

Süt ve Ürünlerinde Oksidasyon

Dr. Metin ATAMER, — Nermin ALPAR — Aynur Gül KARAHAN

A.Ü. Ziraat Fak. Süt Teknolojisi Anabilim Dalı — ANKARA

Doymamış yağ asitlerinde çift bağların yada yağlardaki hidrokarbon zincirlerinde bulunan doymamış kısımların oksijen ile reaksiyona girmeleri sonucu peroksid ve hidroperoksidlerin meydana gelmesine oksidasyon denir (11, 19).

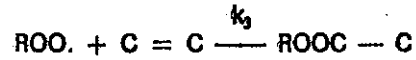
İki aşamada ortaya çıkan oksidasyonun, birinci aşamasını indüklemeye, ikincisini ise aktif periyod oluşturur. Pratik açıdan önemli olan indüklemeye periyodu, ürünlerin ransid hale gelmeden depolanabileceği süreyi belirler (9).

Oksidatif bozulmaların kimyasal mekanizması çok karışık olup, konu henüz tam anlamı ile açıklanamamıştır. Özetle; lipid oksidasyonu otokatalitik özelliktedir. Otoksidasyonda serbest radikaller üzerinden giden zincir reaksiyonu sonunda, peroksidler ve hidroperoksidler oluşur. Bu olayın başlaması için önce sistemde serbest radikali oluşturan bazı maddelerin bulunması gerekir. Örneğin; eser miktarda hidroperoksidler, Fe, Cu vb. gibi ağır metal iyonları zincir reaksiyonunu başlatıcı katalizatör-

lerdir. Yağda RH ile gösterilen hidrokarbon zinciri, başlatıcı tarafından (R.) radikaline ayrıştırılır. Resonansla stabilize olan serbest radikaller, oksijen alarak, peroksid içeren serbest

radikallere dönüşür. $R + O_2 \xrightarrow{k_1} ROO\cdot$ reaksiyonuna göre oluşan alkilperoksi radikali ya diğer bir molekülün hidrokarbon zincirinden hid-

rojen atomu kopartarak, $ROO\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot$ hidroperokside dönüşür ve oluşan (R.) radikali, yeniden O_2 ile birleşerek zincir reaksiyonu sürer, ya da hidrokarbon zincirinde bulunabilen çift bağa katılarak, yeni bir radikal oluşturur.



Bu olaylardan sonra, radikal sönümleri neticesinde zincir kırılması meydana gelir (11). Sonuçta, stabil olmayan hidroperoksidler, ayrılarak birçok aromatik karbonil bileşiklerini oluştururlar. Bu bileşiklere bağımlı olarak farklı aroma bozuklukları ortaya çıkar (2). (Çizelge 1)

Çizelge 1. Bazı Oksidatif Aroma Bozukluklarına Neden Olan Bileşikler

Aroma Bozukluğu	Bileşikler
Balığimsı	n - alkanals ($C_5 - C_{10}$) alk —2— enals ($C_5 - C_{10}$), 2,4 - dienal (C_7), 2 - alkanones ($C_3 - C_{11}$), oct - 1 - en - 3 - one
Yağimsı	n - alkanals (C_5, C_6, C_7), hex —2— enal 2,4 dienal (C_5, C_{10})
Metalik	oct —1— en —3— one
Salatamsı	2,6 - dienal (C_9)
Meyvemsi	n - alkanals (C_5, C_6, C_8, C_{10}).
Okside	oct —2— en —3— one, octanal, hept —2— enal, 2,4 - heptadienal, h - alkonols ($C_2 - C_9$)

Yağların bozulmasının başka bir nedeni de doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu bazı enzimlerin ve biyolojik maddelerin hızlandırmasıdır. Bitki ve hayvanlarda çok yaygın ola-

rak bulunabilen lipoksidaz enzimi ve hematin bileşikleri bu etkiyi gösteren en önemli biyokatalizatörlerdir (11).

— Oksidasyona Etkili Faktörler :

Genel olarak süt ve ürünlerinin yüksek sıcaklık derecelerinde pastörize edilmeleri, oksidatif stabilitelelerini olumlu yönde etkilemektedir. Yüksek derecede ısı uygulaması, oksidatif bozulmalarda antioksidan rolü oynayan sülfidril ($-SH$) gruplarının oluşmasına yol açar. Bu gruplar, bozulmalarda katalik etkiye sahip Cu'ı bağlayarak, ürünlerin redox potansiyelini düşürüp, oksidasyon stabilitesini yükseltirler (17). Sütün ısıtılması sırasında serum proteinlerinden serbest hale geçen $-SH$ grupları ve serumdan yağ globül yüzeylerine Cu'ın taşınmasının oksidasyonu etkilediği belirtilmektedir (4). Konu ile ilgili araştırma bulguları arasında, $-SH$ gruplarının okside aromanın önlenmesinde etkili olmadığına ilişkin bilgiler bulunmasına karşın (1), sülfidril içeren bileşiklerin antioksidan özellikte oldukları belirlenmiştir. Örneğin, kurutmadan önce çiğ süte ilave edilen triptofan ve histidinin, üretilen süt tozlarının oksidatif stabilitesini artırdığı (8), sistein - hidrokloridin çok düşük konsantrasyonlarda ($< \% 0.001$) bile antioksidan etki gösterdiği (12), thioglyeolic asit, glutathione ve mercapto ethanolun $\% 0.001 - 0.1$ arasındaki konsantrasyonlarda kullanıldığı zaman kremanın oksidatif bozulmasını inhibe ettiği saptanmıştır (4).

Sütteki doğal Cu'ın, bazı araştırmacılara göre $\% 10 - 35$ 'i (5), bazılarına göre ise $\% 15 - 20$ 'inin (12), yağ globülleri ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. Isı uygulaması, süt serumunda bulunan Cu'ın yağ globül yüzeylerine taşınmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak ürünlerin oksidatif stabilitelelerinin azaldığı ileri sürülmektedir. Nitekim yürütülen bir çalışmada $60^\circ - 94^\circ C$ arasında ısı uygulanan krema-
maların peroksid sayısındaki artış sıcaklığa bağımlı kalırken, sıcaklık artışına paralel olarak, serumdaki Cu konsantrasyonunun azaldığı saptanmıştır (12). Özetle, membrana bağlı Cu konsantrasyonu, süt ürünlerinin oksidatif stabilitesini belirler. Membrana bağlı Cu konsantrasyonuna etkili diğer bir faktör de pH'dır. pH, oksidasyonda dominant etkiye sahip Cu'ın serum kısmından, yağ globül membranına taşınmasına neden olmaktadır.

Sütte, doğal Cu'ın büyük bölümü plazma proteinlerine bağlıdır. Bu özellik pH'nın 4.6'ya düşürülmesine kadar pek değişmez (3, 6). Yani pH'nın 4.6'ya düşürülmesi doğal Cu'ın membran proteinlerine taşınmasında artış meydana getirmez. Buna karşın 4.6 pH'da $\% 30 - 40$ oranında radyoaktif Cu, plazma proteinlerinden yağ globül membranına taşınır (6). Nitekim, sütün doğal Cu içeriğinin, tereyağının oksidatif stabilitesini etkilemediği, oksidatif stabilitenin sütün radyoaktif Cu içeriğine bağımlı olduğu, pH'nın 4.6 değerinin altına düşürülmesi, radyoaktif Cu'ın membran proteinleri tarafından adsorbe edilmesiyle oksidatif stabilitenin azaldığı ileri sürülmektedir (3). Örneğin; tatlı krema tereyağlarında (pH = 6.5) genellikle oksidatif bozulmaların meydana gelmediği (18), pH'sı 4.8 - 5.0 arasında değişen krema tereyağlarının, pH'sı 4.5 olanlara göre dayanımlarının daha iyi olduğu araştırma sonuçları arasında yer almaktadır (3).

Oksidatif stabilite ile doymamış yağ asitleri arasındaki ilişki bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar, oksidasyon oranının büyük ölçüde süt yağının orijinine, özellikle dienoid ve trienoid asit içeriğine bağımlı olduğunu göstermiştir (18).

Genel olarak, süt yağının oksidasyonunda linoleik asitin önemli olduğu belirtilerek, süt yağının oksidatif stabilitesindeki azalışın, linoleik asit içeriğinin artması ile ilişkili olduğu açıklanmıştır (7, 14, 16).

Yeşil yemlerle beslenme periyodunda, trigliserid kompozisyonu içinde oranları artan doymamış yağ asitleri, süt lipidlerinin oksidatif setibilitelerinde azalışa neden olmuşlardır (15).

Linoleik asitin oksidasyonunda ağır metal iyonları katalik etkiye sahiptir (18). Değişik metal iyonlarının oksidasyon üzerine etkisi konulu çalışmada, test edilen metaller içinde Cu ve Fe'in kuvvetli oksidan niteliğe sahip olduğu, buna karşın Al ve tenekenin relatif olarak etkili olmadığı saptanmıştır (10).

Oksidatif bozulmaya, kullanılan ambalaj materyalinin etkisi, giderek önem kazanmaktadır. Özellikle ambalaj materyaline niteliğine

göre, pastörize ve U.H.T. sütlerde, ışık etkisi ile aroma bozuklukları meydana gelmektedir. Buradaki oksidatif bozulma, ambalaj amteryalinin ışığı geçirme özelliğine bağımlı olarak gerçekleşmektedir. Örneğin, beyaz cam kaplarda tüketime sunulan UHT sütlerin oksidatif stabilitelelerinin, kahverengi cam içinde tüketime sunulanlardan daha düşük olduğu belirlenmiştir (13).

Birçok ülkede çeşitli besin, konserve ve yemeklik yağlara, oksidasyonu önlemek veya

yavaşlatmak amacıyla antioksidan maddeler katılmaktadır.

Antioksidan etki mekanizması şöyledir; zincir reaksiyonunda, enerji alarak aktif hale geçmiş olan peroksidlerin fazla enerjisini antioksidan molekülü olarak, bu fazla enerjinin lipid molekülüleri tarafından alınmasını önler. Aktif hale geçmiş olan antioksidan molekülü, fazla enerjisini lipid molekülüne aktarmaz ve kendisi okside olarak, inaktif duruma geçer. Bu olayın sonucunda lipid oksidasyonu yavaşlatılmış olur (11).

KAYNAKLAR

1. AURAND, L.W., A.E. WOODS, W.M. ROBERTS. 1959. Some factors in the development of oxidized flavour in milk, J. Dairy Sci. 42: 961.
2. DOWNEY, W.K. 1969. Lipid oxidation as a source of off-flavour development during the storage of dairy products, J. of the Soc. Dairy Tech. 22: 160.
3. DOWNEY, W.K. 1975. Butter Quality. Dairy Research, Review Series No 7. Dublin 4.
4. FOLEY, J., J.J. GLEESON., J.J. KING. 1977. Influence of pasteurization and homogenization treatments on photocatalyzed oxidation of cream. J. of Food Protection: 40: 25 - 28.
5. KING, R.L., W.L. DUNKLEY. 1959. Rea-
tion of natural copper in milk to incidence of spontaneous oxidized flavour. J. Dairy Sci. 42: 420.
6. KOOPS, J. 1963. Thesis, Wageningen. (Alınmıştır) DOWNEY, W.K. 1975. Butter Quality. Dairy Research, Review Series, No 7. Dublin 4.
7. LEA, C.H. 1953. Oxidation defects of milk and product. XIII th. Intern. Dairy Cong., 3: 1037-48.
8. MITSUDA, H., K. YASUMOTO, K. IWAMI. 1966. Prevention of oxidized flavour development in raw and dried milk by amino acids. Dairy Sci. Abst. 28 (3). 1028.
9. MUKHERJEE, S. 1950 a. Studies on rancidity of butterfat, Part VIII. Chemical accelerators of rancidity, the effect of peroxides and volatile products of oxidation of fat rancidity. J. of the Indian Che. Soc. 27. 613-614.
10. MUKHERJEE, S. 1950 b. Studies on rancidity of butterfat, Part IX. The action of metals. J. of the Indian Che. Soc. 27, 12.
11. PEKİN, B. 1979. Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeleri) E.Ü. Kimya Fak. Yay. 3. İzmir.
12. SAMUELSON, E.G. 1967. The migration of copper in milk with change of temperature and addition of some chelating compounds. Report No: 77. Milk and Dairy Res. Alnarp Sweden.
13. SCHRÖDER, M.J.A. 1983. Light and copper catalysed oxidized flavours in stored milk. J. of the Soc. of Dairy Tech. 36 (1): 8 - 12.
14. S. MATTSON, S. 1949. Polyunsaturated fatty acid in butter and their influence of the oxidation of butter. XII th. Intern. Dairy Cong. 2: 308 - 324.
15. SMITH, L.H., D. TOSHIKO., W.L. DUNKLEY., M. RENNING. 1966. Inter. Dairy Cong. A, 159. (Alınmıştır) DOWNEY, W.K. 1975. Butter Quality. Dairy Research, Review Series No 7. Dublin 4.
16. SMITH, L.H., W.L. DUNKLEY, M. RENNING. 1963. Influence of linoleic acid content of milk lipids on oxidation of milk and milk fat. J. Dairy Sci. 46: 7-10.
17. SWARTLING, P. 1968. Effect of freezing on dairy product quality. Dairy Ind. 33: 30 - 36.
18. THOME, K.E., S. MATTSSON. 1953. Investigations into the oxidative defects in butter. XIII th. Intern Dairy Cong 3. 1056 - 60.
19. YÖNEY, Z. 1974. Süt Kimyası. A.Ü.Z.F. Yay. 530. Ankara.