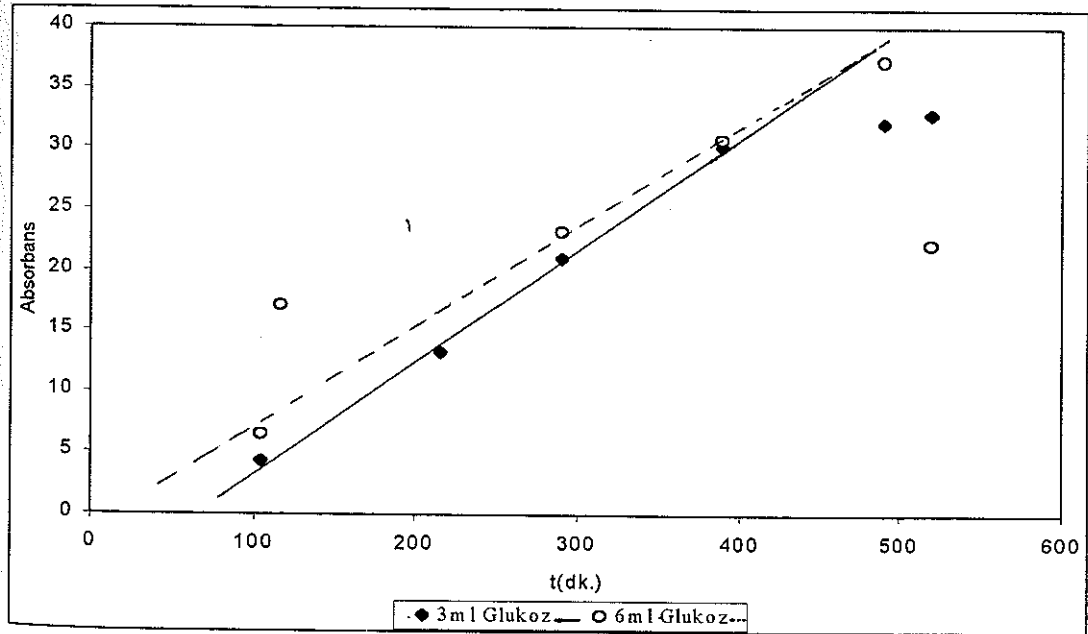
Şekil 3 44 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M alaninin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



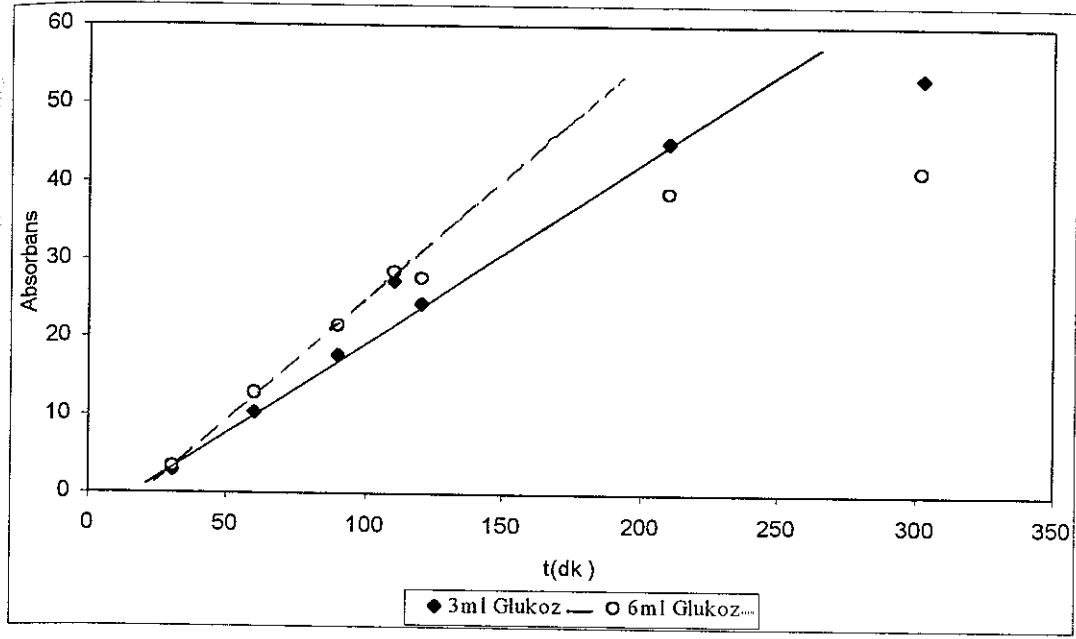
Şekil 3 45. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



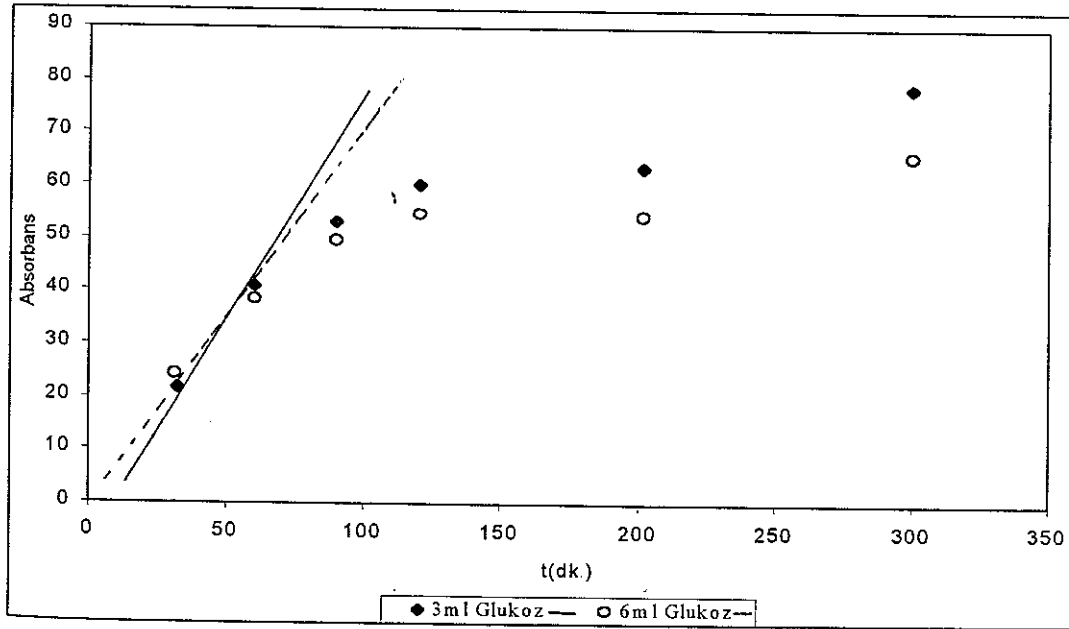
Şekil 3 46. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



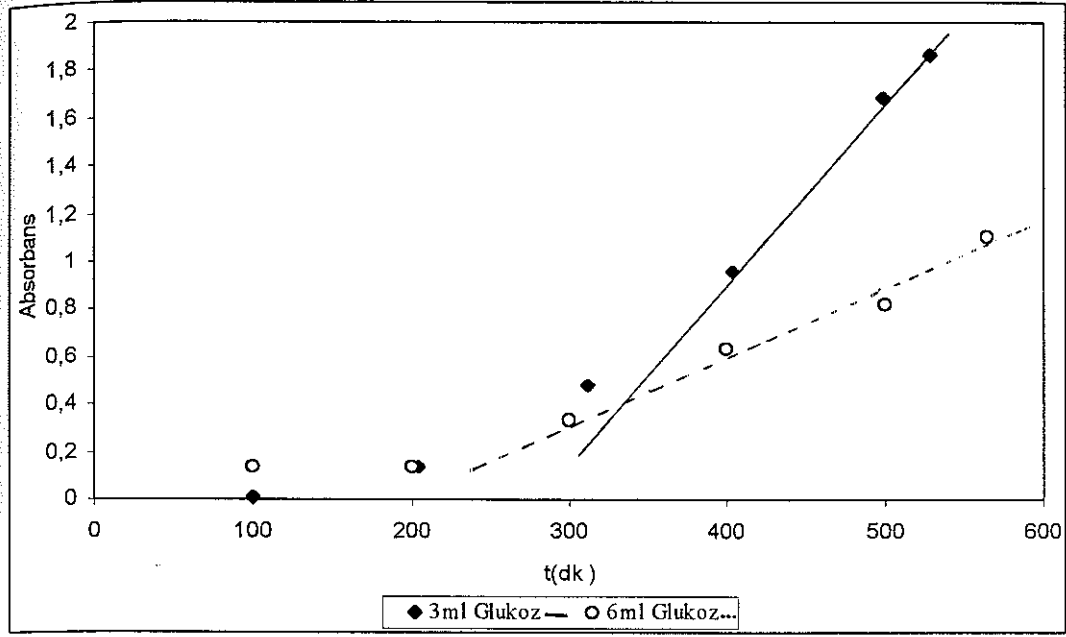
Şekil 3 47. 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



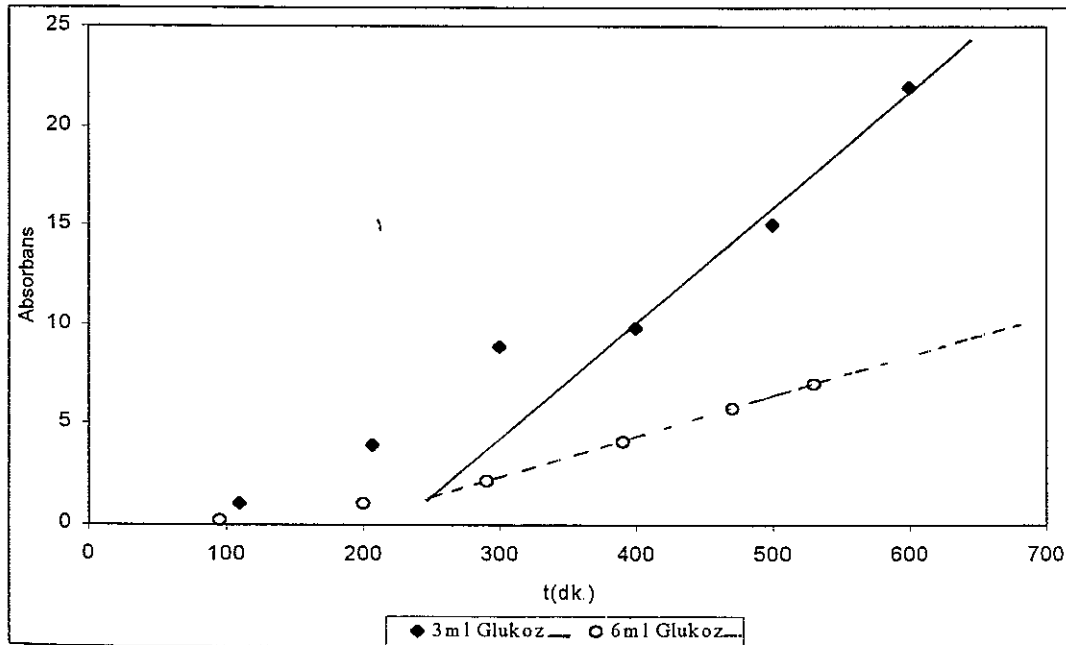
Şekil 3.48 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği



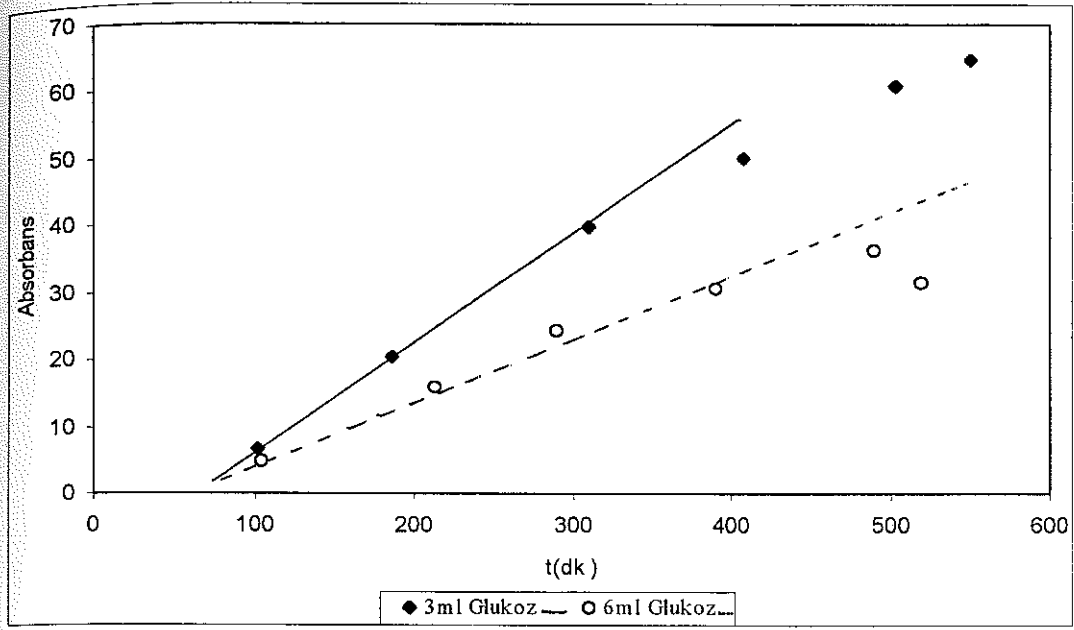
Şekil 3.49 1 ml 1 M sistein ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği



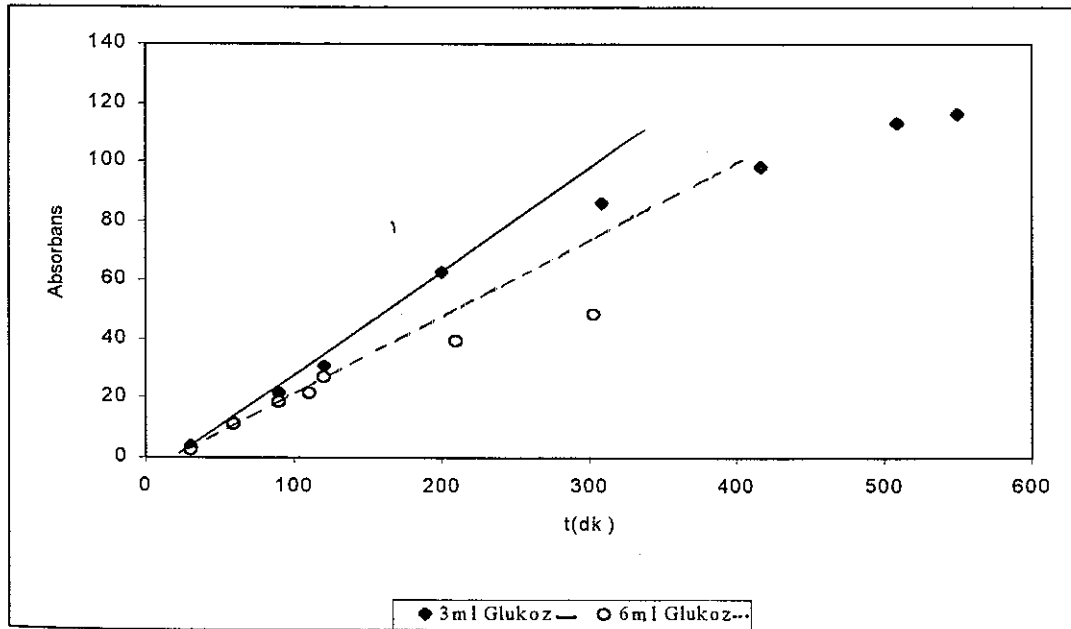
Şekil 3 50 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 50°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



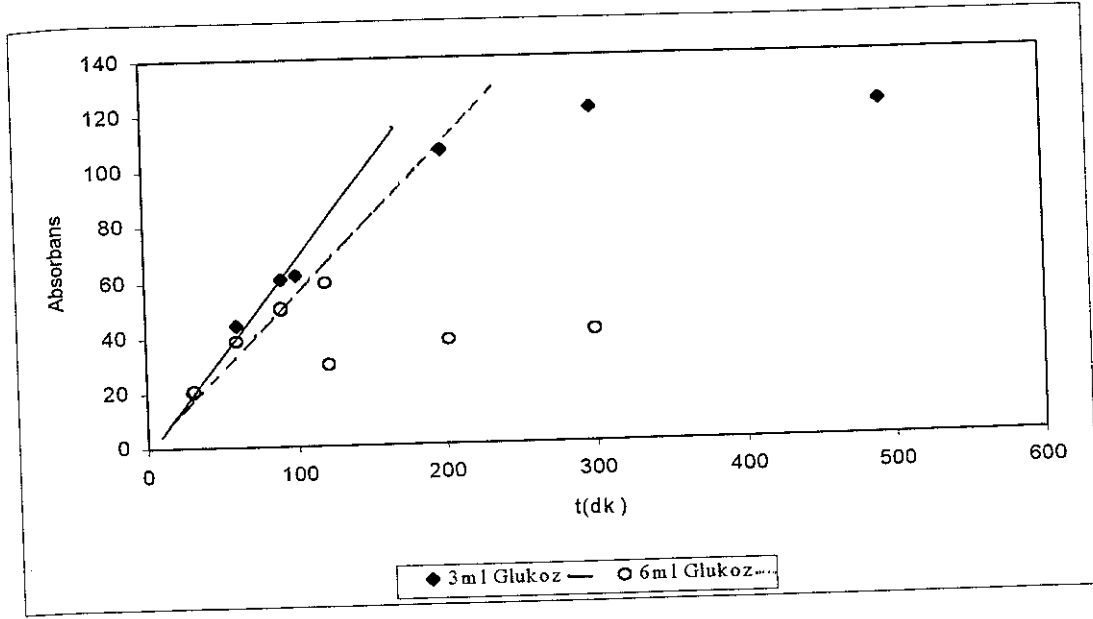
Şekil 3 51. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 60°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği



Şekil 3.52 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 70°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği



Şekil 3.53 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 80°C'deki reaksiyonuna ait absorbands-zaman grafiği



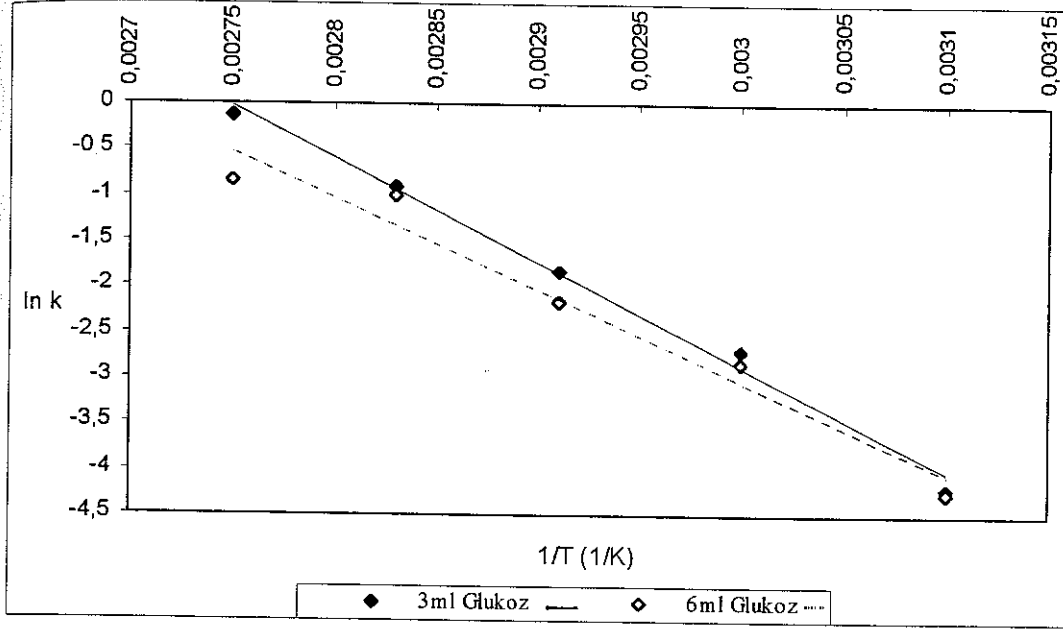
Şekil 3.54. 1 ml 1 M alanin ve 1 ml 1 M serinin 3 ml ve 6 ml 1 M glukoz ile 90°C'deki reaksiyonuna ait absorbans-zaman grafiği

Çizelge 3.3 bu sistemlere ait hız sabitlerini içermektedir

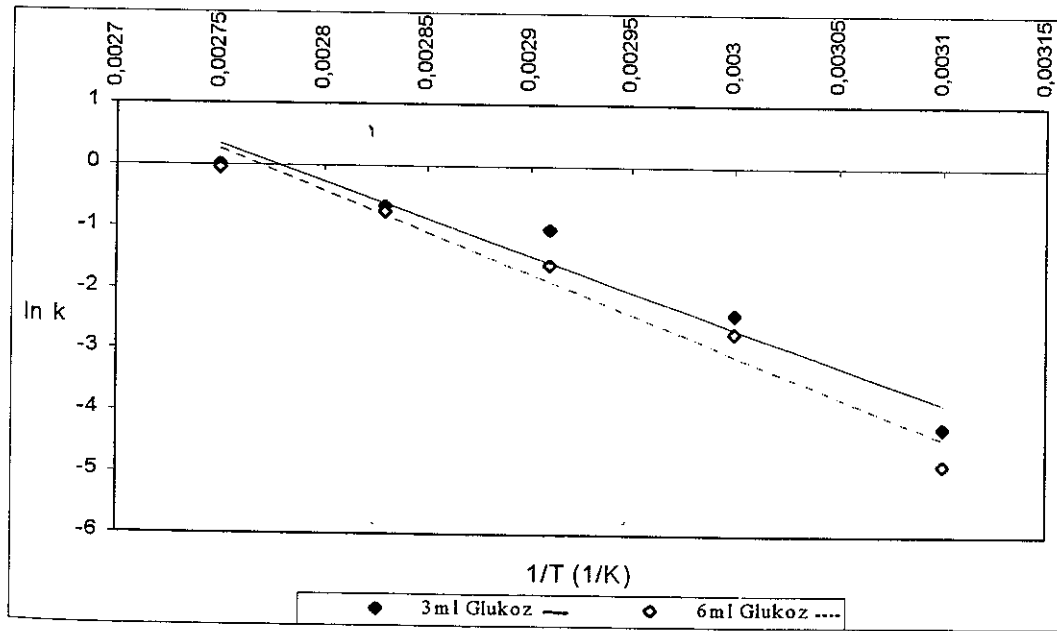
Çizelge 3.3. Şekil 3.25-54'te sunulan grafiklere ait k ($A \text{ dk}^{-1}$) hız sabiti değerleri

Reaktifler	T(°C)				
	50	60	70	80	90
1M lizin, 1M sistein ve 1M glukoz (1:1:3)	0,015	0,067	0,160	0,400	0,880
1M lizin, 1M sistein ve 1M glukoz (1:1:6)	0,014	0,058	0,114	0,367	0,543
1M lizin, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:3)	0,014	0,090	0,356	0,514	1,000
1M lizin, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:6)	0,008	0,067	0,200	0,470	0,533
1M lizin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:3)	0,012	0,100	0,370	0,628	1,500
1M lizin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:6)	0,012	0,075	0,225	0,457	1,267
1M sistein, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:3)	0,004	0,026	0,093	0,218	0,533
1M sistein, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:6)	0,009	0,026	0,089	0,210	0,700
1M sistein, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:3)	0,003	0,023	0,100	0,229	0,700
1M sistein, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:6)	0,002	0,023	0,086	0,313	0,200
1M alanin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:3)	0,007	0,050	0,179	0,300	0,640
1M alanin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:6)	0,003	0,015	0,107	0,250	0,600

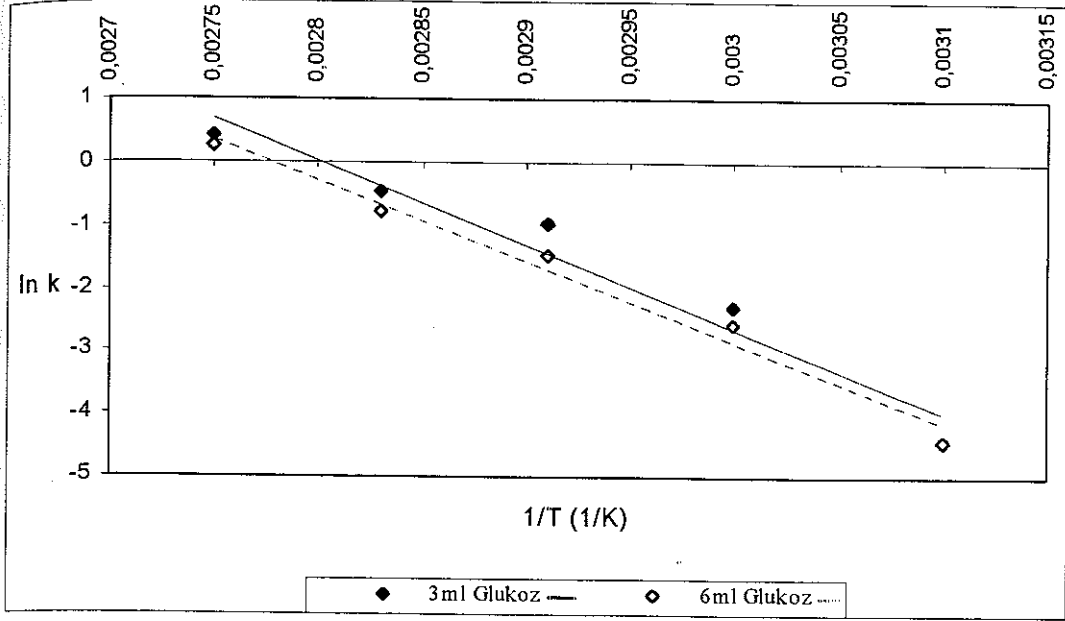
Şekil 3.55-3.60 arasında bu model sistemlerde ölçülen Maillard reaksiyonunun Arrhenius grafikleri ve Çizelge 3.4'te bu reaksiyonların kinetik parametreleri listelenmiştir



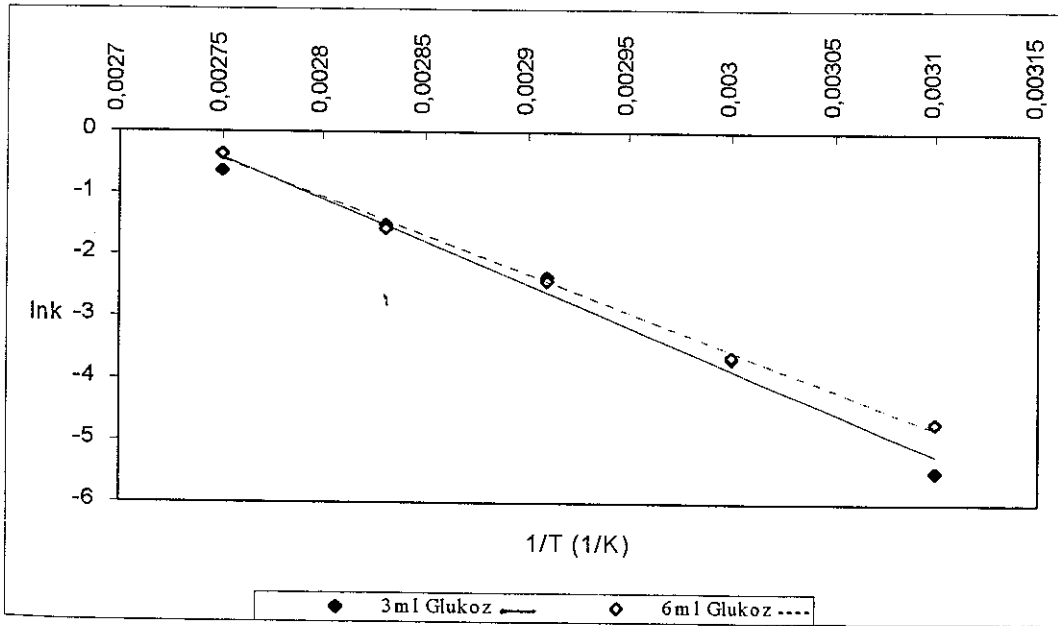
Şekil 3.55. Lisin/Sistein/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği



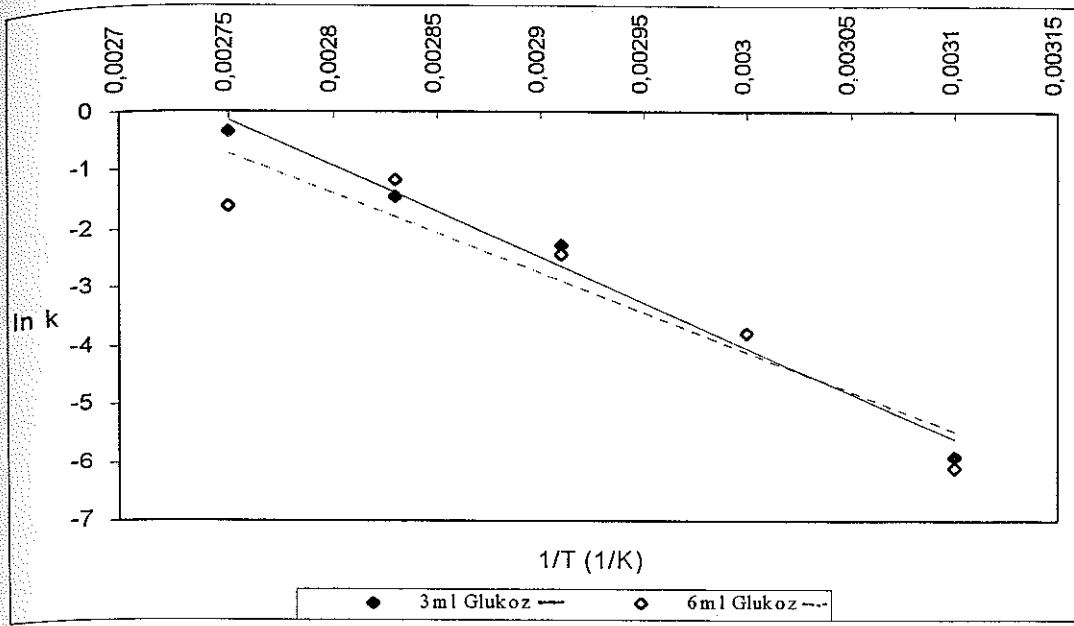
Şekil 3.56 Lisin/Alanin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği



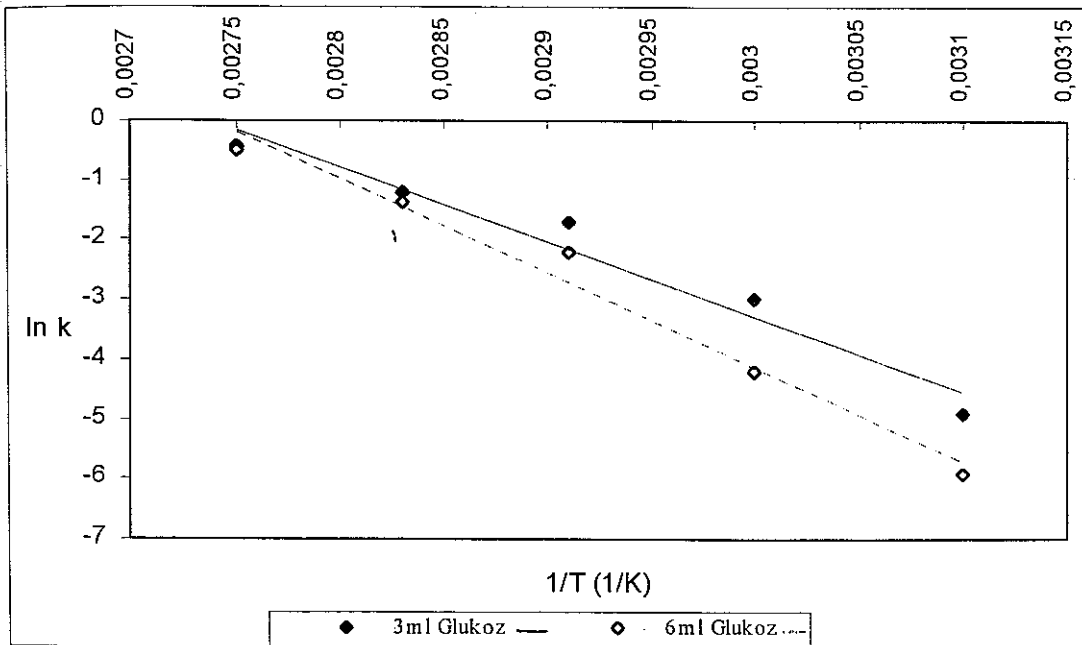
Şekil 3 57. Lisin/Serin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği



Şekil 3 58 Sistein/Alanin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği



Şekil 3 59 Sistein/Serin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği



Şekil 3 60 Alanin/Serin/Glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiği

Çizelge 3.4 Şekil 3 25-54'te grafikleri sunulan model sistemlere ait aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri

	Ea (kJ/mol)	A (mol/lit sn)	R ²
1M lizin, 1M sistein ve 1M glukoz (1:1:3)	95,24±12	4,65 x10 ¹³	0,9927
1M lizin, 1M sistein ve 1M glukoz (1:1:6)	83,09±12	5,01 x10 ¹¹	0,9631
1M lizin, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:3)	99,01±12	2,33 x10 ¹⁴	0,9447
1M lizin, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:6)	110,78±12	1,05 x10 ¹⁶	0,9650
1M lizin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:3)	110,99±12	1,73 x10 ¹⁶	0,9571
1M lizin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:6)	107,30±12	3,70 x10 ¹⁵	0,9822
1M sistein, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:3)	113,74±12	1,14 x10 ¹⁶	0,9864
1M sistein, 1M alanin ve 1M glukoz (1:1:6)	102,99±12	4,27 x10 ¹⁴	0,9967
1M sistein, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:3)	129,04±12	2,94 x10 ¹⁸	0,9820
1M sistein, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:6)	112,48±12	6,82 x10 ¹⁵	0,8795
1M alanin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:3)	103,69±12	6,68 x10 ¹⁴	0,9587
1M alanin, 1M serin ve 1M glukoz (1:1:6)	130,95±12	5,28 x10 ¹⁸	0,9801

4. TARTIŞMA

Gıda ürünlerinde gözlenen Maillard reaksiyonu bilinen en kompleks reaksiyonlardan biridir. Bu reaksiyonunun model sistemler aracılığı ile çalışılması bile araştırmacıları hala reaksiyonun kinetik parametreleri hakkında belirli bir sonuca ulaştırmaya yeterli olmamıştır. Kararma olayının takip edilmesiyle yapılan çalışmalarda 420 nm kararma indeksi olarak seçilmiş ve tüm absorbans ölçümleri bu dalga boyunda yapılmıştır. Bu çalışmada da glukoz-lisin arasındaki Maillard reaksiyonunun, sabit sıcaklıktaki en yüksek absorbans değerinin 420 nm civarında olduğu deneysel olarak ön çalışmalarda kanıtlanmıştır. Absorbans-zaman grafiklerinde Maillard reaksiyonunun karakteristik bir özelliği, özellikle düşük sıcaklıklarda belirli bir "induction period" a sahip olmasıdır (Lerici vd 1990). Bu "induction period" un süresi yüksek sıcaklıklarda azalmakta ve bazı durumlarda tamamen kaybolmaktadır. Bu çalışmada da 3.Bulgular bölümünde Şekil 3.1-3.20 ve Şekil 3.25-3.55 arasında verilen grafiklerde Maillard reaksiyonu oluşması için reaktiflere ve sıcaklığa bağlı olan "induction period" ları gözlemlenmiştir. Örneğin lisin/glukoz sisteminde yaklaşık olarak 50°C'de 170 dk., 60°C'de 125 dk., 70 °C'de 62 dk., 80 °C'de 22 dk., 90 °C'de 6 dk. "induction period" vardır. Sıcaklığın artması "induction period" un süresinin azalmasına, bazı durumlarda ise tamamen kaybolmasına sebep olmaktadır. Bu çalışmada hazırlanan model sistemlerin pH düzeyi 10'a ayarlanmıştır. Bunun nedeni bu pH değerinde reaksiyonun maksimum hızda oluştuğunun yayın ve derlemelerde belirtilmiş olmasıdır (Mauron 1981, Ashoor ve Zent 1984). Reaksiyonun ilk basamaklarından olan Amadori düzenlenmeleri, H⁺ iyonu ile katalizlendiği için sıcaklık düşük olduğunda bu adımın yavaş ilerlemesi sözkonusu olacağından elde edilen grafiklerde "induction period" un ortaya çıktığı düşünülmektedir. pH'nın artan sıcaklıkla düştüğü de bilindiğine göre, yüksek sıcaklıklardaki çalışmaların grafiğinde bu kısmın az görülmesi veya tamamen kaybolmasının bu etkene bağlı olduğu düşünülebilir.

Bu çalışmanın 3.Bulgular bölümünde Şekil 3.1-3.20 ve Şekil 3.25-3.55 arasında verilen herbir model sistem için farklı sıcaklıkta elde edilen absorbans-zaman grafiklerinin, k hız sabiti değerinin hesaplanması için yalnızca lineer kısımları dikkate alınmıştır. Genelde reaksiyonun kararma indeksi dikkate alınarak toplam hızının

hesaplanmasında "induction period" kısmı ve sıfırıncı derece hız sabitinin değeri kararırma eğrilerinin lineer bölümünün eğimi hesaplanarak elde edilmektedir. Bir çalışırıda kararırma indeksi takip edilerek reaksiyon derecesini tespit etmek için eğrilerin "induction period" kısmı dikkate alınmadan lineer kısım değerlendirmeye alınmış ve glukoz-lisin sisteminin sıfırıncı derece kinetiği takip ettiği bildirilmiştir. (Warmbier vd 1976). Bir başka çalışırıda ise glukoz/lisin sistemine hidrostatik basıncın ve pH'ın etkisi incelenirken yine kararırma indeksi takip edilerek oluşturulan absorbanzaman grafiklerindeki lineer kısım değerlendirilmiş ve sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğini takip ettiği bulunmuştur (Hill vd 1996).

Aslında kararırma indeksinin takip edilmesiyle reaksiyon hızının elde edildiği durumlarda reaksiyon derecesinin sıfır olduğu tüm araştırmacılar tarafından kabul edilmektedir (Lerici vd 1990, Hill vd 1996, Warmbier vd 1976, Buera vd 1987, Bates vd 1998, Baisier ve Labuza 1992, Peterson vd 1994, Stamp ve Labuza 1983).

Bu çalışırıda kullanılan amino asitler L-lisin, L-sistein, L-alanin ve L-serindir. Her bir amino asidin glukozla girdiği Maillard reaksiyonu hız sabitleri beklenildiği gibi sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. 50-90°C arasındaki aktivasyon enerjisi ise lisin/glukoz, sistein/glukoz, alanin/glukoz ve serin/glukoz model sistemleri için 3.Bulgular bölümünde Çizelge 3.2'de görüldüğu üzere sırasıyla 114.2±12 kJ/mol, 123,5±12 kJ/mol, 111.7±12 kJ/mol ve 125±12 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Bu aktivasyon enerjilerinin incelenmesi glukozla girdikleri Maillard reaksiyonunda, bu çalışırıda kullanılan amino asitlerin azalan reaktivitesini alanin, lisin, sistein ve serin olarak belirlemektedir. Bu sıralama sayfa 11'de belirtilen Ashoor ve Zent'in 1984 yılında yaptıkları çalışırıda ile belli bir uyum göstermektedir. Bahsedilen çalışırıda lisin en aktif amino asitler, alanin orta aktivitedeki amino asitler ve sistein de en az aktivitedeki amino asitler içinde gruplandırılmıştır. Serin hakkında bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışırıda alanin en aktif amino asit görünmesine rağmen aktivasyon enerjisi bakımından lisin ile yalnızca yaklaşık 2 kJ/mol'lük bir fark göstermektedir. Serin ile yapılan çalışırıdan elde edilen aktivasyon enerjisi ise tüm diğer model sistemlerin aktivasyon enerjilerinden daha yüksek değerde olup bu amino asidin reaktivitesinin diğerlerine göre daha düşük olduğunu kanıtlamaktadır. Diğer

taftan Ashoor ve Zent'in reaksiyon koşulları da bu çalışmanın yürütüldüğü koşullardan oldukça farklıdır.

Maillard reaksiyonunun çalışılma amacı kararmanın takibi, reaktiflerin herbirinin kaybı, ürünlerin oluşumu, bu reaksiyon sonucunda belirli ürünlerin sentezi, araürünlerin tespit edilmesi gibi çok değişik olabildiğinden ve herbir çalışmada çok farklı reaksiyon koşulları, değişik pH, değişik sıcaklık aralıkları, değişik nem miktarı uygulandığından yayınlardaki sonuçların direkt olarak birbirleriyle karşılaştırılma olanağı çok sınırlıdır. Bu bakımdan bu çalışmanın sonuçları ancak benzer birkaç yayınlara karşılaştırılabilmektedir. Lee vd (1984) lizin/glukoz model sisteminde pH=4-5 koşullarında, metanol içinde 90°C ve 110°C aralığında kahverengi pigment oluşumunu 420 nm'de ölçerek takip etmişler ve yaklaşık 66 ile 85 kJ/mol arasında aktivasyon enerjisi değerleri elde etmişlerdir. Hill vd 1996, 40°C ve 60°C arasında değişik pH koşullarında glukoz/lizin model sistemindeki kararmayı incelemişler ve pH 10.1'de sabit tutulduğunda atmosfer basıncı altında reaksiyonun aktivasyon enerjisini 110.6 kJ/mol olarak belirlemişlerdir. 18.6 kJ/mol'lük bir hata payının verildiği bu sonuç bu araştırmadan elde edilen aktivasyon enerjisi ile bir uyum göstermektedir. Aktivasyon enerjisi ile birlikte elde edilen frekans faktörlerinin değerleri ise başka hiçbir yayında bu konuda sonuç bildirilmediğinden literatür değerleri ile karşılaştırılamamıştır.

Maillard reaksiyonu çalışmasında sonuçların karşılaştırılabilmesi konusunda zorluk çekildiği bilinen bir konudur. Labuza (1994) bu konuda detaylı bir yayın hazırlamış ve reaksiyonun karmaşıklığını tartışmıştır.

Baisier ve Labuza (1992) reaktantlardan aminin sınırlayıcı olduğunu ve bu koşullarda bir şeker/amin çözeltisinde amin konsantrasyonu arttırıldığında seker kaybının hızının da arttığını belirtmişlerdir. 0,4 M glukoz sistemi için hız yaklaşık olarak beklenen oranda artmıştır, örneğin 0,2 M glisin derişiminde $k=3.62 \text{ hr}^{-1}$ ve 0,4 M glisin derişiminde $k=7.78 \text{ hr}^{-1}$ yani amino asit konsantrasyonu iki kat arttığında hız da iki kat artmıştır. Literatürde geçen birçok vakada bu hız sabitinin konsantrasyona bağlılığı anlaşılamamıştır ve böylece farklı konsantrasyonlardaki çalışmaların hız sabitleri birbiriyle karşılaştırılmıştır. Baisier ve Labuza (1992) sabit amin

konsantrasyonuna ve pH ya bağlı değerlerdir. Daha da 3nemlisi, karama yoğunluğu 3l33ld33ğ33nde hız sabitinin konsantrasyonla artışı farklı bir yol izlemektedir, sebebi ise anlaşılammamış veya 3zerinde 3alışılmamıştır. 3rneğin aynı sistem i3inde, glukoz d3zeyi sabit tutulmuş ve glisinin d3rt kat artışı ile kararma hızında (renk oluşumu) yalnızca % 50'lik artış, glisin d3zeyi sabit tutulup glukoz arttırıldığında ise % 66'lık artış g3zlenmiştir (Labuza 1994).

pH değişiminin hıza etkisinde de aynı problem vardır. Labuza ve Baisier'in (1992) bir3ok 3alışmasında, bildirilmiş olmasına rağmen pH kontrol edilememiştir, pH genellikle reaksiyon ilerledik3e artmıştır. Fizikokimyasal olarak pH artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak d3şer. 3rneğin 25⁰C'de n3tral 33zelti 100⁰C'de yaklaşık 6'dır (Bell ve Labuza 1992). B3ylece oda sıcaklığında aynı başlangı3 pH'sına sahip fakat farklı 3alışma sıcaklıklarına sahip (3rneğin 65 ve 120⁰C) sistemlerin 3alışmalarının karşılaştırılması yanlış sonu3lar verebilir. Daha da 3nemlisi enzimli olmayan kararma reaksiyonu gibi bazla katalizlenen bir reaksiyon i3in pH başlıca fakt3rlerdendir (Labuza 1994).

Bir3ok 3alışmada başlıca problemlerden biri de hızları karşılaştırmak i3in yalnızca tek veri noktasının alınmış olmasıdır. 3rneğin reaksiyon karşımı 8 saat i3in 110⁰C'de ısıtılmış ve incelenmiştir. Kinetik a3ıdan sadece bu anlamsız olmayıp amino asidin muhtemel geri reaksiyonları da ihmal edilmektedir. Bir başka 3rnek; Wolfram vd (1974) argininin alaninden 20 kat daha hızlı olduğunu bulmuşlar, Ashoor ve Zent (1984) ise alaninin argininden 4 kat daha hızlı (daha fazla renk oluşturmuştur) olduğunu tespit etmişler ve her iki 3alışmada da optik yoğunluk i3in yaklaşık 420-490 nm civarında 3alışmışlardır. Daha sonraki bir 3alışma, 3nceki daha uzun s3rede elde edilen birka3 noktaya dayanırken sadece bir 3rneğin 120⁰C de 10 saat 3l33lmesi ile yapılmıştır. Burada 3nemli nokta şudur; reaksiyonun şemasındaki her adım farklı aktivasyon enerjilerine sahiptir ve her biri de kullanılan amino asit ve şeker i3inde farklı olabilir, bundan dolayı kararma veya amino asit reaktivitesi hakkında yalnızca bir reaksiyon koşulunu dikkate alarak genelleme yapmak yanlıştır (Labuza 1994).

bundan dolayı kararın veya amino asit reaktivitesi hakkında yalnızca bir reaksiyon koşulunu dikkate alarak genelleme yapmak yanlıştır (Labuza 1994).

Amino asitlerin toplamsal etkilerinin karşılaştırılması için yapılan çalışmaların sonuçları 3.Bulgular bölümünde verilmiştir. Bu konuda amino asitlerin, tepkimeye girecekleri glukoz açısından bir yarışma özelliği gösterip göstermeyeceklerinin anlaşılabilmesi için deneyler farklı iki set halinde yapılmış, birinci sette glukoz hacminin toplam amino asit hacmine oranı 3:2, ikinci sette ise aynı oran 6:2 olarak düzenlenmiştir. Bulgular bölümündeki Çizelge 3.3 ve 3.4'ün incelenmesi, amino asitler arasında böyle bir yarışmanın olmadığını göstermektedir. Diğer taraftan Çizelge 3.4'teki hesaplanan herbir aktivasyon enerjisinin Çizelge 3.2'dekine göre nispeten biraz daha düşük olması bir arada bulunan amino asitlerin oluşturdukları Maillard reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ancak bu anlamda daha kesin ve detaylı bir bilgiye ulaşabilmek için bu tür deneylerdeki amino asitlerin çeşit sayısının artırılması ve yarışmayı kaybeden amino asitlerin konsantrasyonundaki azalışın takibi gerekmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen verilerden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1. Lysin/glukoz model sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,007, 0,080, 0,275, 0,533, 1,000 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 114,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
2. Sistein/glukoz model sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,003, 0,031, 0,107, 0,214, 0,670 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 123,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
3. Alanin/glukoz model sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,005, 0,029, 0,114, 0,267, 0,500 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 111,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
4. Serin/glukoz model sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,0033, 0,033, 0,133, 0,320, 0,700 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 125,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
5. Lysin/sistein/glukoz (2:3) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,015, 0,067, 0,160, 0,400, 0,880 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 95,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
6. Lysin/sistein/glukoz (2:6) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,014, 0,058, 0,114, 0,367, 0,543 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 83,09 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
7. Lysin/alanin/glukoz (2:3) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,014, 0,090, 0,356, 0,514, 1,000 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 99,01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

8. Lisin/alanin/glukoz (2:6) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,008, 0,067, 0,200, 0,470, 0,533 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 110,78 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
9. Lisin/serin/glukoz (2:3) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,012, 0,100, 0,370, 0,628, 1,500 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 110,99 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
10. Lisin/serin/glukoz (2:6) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,008, 0,067, 0,200, 0,470, 0,533 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 110,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
11. Sistein/alanin/glukoz (2:3) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,004, 0,026, 0,093, 0,218, 0,533 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 113,74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
12. Sistein/alanin/glukoz (2:6) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,009, 0,026, 0,089, 0,210, 0,700 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 102,99 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
13. Sistein/serin/glukoz (2:3) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,003, 0,023, 0,100, 0,229, 0,700 A/dk olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 129,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
14. Sistein/serin/glukoz (2:6) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,002, 0,023, 0,086, 0,313, 0,200 A/dk olarak

bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 112,48 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır.

15. Alanin/serin/glukoz (2:3) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,007, 0,050, 0,179, 0,300, 0,640 A/dk. olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 103,69 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır.

16. Alanin/serin/glukoz (2:6) sisteminin pH=10 ve T= 50, 60, 70, 80 ve 90°C'deki sıfırıncı dereceden hız sabitleri; 0,003, 0,015, 0,107, 0,250, 0,600 A/dk. olarak bulunmuştur. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 130,95 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- ALFAWAZ, M., SMITH, J.S. and JEON, I.J. 1994. Maillard reaction product as antioxidants in pre-cooked ground beef. *Food Chemistry*, 51: 311-318.
- AMES, J.M., APRIYANTONO, A. and ARNOLDI, A. 1993. Low molecular weight coloured compounds formed in xylose-lysine model systems. *Food Chemistry*, 46: 121-127.
- AMES, J.M. 1998. Applications of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chemistry*, 62 (4): 431-439.
- ASHOOR, S.H. and ZENT, J.B. 1984. Maillard browning of common amino acids and sugars. *Journal of Food Science*, 49: 1206-1207.
- AYRANCI, G. and AKALAR, B. 1989. Kinetics of nonenzymatic browning in apple juice concentrate. *Gıda*, 14 (6): 343-346.
- AYRANCI, G. and DALGIÇ, A. C. 1990. Kinetics of the Maillard reaction between lysine and some reducing sugars. *Gıda*, 15 (3): 131-135.
- BAISIER, W.M. and LABUZA, T.P. 1992. Maillard browning in a liquid model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40 (5): 707-713.
- BARBANTI, D., MASTROCOLA, D. and LERICI, C.R. 1990. Early indicators of chemical changes in foods due to enzymic or non enzymic browning reactions PartII: colour changes in heat treated model systems. *Lebensmittel -Wissenschaft und-Technologie*, 23: 494-498.
- BATES, L., AMES, J.M., MACDOUGAL, D.B. and TAYLOR, P.C. 1998. Laboratory reaction cell to model Maillard color development in a starch-glucose-lysine system. *Journal of Food Science*, 63 (6): 991-996.
- BEMIS-YOUNG, G.L., HUANG, J. and BERNHARD, R.A. 1993. Effect of pH on pyrazine formation in glucose-glycine model systems. *Food Chemistry*, 46: 383-387.
- BUERA, M.Del P., CHIRIFE, J., RESNIK, S.L. and WETZLER, G. 1987. 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. *Journal of Food Science*, 52 (4): 1063-1067.

- BUERA, M. Del P., CHIRIFE, J., RESNIK, S.L. and LOZANO, R.D. 1987. Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: kinetics of color changes due to caramelization of various single sugars. *Journal of Food Science*, 52 (4): 1059-1073.
- FOX, M., LONCIN, M. and WEISS, M. 1983. Investigations into the influence of water activity, pH and heat treatment on the velocity of the Maillard reaction in foods. *Journal of Food Quality*, 6: 103-118.
- HILL, V.M., LEDWARD, D.A. and AMES, J.M. 1996. Influence of high hydrostatic pressure and pH on the rate of Maillard browning in a glucose-lysine system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 594-598.
- HOFMANN, I. 1998. Characterization of the Chemical Structure of Novel Colored Maillard reaction products from furan-2-carboxaldehyde and amino acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 932-940.
- HOFMANN, I. 1998. Application of site specific ^{13}C enrichment and ^{13}C NMR spectroscopy for the elucidation of the formation pathway leading to a red 1H-pyrrol-3(2H)-one during the Maillard reaction of furan-2-carboxaldehyde and L-alanine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 941-945.
- HOFMANN, I. 1998. Studies on the relationship between Molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose/amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3891-3895.
- KERAMAT, J. and NURSTEN, H.E. 1994. The relationship between the coloured compounds present in the pressed liquor of cane sugar manufacture and those formed in Maillard reactions, in alkaline degradation of sugars, and in caramelization. *Food Chemistry*, 51: 417-420.
- LABUZA, T.P. 1994. Interpreting the complexity of the kinetics of the Maillard reaction. In: T.P. Labuza, G.A. Reinneccius, V.M. Monnier, J. O'Brien, J.W. Banes (Editors), *Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health*, Fifth International Symposium on the Maillard reaction; Royal Society Chemistry: Cambridge, UK., 176-181.
- LEDL, F. and SCHLEICHER, E. 1990. New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angewandte Chemie*, 29 (6): 565-706.

- LEE, C.M., SHERR, B. and KOH, Y.-N. 1984. Evaluation of kinetic parameters for a glucose-lysine Maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32: 379-382.
- LERICI, C.R., BARBANTI, D., MANZANO, M. and CHERUBIN, S. 1990. Early indicators of chemical changes in foods due to enzymic or non enzymic browning reactions. 1: Study on heat treated model systems. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 23: 289-294.
- MAURON, J. 1981. The Maillard reaction in food; a critical review from the nutritional standpoint. *Progress in Food and Nutritional Science*, 5: 5-35.
- MUSTAPHA, W.A.W., HILL, S.E., BLANSHARD, J.M.V. and DERBYSHIRE, W. 1998. Maillard reactions: do the properties of liquid matrices matter? *Food Chemistry*, 62 (4): 441-449.
- NAMIKI, M. 1988. Chemistry of Maillard reactions: recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. *Advances in Food Research*, 32: 115-184.
- O'BRIEN, J. and MORRISSEY, P.A. 1989. Nutritional and toxicological aspects of the Maillard browning reaction in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28 (3): 211-248.
- PETERSON, B.I., TONG, C.-H., HO, C.-I. and WELI, B.A. 1994. Effect of moisture content on Maillard browning kinetics of a model system during microwave eating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 1884-1887.
- PISCHEITSRIEDER, M., SCHQETTER, C. and SEVERIN, T. 1998. Formation of an Aminoreductone during the Maillard reaction of Lactose with N^α-Acetyllysine or Proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 928-931.
- REYES, F.G.R., POOCHAROEN, B. and WROLSTAD, R.E. Maillard browning reaction of sugar-glycine model systems: changes in sugar concentration, color and appearance. *Journal of Food Science*, 47: 1376-1377.
- ROYLE, L., BAILEY, R.G. and AMES, J.M. 1998. Separation of Maillard reaction products from xylose-glycine and glucose-glycine model systems by capillary electrophoresis and comparison to reverse phase HPLC. *Food Chemistry*, 62 (4): 425-430.

- STAMP, J.A. and LABUZA, T.P. 1983. Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. *Journal of Food Science*, 48: 543.
- TAN, B.K. and HARRIS, N.D. 1995. Maillard reaction products inhibit apple polyphenoloxidase. *Food Chemistry*, 53: 267-273.
- TRESSL, R., WONDRAK, G. I., GARBE, Leif-A., KRÜGER, R.P. and REWICKI, D. 1998. Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin-like Maillard polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 1765-1776.
- TSAI, J.H., HISERODT, R.D., HO, C-T., HARTMAN, I. G. and ROSEN, R. I. 1998. Determination of volatile organic selenium compounds from the Maillard reaction in a selenomethionine-glucose model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 2541-2545.
- WARMBIER, H.C., SCHNICKELS, R.A. and LABUZA, T.P. 1976. Effect of glycerol on nonenzymatic browning in a solid intermediate moisture model food system. *Journal of Food Science*, 41: 528-531.
- WARMBIER, H.C., SCHNICKELS, R.A. and LABUZA, T.P. 1976. Nonenzymatic browning kinetics in an intermediate moisture model system: effect of glucose to lysine ratio. *Journal of Food Science*, 41:981-983.
- YAYLAYAN, V. and FORAGE, N.G. 1991. Determination of the kinetics and mechanism of decomposition of tryptophan amadori rearrangement product by RP-HPLC analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39: 364-369.
- YAYLAYAN, V. and KAMINSKY, E. 1998. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system. *Food Chemistry*, 63 (1): 25-31.
- YEN, G-C. and TSAI, L-C. 1993. Antimutagenicity of a partially fractionated Maillard reaction product. *Food Chemistry*, 47: 11-15.
- YEO, H.C.H. and SHIBAMOTO, T. 1991. Flavor and browning enhancement by electrolytes during microwave irradiations of the Maillard system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39: 948-951.
- YEO, H.C.H. and SHIBAMOTO, T. 1991. Effects of moisture content on the Maillard browning model system upon microwave irradiation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39: 1860-1862.

ZANONI, B., PERI, C. and BRUNO, D. 1995. Modelling of browning kinetics of bread crust during baking. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 28: 604-609.

7. EKLER

Ek-1. Şekil 3.1-3.20'teki grafiklere ait veriler

Çizelge 9.1. 1M Lisin (1ml) ve 1M Glukozun(3ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
84	0,11	90	1,40	89	7,73	30	4,98	30	25,73
185	0,42	190	6,55	185	34,25	71	27,30	71	70,05
290	0,86	290	13,55	285	52,75	90	38,75	90	84,35
385	1,47	390	21,23	385	63,05	120	50,75	120	93,75
500	2,25	490	29,45	485	81,20	186	87,85	185	129,8
580	2,88	590	35,45	535	88,20	286	99,45	294	167,5
						397	145,1	386	180,2
						487	119,0	485	226,8
						625	158,3	565	183,0

Çizelge 9.2. 1M Sistein (1ml) ve 1M Glukoz (3ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
94	0,03	95	0,37	94	7,00	30	2,75	31	21,80
195	0,07	195	2,40	185	16,70	61	11,48	60	35,33
300	0,19	295	5,50	295	24,28	91	17,90	90	43,80
395	0,42	395	8,56	395	25,95	120	21,98	195	39,20
500	0,69	495	11,25	495	26,13	201	34,25	295	39,85
595	1,02	592	12,38	545	27,78	299	35,20	398	43,15
						398	35,90	495	43,55
						495	38,16	573	51,30
						624	36,75		

Çizelge 9.3. 1M Alanin (1 ml) ve 1M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
95	0,14	95	0,71	104	11,03	30	2,00	32	13,28
195	0,21	208	3,00	195	20,45	62	7,78	60	26,85
309	0,45	295	6,30	399	51,55	90	13,25	90	41,95
341	0,51	400	8,08	571	64,70	104	30,60	104	49,50
495	1,26	510	11,08			120	18,65	120	46,85
		556	12,93			297	70,10	195	75,10
						395	104,3	296	96,20
						495	122,7	396	101,3
						540	133,3	492	113,2
								555	112,4

Çizelge 9.4. 1M Serin (1ml) ve (3ml) 1M Glukoz reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,02	110	0,65	100	6,78	30	3,98	32	24,88
202	0,06	206	2,50	188	18,30	62	15,33	60	42,58
312	0,23	300	5,68	310	33,38	91	25,80	90	58,35
404	0,50	406	7,00	408	40,55	108	29,15	120	65,00
502	0,85	500	13,90	503	47,13	113	30,95	202	69,55
530	0,97	600	15,70	550	50,60	120	30,88	300	78,05
						200	46,60		
						200	46,80		
						309	59,45		
						309	59,20		
						418	68,35		
						509	70,50		
						550	73,90		

Ek-2. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

ÖRNEK :

Aşağıda lizin/glukoz model sistemine ait değerler kullanılarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması gösterilmiştir.

Lizin/glukoz model sistemine ait Arrhenius grafiğinin eğimi -13731 olarak tespit edilmiştir. Bu değer Arrhenius'un k hız sabiti değerinin sıcaklığa bağlılığını ifade eden aşağıdaki denkleme göre $\ln k$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğinin çizilmesi ile elde edilmektedir.

$$\ln k = \ln A - (E_a/R) \cdot (1/T)$$

Buradan eğim $-(E_a/R)$ ifadesine eşit olmaktadır ve bu hesaplamada -13731 'e eşittir. R (ideal gaz sabiti) = $8,314 \text{ l/mol.K}$ ise E_a değeri 114.2 kJ/mol olarak elde edilmektedir.

Ek-3. Şekil 3.25-3.54'teki grafiklere ait veriler

Çizelge 9.5. 1 M Lisin (1 ml), 1 M Sistein (1 ml) ve 1 M Glukoz (3ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
114	0,06	105	1,20	116	14,20	30	6,35	31	33,30
215	0,33	205	6,15	215	29,83	61	22,75	60	54,85
320	1,08	305	12,63	315	39,53	90	32,58	90	69,65
415	2,06	405	19,55	401	44,25	115	39,73	120	73,45
521	3,55	505	24,20	518	51,80	120	40,60	215	77,75
615	5,05	602	27,90	567	53,75	215	53,65	315	83,75
						315	61,25	415	85,15
						415	65,10	515	113,3
						515	85,40	590	102,4
						622	77,85		

Çizelge 9.6. 1 M Lisin (1 ml), 1 M Sistein ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
104	0,04	100	1,23	106	12,15	30	7,33	30	19,58
205	0,23	200	5,55	205	22,15	60	22,10	60	33,30
310	0,88	300	11,13	306	34,78	90	32,63	90	44,10
413	1,93	400	17,33	391	39,55	105	34,65	117	56,45
515	3,40	500	21,03	505	42,00	120	40,33	120	49,80
605	5,13	597	24,50	555	46,40	205	42,80	205	63,75
						305	50,70	313	64,05
						405	53,20	406	68,95
						505	56,34	505	83,15
						623	58,85	590	86,65

Çizelge 9.7. 1 M Lisin (1 ml), 1 M Alanin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
95	0,16	103	2,60	103	26,73	30	6,35	30	32,75
205	0,86	200	10,03	217	28,40	60	22,33	60	68,95
307	1,89	307	21,15	309	81,15	90	38,70	90	92,25
357	2,50	400	24,93	397	95,90	120	51,80	116	116,7
505	4,63	510	34,73	496	121,4	302	121,0	120	119,0
		560	38,68	571	117,3	403	134,9	298	149,3
						500	185,6	303	154,3
						539	169,3	405	173,1
								492	193,9
								560	190,3

Çizelge 9.8. 1 M Lisin (1 ml), 1 M Alanin (3 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
104	0,07	95	2,33	110	27,33	30	1,58	30	2,45
205	0,45	209	9,15	217	49,65	60	16,18	60	10,93
305	0,97	307	16,90	308	67,00	90	29,20	116	71,50
392	1,89	428	21,00	420	80,70	105	37,60	200	91,70
483	2,35	508	26,03	495	96,30	120	41,28	302	82,30
526	2,78	565	29,20	571	93,70	205	64,50	405	117,5
						306	79,80	493	128,2
						405	92,80	565	136,6
						507	114,5		
						538	142,0		

Çizelge 9.9. 1 M Lisin (1 ml), 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbens değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,08	110	0,13	102	14,55	30	8,88	30	42,60
100	0,09	206	12,15	187	45,90	60	31,53	60	87,45
205	0,70	206	12,48	310	73,95	90	51,23	90	108,8
312	1,96	300	22,65	408	95,95	108	56,20	100	103,1
404	3,10	406	25,53	503	107,9	110	59,40	120	133,3
501	5,00	500	39,68	550	109,3	120	68,60	200	167,8
530	6,93	600	48,15			200	94,55	301	207,7
						309	120,3	496	183,5
						418	141,9		
						509	153,8		
						553	160,5		

Çizelge 9.10. 1 M Lisin (1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,07	110	0,10	102	11,75	30	6,10	30	34,63
100	0,06	110	0,09	186	36,75	60	24,55	60	66,60
201	0,50	206	9,53	310	57,60	90	35,08	90	88,05
312	1,49	300	18,90	408	79,45	108	49,30	100	69,90
408	2,33	406	19,43	503	90,10	120	45,15	120	101,5
500	3,73	500	29,43	550	92,30	200	78,85	200	113,2
530	4,28	600	37,43			309	99,80	300	128,8
						418	108,7	495	133,1
						509	115,6		
						550	119,6		

Çizelge 9.11. 1 M Sistein (1 ml) , 1 M Alanin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
104	0	95	0,53	109	6,40	30	2,43	30	17,68
195	0,12	195	1,84	196	14,60	60	9,65	60	32,13
200	0,06	295	4,58	295	23,58	90	11,40	90	48,10
275	0,19	395	7,20	395	30,93	120	20,90	120	48,35
306	0,29	495	10,08	495	35,45	195	38,95	195	66,00
381	0,41	595	11,48			295	52,25	300	72,90
408	0,55					335	58,25	495	83,70
495	0,91					495	60,20	595	86,00
528	1,01					595	58,35		
545	1,11								

Çizelge 9.12 1 M Sistein (1 ml) , 1 M Alanin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
105	0,01	105	0,55	100	6,48	30	2,48	30	19,58
204	0,12	205	2,06	201	15,68	60	8,85	60	33,30
280	0,19	305	4,45	300	22,90	90	15,70	90	44,10
305	0,24	405	7,38	400	26,70	120	21,68	100	50,10
380	0,37	505	9,58	500	31,68	105	27,33	120	49,80
407	0,50	604	11,30			205	34,78	200	49,70
500	0,86					305	44,00	305	58,55
527	0,87					345	44,70	400	57,95
550	1,11					505	50,05	500	62,40
						605	50,10	580	66,00

Çizelge 9.13. 1 M Sistein (1 ml) , 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbands değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,21	96	0,274	105	4,32	30	2,85	32	21,63
200	0,14	200	1,071	216	13,28	60	10,38	60	40,78
300	0,33	290	2,625	290	20,90	90	17,65	90	53,03
400	0,53	390	4,675	390	30,23	110	27,15	120	60,05
500	0,80	390	4,85	490	32,13	120	24,48	202	63,25
565	0,97	470	6,35	520	32,85	210	45,08	300	78,45
		530	7,425			303	53,25		

Çizelge 9.14. 1 M Sistein (1 ml), 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbands değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,16	96	0,17	105	6,55	30	3,30	31	24,40
200	0,17	190	1,01	116	17,15	60	12,70	60	38,38
300	0,29	289	2,43	290	23,20	90	21,65	90	49,50
400	0,41	390	4,70	390	30,78	110	28,53	120	54,65
500	0,63	470	6,55	491	37,35	120	27,80	202	54,20
565	0,77	530	7,93	520	22,13	210	38,77	300	65,85
						302	41,63		

Çizelge 9.15. 1 M Alanin (1 ml), 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (3 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbands değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,01	110	1,01	102	6,70	30	3,45	30	19,83
204	0,14	206	3,90	186	20,45	60	11,88	60	44,25
312	0,48	300	8,83	310	39,77	90	21,65	90	60,30
404	0,96	400	9,83	408	49,93	120	30,75	100	61,95
499	1,68	500	15,03	503	60,75	200	62,70	200	106,5
529	1,86	600	21,93	550	64,50	309	86,25	300	120,8
						418	98,00	492	121,7
						509	113,2		

Çizelge 9.16. 1 M Alanin (1 ml), 1 M Serin (1 ml) ve 1 M Glukoz (6 ml) reaksiyonundan elde edilen absorbans değerleri

50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.	t(dk.)	Abs.
100	0,14	96	0,21	105	4,73	30	2,45	31	20,425
300	0,33	200	1,03	214	15,98	60	10,93	60	38,30
400	0,63	290	2,15	290	24,38	90	18,13	90	49,90
500	0,82	390	4,15	390	30,63	110	21,35	120	59,30
565	1,10	470	5,80	490	36,13	120	27,18	122	29,20
		530	7,03	520	31,50	210	39,23	202	37,75
						303	48,65	300	40,58

ÖZGEÇMİŞ

Kudret AKPINAR 1973 yılında Antakya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Edirne'de, lise öğrenimini de Antalya'da tamamladı. 1993 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1997 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Eylül-1997'de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI