

Süt ve Süt Ürünlerinde Bir Kalite Parametresi: Lisinoalanin

Nayil Dinkçi, Gülfem Ünal, A. Sibel Akalın

Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Bölümü, 35100, Bornova, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 29.10.2011, Kabul Tarihi (Accepted): 23.12.2011

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): gulfem.unal@ege.edu.tr (G. Ünal)

☎ 0 232 311 27 33 📠 0 232 342 57 13

ÖZET

Lisinoalanin (LAL), bazik bir aminoasit olup gıdalarda ısı tahribatının bir göstergesi olarak kullanılır. LAL oluşumunda gıdanın bileşimi, üretim ve depolama koşulları gibi birçok faktör etkili olsa da, alkali ile muamele, yüksek sıcaklıklarda işlem ile açık bir şekilde korunaksız depolama gibi faktörler protein içeren gıdalarda LAL oluşumunu teşvik eden önemli etmenler arasındadır. LAL tahıl ürünleri, tavuk eti, yumurta ürünleri, jelatin, bebek mamaları, et ürünleri, kazeinat, soya proteini izolatu, UHT süt, süttozu ve peynir gibi yaygın olarak tüketilen gıdalarda bulunabilmektedir. Esansiyel aminoasitlerin azalması, protein kalitesinin, mineral madde biyoyararlılığının düşmesi ve meydana gelebilecek toksikolojik etkiler LAL oluşumundan kaynaklanan olumsuz sonuçlardan bazılarıdır. Bu nedenle gıda işleme sırasında LAL oluşumunu minimize etmek için stratejiler geliştirilmelidir. LAL, gıda endüstrisinde Maillard Reaksiyon ürünlerine kıyasla daha iyi bir kalite göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca gıda maddesine kazeinat ilave edilmesi gibi durumlarda kalite indeksi olarak da kullanılabilir. Yapılan çalışmalara bakıldığında ise süt ve süt ürünlerinde LAL'in tespiti ile ilgili bilgilerin yetersiz olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Lisinoalanin, İçme sütü, Süttozu, Bebek maması, Peynir

Lysinoalanine: A Quality Parameter for Milk and Dairy Products

ABSTRACT

Lysinoalanine (LAL) is an alkali amino acid and has been used as a marker of thermal damage in foods. Many factors can be effective in its formation such as composition of food and manufacture and storage conditions. However, alkali treatment, processing at high temperature and uncovered and unprotected storage are among the most effective factors, and these can lead to the formation of LAL in foods containing protein. LAL can be found in numerous foods such as cereals, chicken, egg, gelatin, infant formulas, meat products, caseinate, soy protein isolate, UHT milk, milk powder and cheese. Negative effects of the formation of LAL on foods include a reduction in essential amino acids contents of foods, a decrease in protein quality and bioavailability of minerals and the occurrence of toxicological effects. Therefore, strategies should be developed to minimize LAL formation during food processing. LAL has been widely accepted as a better quality parameter in food industry than Maillard Reaction products. Furthermore, it can be also used as a quality index when caseinate is added to food. Further studies should focus on the determination of LAL in milk and dairy products.

Key Words: Lysinoalanine, Liquid milk, Milk powder, Infant formula, Cheese

GİRİŞ

Süt ve ürünleri insan beslenmesinde önem taşıyan temel gıda maddeleri arasında yer almakta, işleme

sırasında süt bileşenlerinde meydana gelen değişimler uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Henüz 1900'lerin başlarında McColum ve Davis [1] yağsız süttozu, peynir suyu ve kazeinin ısıtılması sırasında meydana gelen

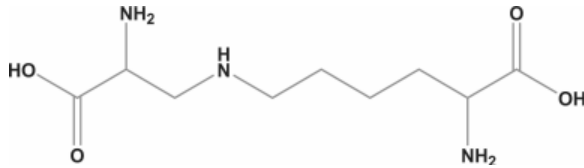
besin kayıplarını incelemişler ve sulandırılarak ısıtılan süttozlarında özellikle beslenme fizyolojisi açısından önemli kayıpların meydana geldiğini belirlemişlerdir. Önceleri bu kayıplar kazeinde meydana gelen değişimlere (sülfür kayıplarına) bağlanırken [2], daha sonraları [3-5] birçok etkenin yanında özellikle esansiyel aminoasitlerde meydana gelen kayıpların etkili olduğu anlaşılmıştır. Proteinde meydana gelen modifikasyonlar beslenme fizyolojisi açısından önemli olduğu gibi bu değişimlerden kalite parametreleri olarak da yararlanılmaktadır. Bu alanda süt ve ürünleri teknolojisinde değerlendirilen parametrelerden birisi de lisinoalanin oluşumudur.

Lisinoalanin, gıdalara uygulanan ısı işlem ve/veya alkali muamele sonucu oluşmakta ve genel olarak gıdalarda ısı işlemin verdiği zarar konusunda bir parametre olarak kullanılmaktadır. Süt proteinleri LAL oluşumuna zemin hazırlayan temel gıda bileşenidir. LAL oluşumu esansiyel aminoasitlerin azalmasına, protein kalitesinin ve mineral madde biyoyararlılığının düşmesine ve toksikolojik etkilerin görülmesine neden olmaktadır. Bu yüzden, LAL oluşumunun gıda kalitesi ve insan beslenmesindeki önemini vurgulamak üzere hem endüstriyel kullanım hem de bireysel tüketim bakımından geniş kapsamda incelenmesi gerekir.

Bu derlemede, LAL'in oluşum mekanizması ile süt ve süt ürünlerinde bulunması konusunda bilgiler verilecek ve gıdalarda LAL oluşumunu minimize etmek amacıyla bazı önerilerde bulunulacaktır.

LİSİNOALANİN OLUŞUMU ve ETKİLERİ

Lisinoalanin, [N^ε-(DL-2-amino-2-carboxyethyl)-L-lysine] (LAL) doğal olmayan bir amino asit olup süt ve ürünlerine nötr pH değerlerinde uygulanan yüksek ısı işlem ve/veya alkali ile muamelesi sonucu oluşmaktadır [6, 7]. LAL, peptid grubu içermediği ve hidrolizi sonucunda 2 aminoasit oluşturmadığından bir dipeptit değildir. Lisinoalaninin kimyasal formülü Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Lisinoalanin'in kimyasal formülü

Çapraz bağlı doğal olmayan bu aminoasidin oluşum mekanizması iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama hidroksit iyonunun katalizlediği bir reaksiyon olup O-fosforilserin, O-glikozilserin veya sisteinden dehidroalaninin ortaya çıkmasını kapsamaktadır. İkinci reaksiyon ise dehidroalaninin diğer bir aminoasidin nükleofilik tarafı (lisinin ε-amino grubu gibi) ile çift bağ oluşturmasına dayanır. Temel süt proteinleri LAL oluşumuna karşı oldukça hassastır. Kazein fraksiyonları sahip oldukları yüksek konsantrasyondaki O-fosforilserin, α-laktalbumin ve β-laktoglobulin ise içerdikleri yüksek düzeydeki kükürtlü amino asitler sebebiyle LAL oluşumundan kolayca etkilenebilmektedir

[8]. Bu nedenle süt proteini içeren gıdaların üretim aşamasında LAL oluşumu, gıda kalitesini ve insan beslenmesindeki önemini ortaya koymak amacıyla dikkatle izlenmektedir.

LAL oluşumunda gıdanın bileşimi, üretim ve depolanma koşulları gibi birçok faktör etkili olsa da alkali ile muamele, yüksek sıcaklıklarda ısı işlem ile açıkta muhafazasız kalma protein içeren gıdalarda LAL oluşumunu teşvik eden en önemli etmenlerdir. Nötr pH değerindeki ısısal uygulamalar gıda endüstrisinde sıklıkla uygulanan teknolojik işlemlerdendir. Bundan dolayı LAL; tahıl ürünleri, tavuk eti, yumurta ürünleri, jelatin, bebek mamaları, et ürünleri, kazeinat, soya proteini izolatu, UHT süt, süttozu ve peynir gibi yaygın olarak tüketilen gıdalarda bulunabilmektedir [9]. LAL'in, bazı hastaların beslenmelerinde uzun süreli kullanılan ve tek protein kaynağı olan özel amaçlı gıdalarda tespit edilmesi ise düşündürücüdür.

Beslenme açısından alkali ortamda ısı işlemin verdiği zarar proteinin içerdiği lizin kaybına bağlı olarak Maillard reaksiyon ürünleri oluşumu ile ilişkilidir [10]. LAL oluşumundaki reaksiyonun dönüşümsüz olması; lizin değerlendirebilirliğini büyük bir oranda engellenmektedir. Bakır ve çinko gibi iz elementlerle kompleks oluşturan LAL metalo enzimlerin inaktivasyonuna da neden olmaktadır [11]. Dolayısıyla, protein zincirinde LAL oluşumu işlem görmüş proteinlerin besleyici yönü ve biyolojik özelliklerini etkileyebilmektedir. Esansiyel aminoasit miktarının, mineral madde biyoyararlılığının ve kullanımının azalması, protein sindirilirliğinin ve protein kalitesinin düşmesi, beslenmeye ilişkin diğer istenmeyen gelişmeler ve meydana gelebilecek toksikolojik etkiler LAL oluşumundan kaynaklanan olumsuz sonuçlardan bazılarıdır. Bu nedenle gıda işleme sırasında LAL oluşumunu minimize etmek için birtakım stratejiler geliştirilmelidir.

Deney fareleri ile yapılan bir denemede, alkali ile muamele edilmiş (böylece LAL içeren) soya proteini ile beslenen farelerin böbreklerinde nefrositomegalı olarak tanımlanan bulgulara rastlanmıştır [12]. Hamster, tavşan, köpek ve maymun gibi deney hayvanlarında yapılan denemelerde 4-9 hafta 1000 ppm LAL ile beslenmenin nefrotoksik etki oluşturmadığı, sıçanlarda ise yüksek düzeyde L-amino asit oksidaz aktivitesinden dolayı minimum nefrotoksik etki düzeyinin 100 ppm LAL'e karşılık geldiği gözlenmiştir [13]. Bu nedenle, az miktarlarda LAL içeren proteinli gıda maddelerinin beslenme ve sağlık yönünden zararsız olduğu düşünülmektedir. Gözlemlenen nefrotoksik etkilerin çoğunlukla LAL'a bağlı proteinlerin diyetetik kaynağına, alınan doza, alım süresine ve türe bağlı olduğu belirtilmiştir [10]. Bazı çalışmalar da LAL'in toksik etki gösterdiğini vurgularken, birtakım etkilerin dönüşür olduğunu, LAL bakımından zengin proteinlerle beslenme kesildiğinde bu etkilerin kaybolduğunu, LAL'in güvenilirliği konusundaki çalışmaların ise halen sürdüğünü belirtmişlerdir [8]. Bu konuda bebek mamaları beslenmede uzunca bir süre yararlanan tek besin kaynağı olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Bebeklerin yetişkinlere göre LAL'e karşı daha duyarlı

olabilecekleri düşünülerek, bebek besinlerinde bulunabilecek en fazla LAL miktarı kuru gıdalarda 200 mg LAL / kg protein, sıvı mamalarda ise 1000 mg LAL / kg protein olarak sınırlandırılmıştır [14].

Diğer yandan LAL, kazeinatlar gibi gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ingredientlerdeki proteinin besleyici kalitesini belirlemede Maillard reaksiyon ürünlerine kıyasla daha iyi bir kalite göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ticari kazeinatlarda LAL miktarı 605 ppm'e kadar çıkabilmektedir. LAL ayrıca gıda ingrediye olarak anılan proteinlerin kullanımında ve taze peynire kazeinat ilave edilmesi gibi durumlarda kalite indeksi olarak da kullanılabilir. Faist ve ark. [10] LAL'in gıda maddelerinde özellikle de sütte ısı işleminin zararlı etkilerini ortaya koyan yararlı bir gösterge olduğunu bildirmiştir. Temel süt proteini olan kazeinde fazla miktarda o-fosforilserin bulunması, α-laktalbümin ve β-laktoglobulinin de yüksek düzeyde kükürlü aminoasit içermeleri süte LAL oluşumuna karşı hassasiyet kazandırmaktadır.

LAL'in insan ve hayvanlarda ne şekilde etki yarattığı ve vücuttan nasıl atıldığına dair bazı çalışmalar yapılmıştır. Hayvanlarda yemlerde bulunabilecek kazeinden

kaynaklanan LAL'in böbreklerde biriktiği ve idrar ile atıldığı bildirilmiştir [15]. İnsanlarda da kazeine bağlı LAL içeren gıda maddelerinin tüketimi sonucunda LAL'in bir kısmının idrar ile atıldığı belirlenmiştir [10, 16].

Gıda maddelerinde LAL içeriğinin belirlenmesinde genel olarak iyon-kromatografisi, elektroforez, ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemleri kullanılabilir. Katı faz ekstraksiyonunu takiben kütle spektrofotometresi de uygulanabilmektedir [10, 17-22].

SÜT ve SÜT ÜRÜNLERİNDE LISİNOALANİN BULUNMASI

Çeşitli süt ve süt ürünleri, bebek mamaları ve süt proteini bazlı ingredientler üzerinde yapılan çalışmalarda LAL'in varlığı araştırılmıştır. Faist ve ark. [10] tarafından yapılan çalışmada çiğ, pastörize ve UHT sütte LAL bulunabileceği, LAL miktarının ise süte uygulanan ısı işlem sıcaklığı ve bekletme süresine göre değişebileceği bildirilmiştir. Tablo 1'de söz konusu çalışmada uygulanan farklı ısı işlem normlarına tabi tutulan sütlerdeki LAL miktarları görülmektedir.

Tablo 1. Isıl işlem normunun LAL oluşumuna etkisi [10]

Çiğ sütteki LAL miktarı (mg/kg protein)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Bekletme süresi (s)	Isıl İşlem Sonrası LAL içeriği (mg/kg protein)
10	60 ve 90	20	30
10	90	160	174
4	110	2	4.7
4	115	2	8.3
4	120	2	9.6
4	125	2	1.4

Tablo 2'de çiğ ve ısı işlem görmüş içme sütleri üzerinde yapılan farklı çalışmalarda belirlenen LAL miktarları verilmektedir. Yapılan çalışmalarda süte uygulanan ısı işlem sıcaklığı arttıkça LAL miktarının da arttığı belirlenmiştir. Bu durum çiğ süt ve pastörize sütte bulunan LAL miktarları arasında önemli farklılıklar bulunması ile kendini göstermektedir [10]. Fenaille ve ark.'nın [22] yaptıkları çalışmada daha yüksek sıcaklıklarda ısı işlem gören UHT sütte (22-38 mg/kg protein) pastörize süte (5.1 mg/kg protein) nazaran daha yüksek miktarda LAL tespit edilmiştir. Çalışmalarda çiğ sütte de LAL tespit edilmiş ve bunun nedeninin süt hayvanlarının beslenmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Cattaneo ve ark. [23] direkt ve indirekt yöntemle işlenen UHT sütlerdeki LAL miktarlarını araştırmış ve her iki çeşit süt arasında farklılıklar tespit etmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında proses tipinin, işletme özelliklerinin ve koşullarının UHT sütlerdeki LAL miktarına etkisi olduğu sonucuna varmışlardır.

Tablo 3'te ise bazı toz süt ürünlerinde tespit edilen ortalama LAL miktarları görülmektedir. Tablodan anlaşılacağı üzere kurutulmuş süt ürünlerindeki LAL

miktarları ürüne göre oldukça değişkenlik göstermektedir. Sieber ve ark. [26] tarafından yapılan çalışmada incelenen kazeinat örneklerinde LAL'e rastlanmazken, 4 peynir suyu tozu örneğinde 123 – 881 mg/kg protein arasında LAL belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada süttozu örnekleri arasında LAL miktarlarının oldukça değişkenlik göstermesi ürün işleme sırasında uygulanan farklı ısı işlem sıcaklık ve sürelerine bağlanmıştır. Aynı çalışmada, vals yöntemi ile üretilen süttozlarında püskürtme yöntemi ile elde edilen süttozlarına oranla daha yüksek miktarda LAL tespit edilmiştir. Tablo 3 kapsamında incelenen ürünler dikkate alındığında ise kazeinat çeşitlerinin diğer toz formdaki süt ürünlerine kıyasla daha yüksek düzeylerde LAL içerdiği de görülmektedir. Holstein [27] LAL konsantrasyonunun özellikle alkali ortamda arttığını bildirmiştir. Bu nedenle özellikle kazeinat üretiminde kullanılan bazların dikkatlice dozajlanarak kademeli olarak ilave edilmesi ve pH değerinin sürekli olarak kontrol edilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Bunun yanında yapılan çalışmalarda uygulanan sıcaklığın da 95 °C'yi geçmemesi gerektiği rapor edilmiştir [28].

Tablo 2. Çiğ ve ısıtılmış işleme görmüş içme sütlerindeki ortalama LAL miktarları (mg/kg protein)

Örnek	Antila ve ark. [17]	Hasegawa ve ark. [24]	Henle ve ark. [25]	Pellegrino ve ark. [21]	Faist ve ark. [10]	Fenaille ve ark. [22]	Cattaneo ve ark. [23]
Çiğ Süt		0 – 60 (4)	-- (2)		10 (6)		
Pastörize Süt	0-11 (6)			< 0.4 (5)	24 (5)	5.1	
Süt (1dk ısıtılmış)		0-140 (3)			23 (3)		
UHT Süt	10-83 (4)	40 (1)			117 (5)	22-38 (3)	6-90 (9) (Direkt yöntem) 48-61 (3) (İndirekt yöntem)
Sterilize Süt			950		428 (3)		
Kondanse Süt		230 (1)					
Anne Sütü					45 (12)		

(): Parantez içindeki değerler örnek sayısını vermektedir, --: tespit edilemedi

Tablo 3. Toz süt ürünlerindeki ortalama LAL miktarları (mg/kg protein)

Ürün	Antila ve ark. [17]	Henle ve ark. [25]	Pellegrino ve ark. [21]	Sieber ve ark. [26]
Süt Tozu	0-103 (6)	0-150 (3)	4-9 (3)	
Tam Yağlı Süttozu (Püskürtme yöntemi)				34,60 (2)
Tam Yağlı Süttozu (Vals yöntemi)				37-1123 (4)
Peynir suyu tozu	0-22 (5)	0-780 (3)	3 (1)	123-881 (4)
Asit kazein	0-17			
Kazeinat	0, 108			--
Na-Kazeinat	139, 143	50-2200 (12)	5390 (1) (sıcakta depolanmış)	--
Ca-Kazeinat			128-2992 (5)	--

(): Parantez içindeki değerler örnek sayısını vermektedir, --: tespit edilemedi

Bebek mamalarındaki LAL miktarını tespit etmek üzere sıvı ve toz mamalar üzerinde bazı çalışmalar yapılmış olup bu çalışmalar ile ilgili bulgular Tablo 4'te özetlenmiştir. Yapılan çalışmalarda görüleceği üzere ürünlerdeki LAL miktarları ürün çeşidine ve üretim prosesine göre farklılık göstermektedir. D'Agostina ve ark. [8] uygulanan ısıtılmış işlem normlarına bağlı olarak sıvı bebek mamalarının toz mamalara oranla daha fazla

miktarda LAL içerdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar inceledikleri farklı firmalara ait sıvı bebek mamalarındaki LAL miktarları arasında oldukça fazla farklılıklar bulunduğunu belirtmişler ve bu durumu uygulanan proses farkına bağlamışlardır. Söz konusu çalışmada, uygulanan ısıtılmış işlem ile ilgili bilgilerin ürün etiketinde yer alması ve bu konuda özellikle annelerin dikkatli olması gerektiği vurgulanmıştır.

Tablo 4. Bebek Mamalarında Ortalama LAL Miktarları (mg/kg Protein)

Ürün	Antila ve ark. [17]	Faist ve ark. [10]	D'Agostina ve ark. [8]	Fenaille ve ark. [22]	Sieber ve ark. [26]
Bebek maması (sıvı)	50-70 (2)		0-390 (14)	80-89 (2)	
Bebek maması (toz)	28-351 (7)	14.88		7.5-43.4 (8)	451 – 1630 (16)
Bebek maması (toz) (Hipoallerjenik)				39-166 (5)	

(): Parantez içindeki değerler örnek sayısını vermektedir.

Yukarıda bahsedilen süt ürünleri dışında peynir çeşitleri, krema ve yoğurt gibi ürünlerde de LAL'in varlığı araştırılmıştır. Faist ve ark. [10] 10'ar adet yağlı peynir, olgun sert peynir ve eritme peyniri örneklerinin LAL içeriklerini incelemişler ve ürünlerde sırasıyla 18-96, 3-83 ve 95-374 mg/kg protein LAL bulunduğunu saptamışlardır. Araştırmacılar bu peynirlerin pastörize süttten üretildiğini ve yaptıkları çalışmada pastörize sütte değişik miktarlarda (17-47 mg/kg protein) LAL bulunduğu belirtmişlerdir. Pellegrino ve ark.'nın [21] yaptığı çalışmaya göre LAL miktarı (n=20) eritme peynirleri için 15-421 mg/kg protein arasında değişmektedir. Aynı araştırmacılar Mozzarella peyniri ile yaptıkları kapsamlı araştırma sonucunda ise kazeinat kullanılarak üretilen 12 imitasyon peynir örneğinde 15-329 mg/kg protein LAL belirlerken, bu oranın inceledikleri 30 adet geleneksel Mozzarella peynirinde 0.6-3.8 mg/kg protein arasında değiştiğini belirlemişlerdir. İncelenen imitasyon peynirlerdeki LAL oranının yüksekliğinin içeriğinde 2992 mg/kg protein LAL içeren kazeinattan kaynaklanabileceği bildirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda LAL miktarı UHT kremada 17 mg/kg protein [17], kahve kremasında ise 130-1400 mg/kg protein arasında [25] tespit edilmiştir. Hasegawa ve ark. [24] tarafından yoğurt üzerinde yapılan diğer bir çalışmada ise LAL miktarı 80 mg/kg protein olarak bulunmuştur.

LİSİNOALANİN OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ

LAL'in beslenme açısından önemi ve güvenilirliği konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde gıdalarda LAL oluşumunun sınırlandırılması konusu gündeme gelmektedir. Bu noktada, LAL oluşumunu minimize etmek ve oluşumundan korunmak için bazı yaklaşımlar karşımıza çıkmaktadır. Freidman [29] LAL oluşumunun önlenmesi için başvurulabilecek kimyasal yolları açıklamış, bu kimyasal yollardan ilki sülfidril (SH) bileşikler ile muamele olarak gösterilmiştir. SH gruplarının proteinleri stabilize etmek üzere disülfid bağlarının ön maddesi olmanın dışında çeşitli kimyasal ve biyokimyasal proseslere direkt olarak katılabileceği

rapor edilmiştir. Sistein gibi tiollerin ilave edilmesi durumunda alkali ile muamele edilen proteinlerdeki dehidroalanin oluşumunun engelleneceği ve böylece LAL oluşumundan koruma sağlanabileceği bildirilmiştir. Ortama sodyum sülfid (Na_2SO_3) ilave edilmesinin de LAL miktarını önemli derecede azalttığı belirlenmiştir. Enzimatik olarak defosforilasyona uğratılmış kazeinden üretilen LAL miktarının doğal kazeinden oluşan miktara göre daha az olduğu yapılan bir çalışmada belirlenmiştir [30]. Gıda proteinlerinin azot atmosferi altında alkali ile muamelesinin LAL oluşumunu minimize ettiği de belirlenmiştir [31]. LAL oluşumu için amino gruplarının katılımı gerekli olduğundan, amino gruplarının asetilasyonunun veya peptid bağı oluşumunun LAL oluşumunu azaltabileceği düşünülmüştür. Bunun yanında ortama glukoz, askorbik asit, malik asit, amonyak, biyojen aminler, metal tuzları ve dimetil sülfosit gibi kimyasal maddelerin ilave edilmesi durumunda LAL oluşumunun azaltılabileceği bildirilmiştir [29].

SONUÇ

Protein içeren işlenmiş gıda maddelerinin bileşiminde bulunabilen LAL, üretim yönteminin belirlenmesinde kullanılan bir kalite parametresidir. Süt ürünleri arasında özellikle kurutulmuş protein konsantreleri önemli miktarlarda LAL içerebilmektedir. Yapılan çalışmalarda uygulanan ısı işlem parametreleri ile ortam pH'sının LAL oluşumunu önemli derecede etkilediği görülmektedir. Hassas ve uygun üretim yöntemleri belirlendiği takdirde son ürünlerdeki LAL miktarı azaltılabilmekte, ayrıca uygun kimyasal maddeler yardımı ile LAL oluşumu minimum seviyeye indirilebilmektedir.

Süt ve süt ürünlerinde LAL oluşumu ve ürünlerdeki miktarları konusunda çok az sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Bu aminoasidin gıdalardaki düzeyi ve diyetetik alım miktarları ile ilgili bilgi eksikliği de bulunmaktadır. Ayrıca LAL'in belirlenmesine yönelik çalışmalar bulunmasına rağmen, gıdalarda rutin olarak tespiti için kolay uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] McCollum, E.V., Davis, M., 1915. The cause of the loss of nutritive efficiency of heated milk. *The Journal of Biological Chemistry* 23: 247-254.
- [2] Mörner, K.A.H., 1901. Über den Schwefelgehalt erhitzter Caseine. *Zeitschrift für Physiologie und Chemi* 34: 207.
- [3] Finot, P.A., 1983. Lysinoalanine in food proteins. *Nutr. Abstr. Rev. Clin. Nutr.* 53: 67-80.
- [4] Friedman, M., 1996. Food browning and its prevention: an overview. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 631-653.
- [5] van Boekel, M.A.J.S., 1998. Effect of heating on Maillard reactions in milk. *Food Chemistry* 62: 403-414.
- [6] Bohak, Z., 1964. N^ε-(DL-2-Amino-2-carboxyethyl)-L-lysine, a new amino acid formed on alkaline treatment of proteins. *The Journal of Biological Chemistry* 239: 2878-2887.
- [7] Sternberg, M., Kim, C.Y., Schwende, F.J., 1975. Lysinoalanine: presence in food and food ingredients. *Science* 190: 992-994.
- [8] D'Agostina A., Boschini G., Rinaldi A., Arnoldi A., 2003. Updating on the lysinoalanine content of commercial infant formulae and beicost products. *Food Chemistry* 80: 483-488.
- [9] Montilla, A., Gomez-Ruiz, J.A., Olano, A., Castillo, M.D., 2007. A GC-FID method for analysis of Lysinoalanine. *Molecular Nutrition and Food Research* 51: 415-422.
- [10] Faist V., Drusch S., Kiesner C., Elmadfa I., Erbersdobler H.F., 2000. Determination of lysinoalanine in foods containing milk protein by high-performance chromatography after derivatisation with dansylchloride. *International Dairy Journal* 10: 339-346.
- [11] Hayashi, R., 1982. Lysinoalanine as a metal chelator. *The Journal of Biological Chemistry* 257: 13896-13898.
- [12] Woodard, J.C., Short, D.D., 1973. Toxicity of alkali-treated soy proteins in rats. *Journal of Nutrition* 103: 569-574.
- [13] de Groot A.P., Slump P., Feron V.J., van Beek L., 1976. Effects of alkali-treated proteins: Feeding studies with free and protein-bound lysinoalanine in rats and other animals. *Journal of Nutrition* 106: 1527-1538.
- [14] Pfaff G., 1984. Lysinoalanine contents of formula diets. *Lancet* 1448.
- [15] Faist, V., Wenzel, E., Tasto, S., Müller, C., Erbersdobler, H. F., 1998. Tissue specific induction of phase I and II xenobiotic enzymes and oxygen free radical metabolism in rats fed alkali-treated protein containing high levels of lysinoalanine. *FASEB J.*, 13: 1268.
- [16] Lee, K.-H., Erbersdobler, H. F., 1994. Balance experiments on human volunteers with ϵ -fructoselysine and lysinoalanine. In: Maillard reactions in chemistry, food and health. *Proceedings of the fifth international symposium on Maillard Browning* (Ed. T. P. Labuza, G. A. Reineccius, V. M. Monnier, J. O'Brien & J. W. Baynes). *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 358-363.
- [17] Antila P., Pullinen E., Antila V., 1987. The formation and determination of lysinoalanine in foods containing milk protein. *Finnish Journal of Dairy Science* 45: 1-18.
- [18] Badoud R., Pratz G., 1984. Simple and rapid quantitative determination of lysinoalanine and protein hydrolysate amino acids by high-performance liquid chromatography after derivatization with dansyl chloride. *Chromatographia* 19: 155-164.
- [19] Moret S., Cherubin S., Rodriguez-Estrada M.T., Lercker G., 1994. Determination of lysinoalanine by high performance liquid chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography* 17: 827-830.
- [20] Wood-Rethwill J.C., Warthesen J.J., 1980. Lysinoalanine determination in proteins using

- high-pressure liquid chromatography. *Journal of Food Science* 45: 1637-1640.
- [21] Pellegrino L., Resmini P., Denoni I., Masotti F., 1996. Sensitive determination of lysinoalanine for distinguishing natural from imitation mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science* 79: 725-734.
- [22] Fenaille F., Parisod V., Visani P., Populaire S., Tabet J.C., Guy P.A., 2006. Modifications of milk constituents during processing: A preliminary benchmarking study. *International Dairy Journal* 16: 728-739.
- [23] Cattaneo, S., Masotti, F., Pellegrino, L., 2008. Effects of overprocessing on heat damage of UHT milk. *European Food Research and Technology* 226: 1099-1106.
- [24] Hasegawa K., Mukai K., Gotoh M., Honjo S., Matoba T., 1987. Determination of the lysinoalanine content in commercial foods by gas chromatography-selected ion monitoring. *Agricultural and Biological Chemistry* 51: 2889-2894.
- [25] Henle T., Walter A.W., Klostermeyer H., 1993. Detection and identification of the cross-linking amino acids N ϵ - and N $\epsilon\epsilon$ -(2'-amino-2'-carboxyethyl)-L-histidine («histidinoalanine», HAL) in heated milk products. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchungen und Forschung* 197: 114-117.
- [26] Sieber, R., Bütikofer, U., Kaldas, N., Rehberger, B., 2007. Vorkommen von Lysinoalanin in Milch und Milchprodukten. *ALP science*, Nr. 509.
- [27] Holstein, A.B., 1979. Modelluntersuchungen über die Bildung von Lysinoalanin bei Hitzebehandlung von Proteinen. Dissertationen Universität München 79S.
- [28] Fritsch R.J., 1984. Analytik, entstehen und vorkommen von lysinoalanin in milcheiweisshaltigen lebensmitteln. *Deutsche Milchwirtschaft* 35: 1932-1935.
- [29] Friedman, M., 1999. Chemistry, biochemistry, nutrition, and microbiology of lysinoalanine, lanthionine, and histidinoalanine in food and other proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(4): 1295-1319.
- [30] Meyer M., Klostermeyer H., Kleyn D.H., 1981. Reduced formation of lysinoalanine in enzymatically dephosphorylated casein. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchungen und Forschung* 172: 446-448.
- [31] Steining, J., Montag, A., 1982. Studies on changes in lysine of food proteins. II. Formation of lysinoalanine. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchungen und Forschung* 175: 8-12.