

Buğday Lipidleri ve Önemi

Doç. Dr. Hazım ÖZKAYA

A.U. Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, ANKARA

GİRİŞ :

«Lipid» sözcüğü suda çözünmeyen, fakat etil eter, petrol eteri, kloroform, alkol, benzen, aseton ve karbon tetra klorür gibi yağ çözücü maddelerde çözünen, bitki ve hayvan organizmasında sentez edilen maddeleri kapsar. Lipidlerin buğdayda bulunanlardan bazıları bu tarife tam olarak uymayabilirler. Örneğin sfingomyelinler ve cerebrenitler etkin bir yağ çözücüsü olan etil eterde, çözünemedikleri; lesitin ise asetonla çözünmeyip suda bir dereceye kadar çözüldüğü halde lipid sınıfına dahil bileşiklerdir. Tarifteki bitkisel ve hayvansal organizmada sentez edilebilme koşulu ise mineral yağların lipid kapsamına alınmaması bakımından önem taşır.

Lipidler buğday içerisinde oldukça az miktarlarda bulunmalarına karşın fonksiyonları bakımından önemlidirler. Lipid bileşikleri buğdayın depolama stabilitesi, ekmeklik kalitesi, işleme özellikleri ve besleme değerine katkı eder.

Bazan buğday veya undaki «yağ» sözcüğü «lipit» sözcüğü anlamında kullanılıyorsa da, aslında lipidler buğdaydaki hem polar olmayan gliseridler, ve hidrokarbonları hemde polar olan glikolipid ve fosfolipid gibi bileşiklerini kapsar.

Buğday ve Undaki Lipidlerin Miktar ve Bileşimleri

Buğday ve değirmen ürünlerindeki lipid maddelerinin miktar ve bileşimleri a - buğday çeşidine, b - kullanılan solvent sistemine ve ekstraksiyon yöntemine, c - Tanenin değişik kısımlarına göre değişir.

Buğdayın hektolitre ağırlığı, kül miktarı, protein miktarı, şeker ve nişasta miktarı gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine çevresel faktörlerin etkisi çeşit faktöründen daha önemli olduğu halde, lipid miktarı üzerine çeşit faktörü daha etkindir. Yapılan araştırmalar değişik bölgelerde yetiştirilen aynı çeşidin lipid miktarları arasındaki farklılığın, aynı bölgede yetiştirilen değişik çeşitlerin lipid mik-

tarları arasındaki farklılıktan daha az olduğunu göstermiştir (39). Ayrıca tane iriliğinin de lipid miktarını etkilediği ve lipid miktarının büyük tanelerde biraz fazla çıktığı yapılan araştırmalardan anlaşılmıştır. Fakat serbest lipidlerin miktarı tane iriliği ile ters orantılı olarak azalmaktadır (6).

Buğday ve undan alınan lipid miktarına, kullanılan çözücünün etkisi ise cetvel - 1 de görüldüğü gibidir. Buna göre değişik çözücüler kullanılarak oda sıcaklığında undan ekstrakte edilebilen kısımlar % olarak en az petrol eter, en fazla da etil alkolde bulunmuştur (29).

Cetvel - 1. Değişik Çözücülerde Undan Alınan Lipid miktarı (29).

Çözücü	Çözünen Madde (%)
Petrol eteri	1.01
Karbon Tetraklorür	1.05
Benzen	1.13
Etil Eter	1.13
Kloroform	1.33
Etil Alkol	1.54

Buğday ve undaki lipidlerin bir kısmı proteinler ile kompleks teşkil etmiş halde bulunurlar. «Lipid - protein» kompleksini çözmek için en çok kullanılan çözücü etil alkolüdür. Kompleks lipidlerin alınması veya lipoproteinlerin ayrılmasında (hacim olarak) «2 + 2 + 1» oranında «etil alkol + etil eter + su» karışımı veya «10 + 10 + 1» oranındaki «benzen + etil alkol + su» karışımları kullanılır. Etil eter + etil alkol karışımları, ise gluten özelliklerinin bozulmasının istenmediği durumlarda tavsiye edilmektedir (27).

Kloroform + etil alkol + su karışımı ile yapılan bir ön ekstraksiyondan sonra karışımındaki kloroform miktarını artırarak yapılan bir ekstraksiyon işleminde lipidlerin bozulması minimuma indirilebilmektedir (44).

Bazı durumlarda kısmi hidrolizleme ile lipid kompleksini parçalanarak ekstraksiyon süresi kısaltılabilmektedir.

Buğday ve değirmen ürünlerinde bazı lipitler petrol eter ile kolayca alınabilir. Bunlara «serbest lipitler» denir. Petrol eterle ekstrakte edilemeyen ve ancak su ile doymuş normal bütiri alkoldede çözünebilen lipitlere de «bağlı lipitler» denir. Endospermde serbest lipidlerin oranı kabuk ve rüşeyime kıyasla daha düşüktüğü için undaki lipidlerin % 60' ını, kepek ve rüşeyim lipidlerinin de % 80' ini serbest lipidlerdir (21) (28).

Lipid bileşikleri buğday tanesi içerisinde uniform bir şekilde dağılmamıştır. Buğday tanesi yaklaşık % 2.5 - 3.3 toplam lipid içerdiği halde bu miktar endospermde % 2 den azdır. (Bu miktarlar Amerikada 2 yıllık yetişme periyodunda 16 varyeteyi kapsayan 32 numunelik bir araştırmada % 2.1 ile % 3.3 arasında, Kanada da 5 yetişme yılı 63 lokasyon ve 481 numuneyi kapsayan bir araştırmada ise % 1.4 ile % 2.6 arasında bulunmuştur (37). Bu miktarlar kabukta % 6, rüşeyimde ise % 8 - 15 arasındadır.

Buğday ve değirmen yan ürünlerinden etil eter ve etanol + etil eter karışımı ile alınan lipid miktarları Cetvel - 2 de verilmiştir (41).

Cetvel - 2. Buğday ve Bazı Değişmen Ürünlerinin Toplam Lipit Miktarı (41)

Ürün	Verim (%)	Eter ext. % (A)	Alkol Eter ext. % (B)	A/B
Patent un	58	1.15	1.75	0.64
Buğday	—	2.30	3.02	0.76
Low-grade	2.6	3.51	4.39	0.80
Razmol	14.4	6.25	7.29	0.86
Kepek	13.0	4.76	5.74	0.83
Rüşeym	1	10.81	12.04	0.90

Buğdayın değişik kısımlarında lipid miktarlarında olduğu gibi elde edilen lipidlerin bileşimleri de farklılık gösterir. Örneğin endospermde fosfor, azot ve karbonhidrat içeren lipid bileşikleri daha fazladır. Endosperm lipitlerinin yaklaşık 1/3 ünü trigliseridler teşkil ettiği halde kepek ve rüşeyimde, trigliseridler toplam lipidlerin % 55 - 60' ını kadardır. Ayrıca undan ekstrakte edilen lipitlerde linoleik ve palmitik asitler, kepek ve razmol lipitlerine kıyasla fazla; oleik asit ise azdır (30).

Buğdayın değişik kısımlarının lipid bileşimindeki farklılık cetvel - 3 de de açıkça görülmektedir (31).

Cetvel - 3. Buğdayın Değişik Kısımlarından Alınan Lipid Bileşikleri (31)

Fraksiyonlar	Kabukta (%)	Rüşeyimde (%)	Endospermde (%)
I — Hidrokarbonlar, steryl esterler.	0.5	3.7	1.2
II — Trigliseridler	56.1	57.0	29.4
III — Yağ asitleri Steroller Mono ve di - gliseridler	25.1	17.8	17.1
IV — Fostolipidler Glikolipitler	22.5	16.5	52.4

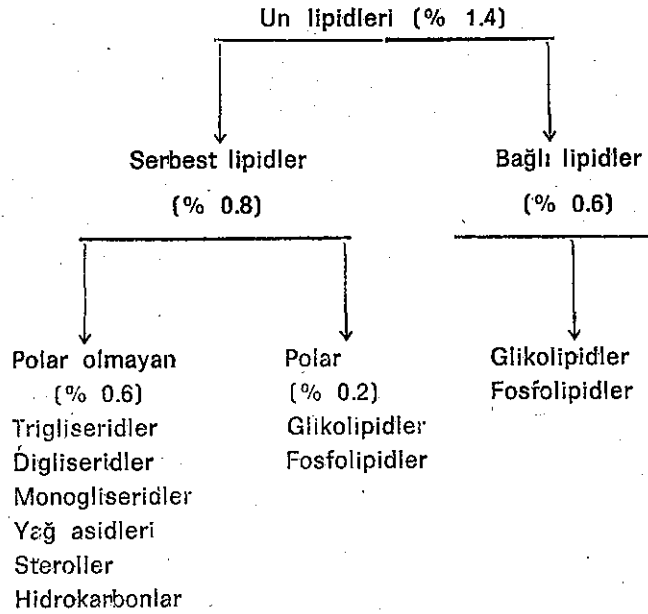
Undaki lipitlerin yaklaşık % 25 - 30' u rüşeyim orijindir ki bunun % 0.15' ini rüşeyim yaptığı basınç sonucu una geçmekte % 0.10' ını ise una karışan scutellum parçalarından ileri gelmektedir (26) (40).

Rüşeyim ve endosperm lipitleri ekstrakte edildikten sonra ince tabaka kromatografisinde ayrıldıklarında polar lipid konsantrasyonunun endosperm lipitlerinde yüksek, rüşeyim lipitlerinde düşük oldukları görülür. Trigliseridler

de ise durum bunun tersidir. Ayrıca kepekten alınan lipitler Phosphatidyl choline bakımından endosperm lipidlerine kıyasla daha zengin olduğu halde, galaktasyl gliserid bakımından daha fakirdir (36).

Undaki Lipid Sınıfları

Yakın zamanda açıklığa kavuşturulmuş olan buğday lipidleri kabaca şu şekilde sınıflandırılır (20).



Bu sınıflama biraz daha ayrıntılı verilecek olursa buğdayda 23 ayrı lipid bileşiğinin bulunduğu söylenebilir. Bugünkü teknikle unda teş-

hisi yapılabilmiş lipid sınıfları cetvel - 4'deki gibidir.

Cetvel - 4. Undaki mevcut lipid sınıfları (6)

— Serbest steroller	— Monogalaktesil monogliseridler
— Steryl esterler	— Diğalakesildigliseridler
— Steryl glycosidler	— Diğalaktosil monogliseridler
— 6 - 0 - acyl Sterylglucosid	— Forfatidil etanolaminler
— Trigliseridler	— Lisofosfatidil etanolaminler
— 1.2 diğliseridler	— N. acil fosfatidil etanolaminler
— 1.3 diğliseridler	— N. acil lisofosfatidil etanolaminler
— 2. Monogliseridler	— Fosfatidil kolinler
— Serbest yağ asitleri	— Lisofosfatidil kolinler
— Monoglicasil ceramidler (gluceserebrositler)	— Fosfatidil serinler
— Monogalaktesil diğliseridler	— Fosfatidil inositoller.
— 6.0 - acil monogalaktesil diğliseridler	

Bu bileşiklerden başka unda henüz teşhis edilememiş ve üzerinde çalışmalar yapıldığı lipidler de mevcuttur.

Bu lipid sınıflarının bazıları undan kolaylıkla ayrılabilirler halde, bazılarının tam

olarak ekstraksiyonunu başarmak güçtür. Çünkü nişasta granülleri veya alleuron hücrelerindeki lipidier çözücüler için geçirgen olmayan bir film tabakası ile korunmuşlardır. Bu film tabakasını kurabilen solvent sistemleri ise çoğu

Kez lipid olmayan bazı bileşikleri de çözebil-mektedir. Bu durumda lipid olmayan materya-lin ayrılması gerekir ki son zamanlarda folch yıkama yöntemi ile bu büyük oranda başarı-labilmıştır (28) (32) (41) (45).

Buğday ve Un Lipidlerinin Özellikleri

Daha önce de değinildiği gibi buğday li-pidlerinin analitik özellikleri üzerine buğday çeşidi, iklim, kullanılan çözücü ve tanenin farklı

kisimlerinin etkisi vardır. Örneğin buğdaydaki lipidlerin iyot sayısı ort. 120 - 129 (extrem ola-rak 114 - 170) arasında değiştiği halde bu de-ğerler endesperm lipidlerinde 110 - 120, scu-tellum ve embriyo lipidlerinde 116 - 133 ara-sında bulunmaktadır (16) (17).

Bazı değirmen ürünleri petrol eteri ekstrak-tının analitik özellikleri ise cetvel - 5 de veril-miştir.

Cetvel - 5. Kepek, Un ve Rüşeym Lipidlerinin Bazı Analitik Özellikleri

	Patent un	Düşük dereceli un	Rüşeym	Kepek
Asit değeri	19.25	26.22	24.57	87.47
Sabunlaşma S.	164.1	172.6	184.0	182.1
İyot S.	106.9	114.9	127.0	127.1
(*) Doymamış yağ asitleri	16.6	16.1	16.0	16.0
(*) Doymamış yağ asitleri	83.4	83.9	84.0	84.0
Sabunlaşmayan mad.	5.6	4.1	5.6	12.1
Toplam Asitlerin İyot S.	133.1	131.6	134.1	134.5
Doymamış Asitlerin İyot S.	157.8	153.1	160.0	152.4
Toplam Asitlerin Mol Ağır.	299.0	306.0	278.0	315.0
Doymuş Asitlerin Mol Ağır.	267.0	266.0	266.0	279.0
Doymamış Asitlerin Mol Ağır.	334.0	346.0	309.0	358.0

(*) Toplam asitlerin % si olarak.

Buna göre asid değeri kepekten elde edi-len lipidlerde en fazla; patent unda en az; sa-bunlaşma S. ve iyot S. ise rüşeym lipidlerinde en fazla; patent unda en azdır. Büyük bir kıs-mını sitosteroller, fitosteroller, ksantofil, ka-roten ve tokoferollerin teşkil ettiği sabunlaş-mayan maddeler ise kepek lipidlerinde rüşeym lipidlerine kıyasla çok fazladır.

Buğday Lipidlerinin Bileşimi : Yağ Asidi Kompozisyonu

Buğday ve değirmen ürünlerinin lipidlerin-deki yağ asitlerinin oranı serbest ve bağlı li-pidlerde farklıdır. Cetvel - 6 da bu farklılık be-lirtilmiştir. Cetvele göre toplam yağ asitleri % si serbest lipidlerin büyük bir kısmını, bağlı lipidlerin ise yarıya yakın bir kısmını teşkil etmektedir.

Cetvel - 6. Buğday ve Değirmen Ürünlerinin Serbest ve Bağlı Lipidlerindeki Yağ Asitleri Dağılımı (4)

	Buğday (%)	Un (%)	Kepek (%)	Razmol (%)
Serbest lipidler	87	77	87	92
Bağlı "	47	50	54	41

Bağı lipidler içinde yağ asitlerinin düşük-
lüğü bağlı lipidlerin daha polar yapıda ve
kompleks bileşikler olduklarını göstermektedir.

Buğday ve değirmen ürünlerinin toplam
lipidlerindeki ve trigliseridlerindeki yağ asit-
leri dağılımı ise cetvel - 7 de verilmiştir.

Cetvel - 7. Buğday Tanesinin Farklı Kısımlarının Toplam Lipid ve Trigliseridlerindeki Yağ Asidi Dağılımı (30) (31)

Yağ asidi metil Esteri	Toplam lipid				Trigliseridler			
	Buğday %	Kabuk %	Rüşeym %	Endos- perm %	Buğday %	Kabuk %	Rüşeym %	Endes- perm %
Myristat (C - 14 : 0)	0.1	İz	İz	İz	İz	İz	İz	İz
Palmitat (C - 16 : 0)	24.5	18.3	18.5	18.0	16.7	17.9	19.4	12.9
Palmitoleat (C - 16 : 1)	0.8	0.9	0.7	1.0	0.7	0.7	0.8	1.1
Stearat (C - 18 : 0)	1.0	1.1	0.4	1.2	0.3	0.8	0.5	0.7
Oleat (C - 18 : 1)	11.5	20.9	17.3	19.4	16.5	20.3	19.6	15.1
Linoleat (C - 18 : 2)	56.3	57.7	57.0	56.2	59.0	56.2	52.5	65.1
Linolenat (C - 18 : 3)	3.7	1.3	5.2	3.1	4.3	2.9	4.5	3.5
Arochidat (C - 20 : 0)	0.8	İz	İz	İz	1.9	0.7	0.5	0.0
Diğerleri —	1.1	İz	0.8	1.1	0.7	0.8	2.4	1.5

Burada iki doymamış bağ içeren 18 kar-
bonlu linoleik asidin buğday ve ürünlerinde
toplam yağ asitlerinin yarısından fazlasını teş-
kil ettiği görülmektedir. Bir doymamış bağ
içeren oleik asitde miktar bakımından ikinci
sırayı almaktadır. Doymuş yağ asitlerinden en
fazla bulunanı ise palmitik asitler (11) (22)
(26) (37).

Araştırmacılar hem toplam lipid hem de
lipid sınıfları arasında yağ asitleri cins ve
miktarının çok değiştiğini vurgulamaktadır. Ör-
neğin bir araştırmada unun eter ekstraktının in-
ce tabaka kromatografisindeki digalaktetil-
gliserid ve fosfatidil etanolamin bantında % 5
palmitik asit ve % 39 teşhis edilemeyen bile-
şik bulunmuş aynı araştırmada linoleik asit
miktarı ise liolesitin bantında % 41 mono-
galaktetilgliserid bantında ise % 81 bulunmuş-
tur (14).

Bazı araştırmacılar ise buğday lipidleri ara-
sında 12 - 15 - 17 ve 22 C lu doymamış yağ
asitleri ile 6 - 7 - 11 C lu doymuş yağ asitleri-
nin bulunduğunu, Hatta bazıları da 8 - 9 - 10 -
13 C. atomlu düz zincirli doymuş ve 12 - 13 C lu
dallanmış zincir yapısı gösteren doymuş yağ
asitlerinin bulunduğunu belirtmişlerdir (4) (7)
(12).

Kompleks Lipidler :

Undaki kompleks lipidlerinin mevcudiyeti
1861 yılında Topler adlı bir araştırmacının un
yağları içinde % 0.25 - 0.28 fosfor bulunduğunu
belirtmesi ile anlaşılmıştır. Lipid yapısının ol-
dukça karmaşık oluşu yüzünden uzun süre fos-
folipidlerin tanımı yapılamamıştır. Daha son-
raları 1908 yılında Winterstein ve Hiestand'ın
lipitlerde karbonhidrat kalıntısının bulunduğunu
belirtmeleri ve 1956 yılında da Carter ve

ark'nın un lipidlerinde oldukça fazla miktarda galaktosilgliserid bulunduğunu açıklamalarından sonra un glikolipidlerinin kompleks tabiatları anlaşılmıştır (5).

Daha sonra bu konu üzerinde yapılan araştırmalar hızlandırılmış ve kullanılan çözücüye göre değişmekle beraber buğday lipidleri içinde kabaca % 49-60 arasında polar bileşiklerin bulunduğu anlaşılmıştır (26).

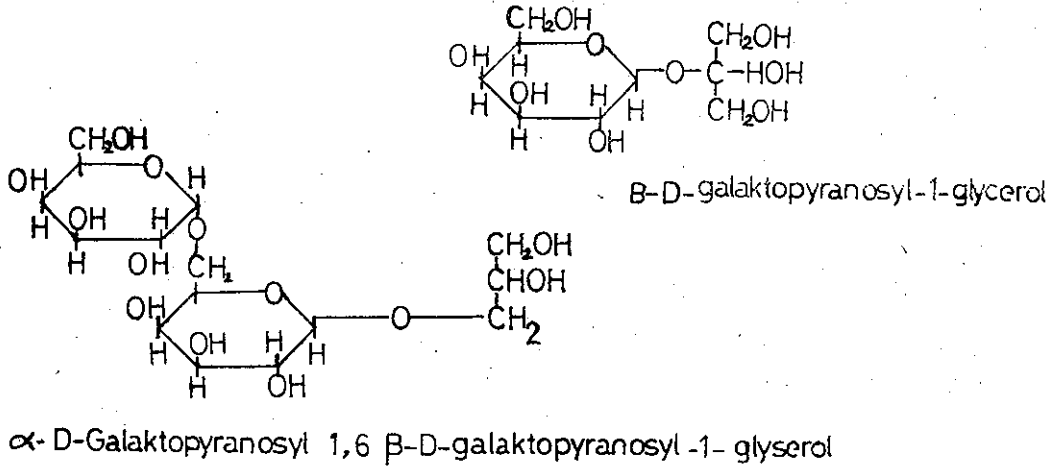
Burada buğdaydaki kompleks lipidlerden sadece birkaçına kısaca değinilecektir.

Buğday unlarındaki kompleks veya konjuge lipidlerden en önemlileri glikolipidler ve fosfolipidlerdir. Bunlardan başka tokoferoller, steroller ve lipoproteinler üzerinde durulmaya değer lipid bileşikleridir.

Glikolipidler :

Un lipidleri üzerindeki araştırmalar lipokarbohidrat fraksiyonunda di galaktesil ve monogalaktesil komponentlerinin varlığı ortaya koymuştur. Bunlardan özellikle monogalaktesil bileşikleri eser miktarda da olsa un lipidleri içerisinde daima yer alırlar (6) (11) (26).

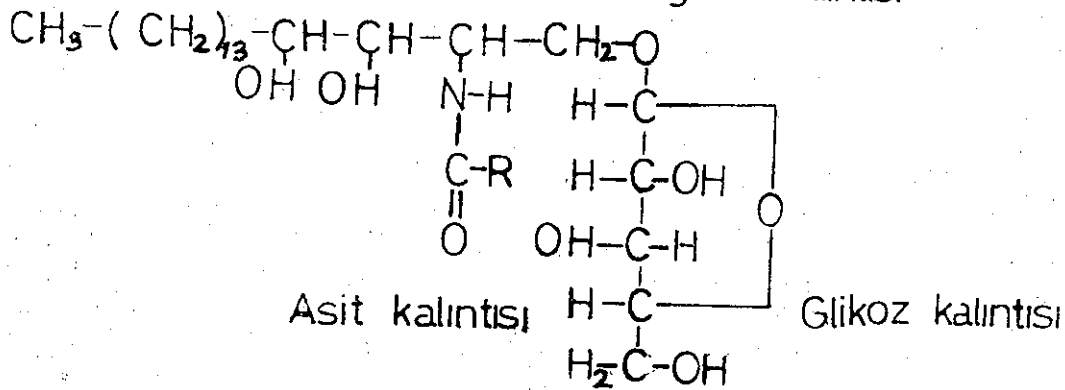
Klor ile beyazlatılmış buğday unlarından elde edilen lipidlerde β -D galaktopyranosil - 1 - gliserol ile α -D galaktopyranosil 1-6- β -D galaktopyranosil 1-gliserol izole edilmiştir. Burada monogalaktesil'in digalaktesil bileşiğine oranı 3/7 dir (6).



Galaktesil di gliseridler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda un lipidleri içinde amid içeren lipid bileşiklerinin de mevcut olduğu görülmüş ve alkali hidroliz yolu ile ester li-

pidlerin parçalanmalarıyla saf serekrozidler elde edilebilmiştir. Burada glukoza 4 uzun zincir eklenmiştir ve bu uzun zincir fitesifinyosin olduğu zaman yapı şu şekildedir.

Stingosin kalıntısı

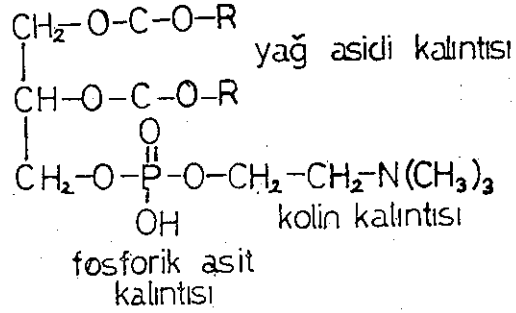


Undan izole edilen bu glucoserebrozitin yağ asitleri bol miktarda α -hidroksi stearik asit içermektedir.

Fosfolipidler :

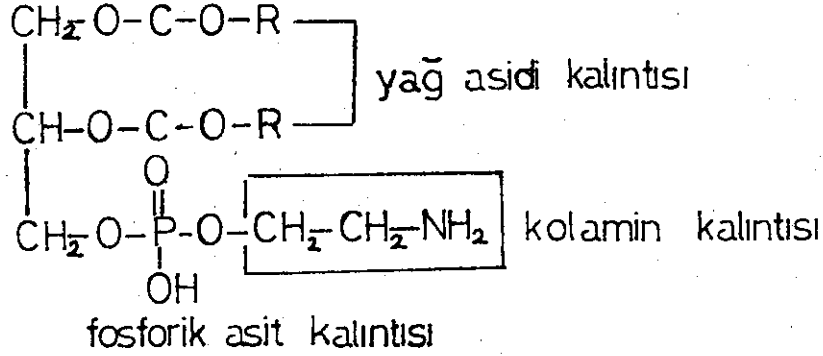
Fosfolipid bileşiklerinin un lipidlerinden tek tek izole edilmeleri oldukça güçtür. Özellikle fazla miktarda glikolipit mevcudiyetinde bu güçlük daha da artmaktadır. Fosfolipitler buğday tanesinin % 0.6, unda % 1.4, kepekte % 1.6, rüşeyimde % 1.3 ve glutende % 8.5-11.1 arasında bulunmuştur (3).

Buğdayda lesitin (fosfatidil kolin) en fazla bulunan fosfolipiddir. Yapılan araştırmalardan un lipitlerinde % 9-23 arasında lesitinin bulunduğu anlaşılmaktadır (11) (14) (27).



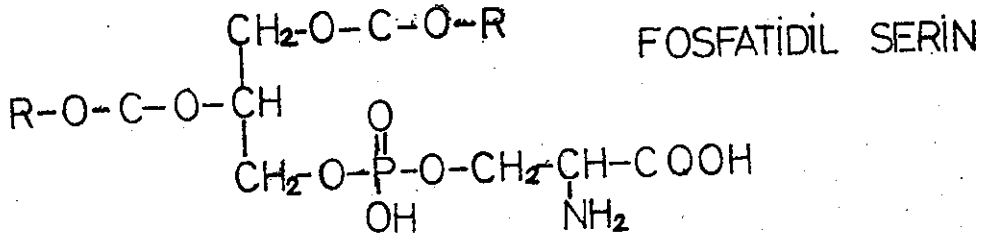
LESİTİN

Lesitinden başka en fazla bulunan fosfolipit fosfatidil etanolaminler yani sefalinlerdir. Bunlar polar lipidlerin % 3-5 i kadardır (27).



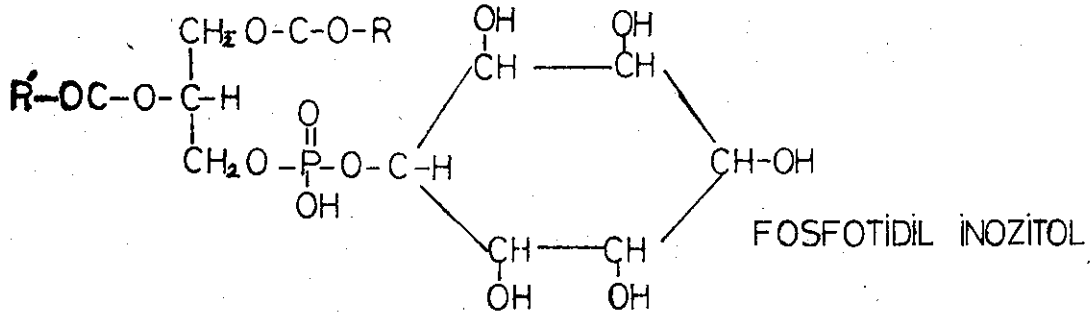
FOSFATİDİL ETENOLAMİN

Ayrıca fosfolipit grubundan olan fosfatidil serin birçok araştırmacı tarafından un lipitlerinden izole edilmiştir.



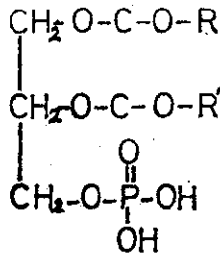
Bunlardan başka unda lipidlerin % 0.3-0.4 ü veya unun % 0.06 ile % 0.008 i kadar fosfatidilinasitol bulunur (27). Fosfatidik asitler

ve lisofosfolipidler ise sağlam buğday unundaki lipidlerin normal bileşenleri olarak kabul edilmektedir. Bu bileşiklerin yapıları aşağıdadır.



Yapılan araştırmalar kuvvetli ekmeklik unlardaki bir takım teşhis edilememiş komponentleri bulunan bazı kompleks lipidlerin, yumuşak

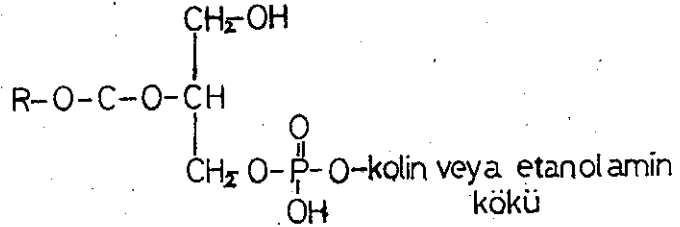
buğday ve durum buğday unlarında çok az miktarlarda bulunduğunu göstermiştir (27).



FOSFATİDİK ASİT

Tokoferoller :

Buğday lipidlerinin sabunlaşmayan fraksiyonunun önemli bir komponenti olan tokoferoller buğdayda 45 - 60 µg/g kadar bulunur. Bu



LİSOFOSFATİDİL BİLESİĞİ

nunsa yaklaşık yarısı embriyo, % 45 i kabuk ve % 5 i de endospermedir. Tokoferol komponentlerinin buğday embriyo ve kabuğundaki dağılımları cetvel - 8 deki gibidir (16) (27).

Cetvel - 3. Buğday Embriyo ve Kabuktaki Tokoferollerin Dağılımı

	Buğday %	Embriyo %	Kabuk %
α - T (α - tokoferol 5.7.8. trimetil tokol)	53	76	38
β - T (β - tokoferol; 5.8 dimetil tokol)	12	17	8
α - T - 3 (α - tokotrienol; 5.7.8. trimetil tokol trienol)	8	0	36
β - T - 3 (β - tokotrienol; 5.8. dimetil tokol dienol)	28	7	18

Steroller :

Buğdayda sterol esterleri, kampesterol ve sitosterol'un bulunduğu uzun zamandır bilinmektedir. Bundan başka un lipidleri içinde sitosteril - β - D glucosid, daha sonra da fitosteril - o - acyl - β - D glucopyranosid teşhis edilmiş ve bunun içinde % 74 sitosterol, % 19 kampesterol ve % 7 teşhis edilemeyen bileşikler bulunduğu saptanmıştır (27).

1930 larda steril ester olması muhtemel olan ve durum buğdaylarında mevcut olmayıp diğer buğdaylarda bulunduğu iddia edilen bir bileşiğin mevcudiyeti anlaşılmış, bu konu üzerinde yapılan daha ayrıntılı araştırmalar bu bileşiğin sitosteril palmitat olduğunu ve bunun durum buğdaylarında 1.5 mg/100g, diğer buğdaylarda da 4 - 12 mg/100 g kadar bulunduğunu ortaya koymuştur.

Bazı araştırmacılar sitosteril palmitat'ın durum irmiğine karıştırılan ekmeçlik buğday ununun saptanmasında, diğçer bir ifade ile tağışışın saptanmasında bir faktör olabileceğini belirtmişlerdir (13) (15) (27).

Lipoproteinler

Gluten içerisinde lipoprotein kompleksinin bulunduğu 1925 yılında Dill tarafından ortaya konmuştur. Bu konudaki daha sonra yapılan araştırmalar unun su ile karıştırılması sonucu ilave bazı lipoprotein komplekslerinin oluştuğunu ve bu oluşumun yoğurma ile maksimum düzeye ulaştığını göstermiştir.

Lipoproteinlerin gliadine mi yoksa glutene mi bağılı olduğu hakkında araştırmacılar arasında fikir ayrılığı bulunmasına rağmen genelde lipidlerin glutenine bağlantısının hidrofobik ve gliadine bağlantısının ise hidrofilik olduğu iddia edilmektedir (19) (27) (32). Gliadin-glicolipid-glutenin kompleksinin gluten filmi nin oluşmasında önemli rol oynadığı ve bu nedenle de reolojik özellikler ve ekmeç iç yapısına etkisinin bulunduğu anlaşılmıştır (19) (35).

Lipoproteinler durum buğdaylarında 20 mg/100 g dan az olduğu halde *T. aestivum* türlerinde 78 mg/100 g a kadar bulunabilmektedir.

Elektron mikroskobu ve X ışınları ile yapılan araştırmalarda protein molekülünün yapı olarak şeklinde katmanlardan oluştuğu anlaşıldıktan sonra bu katmanlar arasındaki 47 Å kadar olan açıklığın fosfolipidlerce doldurulduğu ve bu lipidler yağ çözücülerle alındığı takdirde bu açıklığın kapandığı ve bunun da reolojik özellikleri etkilediği tezi oldukça kabul görmüştür.

Gelişmekte Olan Tanenin Lipid Miktarındaki Değişmeler :

Olgunlaşmakta olan tanenin lipid miktarı çiçeklenmeyi müteakip 8. günden 26. güne kadar hızlı bir şekilde artar. Bu devrede tane içindeki lipid miktarı 100 mik. gr. dan 600 mik. gr. a kadar çıkar (35). Fakat tanedeki protein ve nişasta sentezinin lipid sentezine kıyasla çok daha hızlı olması nedeni ile 8. günde ta-

ne kuru ağırlığının % 25 i olan lipid miktarı 25. günde ancak % 5 i kadar gelir (23).

Tanenin değişik kısımlarının lipid miktarlarındaki değişmeler olgunlaşma süresince aynı değildir. Örneğin testa ve perikarpın lipid miktarları çiçeklenmeyi müteakip 8. ve 12. günler arasında artıp bu devreden sonra tekrar azalır. Fakat kuru maddedeki % değişmeler endospermdekinden çok daha azdır (23).

Tanenin serbest yağ asitleri olgun tane- de olgunluktan 21-23 gün önceki haline kıyasla ağırlık yüzdesi olarak yarı yarıya azalmaktadır (23). Monoglisericid ve diglisericidler olgunluğa doğru azalırken, fosfolipid miktarında önemli bir değişme olmaz. Bu devrede olgunluğa yaklaştıkça serbest polar lipidlerin palmitik asit miktarı azalır, linolenik miktarı ise artar (8). Bağılı lipidlerde palmitik, oleik ve özellikle de linolenik asit miktarı azalmış linoleik asit miktarı ise fazlaca artar (25).

Depolama sırasında lipidlerde meydana gelen değişmeler :

Un veya tane yağlarındaki değişmeler ya tipik ransiditeye neden olan oksidasyon veya serbest yağ asitlerinin meydana gelmesine neden olan hidrolitik değişmelerdir. Sağlam tane aktif antioksidan içerdiğinden havanın oksijene karşı etkin bir şekilde korunmuştur. Bu nedenle oksidatif ransidite buğday için değil un ve özellikle de randımanı yüksek olan unlar için bir problemdir (33).

Depolama sırasında tanedeki yağ lipaz enziminin etkisi ile gliserin ve yağ asitlerine parçalanır. Özellikle depo sıcaklığı ve rutubetinin yüksek olması bu parçalanmayı teşvik eder. Yüksek sıcaklık ve rutubet aynı zamanda küf üremesine de neden olur ki küflerin yüksek lipolitik aktivitesi yağların hidrolizini daha da hızlandırır. Tane içindeki yağın hidrolizi protein ve karbonhidratlardan çok daha hızlı olduğundan tanede serbest yağ asitlerinin artması bozulmanın hassas bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Sağlam tanede maksimum yağ asitliği 100 g numunede serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli KOH'ın mg olarak en fazla 20 kabul edilmektedir (1) (27).

Depolamada bozulmanın başlaması ile tanenin lipidlerinde de bozulma başlar. Yapılan araştırmalarda tane üzerindeki küf sayısı 1000 den 2.000.000 a çıktığında tanenin toplam lipid miktarının % 40, polar olmayan lipid miktarının % 25 azaldığı görülmüştür. Ayrıca polar lipidlerin parçalanması trigliseridlerden daha hızlı olmakta bu bozulmalarda ise buğday enzimlerinden çok mik. org. enzimleri etkin olmaktadır. Bu arada glikolipidler ve fosfolipidlerde de parçalanma olmaktadır (9).

% 14.7 rutubetli un polietilen torbalarda oda sıcaklığında 6 ay depolandığı zaman renk ve kokusunda hissedilir derecede değişme meydana gelmekte unun serbest lipidlerinin hemen tamamı bağlı lipidlerinin de bir kısmı parçalanmaktadır (33).

Gıdalarda lizin amino asidi aldehitlerin mevcudiyetine karşı hassas olduğundan yağla-

rın oksidasyonu sonucu son ürün olarak meydana gelen aldehit ve ketonların undaki lizin miktarını etkilediği iddia edilmektedir. Bu durum buğdayda zaten yetersiz olan lizin amino asidinin kaybına neden olması bakımından önemlidir (3).

Depolanmış unun lipid bileşimi üzerine sıcaklığın etkisini gösteren bir araştırma cetvel - 9 da özetlenmiştir. Buna göre % 18 rutubetli bir un 4, 23, 30, 37°C de 16 hafta depolanmış ve unda başlangıçta max. 200 koloni/g un olan küf sayısı 2.700.000 koloni/g un a yükselmiştir. Bu en çok üreyen küfler *Aspergillus niger* v *tieght A. candidus* ve *A. versicolor* olmuştur. Depolanmış unlarda sıcaklık arttıkça hem serbest hem de bağlı lipid miktarları azalmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak polar lipidler polar olmayan lipidler haline dönüşmüş ve böylece polar olmayan lipidlerin polar lipidlere oranı giderek artmıştır (33).

Cetvel - 9. Farklı Sıcaklıklarda Depolanmış Unların Lipid Miktarları (33)

Çeşit ve depo sıcaklığı °C	Serbest Lipidler (%)			Bağlı Lipidler (%)			
	Toplam	Polar olmayan	Polar	Toplam	Polar olmayan	Polar	
A	4	0.75	61.7	34.4	0.74	15.7	79.0
	23	0.17	93.5	8.1	0.70	25.4	70.3
	30	0.21	96.7	4.5	0.67	36.1	60.5
	37	0.22	96.2	5.2	0.48	65.1	34.5
B	4	0.79	62.3	32.5	0.66	11.3	84.0
	23	0.18	92.4	8.5	0.61	26.2	68.9
	30	0.21	95.7	5.8	0.53	34.7	62.2
	37	0.25	96.1	5.1	0.39	69.2	30.0
C	4	0.89	69.1	26.2	0.86	8.2	86.3
	23	0.19	96.5	6.0	0.85	31.8	63.1
	30	0.25	96.5	4.8	0.76	39.2	56.1
	37	0.30	97.4	4.1	0.50	71.3	26.6
D	4	0.87	69.4	26.3	0.83	8.7	86.8
	23	0.24	95.8	5.9	0.74	33.1	62.1
	30	0.36	97.7	4.6	0.71	44.2	53.2
	37	0.31	97.7	4.0	0.50	71.2	27.1

Teknolojik İşlemlerin Lipitler Üzerine

Etkisi :

Buğdayların öğütülmesi sırasında lipitlerde normal olarak bir değişme meydana gelmez. Sadece öğütme sırasında valislerin partiküllere yaptığı basınç ile rüşeymdeki yağın bir kısmı endosperme geçer.

İşlem sırasında una ilave edilen kimyasal maddelerin bazılarının lipitler üzerine önemli etkileri vardır. Örneğin nitrojen triklorür ve klordioksit un lipidlerinin sabunlaşmayan fraksiyonu üzerine etkindir. Yapılan araştırmalar ClO_2 uygulanmış unlardaki E vitaminin büyük bir kısmının tahrip olduğunu göstermiştir. Undaki tokoferoller antioksidan görevi yaptıklarından ClO_2 ile muamele edilmiş unlar daha kısa zamanda acılaşırlar (27).

$KBrO_3$ 20 - 200 ppm, Amonyum persulfat 100 - 1000 ppm, Benzoyel peroksit 33,3 - 333 ppm, askorbik asit 20 ve 200 ppm katıldıklarında yani normal ve normalin 10 katı fazla katıldıklarında unun esansiyel yağ asitleri üzerine önemli bir etkide bulunmamışlardır (27).

Lipitlerin hamurun reolojik özellikleri ve ekmeğin kalitesine etkileri :

Unun besleme değeri ve depolama stabilitesi söz konusu olduğu zaman lipidlerin etkisi unun diğer komponentlerinden ayrı olarak değerlendirilebilir. Fakat unun ekmeçlik özelliklerine etkisi söz konusu olduğu zaman lipidlerin tek başına değil proteinler ve karbonhidratlarla birlikte düşünülmesi gerekir. Örneğin glutenden fosfolipidler alındığı zaman glutenin plastik özelliği geniş çapta ortadan kalkar. Daha öncede değinildiği gibi protein molekülündeki katmanlar arasına lipoproteinlerin girmesi ile katmanların birbiri üzerinde kayabileceği bir düzlemin oluştuğu ve böylece hamur ve

glutenin plastik özelliğinin meydana geldiği kabul edilmektedir. Yapılan araştırmalar glutenin fermentasyon sırasında çıkan CO_2 gazını tutma özelliğini undan serbest lipidlerin ayrılması ile yitirdiğini, fakat una polar fraksiyonun özellikle glikolipidlerin ilavesiyle bu özelliğin tekrar kazanılabildiğini göstermiştir.

Hamurun reolojik özellikleri üzerine lipid fraksiyonları farklı etkilerde bulunmaktadır. Örneğin toplam lipidler ve polar olmayan lipidler farinograf ve mixsografta gelişme süresini uzatıp, yoğurmaya karşı toleransı artırır. Amilografta ise polar olmayan lipidler viskoziteyi artırırken polar lipidlerin önemli bir etkisi olmaz (38).

Un lipidleri eterle alındığında unun su akserpsiyonu etkilenmediği halde extensografta uzama kabiliyeti azalır ve kurve alanı küçülmektedir (38). Bu olumsuz etkilenme una polar olmayan lipidlerin ve özellikle toplam serbest lipidlerin ilavesi ile ortadan kalkar.

Unların uzun süre depolanması ile açığa çıkan yağ asitleri de gluten üzerine etkili olmaktadır. Doymamış yağ asitleri glutenin sertliğini arttırıp elastikiyetini azaltmaktadır. Bu etkiler doymuş yağ asitlerinde görülmez (2) (42).

Unlar eterle ekstraksiyona tabi tutulup yağı alındığı zaman daha yapışkan uzama kabiliyeti az ve uzamaya karşı dirençli hamur vermektedirler.

Cetvel - 10 ve Cetvel - 11'de % 2 oranında ilave edilen un lipidlerinin farinograf ve extensograf özelliklerine etkileri özetlenmiştir.

Cetvel - 10'da da görüldüğü gibi lipid ilavesi unun su absorpsiyonunun etkilememiş fakat total ve polar olmayan lipidler valorimetre değerini arttırmıştır.

Cetvel - 10. Yağı alınmamış una ilave edilen % 2 oranındaki Buğday lipidlerinin farinograf özelliklerine etkisi (38)

Un	Un Lipidleri							
	Kontrol		Toplam Lipidler		Polar Lipidler		Polar olmayan Lipidler	
	Abs. %	Val. D.	Abs. %	V.D.	Abs. %	V.D.	Abs. %	V.D.
A	66.0	66	66.0	74	66.0	76	66.0	87
B	66.0	67	64.5	74	65.5	68	64.5	81
C	65.5	72	65.5	77	65.5	71	65.5	77
D	68.8	32	69.4	30	69.4	27	69.0	37
E	70.4	84	70.4	81	70.4	86	71.4	92
F	80.0	40	79.4	49	80.2	39	79.0	62

Cetvel - 11'de un lipidleri ilave etmenin yağı, petrol eterle alınmış ve alınmamış unların extensograf özelliklerine etkileri gösterilmiştir.

Cetvel - 11. % 2 oranında ilave edilen un lipidlerinin Extensograf özelliklerine etkileri (38)

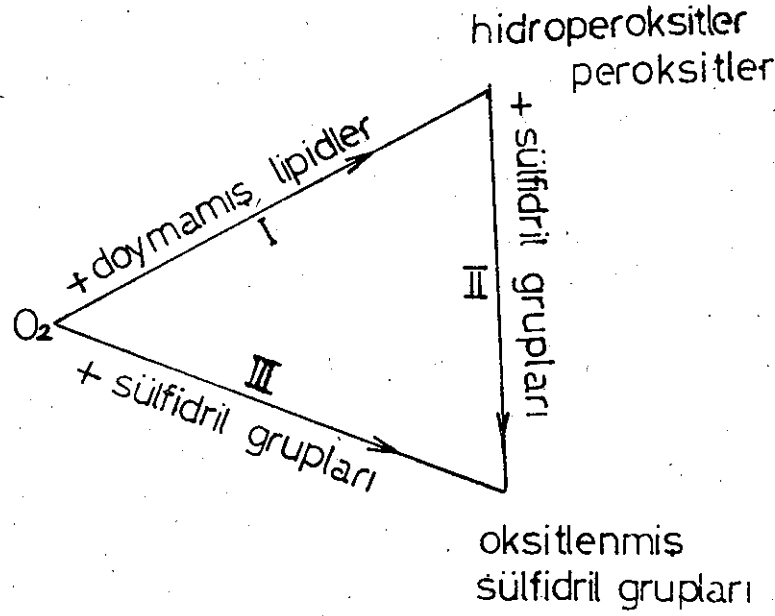
Un	İlave edilen Lipit	Extensograf özellikleri								
		E (Cm)			R _s (B.U)			A (cm ²)		
Orjinal un		51	44	42	235	235	240	197	203	210
Yağı alınmış un		42	32	27	235	280	365	161	178	158
Orjinal un	Toplam serbest L.	49	39	36	195	240	255	189	202	186
Yağı alınmış	Toplam serbest L.	52	38	39	175	230	240	193	183	184
Orijinal	Polar olm. serbest	46	35	34	190	250	270	178	180	184
Yağı alınmış	Polar olm. serbest	50	43	36	165	210	200	156	157	157

Extensografda petrol eterle yağı alınmış unların resistansı yüksek extensibilite ve alanı düşük çıkmıştır. Yağı alınmış una polar olmayan ve özellikle toplam serbest lipid ilavesi ext. özelliklerini düzeltmiştir.

Bazı araştırmacılar lipidlerin hamur kimyasında rolünü şu şekilde açıklamaktadır. Şekil bunlar hamurdaki sülfidril grupları ile lipidler arasındaki ilişkiyi bir üçgene benzetirler. Bu üçgenin I. basamağında doymamış lipidler un ve suyun yoğurulması sırasında O₂ ile birleşerek peroksit ve hidroperoksitleri meydana getirirler. Bu basamakta peroksidasyonun derecesini O₂ konsantrasyonu tayin eder ve peroksidasyondan serbest lipidler sorumludur. Hamur reolojik özelliklerine sülfidril gruplarının et-

kisi bilindiği için peroksit ve hidroperoksitlerin reolojik özelliklere olumlu etkileri, bunların muhtemelen sülfidril gruplarına etki ettiğine atfedilmektedir. Yani II. ci basamakta hidroperoksit ve peroksitler sülfidril gruplarını oksitlerler. I. ve III. basamaklar arasındaki ilişki ise sülfidril gruplarının bloke edilmesinin lipid peroksidasyonuna etkilerinin değerlendirilmesiyle kontrol edilebilir (43).

Yapılan araştırmalar lipidlerin polar ve polar olmayan komponentlerinin ekmek kalitesi üzerine de farklı etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur. Petrol eterle ekstraksiyona tabi tutularak yağı alınmış una sadece polar olmayan lipidler ilave edilirse ekmek kalitesi ters yönde etkilenmiştir. Polar lipidlerin ise ekmek



kalitesini arttırdığı bilinmektedir. Polar lipidlerin düzeltici etkisi daha çok glikolipidlerden ötürüdür (33). Lipid fraksiyonlarının petrol eterine yağı alınmış unun ekmek hacmi ve iç kalitesine etkileri Çetvel - 12 de verilmiştir. Çetvel - 12 den de görüldüğü gibi ekmek hac-

mini polar lipitler arttırmış polar olmayan lipitler ise azaltmıştır (34). Ekmek hacmine glikolipidler, digalaktosil gliseridler ve monogalaktosil gliseridler artırıcı yönde etkide bulunmuşlardır.

Çetvel - 12. Petrol eterle ekstrakte edilmiş unun ekmek hacmi ve iç kalitesine lipid fraksiyonlarının etkisi

Lipid	İlave lipid g/100 g. un	Sortening ilavesiz		Sorterihg ilaveli(*)	
		ekmek hacmi	İç yapısı	Hacim	İç yapısı
Şahit	—	750	B	720	Ş - B
Toplam lipid	0.8	775	Ş - B	885	B
Polar	0.2	925	B	925	B
Polar olmayan	0.6	700	B	815	Ş - B
Trigliseridler	0.4	725	B	808	Ş - B
Digliseridler	0.2	733	B	815	Ş - B
Monogliseridler	0.1	738	B	875	B
Fosfolipidler	0.2	740	Ş - B	860	B
Glikolipidler	0.2	890	Ş - B	—	—
Digalaktosil gliseridler	0.2	875	Ş - B	935	Ş - B
Monogalaktosil gliseridler	0.2	890	Ş - B	895	Ş - B

(*) 3 g/100 g. un

B : Başarılı

Ş : Şüpheli.

KAYNAKLAR

1. BAKER, DORIS, NFUSTADT M.H. and L. ZELENY. 1957. Application of the fat acidity test as an index of grain deterioration. *Cereal Chem.* 34: 226.
2. BARTON-WRIGHT E.C. 1938. Studies on the storage of wheat flour. III. Changes in the flora and the fats and the influence of these changes on gluten character. *Cereal Chem* 15: 521.
3. BRADSHAW, R.C.A. Flavor staling Resulting from lipid 1959, Deterioration. In, MATZ S.A. *The Chemistry and Technology of Cereals as Food and Feed*. The Avi Publishing Co. Inc. London. 732 S.
4. BURKWALL M.D. and R.L. GLASS 1965. The fatty acids of wheat and milled Products. *Cereal Chem.* 42: 236.
5. CARTER H.E., R.H. MC. CLUER and E.C. SLIFER. 1956. Lipids of Wheat Flour. I. Characterization of Galactosyl. Glycerol components. *J. Am. Chem. Soc.* 78: 3735.
6. CLAYTON T.A., T.A. Mac. MURRAY and W.R. MORRISON. 1970. Identification of wheat flour lipids by thin layer chromatography *J. Chromatog.* 47: 277.
7. COPPOCK J.B.M., N. FISHER and M.L. RITCHIE. 1958. The Role of Lipids in Baking. V. Chromatographic and other studies. *J. Sci. Food. Agr.* 9: 498.
8. DAFTARY R.D. and Y. POMERANZ. 1965. Changes in lipid composition in maturing wheat. *J. Food Sci.* 30: 577.
9. DAFTARY R.D. and Y. POMERANZ. 1965. Changes in lipid composition in wheat during storage deterioration. *Agr. Food. Chem.* 13: 442 - 446.
10. DAFTARY R.D., Y. POMRANZ, M. SHOGREN and K.F. FINNEY 1968. Functional Bread making properties of wheat flour lipids. 2. The Role of Flour lipid fractions in bread making. *Food Technol.* 22: 327.
11. FISHER N., B.M. BELL, C.E.B. RAWLINGS and R. BENNET 1966. The Lipids of wheat III. Further studies of the lipids of flours from single wheat varieties of widely varying baking quality. *J. Sci. Food. Agr.* 17: 370.
12. FISHER N. and M.E. BROUGHTON. 1960. Studies on the lipids of wheat: Fractionation on silicic acid. *Chem. Ind. (London)* 869.
13. GILLES K.A. and V.L. YOUNGS. 1964. Evaluation of Durum wheat and durum products II. Separation and identification of the sitosterol esters of semolina. *Cereal Chem.* 41: 502.
14. GRAVELAND A. 1968. Combination of thin layer Chromatography and Gas Chromatography in the analysis on a microgram scale of lipids from wheat flour and wheat flour doughs. *J. Am. Oil, Chemists. Soc.* 45: 834.
15. GROSSKREUTZ J.C. 1961. A lipoprotein model of wheat gluten structure. *Cereal Chem.* 38: 336.
16. HALL G.S. and D.L. LAIDMAN. 1968. Determination of Tocopherols and isoprenoid quinones in the grain and seedlings of wheat (*Triticum vulgare*). *Biochem. J.* 108: 465.
17. HART H.V. and J.B. HUTCHINSON. 1959. Baking strenght and unsaturation in wheat. *Oil Chem. Ind. (London)* 903.
18. HINTON J.J.C. 1944. The chemistry of wheat germ, with particular reference to the scutellum. *Biochem. J.* 38: 214.
19. HOSENEY R.C., K.F. FINNEY and Y. POWERANZ 1970. Fonctionel (breadmaking) and biochemical properties of wheat flour components. VI. Gliadin - lipid - glutenin interaction in wheat gluten. *Cereal Chem.* 47: 135.
20. HODENEY R.C., K.F. FINNEY, Y. POMERANZ and M.D. SHOGREN. 1969. Functional (Breadmaking) and biochemical properties of wheat flour components. V. Role of total extractable lipids. *Cereal Chem.* 46: 606.
21. HOSENEY R.C., K.F. FINNEY, Y. POMERANZ and M.D. SHOGREN. 1969. Functional (Breadmaking) and Biochemical Properties of Wheat Flour components. V. Role of total Extractable Lipids. *Cereal Chem* 46: 606 - 613.
22. INKAPEN J.A. and F.W. QUACKENBUSH 1969. Extractable and «Bound» fatty acids in wheat and wheat products *Cereal Chem.* 46: 580.
23. JENNINGS A.C., and R.K. MORTON. 1963. Changes in nucleic acids and other phosphorus-containing compounds of developing wheat grain. *Australian J. Biol. Sci.* 16: 332.
24. KENT-JONES, D.W. and AMOS A.J. 1967. *Modern Cereal Chemistry* (sixth edition). Food Trade Press. Ltd. 7. Garrick Street W.C. 2. 730. S.

25. KLOPFENSTEIN W.E. and Y. POMERANZ 1968. Fatty acids in lipids of maturing wheat lipids, 3: 557.
26. Mc. KILLICAN, E, MARY E. and R.P.A. SIMS 1964. The endosperm lipids of three Canadian Wheats, I: Am. Oil Chemists Soc. 41: 340.
27. MECHAM D.K. 1971 Lipids in POMERANZ, Y. Wheat Chemistry and Technology. American Association of Cereal Chemists, Incorporated, St. Paul, Minnesota 321 S.
28. MECHAM D.K. and A. MOHAMMED 1955. Extraction of Lipids From wheat products. Cereal Chem. 42: 405.
29. MEREDITH P., H.G. SAMMONS and A.C. FRAZER, 1960. Examination of Wheat gluten by partial solubility methods. I. Partition by organic solvent. I Sci. Food Agr. 11: 320.
30. NELSON J.H., R.L. GLASS and W.F. GEDDES. 1963. The Triglycerides and Fatty acids of wheat. Cereal Chem. 40: 343.
31. NELSON J.H., R.L. GLASS and W.F. FEDDES. 1963. Silicic acid chromatography of wheat lipids. Cereal chem. 40: 337.
32. OLCOTT H.S., and D.K. MECHAM 1947. Characterization of wheat gluten I. Protein-lipid complex formation during doughing of flour. Lipoprotein nature of the glutenin fraction, Cereal Chem. 24: 407.
33. POMERANZ Y. 1974. Biochemical, Functional and nutritive changes during storage. In CHRISTENSEN, C.M. 1974. Storage of Cereal Grains and their Products American association of Cereal. Chemists. St. Paul, Minnesota.
34. POMERANZ Y., G.L. RUBENTHALER and K.F. FINNEY, 1966. Studies on the mechanism of the bread improving effect of lipids, Food Technol. 20: 1485.
35. POMERANZ Y., M.D. SHOGREN and K.F. FINNEY 1969. Improving breadmaking properties with glycolipids, II. improving various protein - enriched products. Cereal Chem. 46: 512.
36. POMERANZ Y., and O. CHUNG. 1965. Lipid composition of a single wheat kernel and its structural parts. J. Chromatig. 19: 540.
37. POMERANZ Y., O. CHUNG and R.J. ROBINSON. 1966. Lipids in wheat from various crosses and varieties. J. Am. Oil Chemists. Soc. 43: 511.
38. RITA, PI-CHI-TAO and Y. POMERANZ. 1968. Functional Bread - Making Properties of wheat flour lipids, 3. Effects of lipids on Rheological Properties of wheat Flour Doughs. Food Technol. 22: 1145.
39. SHOLLENBERGER J.H., J.J. CURTIS, C.M. JAEGER, F.R. EARLE and B.B. BAYLES. 1949. The chemical composition of Various wheats and factors influencing their composition. U.S. Dept. Agr. Tech. Bull. No. 995.
40. STEVENS D.J. 1959. The contribution of the germ to the oil content of white flour cereal Chem. 36: 452.
41. SULLIVAN B. and C. NEAR, 1928. Lipoid phosphorus of wheat and its distribution. Cereal Chem. 5: 163.
42. SULLIVAN, BETTY, NEAR, CLEO and FOLEY G.H. 1936. The role of the lipids in relation to flour quality. Cereal Chem. 13: 318.
43. TSEN C.C. and I. HLYNKA, 1962. The Role of Lipids in oxidation of doughs. Cereal Chem. 39: 209.
44. TSEN C.C., I. LEVI and I.A. HLYNKA, 1962. A rapid method for the extraction of lipids from wheat products. Cereal Chem. 39: 195.
45. WREN J.J. and P.P.A. WOJTCZAK 1964. Method for quantitatively isolating «hydrolyzate lipids» from biological materials and its use as a reference method for determining «fats» in foods. Analyst. 89: 122.