

# SÜT LİPİDLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİ

## SOME PROPERTIES OF MILK LIPIDS

Hasan TEMİZ

Öndokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Samsun

**ÖZET:** Lipidler sütün en önemli organik bileşikleridir. Lipidlerin organizmadaki fonksiyonları oldukça farklıdır. Esas fonksiyonları hücre duvarının yapısında bulunmaları, enerji vermeleri, enzim ve hormonları içermeleridir. Yağ ve yağları içeren gıda maddelerinde depolama süresince bazı bozulmalar meydana gelmektedir. Bu makalede lipidlerin yapısını oluşturan yağ çekirdeğinin yapısı, bileşenleri ve depolama süresince meydana gelen lipoliz ve lipid oksidasyonu hakkında bilgi verilmiştir.

**ABSTRACT:** Lipids are the most important components of milk. The role of lipids in the organism is highly varied. The main functions are to participate in the formation of cell wall, to provide energy and to include enzymes and hormones. Some of the deteriorations can be occurred in lipids and lipid containing food materials during the storage period. In this article some of the information about the structure of the lipids and lipolysis and lipid oxidation events occurred during the storage period were given.

### 1. SÜT LİPİDLERİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Lipitler esasen biyolojik orijinli, suda erimeyen ancak eter, petroleter, kloroform ve benzeri organik çözücülerde çözünen tek organik bileşiklerdir (METİN, 1996). Canlı organizmalarda üç temel fonksiyonu yerine getirirler; Hücre duvarının yapısal bileşiklerinde yer alırlar, yüksek kalori veren besin elementlerinin başında gelen metabolik yakıt depolarını oluşturur ve biyolojik faaliyetlerin çok önemli düzenleyicileri olarak faaliyet gösteren enzim ve hormonları yapısında bulundurulur (ROSENTHAL, 1991; YETİŞMEYEN, 1995; METİN, 1996).

Lipitler, alkali ile ısıtıldığında hidroliz reaksiyonuyla birbirinden ayrılan, sabunlaşabilen ve sabunlaşamayan olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Nötr yağlar, fosfolipitler, glikolipitler ve kolesterol esterleri gibi esas süt yağları sabunlaşır ve genel yapı kısımlarında yağ asidi içerirler.

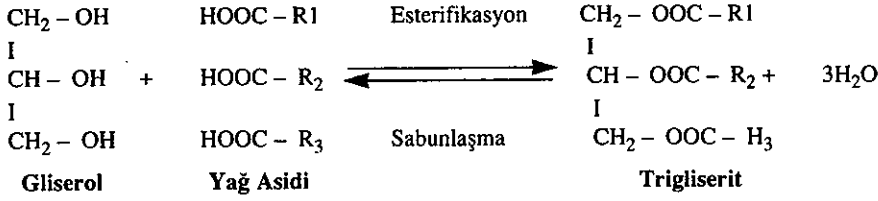
Steroidler, karatonoidler ve vitaminler sabunlaşamayan lipitler arasında yer almaktadır (SALDAMLI, 1998). Sütün lipit bileşenleri Çizelge 1 'de verilmiştir.

Nötr yağlar; yağ asitleri ve gliserolün esterleridir ve gliseritler olarak bilinirler (Şekil 1). Gliseritlerde, gliserolün hidroksil gruplarından biri, ikisi veya her üçü yağ asitleriyle esterleşmiş olabilir. Trigliseritler süt yağının asıl bileşenini ve doğadaki doğal yağların büyük bir kısmını oluşturur. Bununla birlikte digliseritler ve monogliseritlerde bulunur. Bir trigliseritte her bir hidroksil grubu tek bir çeşit yağ asidi içerebileceği gibi iki ve hatta üç farklı yağ asidi içerebilir. Üç farklı yağ asidiyle esterleşmiş olanlara karışık trigliserit denilmektedir. Gliseritlerin olası izomerlerinin sayısı, yerleşim po-

Çizelge 1. Süt Lipidlerinin Bileşenleri\*

Lipid Sınıfı	Toplam Sütün Yüzdesi
Trigliseritler	95-96
Digliseritler	1,26-1,59
Monogliseritler	0,016-0,038
Keto asit gliseritleri	0,85-1,28
Hidroksi asit gliseritleri	0,60-0,78
Serbest yağ asitleri	0,10-0,44
Fosfolipitler	0,80-1,00
Sifingolipitler	0,06
Steroller	0,22-0,41
Kolesterol	0,419
Sugualen	0,07
Karotenoidler	$0,7-0,9 \times 10^{-3}$
A Vitamin	$0,6-0,9 \times 10^{-3}$
D Vitamin	$0,085-0,21 \times 10^{-5}$
E Viyamin	$0,024 \times 10^{-1}$
K Vitamin	$0,001 \times 10^{-1}$

\*Rosenthal, J., 1991. Milk and dairy products. VCH Publishers inc., New York (USA)

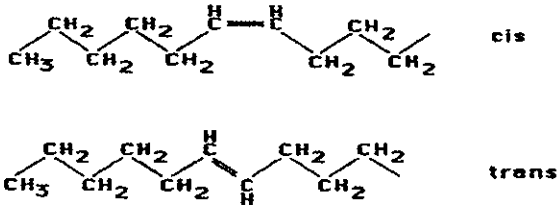


Şekil 1. Trigliseritlerin kimyasal yapısı

zasyonlarının sayısı ve yağ asidi kalıntılarının çeşitliliğiyle belirlenmiştir. Örneğin, iki farklı yağ asidi içeren karışık trigliseritler altı farklı moleküler türde var olabilir.

Gliseritlerin oluşumunu sağlayan esterifikasyon reaksiyonu, gliseritlerin asit veya bazla kaynatılmasıyla veya lipaz diye bilinen özel enzimlerle muamele edilmesiyle geri döndürülebilir.

Tüm yağ asitleri uzun bir karbonhidrat zincirine  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{y}]$  ve sonda bulunan bir karboksil grubuna ( $\text{CO}-\text{OH}$ ) sahiptir (SALDAMLI,1998). Zincir doymuş olabilir veya bir veya daha fazla çift bağ içerebilir. Yağ asitleri asıl olarak zincirin uzunluğuna ve onların doymamış bağlarının sayı ve pozisyonuna göre farklılık gösterir. Doymuş yağ asitlerinde hidrokarbon uzantıları sonsuz sayıda oluşumlar meydana getirebilir, çünkü yapıdaki her bireysel bağ tam bir serbest dönme özelliğine sahiptir. Son yıllarda çoklu doymamış yağ asitleri *OMEGA 3* ve *OMEGA 6* şeklinde isimlendirilmiş şekilleri gündeme alınarak önemi vurgulanmaktadır. *OMEGA 3* Eicosa-pentanoik asit ve Dokosaheksanoik asitleri içerirken *OMEGA 6* Linoleik yağ asidini içermektedir (TEKBAŞ.,TÜRKAN,2000). Ayrıca doymamış yağ asitlerinin hidrokarbon zincirleri geometrik olarak cis veya trans formunda stabilize olmuş dönme özelliği olmayan sert bağlara sahiptir (WALSTRA and FENNESS) (Şekil 2). Sütteki gibi doğal olarak meydana gelmiş olan tüm doymamış yağ asitleri, enerjik olarak daha az stabil olan cis geometrik yapıdadırlar. Margarinlerin imalatı sırasında bitkisel yağların kısmi hidrojenasyonu daha kararlı trans izomerleri meydana getirir.

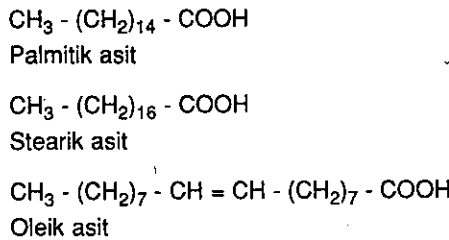


Şekil 2. Cis ve trans izomerleri

Böylece margarinlere tereyağlarından daha dayanıklı bir yapı verilmiş olur ve trans yağ asitleri cis-formlarına kıyasla 25-30°C gibi daha yüksek bir sıcaklık derecelerinde erirler (ROSENTHAL,1991; SALDAMLI,1998).

Sütte önemli miktarda bulunan tüm yağ asitleri çift karbon atomu sayısına sahiptir ve zincirler 4 ile

18 arasında karbon atomu uzunluğundadır; Bunlardan 16 (palmitik) ve 18 (stearik ve oleik) karbon atomuna sahip olanlar diğerlerinden daha fazla bulunur (Şekil 3). Tek sayıda karbon atomlu yağ asitleri gibi, daha yüksek karbon sayılı yağ asitleri ve dallanmış yağ asitleri iz miktarlarda bulunmaktadır. Süt yağı çoğu bitkisel yağdan daha kısa zincirli yağ asitleri içerir; 4 ve 6 karbon atomlu olanlar süte özeldir. Böylece çözünen ve çözünmeyen uçucu yağ asitlerinin belirlenmesinde Reichert- Meissel sayısı ve Polenske değeri gibi testler sayesinde süt yağının gerçekmi yoksa hilelimi olduğu saptanabilir.



Şekil 3. Sütte yaygın olarak bulunan yağ Asitleri

Yağ asitlerinin erime noktası zincir uzunluğuyla artar ve doymamışlığın derecesiyle ilişkili olarak da erime noktası ters orantılıdır. Bilindiği gibi yağ asidi bileşenlerinin molekül ağırlığı ve doymamışlığı, bütün

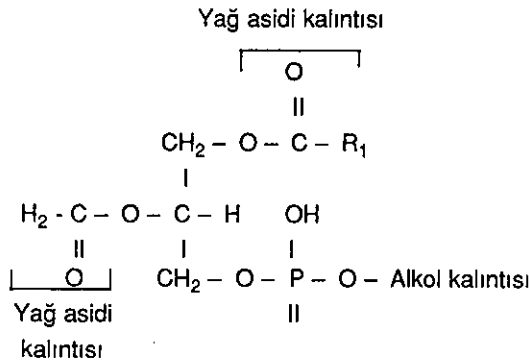
yağların erime noktalarının belirlenmesinde temel faktördür. Bunun yanında yağın yumuşaklığına, trigliseritlerdeki yağ asitlerinin dağılımına ve yağların fiziksel durumuna bağlıdır. Spesifik olarak yağ kristallerinin polimerik formları o yağın geçmişteki ısıtılma ve soğutulma işlemlerine maruz kalmasıyla şekillendirilir. Bu gliseritlerin birden fazla kristal yapıda bulunma yeteneğidir ve buna bağlı olarak yağ karışımları çoklu erime noktalarına sahip olabilirler. Sütte bulunan temel yağ asitleri Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. Süt Yağlarındaki Temel Yağ Asitleri\*

Doymuşlar	Karbonlu atomlarının sayısı; Çift bağların sayısı	Yaklaşık içeriği (%ağırlık)	Erime noktası (°C)
Butirik	4:0	2,8	-8,0
Kaproik	6:0	2,3	-4,0
Kaprilik	8:0	1,1	16,3
Kaprik	10:0	3,0	31,1
Laurik	12:0	2,9	44,0
Miristik	14:0	8,9	54,0
Palmitik	16:0	24,0	63,0
Stearik	18:0	13,1	69,6
<b>Doymamış</b>			
Miristoleik	14:0	0,7	-4,5
Palmitoleik	16:1	1,8	0,5
Oleik	18:1	29,6	16,3
Linoleik	18:2	2,1	-5,0
Linolenik	18:3	0,5	-14,4

\*Rosenthal, I., 1991. Milk and dairy products. VCH Publishers inc., New York (USA)

alkol bileşeni içerir. Alkol bileşenleri lesitinde gliserol kolin veya sefalinde etenolamin ve serindir. Bunlar sonlarında yağ asitlerinin iki polar olmayan hidrofobik hidrokarbon uçlarına bağlı bir polar hidrofilik uç yaratır. Bu deterjan benzeri özellik fosfolipidlerin emülsiyon kapasitesini belirler.



Şekil 4. Fosfolipidlerin kimyasal yapısı

## 2. SÜTTEKİ YAĞLARIN FİZİKSEL DENGESİ

Fiziksel olarak süt yağı, süt plazmasının sıvı fazında emülsiyon halinde dağılmıştır. Yağ globulleri sütün en büyük bileşenleridir ve memeli hayvanın türüne, cinsine, laktasyon dönemine, doğum mevsimine ve sağım zamanına bağlı olarak 0,1 µm den 22 µm 'a kadar değişiklik gösteren boyutlarda bulunabilir. Yağ globullerinin çoğunun boyutu 1-4 µm arasındadır ve yaklaşık olarak her cm<sup>3</sup> sütte 1,5 – 3x10<sup>9</sup> yağ globülü bulunabilir (ROSENTHAL, 1991; METİN, 1996)

Sütün yağ asidi bileşimi hayvana verilen yemden biraz etkilenmektedir. Örneğin yeşil otlar tahıllara göre daha yüksek bir doymamış yağ asidi sağlıyorsa da sütteki miktarları sadece kısmi olarak artış gösterir. İşkembenin mikroflorası doymuş analoglara karşı doymamış asit metabolizmasında daha aktiftir ve bu bağırsak sisteminde kullanılabilir miktarı en düşük düzeye indirir.

Fosfolipidler, süt yağlarının az miktarda bulunan bileşenleri olmalarına rağmen fiziksel yapılar için çok önemlidir. Fosfolipidler hücre zarlarında bulunurlar ve yağ globullerinin stabilitesine yardım ederler. Yapı olarak gliserolün birincil hidroksil grubu bir yağ asidi yerine, fosforik asit ile esterleşmiştir. Diğer hidroksil grup yağ asidi ile esterleşmiştir (Şekil 4). Çoğu fosfolipidler fosforik aside bağlı bir

Süt yağları diğer süt bileşenlerinden hafif olduğundan yağ globulleri sütün yüzeyine doğru yükselerek bir krema tabakası oluşturmaktadır. Yağ globullerinin yükselme hızı yuvarlak cisimlerin düşme hızı olan STOKES denkleminde yararlanarak ölçülmüştür.

$$V = \frac{D^2 (P_p - P_1) g}{18 \eta}$$

V = Çökme hızı (m/s) veya değerler negatif ise yükselme hızı

D = Partikül çapı

$P_p$  = Partikül yoğunluğu ( $kg/m^3$ ); oda sıcaklığında süt yağları için değer 980'dir.

$P_1$  = Sıvı faz yoğunluğu ( $kg/m^3$ ); oda sıcaklığında süt plazması için değer 1028' dir.

$\eta$  = Sıvı fazın viskozitesi ( $kg/m.s$ ); oda sıcaklığında süt plazması için değer 1,42cP veya  $1,42 \times 10^{-3} kg/m.s$

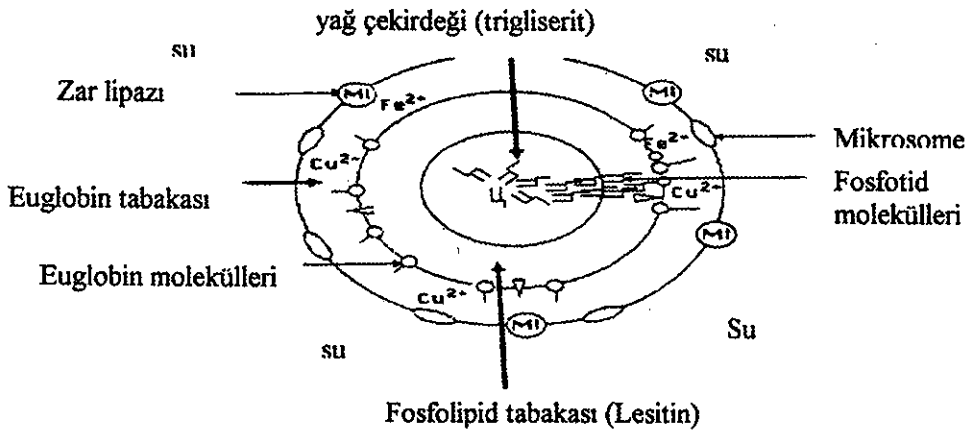
g = Yerçekimi gücü ( $9,81 m/s^2$ )

Örneğin; Hareketsiz durumda bekletilen sütte bulunan 3  $\mu m$  çapındaki bir yağ globülü 0,597 mm/saat'lik bir hızda yukarıya hareket edebilir. Ancak gerçekte bu durum böyle değildir. Çünkü yağ globulleri bireysel olarak hareket etmeyip 800  $\mu m$  boyuta varan büyük salkımlar oluşturabildiğinden krema tabakasının ayrılması daha hızlıdır. Salkımlaşma olayı kompleks bir olaydır. Bu olayın gerçekleşmesinde özellikle yağ globullerinin zarlarında bulunan ve serum proteinleri bileşenlerinden olan imminoglobulin grubunun euglobinleri önemli bir etkiye sahiptir.

Yağ emülsiyonunun stabilitesi, yağ emülsiyonlarını saran sağlam bir zara bağlıdır ve bu zar sayesinde enzimlerin bozucu etkisinden korunmaktadır (Şekil 5). Yağ globul zarı olarak bilinen bu zarda protein ve lipoprotein heterojen düzeyde organize olmuş protein ve lipitlerin karışımından oluşmuştur. Zar proteinlerinde glikoproteinler bulunur. Alkali fosfataz, asit fosfataz, katalaz, ksantin oksidaz gibi bazı enzimler bu zarda yer alır.

Yağ globullerinin çevresi 5-10 nm kalınlığında fosfolipid-protein kompleksinden oluşan bir membranla kaplıdır ve toplam zar materyalinin yaklaşık olarak yarısını lipid fraksiyonları oluşturmaktadır. Bu fraksiyonun %40'ını hidrofilik monogliseritler, digliseritler ve lesitin, sefalin, sifingomiyelin gibi fosfolipidler oluşturmaktadır %30 kadarını trigliseritler ve %30'unu kolesterol ve kolesterol esterleri oluşturmaktadır. Bu yapı nedeniyle yağ globullerinin emülsiyon formları meydana gelmektedir.

Yağ globul zarlarını meydana getiren gliko ve lipoprotein kısımları ısı ve mekanik karıştırma gibi denatürasyon etkilerine karşı hassastır. Bununla beraber denatürasyonun bir sonucu olarak yağ emülsiyonunun fiziksel stabilitesinin yükselmesi beklenilmedik bir olaydır. Bu olay, yağ globullerinin kümeleşmesinde sorumlu faktör olan euglobulinin geri dönüşümsüz denatürasyonuna bağlanmıştır. Süt teknolojisinde bu demektir ki ısı



Şekil 5. Yağ globullerinin yapısı (ROSENTHAL, 1991)

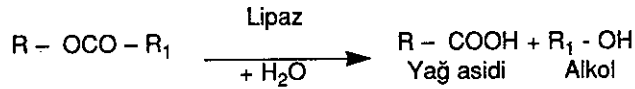
işlemler ve homojenizasyon gibi proses uygulamaları, süttten krema ayırma işlemini ters yönde etkileyerek geciktirmektedir. Yağ globullerinin birbiriyle kümeleşmeden ayrı kalmalarında fosfolipid-protein kompleksinin yanısıra küreciklerin elektrik yüklerinin negatif olması da etkilidir. Negatif yüklerin azalmasına neden olan faktörler yağ globullerinin kümeleşmesini kolaylaştırır. Örneğin asitliğin artması sonucu yağ globulleri biraraya toplanmaktadır.

### 3. LİPİDLERİN YIKIMI

Süt ürünlerinin duysal kalitesi süt lipidlerinin kimyasal stabilitesine bağlıdır ve yağların güvenilirliği için çok önemli bir husustur. Süt yağı iki tip kimyasal dönüşüm içermektedir; Bunlar Lipolizis ve otooksidasyondur.

#### 3.1. Lipoliz:

Lipoliz gliserid esterlerinin lipaz enzimi etkisiyle enzimatik hidrolizi işlemidir (FOX,1983; WRONG,1988). Süt ürünlerinde lipolizin en ciddi etkisi serbest yağ asitlerinin açığa çıkmasından dolayı ransid bir tad oluşmasıdır (FENNEMA,1996). Genellikle bu ransid tadın gelişmesi arzu edilemez ve süt ürününde insan tüketimi için uygun olmayan bir değişime sebep olmaktadır. Bazı özel peynir çeşitleri ve bileşen olarak süt içeren çikolata benzeri bazı şekerlemelerin, kendilerine özgü zengin bir tadın geliştirilmesi için süt yağının kısmi hidrolizasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (ROSENTHAL, 1991; SALDAMLİ,1998) . Lipidlerin enzimatik yoldan hidrolizine ait tepkime en basit şekilde şu şekilde şematize edilebilmektedir (ALAIŞ and LINDEN,1991; ÜSTÜN ve TURHAN,1999).



Lipaz terimi , normal olarak bu reaksiyonu katalize etme yeteneğinde olan birçok enzimi içerir. Bu enzimlerin çoğu kazein misellerinin ( $\alpha$ , $\beta$ , $\kappa$ - kazein) tüm fraksiyonlarıyla birleşmiştir ve yağ globüllerinin dış globul zarında düşük bir miktarda absorbe edilmiştir. Kazeine bağlı lipazlar genellikle inek memesinde inaktif durumdadır. Fakat dış faktörler tarafından aktifleşebilir. Fizyolojik olarak, bu enzim taze sağılmış sütlerde normal konsantrasyonlardan daha yüksek düzeylere ulaştığı zaman ransidite kendiliğinden meydana gelir. Bu tip sütlerde soğutma ve depolama gibi herhangi bir işlemin yapılması lipolizi hızlanmasını engelleyemez. Kalitesiz yem, mastitis hastalığı ve ineklerdeki hormonal bozukluklar, kendiliğinden oluşan ransiditenin gelişmesine neden olan faktörlerden bazılarıdır.

Sütte bulunan lipazların çoğunun aktif hale gelmesi için sulandırma, mekanik etki, ısı veya kimyasal aktivasyon gibi birçok teşvik edici işlemlere gerek duymaktadır. Tahminen süütün sulandırılması kazein miselleri ile lipaz arasındaki birleşmeyi ayırarak lipaz aktifleşmesini başlatabilir. Lipoliz oranı, işletmede süütün boru hattı boyunca çalkalamalı bir şekilde taşınması, köpürme, hava karışması, pompalama, sarsma ve homojenizasyon gibi fiziksel işlemler gibi faktörler etkisiyle de artar (FOX,1983;WALSTRA and JENNES,1984). Fiziksel çalkalama lipid yüzey alanını artırır, enzim ve substrat arasındaki teması artırır ve yağ globullerinin koruyucu zarını denatüre etmesiyle yüzeydeki enzimlerin seçici konsantrasyonu artar. Ayrıca oluşan yağ/su emülsiyonunda sınır yüzey alanı ne kadar büyükse yani karışımdaki yağ fazı ne kadar küçük partiküller halinde dağılımsa arttığından enzimin aktivitesi o kadar yükselmektedir.

Lipazlar, soğuk süütün 30°C'ye ısıtılıp tekrar soğutulması, dondurulup 4°C'de çözündürülmesi gibi işlemlerle aktif hale getirilirler. Isıtma, soğutma oranı ve sıcaklık limitleri ısıl aktivitedeki önemli faktörlerdir. Lipaz aktivitesinin açıklanması için geliştirilmiş hipotezler, lipazlar için yağ globuk membranı geçirgenliğinin artırılmasıyla bir ilişkisinin olduğunu belirtmektedir.

Sonuç olarak çiğ süte ilave edilen bazı katkılar lipolizisi teşvik eder. Bunlar arasında CaCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> (HgCl<sub>2</sub> toksik bir maddedir ve geçmişte süt örnekleri için bir koruyucu olarak kullanılmıştır) ve hatta belli konsantrasyonlardaki NaCl gibi düşük miktarlarda kullanılan inorganik tuzlar yer almaktadır.

Lipazları aktive eden aynı faktörler farklı dozajlarda kullanıldığı zaman lipolizi engelleyici bir etkiye sahip olabilir. Süte katılan kimyasallardan NaCl 'ün çift etkide bulunduğu saptanmıştır; örneğin, kremadaki %4 tuz engelleyici bir etkiye sahiptir. Oksijen, formaldehit, ve birçok diğer kimyasallar varlığında bakır tuzları belirli şartlar altında lipazları inaktif hale getirirler. Ultraviole ve ionize radyasyon gibi fiziksel yöntemler enzimlerin

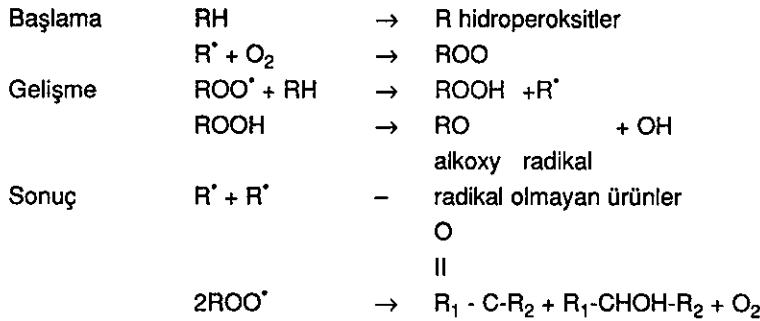
kimyasal yıkımlarına neden olarak lipazları inaktive ederler ancak sütün sağlığına yararı açısından bu radyasyonların istenilmeyen yan etkileri kaçınılmaz olduğundan onların kullanımını engellemektedir. lipaz inaktivasyonu için pratik anlamda en önemlisi sütün ısıtılmasıdır. Sütün pastörizasyona veya UHT işlemlerine tabi tutulmasının asıl amaçlarından biri depolanmış ürünlerde ransid tat gelişmesine neden olan tüm lipolitik aktivitenin inaktivasyonunu sağlayarak tat değişmelerini minimum düzeye düşürmektir.

Lipolizinin asıl etkisi; yağ asitlerinin serbest kalması ve ransid tadın oluşmasıdır. Ayrıca lipolizin tamamlayıcı ürünleri olan mono ve digliseritler de süt ürünlerinde değişmelere neden olabilirler. Onlar yüzey aktif bileşikler gibi sütün yüzey gerilimini zayıflatırlar ve köpürme engelleyici aktivite gösterirler.

### 3.2. Lipid Oksidasyonu

Gıdaların oksidatif bozulması ile gıdanın sağlığına yararlılığı, gıda güvenliği ve besleyici kalitesi kaybolmaktadır. Lipidler oksidasyona karşı çok hassas olan bileşiklerdir. Bu nedenle lipid oksidasyonu gıdaların bozulmasının asıl nedenlerinden biridir (FENNEMA, 1996; FARANK and LEE, 1983). Oksidasyon tam yağlı süttozları, krema, tereyağı gibi büyük miktarlarda yağ içeren ürünlerde meydana geldiği gibi yağsız süttozu gibi düşük miktarlarda yağ içeren gıdalarda da meydana gelebilir. Pratik olarak, gıdaların tüm kalite nitelikleri bu olaydan etkilenir. Böylece aroma değişiklikleri yeni oluşan uçucu bileşiklerden kaynaklanır, (süt yağında oksidatif bozulmayla meydana gelen istenilmeyen aromalar kartonumsu, içyağımsı ve metalik aroma olarak tanımlanmıştır) tat modifikasyonlarının sorumlusu hidroksi asitlerdir. Renkteki koyulaşma ise oksidasyon ürünleri ile proteinler arasındaki yoğunlaşma reaksiyonlarından kaynaklanır. Sonuç olarak oluşan yeni yapı (tekstür) oksidasyonun yol açtığı proteindeki çapraz bağların etkisiyle meydana gelir. Tüm bu değişimlerden sonra gıdanın besleyici değeri ve gıda güvenliği zayıflamaktadır.

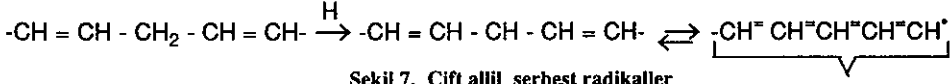
Klasik çalışmalar göstermiştir ki otooksidasyon reaksiyonu serbest radikallerin zincirleme meydana getirdiği başlama, gelişme ve bitiş olarak üç bölüme ayrılmış bir işlemdir (Şekil 6) (ALAIS and LINDEN, 1991; ROSETHAL, 1991; HUI, 1993; FENNEMA, 1996; SALDAMLI, 1998; ÜSTÜN ve TURHAN, 1999). Başlangıç aşaması bu kimyasal işlemlerin en az anlaşılabilir yönüdür. Moleküler oksijen etkisiyle organik bir materyalden bir hidrojen atomunun kendiliğinden ayrılması endotermik bir reaksiyondur ve bu nedenle büyük bir aktivasyon enerjisine gerek duyulmaktadır. Her ne kadar bu reaksiyon belirli boyutlarda meydana gelse de gerçekten önemli olabilmesi için çok yavaştır.



Şekil 6. Otooksidasyon reaksiyonu

Bununla beraber bakır veya demir tuzları gibi taşıyıcı materyaller, oksidantlar veya birçok homoliziz eğilimli bileşikler, ionizasyon ve ultraviole radyasyon gibi kinobitlik ajanlar tarafından birincil radikallerin üretimi çok kolaydır. Hatta organik bir renk maddesinin varlığında görülebilir bir ışığa maruz kalma oksidasyonu başlatılabilir. Bu yöntemde son oksijen, elektronik teşvik edicilerin etkisiyle dengesiz singlet oksijene aktive edilmiştir. Birincil serbest radikallerin diğer önemli kaynakları kimyasal işlemlerdir. Bu işlemler enzim kontrollüdür ve oksijen için yüksek aktiviteye sahip serbest radikaller meydana getirir.

Doymamış yağ asitlerinin serbest bağlarına bitişik metilen grubu, hidrojen atomu absorpsiyonu sonucu serbest radikallerin oluşması için en hassas bölgelerden biridir (Şekil 7).



Şekil 7. Çift allil serbest radikaller

Bu serbest radikaller oluşunca zincirleme oksidasyon reaksiyonları başlar, karbon ve oksijen merkezli yeni radikaller oluşur ve kolaylıkla hidroperoksitler oluşur. Hidroperoksitlerin oluşumu ile birlikte veya onu takip eden sürede birçok başka reaksiyonlar meydana gelir. Hem peroksi radikalleri hem de hidroperoksitler çok reaktif kimyasal türlerdir ve yağ içeren gıdalarda daha başka kimyasal bozulmalara neden olurlar. Bir hidroperoksit molekülündeki peroksi bağın homolitik kırılması alkoksi radikallerini meydana getirir. Bu radikaller C-C bağlarının kırılmasına yol açarak aldehit, keton, alkol, hidrokarbon, ester, furan ve lakton gibi parçalanma ürünleri oluştururlar. Bazı aldehit ve ketonların milyonda birlik gibi çok küçük konsantrasyonları karakteristik istenilmeyen aromaların oluşumu için yeterlidir. Lipid hidroperoksitleri oksijenle tekrar reaksiyona girerek epoksihidroperoksitler, ketohidroperoksitler, dihidroperoksitler, halkalı peroksitler, ve çift halkalı peroksitler gibi ikincil ürünler meydana getirebilirler. Bu ikincil ürünler daha sonra uçucu parçalanma ürünleri oluşturabilirler. Alternatif olarak hidroperoksitler dimer ve polimerler şeklinde yoğunlaşırlar. Sonuç olarak lipidlerin oksidasyonu proteinlerle etkileşebilir.

Lipid oksidasyonları sonucu koku ve tat değişikliklerinin meydana gelmesiyle sınırlı değildir. Gıda düzeyinde lipoproteinler yapı oluşumu sırasında birleşme ve çökmeye karşı dispers sistemleri stabilize eder. Buna bağlı olarak Örneğin yağ kısmındaki oksidasyonun yol açtığı lipoproteinlerdeki değişimler sıvı veya katı gıda maddelerinin yapısını da etkileyebilir.

Bir gıdanın kimyasal bileşimi ve fiziksel durumu, lipid bozulmasının yönünü, oranını ve son etkisini belirler.

#### 4. LİPİD OKSİDASYONUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ

Lipid oksidasyonunun değerlendirilmesi yoğun bilimsel çalışmaların bir konusu olmuştur. Günümüzde kullanılan yöntemler basit duyuşal değerlendirmelerden, karmaşık fiziksel ve kimyasal analizlere kadar uzanır. Her ne kadar bu metotlar sıklıkla kullanılmış olsa da herbirinin bazı sınırlamaları vardır. Şu anda kullanılan bu metotlardan bazıları oksidasyon işleminin belirli aşamaları hakkında bilgi verirken bazıları da çeşitli lipid sistemlerinde, diğerlerinden daha fazla uygulanabilir durumdadır. Bu durum oksidasyon işlemlerinin çok farklı reaksiyonlardan oluştuğu veya düzeylerinin farklı oluşu gerçeği gözönünde bulundurularak beklenen bir durumdur, çünkü Otoksidasyon işleminin tüm aşamalarında gıda niteliklerinin bozulma boyutlarıyla tam olarak ilişkilendirilebilir ideal bir yöntem yoktur.

Lipid oksidasyonunun asıl ürünleri hidroperoksitler olduğuna göre oksidasyon boyutunun bir ölçüsü olarak hidroperoksit konsantrasyonunun belirlenmesi uygundur. Peroksit değeri testi belirli bir zaman süresinde gıda maddesi örneğinde bulunan peroksit ve hidroperoksitlerin toplam konsantrasyonunu gösterir. Ancak bu yaklaşım hidroperoksitlerin yıkımı ve diğer bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucunda doğru sonuç vermemektedir. Gıda matrisinde peroksitler hızlı bir şekilde sabit karbonil ve hidroksi bileşiklere yıkılır veya diğer gıda bileşikleriyle reaksiyona girer. Böylece maksimum bir konsantrasyon düzeyine eriştikten sonra gıda bileşimi, sıcaklık, ısı v.b. gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak miktarında azalma meydana gelir.

Oksidasyon boyutunun belirlenmesinde alternatif bir yaklaşım hidroperoksitlerin bozulmasıyla oluşmuş karbonil bileşiklerinin ölçülmesidir. Peroksit değeri testine karşı üstün yönleri vardır ancak bu analiz oksidasyonun erken aşamaları ile sınırlı değildir ve büyük oranda ransid aromadan sorumlu ürünlerin oluşumunu gösterir. Bununla beraber bu analizle ilgili özel kimyasallar hakkında ve ölçülen karbonil bileşikleri hakkında detaylı bilgiler gerektirir.

Tiobarbutirik asit (TBA) testi de özel bir oksidasyon ürününün belirlenmesine dayanır. Yöntemin verimliliğinin ve hatta güvenliğinin sık sık eleştirilmesine rağmen lipid oksidasyonunun değerlendirilmesi için en popüler metotlardan biridir. Test oksidize olmuş yağlarda meydana gelebilen malonaldehit ile deney sırasında eklenen tiobarbutirik asit maddesinin yoğunlaşmasıyla meydana gelen renkli ürünlere dayanır. Bununla beraber öne sürülen kanıtların büyük bir bölümüne göre malonaldehit oluşumu başlangıçtaki lipidin bileşimine bağlıdır ve buna karşı olarak ta diğer gıda bileşenlerinde tiobarbutirik asitle reaksiyona girerek aynı renk maddelerini oluşturabilir.

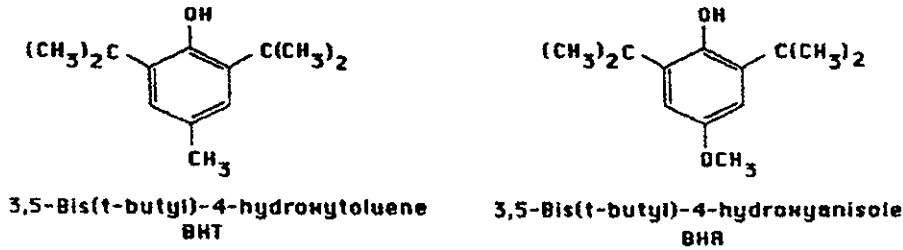
Oksiranlar, birleşmiş diener ve florasan bileşiklerinin belirlenmesi ve kries testi lipid oksidasyonu sonucu ortaya çıkabilen bileşiklerin miktarını ölçmeye dayanan bir çok analitik yöntemden bazılarıdır.

Gıdalardaki lipit bileşenlerinin oksidatif bozulması herşeyden önce istenilmeyen aromalar ve istenilmeyen tat ile kendini gösterir. İstatistiksel analiz eşliğinde panel testleri yöntemiyle gıdaların duyu analizi oksidasyon boyutunun belirlenmesinde kullanılabilir.

## 5. ANTIOKSİDANLAR

Otoksidasyon işlemi antioksidanlar ile geciktirilebilir. En yaygın sentetik antioksidanlar BHA (Bütillendirilmiş Hidroksi Anisol) ve BHT (Bütillendirilmiş Hidroksi Toluen) gibi fenol bileşiklerdir (Şekil 8). Bu antioksidanlar aktif serbest radikalleri toplayarak faaliyet gösterirler. Aksi taktirde bu radikaller oksidasyon zincirleme reaksiyonlarını yayarak yeni ancak ağır radikaller oluştururlar. Ticari formülasyonlarda fenol bileşikleri sitrik asit gibi fonksiyonel yardımcı maddeler (synergist) ile desteklenir. Bu maddeler metal iyonlarının geçişini engelleyerek sistemde antioksidan yenilenmesini sağlarlar. Süt ürünlerinde sentetik katkıların kullanımı genellikle sınırlıdır.

Diğer taraftan aminoasitler, proteinler, enzimler, fosfolipidler ve bitki bileşenleri (tokoferoller, flavenoidler, karoten, fenoller) gibi doğal bileşiklerin büyük çoğunluğu çok özel deney şartları altında oksidasyonu engellediği görülmüştür. Bu sistemlerin bazıları için aktif prensipleri henüz tam anlamıyla belirlenememiş ve etki şekilleri yeterince açıklanamamıştır.



Şekil 8. Sentetik antioksidanlar

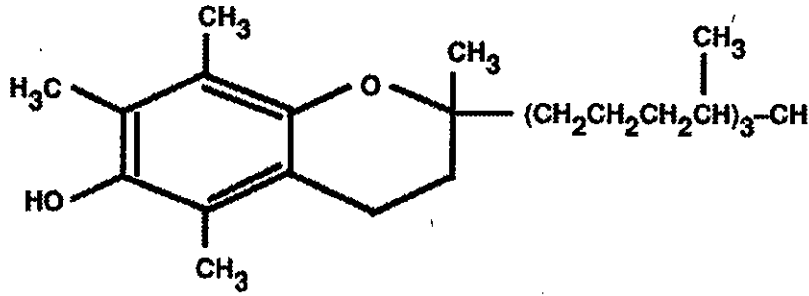
Kuru yemlere göre yeşil yemlerin sütte oksit aroma gelişmesini önlediği bilinmektedir. Oksidasyona karşı bu dayanıklılığın nedeni olarak tokoferollerin yeşil yemden süte geçtiği şeklinde açıklanmaktadır (Şekil 9). Özellikle  $\alpha$ - tokoferolün sütteki konsantrasyonu 25  $\mu\text{g/g}$  yağ civarında olunca oksidasyona karşı direnç kazandırmaktadır (WRONG,1988).

Genellikle pro -antioksidanlar ve antioksidanlar ile birlikte konsantrasyonun bir sonucu olarak sütler oksidasyona karşı farklı dayanıklılık gösterirler.

Bakır ve demir başta olmak üzere metal iyonlarının geçişi model sistemlerde süt yağı oksidasyonu için bir katalist olarak görülmektedir(ROSENTHAL, 1991; FOX,1983).

Yaklaşık olarak 30  $\mu\text{g/l}$  düzeyinde bakır ve 200 $\mu\text{g/l}$  düzeyinde demir süütün normal bileşenlerindedir. Ancak bu metallerin her ikisi de doğal sütte proteinlerle kompleks oluşturmuşlardır ve bunların katalitik etkisi süütün diğer bileşenlerinden olan askorbik asit gibi maddelerin etkisiyle bu komplekslerin ve korelasyonların modifikasyonuna bağlıdır. Sitrik asit pro- antioksidanttan antioksidanta kadar değişebilen çok karmaşık özellikler gösteren bir bileşiktir.





Şekil 9. α- Tokoferol (Vitamin E)

Teknolojik parametreler de süt ürünlerinin oksidatif bozulmasını etkiler. Oksitlenmeyle meydana gelen bozuk aroma oluşması beklenildiği gibi oksijenle hızlanmaktadır ve oksijenin üründen uzaklaştırılmasıyla yararlı bir etki sağlanmaktadır. Oksijen uzaklaştırılması sıvı veya yarı sıvı gıdalarda kapalı ambalaj içerisindeki havanın azot gibi inert gaz ile değiştirilmesiyle sağlanabilir. Bunun yanında sıvı sütte depolama sıcaklığı 4°C'den hızla 20°C'ye yükseltilmesi gibi ısı işlemler sütün oksijen içeriğini azaltabilir. Tam yağlı sütte gibi katı ürünlerde vakum altında ambalajlama kullanılabilir.

Doğal veya yapay ışığa maruz kalma süt ürünlerinin oksidatif yönden bozulmasında katalitik bir faktördür. Fotokimyasal reaksiyonların başlaması sadece doymamış yağ asidi kalıntıları ve kolesterol gibi lipit bileşenlerinin oksidasyonuna yol açmakla kalmayıp proteinlerin de oksidasyonuna yol açar. Işığa maruz kalmış sütte oluşan aromalar belirgin bir şekilde farklı olabilir. Başlangıçta serum proteinlerindeki triptofan ve metionin aminoasitlerinin oksitlenmesiyle "activated" veya "güneş ışığı" aroması meydana gelir daha sonra geçen zaman içinde bunu lipidlerin bozulmasından kaynaklanan istenilmeyen aroma "off-flavor" takip eder. Bu reaksiyonların her ikisinde görünür (visible) ışığı absorbe edebilen bileşiklerin bulunmasını gerektirir ki büyük olasılıkla bu bileşik sütteki riboflavindir.

Isıl işlemler sütün oksijene karşı duyarlılığını değiştirir. Pastörizasyon doğal olarak sütte bulunan ve oksidasyonu katalize edebilen bakır iyonlarını yağ globul zarındaki bozulmaya karşı duyarlı bölgelere taşınmasına neden olur ve böyle sütte bozuk aromalar "off-flavors" oluşumuna daha eğilimli olurlar. Ancak bu etki daha yüksek ısı işlemlerde tersi yöne dönüşebilir. Nedeni büyük bir olasılıkla sıcaklığın etkisiyle serum proteinlerinden pişmiş aroma sorumlusu olan sülfidril bileşikler gibi antioksidanların serum proteinlerinden oluşması ve maillard reaksiyonu ürünlerinden kaynaklanana ürünlerin oluşmasıdır.

## KAYNAKLAR

- ALAIŞ, C., LINDEN, G., 1991. Food Biochemistry. Transon international publishing. USD
- FENNEMA, O.R., 1996. Food Chemistry. Printed in The United States of America
- FRANK A., LEE, Ph.D. 1983. Basic Food Chemistry. Printed in the United State of America
- FOX, P.F., 1983. Developments in dairy chemistry. 2. Lipids. Elsevier Applied Science Publishers. London and New York, 429s.
- HUI, Y.H., 1993. Dairy Science and Technology handbook. .I. principles and properties. VCH publishers, New York.
- METİN, M., 1996. Süt Teknolojisi. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 33. İzmir
- ROSENTHAL, I., 1991. Milk and dairy products. VCH Publishers inc., New York (USA)
- SALDAMLİ, İ., 1998. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara
- TEKBAŞ, R., TÜRKAN, D., 2000. Omega 3 ve sağlık. Gıda . Kasım, Sayı 11. Dünya Yayınları
- ÜSTÜN, N.Ş., TURHAN, S., 1999. Yağ Oksidasyonu ve Antioksidanlar. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Yardımcı Ders Kitabı No:11.
- WALSTRA, P., JENNESS, R., 1984. Dairy Chemistry nad Physics. Published in Canada.
- WRONG, N.P., 1988. Fundamental of Dairy Chemistry. Library of congress catalog card number 87-21586. New York.
- YETİŞMEYEN, A., 1995., Süt Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 1420.