

GDM 305 - GIDA KİMYASI-I

Prof. Dr. S. Veliöğlu

Ders Konularının Haftalık Dağılımı

HAFTA	KONU
1	Gıdaların genel kimyasal bileşimi ve değişkenliği
2	Suyun özellikleri ve sorpsiyon izotermi
3	Su aktivitesi ve gıdalarda kalite değişimi
4	Proteinler (amino asitlerin yapıları, özellikleri, başlıca örnekleri)
5	Proteinler (peptidlerin ve proteinlerin yapısı ve özellikleri)
6	Proteinler (gıdalardaki proteid ve protein grupları)
7	Karbonhidratlar (monosakkaritlerin yapıları, özellikleri, tepkimeleri)
8	Karbonhidratlar (oligosakkaritlerin yapıları, özellikleri, tepkimeleri)
9	Karbonhidratlar (polisakkaritlerin yapıları, özellikleri, örnekleri)
10	Lipitler (yağ asitlerinin yapıları, özellikleri, tepkimeleri)
11	Lipitler (açil lipitlerin yapıları, özellikleri, örnekleri)
12	Lipitler (diğer lipit grupları, özellikleri, örnekleri)
13	Gıdaların bozulma tepkimeleri (enzimatik esmerleşmeler)
14	Gıdaların bozulma tepkimeleri (enzimatik olmayan esmerleşmeler)

Dersin Hazırlanmasında Yararlanılan Başlıca Kaynaklar*

- 1- Food Chemistry (Ed. O.R. Fennema). Marcel Dekker (1996)
- 2- Fennema's Food Chemistry (Ed. S. Damodaran, K. Parkin, O.R. Fennema). CRC Press. (2007)
- 3- Food Chemistry (Ed. H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, M.M. Burghagen). Springer (2004)
- 4- Advances in Food Biochemistry (Ed. F. Yıldız). Taylor and Francis (2010)
- 5- Food Biochemistry and Food Processing (Ed. W.K. Nip, L.M.L. Nollet, Y.H. Hui) Wiley-Blackwell (2008).

* Şekillerin bir bölümü internet ve SCI kapsamındaki yabancı makalelerden alınmıştır ve bir kısmı dilimizde de kullanılan İngilizce içermektedir. Bunlar derste açıklanacaktır.

Gıdaların Genel Kimyasal Bileşimi ve Değişkenliği

1. GIDANIN TANIMI VE FONKSİYONU

GIDA denildiği zaman, insanlar tarafından yenilerek içilerek ve çiğnenerek tüketilen (ilaç ve tütün hariç) ve organizmada belirli fizyolojik işlevleri olan madde grubu anlaşılmaktadır. İnsanların en temel ihtiyacı olan beslenme, gıda tüketimi ile karşılanmaktadır.

- Kimyasal açıdan gıda, değişik bileşiklerin farklı konsantrasyonlarda ve bir arada bulunduğu karmaşık bir sistemdir. **Değişik gıdaların birbirinden farkı, içerdikleri bileşiklerin ve bunların konsantrasyonlarının farklı olmasıdır. Bunların bir kısmı gıdada doğal olarak bulunur, bir kısmı işleme ve depolama sırasında oluşur, bir kısmı katılır veya kontamine olur.**

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

2. GIDALARIN KİMYASAL AÇIDAN BİLİNME GEREĞİ

- Gıdaların kimyasal bileşiminin bilinmesi bir çok açıdan gereklidir. **Birincisi, gıdanın beslenme fizyolojisi açısından öneminin ortaya konulmasıdır.**
- Önemli olan günlük diyetin bu bileşikleri yeteri kadar içermesidir ve bu da ancak değişik gıdaların tüketilmesi ile sağlanmaktadır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Bazı Gıda Bileşenlerinin Farklı Etmenlere Karşı Duyarlılıkları

(D: Duyarlı K: Kararlı)

BESİN ÖGESİ	pH<7	pH>7	OKSİJEN	IŞIK	ISI	Max. Pişirme Kaybı, %
A VİTAMİNİ	D	K	D	D	D	40
C VİTAMİNİ	K	D	D	D	D	100
BİYOTİN	K	K	K	K	D	60
KAROTEN	D	K	D	D	D	30
KOLİN	K	K	D	K	K	5
B12 VİTAMİNİ	K	K	D	D	K	10
D VİTAMİNİ	K	D	D	D	D	40
FOLİK ASİT	D	K	D	D	D	100
INOZİTOL	K	K	K	K	D	95
K VİTAMİNİ	D	D	K	D	K	5
NİYASİN	K	K	K	K	K	75
PANTOTENİK ASİT	D	D	K	K	D	50
P-AMİNOBENZ. A.	K	K	D	K	K	5
B6 VİTAMİNİ	K	K	K	D	D	40
B1 VİTAMİNİ	K	D	D	K	D	80
B2 VİTAMİNİ	K	D	K	D	D	75
E VİTAMİNİ	K	K	D	D	D	55
İZOLÖSİN	K	K	K	K	K	10
LÖSİN	K	K	K	K	K	10
LİSİN	K	K	K	K	D	40
METİYONİN	K	K	K	K	K	10
FENİLALANİN	K	K	K	K	K	5
TREONİN	D	D	K	K	D	20
VALİN	K	K	K	K	K	10
LİNOLEİK ASİT	K	D	D	D	K	10
MİNERAL	K	K	K	K	K	5

3. GIDALARDA KİMYASAL BİLEŞİMİN DEĞİŞKENLİĞİ

- Gerek hammaddenin ve gerekse işlenmiş gıdaların bileşimi içerdiği komponentlere ve çevre koşullarına bağlı olarak yavaş veya hızlı bir değişme içerisinde. Bu nedenle gıdaların kimyasal bileşiminin dinamik bir yaklaşımla değerlendirilmesi ve yorumlanması zorunludur.
- Bu değişmeler, değişmeye yol açan etkene göre biyotik ve abiyotik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.
- Biyotik değişmeler mikroorganizma, enzim ve böcek vb.'nden kaynaklanmaktadır.
- Abiyotik olanlar ise besin ögesi kaybı, duyuşal özelliklerin değişmesi (renk, tat, koku) ve fonksiyonel özelliklerin kaybı gibi başlıklar altında toplanmaktadır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Proses koşulları; sıcaklık, oksijen, ışık ve etki süresi gibi faktörlerle ilişkilidir ve bu etkenler gıdadaki komponent dağılımına bağlı olarak değişmeye yol açmaktadır.
- İşlenmiş gıdanın bileşimi **(1) hammadde, (2) proses koşulları, (3) ambalajlama tekniği ve (4) depolama koşullarına** bağlı olarak farklılık göstermektedir.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Ambalajlama tekniği; materyalin inertliği, geçirgenlik özellikleri ve gaz karışımı açısından önemli bulunmaktadır. İnertlik ambalaj materyalinden gıdaya başka bileşiklerin kontaminasyon (bulaşma) düzeyi ile ilişkilidir.
- **Depolama koşulları açısından nem ve sıcaklık en önemli 2 etkendir.** Nem özellikle kuru gıdaların, uygun olmayan ambalajlardaki raf ömrünü kısaltmaktadır. Sıcaklık 10 °C arttığında gıdalarda kimyasal değişmelerin hızı genellikle 2-4 misli artmakta yani raf ömrü buna bağlı olarak kısaltmaktadır.

Prof. Dr. Sedat VELİOğLU

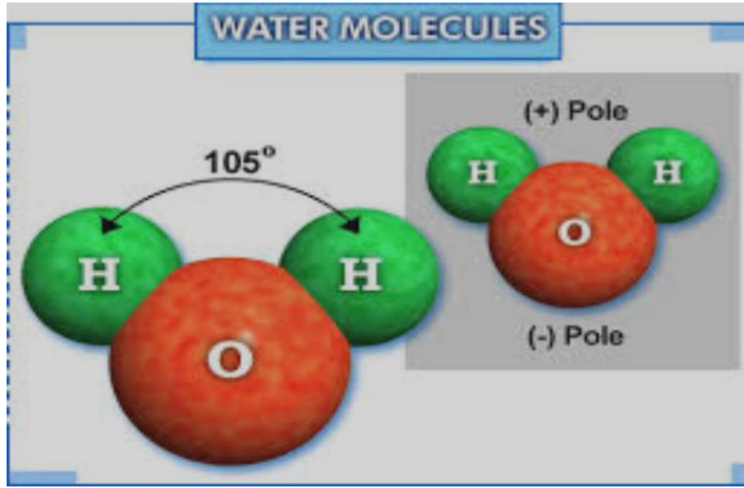
SU

- Yeryüzünde su katı, sıvı ve gaz olarak her üç formda da bulunur.
- Toplam suyun % 96,5'i okyanuslardaki tuzlu sudur. Tuzsuz suyun % 68.7'si buzdağlarında yer alır, %30'u ise yeraltı suyudur. Kalan kısım ise göllerde, nehirlerde, toprakta ve atmosferde bulunur.
- Global ısınma ve nüfus artışı suyu giderek daha değerli bir hale getirmektedir.
- Genel olarak gıdaların en büyük bileşeni sudur ve günlük aldığımız suyun %35'inin gıdalardan geldiği tahmin edilmektedir.
- Gıdaların su içeriği çok değişkendir ve %0 (bitkisel yağlar) ile %95 (kuşkonmaz, bazı lahana çeşitleri) arasında geniş bir aralıkta değişmektedir.
- Yaklaşık 8.500 adet gıdanın su içeriğine aşağıdaki adresten ulaşılabilir.

<http://ndb.nal.usda.gov/ndb/nutrients/index>

- Su, kalorisi ve besleyici değeri olmamasına karşın bir gıda bileşeni olarak düşünülür. Gıdalar su içeriğine göre de sınıflandırılmaktadır.
- Su, gıda prosesleri açısından da çok önemli bir bileşendir. Pek çok proseste su kullanılır veya işleme girer. Örneğin yıkama, kurutma, dondurma, evaporasyon, emülsifikasyon, çözündürme, nişastada çirileştirme vs.
- Polar maddelerin ekstraksiyonunda yüksek basınçlı subkritik su kullanımı organik sıvılara alternatif, çevre dostu bir teknik olarak değerlendirilmektedir.
- Gıdaların raf ömrünün uzatılmasında su aktivitesinin kontrol altında tutulması önemlidir. Su aktivitesi fiziksel, mikrobiyolojik ve kimyasal değişimlerde önemli role sahiptir.

- Mikroorganizmalar raf ömrünü sınırlayan en önemli ve en tehlikeli ögedir. Pek çok gıda muhafaza tekniğinde su uzaklaştırılır veya mikroorganizmalarca kullanılabilirliği sınırlandırılır.
- Su, gıdaların tekstürü üzerinde de etkilidir ve su kaybı özellikle meyve ve sebzelerde duyusal kalitenin düşmesine neden olur. **Düşük nem ayrıca vitamin ve renk bileşenlerinin daha hızlı okside olmasına yol açar.**
- Su molekülünde hidrojen ve oksijenin pozitif ve negatif olmak üzere iki kutup oluşturması mikrodalga ısıtmayı mümkün kılar.



- Suyun hangi formda (*kati-sıvı-gaz*) olacağını basınç ve sıcaklık belirler. Bu durum suyun faz diyagramında görülebilir.

Gıdalardaki Su Tipleri

- Gıdalardaki su üç farklı tipte olabilir:
 - Serbest (free) su:
 - Yakalanmış-kapanlanmış (entrapped) su:
 - Bağlı (bound) su:

Su Aktivitesi ve Sorpsiyon İzotermi

- Bir gıdanın depolanabilme niteliği gıdanın su içeriğinden çok su aktivitesine bağlıdır. Aynı nem içeriğindeki gıdaların farklı stabilite göstermeleri su aktivitesi kavramını gündeme getirmiştir (1952 yılı). Bu kavram gıdadaki suyun yapıya ne şekilde bağlandığını ve kimyasal, enzimatik ve mikrobiyel değişimlerde ne derece kullanılabilirliğini gösteren önemli bir parametredir.
- Su aktivitesi (a_w), T sıcaklığındaki bir gıdadaki suyun kısmi buhar basıncının aynı sıcaklıktaki saf suyun doyma buhar basıncına oranıdır. Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU
- Bir başka tanımla gıda ve çevresindeki atmosferin neminin dengelendiği bağlı nem düzeyinin yüzde oranıdır. Tüm gıdalarda bu değer 1.0'den azdır.

$$a_w = P/P_0 = \text{Denge bağlı nemi}/100$$

- Bir gıda belirli düzeyde nem içeren bir ortamda tutulursa kendi nemi ve çevre nemi ile bağlantılı olarak nem kazanır veya kaybeder. **Bu nem belli bir süre sonra dengeye ulaşır. Bu nem düzeyine denge nemi denir.** Denge nemi ortam sıcaklığı ve nem düzeyine göre değişim gösterir.
- **Denge nem miktarı -veya su aktivitesi- ortamın bağıl nemine karşı grafiğe işlenirse oluşan bu grafiklere sorpsiyon izotermi denir.** Bu izotermilerin bilinmesi özellikle kurutma ve rehidre etme proseslerinin anlaşılmasında önem taşır. Gıdalara göre sorpsiyon izotermi farklılık gösterir. Gıdalara ilişkin karakteristik bir sorpsiyon izotermi aşağıdadır. Bir gıdanın kurutulması sırasında uzaklaştırılan nemi rehidrasyonda tamamen geri alması mümkün değildir. Bu nedenle desorpsiyon (nem kaybetme) ve adsorpsiyon eğrileri çakışmaz. Bu duruma histeresis denir.

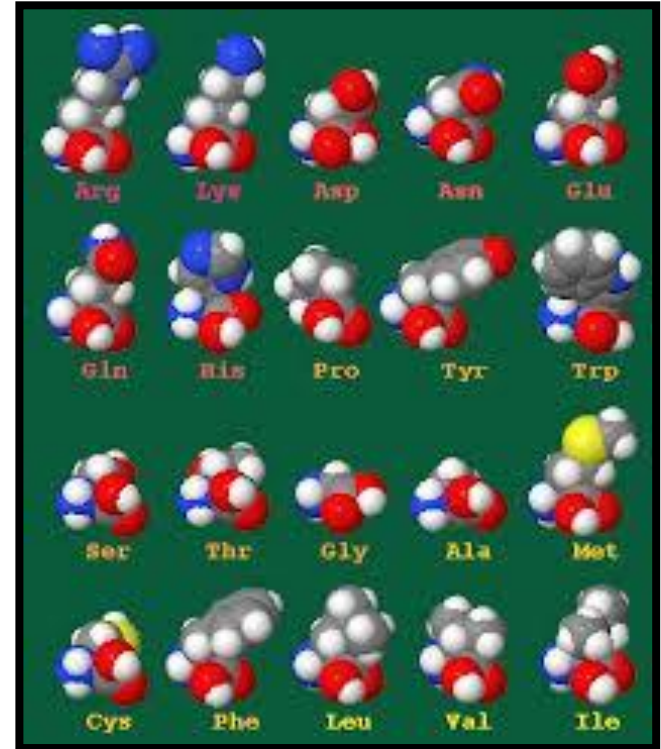
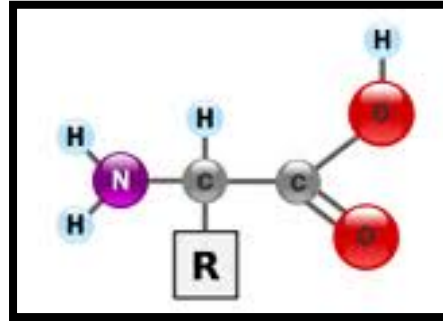
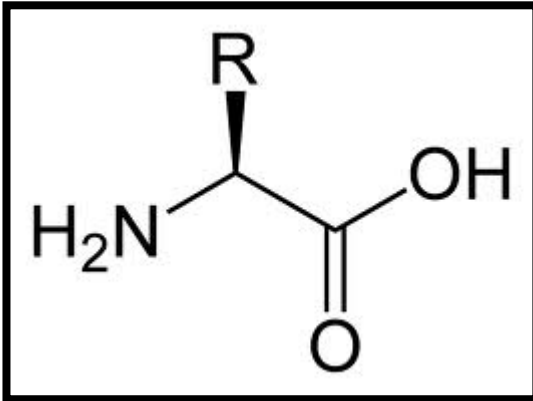
Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

AMİNO ASİTLER, PEPTİDLER VE PROTEİNLER

- Amino asitler, peptidler ve proteinler gıdanın önemli bileşenleridir.
- Protein sentezinde amino asitler yapı taşıdır.
- Gıdanın flavoruna etki ederler.
- Gıdaların üretimi, işlenmesi ve depolanması sırasında oluşan termal ve enzimatik reaksiyonların prekürsörüdürler.
- Gıdanın fiziksel özelliklerine etki ederler. Örneğin köpük, emülsiyon veya iplikli yapıları oluştururlar veya bunları stabilize ederler.
- Proteinlerin ana kaynağı tahıllar, yağlı tohumlar ve baklagillerdir. Bunu et ve süt izler.
- Ayrıca, bazı algler (*Chlorella*, *Spirulina*), mayalar ve bakteriler de protein üretir. Örneğin *Candida* mayaları parafinde ürer ve 1 ton karbondihidrattan 0.75 ton protein üretir.
- Bazı gıdaların (örn. yağ, nişasta) üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkar.

Amino Asitler



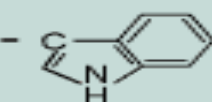

- Protein hidrolizatında 20 kadar amino asit bulunur . Birkaç istisna dışında formülleri:



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

NONPOLAR, HYDROPHOBIC

POLAR, UNCHARGED

	R GROUPS		
Alanine Ala A MW = 89	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH}_3$		$\text{H} - \text{CH} - \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Valine Val V MW = 117	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Leucine Leu L MW = 131	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		$\text{OH} \begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Isoleucine Ile I MW = 131	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{matrix}$		$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Phenylalanine Phe F MW = 131	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2$ 		$\text{HO} -$  $- \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Tryptophan Trp W MW = 204	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2 -$ 		$\text{NH}_2 \begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{matrix} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Methionine Met M MW = 149	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3$		$\text{NH}_2 \begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{matrix} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Proline Pro P MW = 115	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{HN} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$		POLAR BASIC
Aspartic acid Asp D MW = 133	POLAR ACIDIC		$\text{NH}_2 \begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{N H}_2^+ \end{matrix} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Glutamine acid Glu E MW = 147	$\begin{matrix} ^- \text{OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ \end{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ 		$\text{HN} \begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{NH} \end{matrix} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{N H}_3^+ \end{matrix}$
Glycine Gly G MW = 75			
Serine Ser S MW = 105			
Threonine Thr T MW = 119			
Cysteine Cys C MW = 121			
Tyrosine Tyr Y MW = 181			
Asparagine Asn N MW = 132			
Glutamine Gln Q MW = 146			
Lysine Lys K MW = 146			
Arginine Arg R MW = 174			
Histidine His H MW = 155			

- En basit amino asit R grubu **H** olan glisin'dir. Diğer amino asitlerde R grubu alifatik, aromatik veya heterosiklik yapıda olabilir. Doğada 200 kadar amino asit vardır, ancak doğal protein yapısında olan 20 (21 ve 22. selenosistein* ve pirollisin*) tanedir. Diğerleri genelde bitkilerde serbest formda bulunur.

• **SINIFLANDIRMA**

Amino asitlerin yapılarındaki **farklılık R grubundan kaynaklanır.**

Sınıflandırma polarite ve yük durumuna göre yapılabilir.

- Non-polar ve yüksüz yan zincirli olanlar: Glisin, alanin, valin, lösin, izolösin, prolin, fenil alanin, triptofan, metionin
- Polar ve yüksüz yan zincirli olanlar: Serin, treonin, sistein, tirozin, asparajin, glutamin
- Yüklü yan zincirli olanlar: Aspartik asit, glutamik asit, histidin, lizin, arjinin

*Nadir amino asitler olarak adlandırılır. Selenosistein: bakteri, archea veya eucarota'da; pirollisin ise yalnızca archea'da bulur.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Diğer bir sınıflama besleyici özelliğine göre yapılabilir.

Esansiyel: Val, Leu, Ile, Phe, Trp, Met, Thr, Lys

His (çocuklarda esansiyel)

Arg (kısmen esansiyel)

Toplam: 9+1=10

Esansiyel Olmayan: Gly, Ala, Pro, Ser, Cys, Tyr, Asn, Gln, Asp, Glu,

Toplam: 10

Veya:

alifatik, aromatik, bazik, asidik, amid, hidroksi, kükürtlü gibi özelliklerine göre sınıflama da yapılabilir.

• Fiziksel Özellikler:

(1) Dissosiyе olma:

- Zwitter iyon noktada anyon ve katyon aynı molekülde yer alır. İyon gibi davranmaz, elektrik olarak nötrdür.

Bazı amino asitlerin izoelektrik noktaları:

- Ala 6.0 Lis 9.74
- Arg 10.7 Met 5.74
- Asp 2.77 Ser 5.68
- Gly 5.98 Val 5.98

(2) Çözünürlük:

- Amino asitlerin çözünürlüğü çok değişkendir. Prolin çok yüksek çözünürlüğe sahipken hidroksiprolin, Gly, Ala de iyi çözünür. Diğerleri bunlara göre daha az çözünür. Cys, Tyr son derece az çözünür.

• Bazı Aminoasitlerin 25 °C'deki Çözünürlüğü (g/100g su)

- Pro: 162 His: 4.29
- Cys: 0.011 Hpr: 36
- Ala 16 Tyr: 0.045
- Asp: 0.5 Val: 8.85
- Gly: 25

n

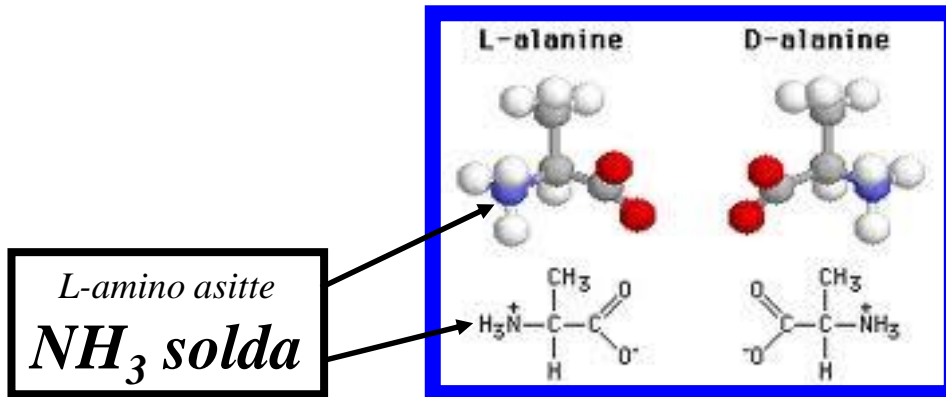
- Çözeltiye asit veya baz eklenmesi tuz oluşumunu ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır. Çözeltide başka amino asit varlığı genelde çözünürlüğü artırır. Dolayısıyla protein hidrolizatlarının çözünürlüğü farklıdır. Amino asitlerin organik solventlerdeki çözünürlükleri de iyi değildir. Örneğin hiç biri eterde çözünmez. Sistein ve prolin etanolde kısmen (1.5g/100g) çözünür.

(3) UV Absorbsiyonu:

- Aromatik amino asitler (örn. Phe, Tyr, Trp) UV'de 200-230 nm'de ve 250-290 nm'de maksimum verirler. Fenolik OH grubunun disosiyasyonu abs. max.'u 10 nm ileri alır. 280nm'deki Abs okumaları protein ve peptidlerin tanımlanmasında kullanılır.

(4) Optik Aktivite:

- Karbon atomuna bağlı 4 farklı grubun olması, yani C atomunun asimetric oluşu (glisin hariç) amino asitlerin optikçe aktifliğini belirler. Bu nedenle amino asitlerin izomerleri bulunur. 2^n sayıda izomer söz konusudur (n: asimetric C atomu sayısı). Bu izomerlere D ve L izomeri denir. Birbirlerinin ayna görüntüsüdürler. Doğal proteinler genelde L- amino asitlerden oluşur.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Polarize ışığı sağa veya sola çevirmelerine göre (+) veya (-) işaretiyle gösterilirler.
- Sağa + dextrorotary *dexter: sağ (Latince)*
- Sola - levorotary *laevus: sol (Latince)*
- Doğadaki amino asitler genellikle (L) ve (+)'dir.
- Sulu çözeltilerdeki rotasyon ortam pH'sından etkilenir. Nötr pH'da düşük, asit veya baz eklenirse ışığı çevirme düzeyi değişir.

L-alanin			L-lösin	
1M HCl	+15 ⁰		6M HCl	+15 ⁰
Su	+3 ⁰		Su	-11 ⁰
3M NaOH	+3 ⁰		3M NaOH	+7.6 ⁰

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

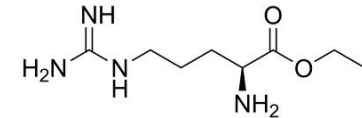
Kimyasal Özellikler

- Amino asitler karboksilik asitlerin ve aminlerin her ikisinin de genel reaksiyonlarını gösterirler. Reaksiyonları bu iki grup etkilemekle birlikte nadiren diğer gruplar da (sülfidril, fenol, hidroksil, imidazol, guanil) etkilidir. 100-220 °C gibi sıcaklıklarda oluşan (pişirme-kızartma) reaksiyonlar da protein kimyası açısından önem taşır.

(1) Karboksil gruplarının esterifikasyonu:

- Asitlerin katalizlediği reaksiyonlar ile esterleşirler. HCl varlığında alkollerle ile esterleşerek esterhidroklorid oluşur.

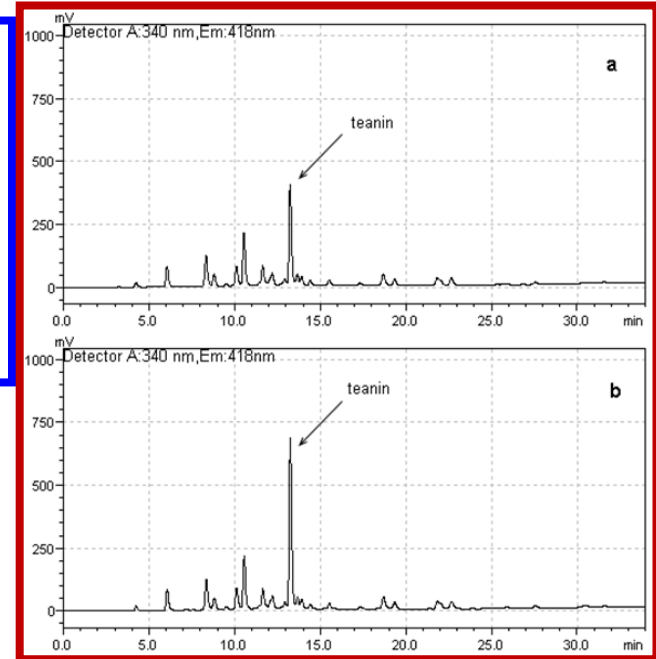
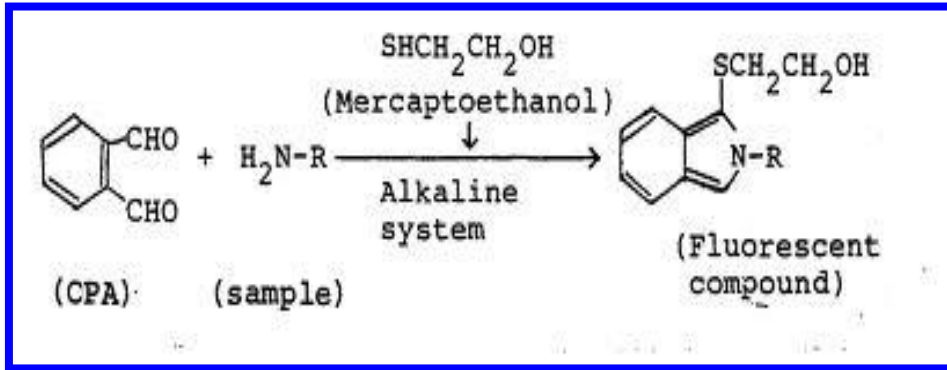
Arg etil ester



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

(2) o-fitaldialdehit (OPA) ile reaksiyon

- Amino asitlerin OPA ile 2-merkaptoetanol varlığındaki reaksiyonu yüksek floresans veren bir bileşik oluşumuna neden olur. Bu bileşik 380 nm'de max absorpsiyon ve 450 nm'de max floresans emisyonuna sahiptir.



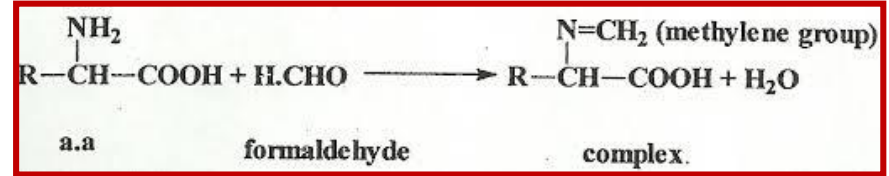
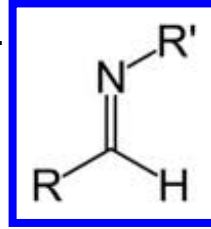
(3) Amino grubunun alkolle inaktivasyonu:

- Sulu çözeltilerde amino grubu H bağlayarak pozitif yüklü NH_3^+ 'e dönüşebilir. Ancak ortamda alkol varsa bu dönüşüm olmaz. Sonuçta amino asitler alkollü çözeltilerde zwitter iyon değil, asittir. Dolayısıyla amino asit çözeltisine farklı düzeylerde alkol eklenip, diğer asitler gibi titre edilebilir.

(4) Sörensen (formol) titrasyonu:

- Amino asitler normal ya da hafif alkali çözeltilerde formaldehit ile reaksiyona girdiğinde formol grubu serbest NH_2 grupları ile birleşir ve amino asitlerin mono veya dimetil türevleri, ya da

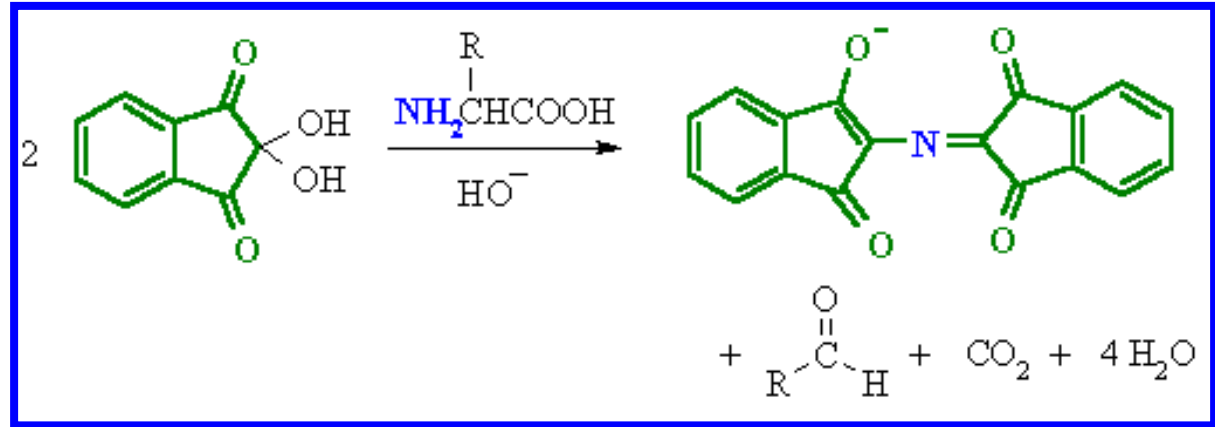
Schiff bazı oluşur.



Oluşan COOH grubu standart bir alkali ile titre edilebilir. Titrasyonda kullanılan alkali miktarı, amino asitte bulunan COOH miktarını gösterir. Bu reaksiyon meyve sularında safsızlığın belirlenmesi amacıyla kullanılır.

(5) Ninhidrin reaksiyonu:

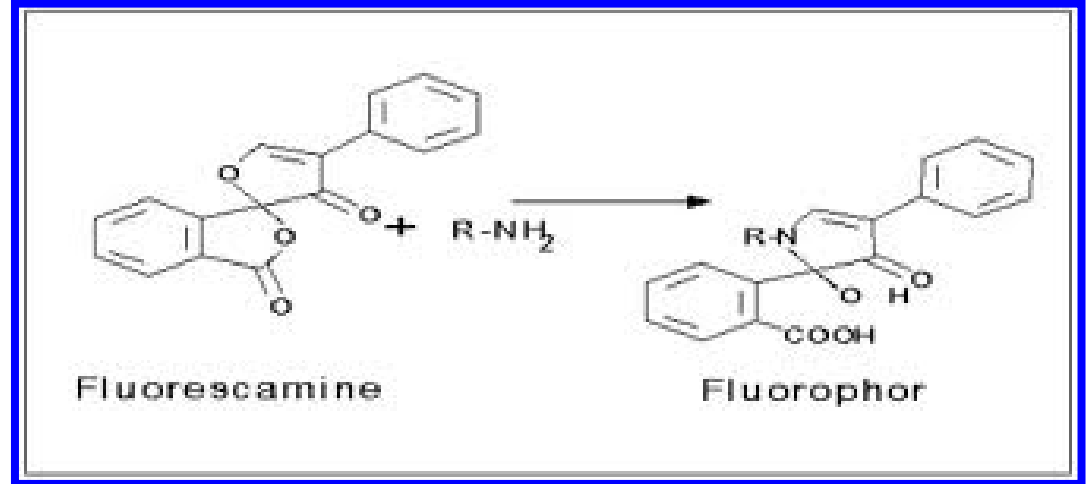
- Strecker degradasyonu da denir. Amino asitten karboksil grubunun uzaklaştırılmasına dekarboksilasyon denir. Bu olay termal, oksidatif veya enzimatik olarak gerçekleşir. Dekarboksilasyon sonucu putresin, histamin, serotonin, kadaverin gibi biyolojik aminler oluşur.
- Oksidatif dekarboksilasyona en iyi örnek ninhidrin reaksiyonudur. Bu reaksiyon çok az miktardaki aminoasitlerin bile belirlenebilmesini sağlar. Ninhidrin amino asitle ısıtılınca mavi renkli bir bileşik oluşur, bu bileşik 570 nm'deki mavi rengi absorblar.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

(6) Floreskamin ile reaksiyon:

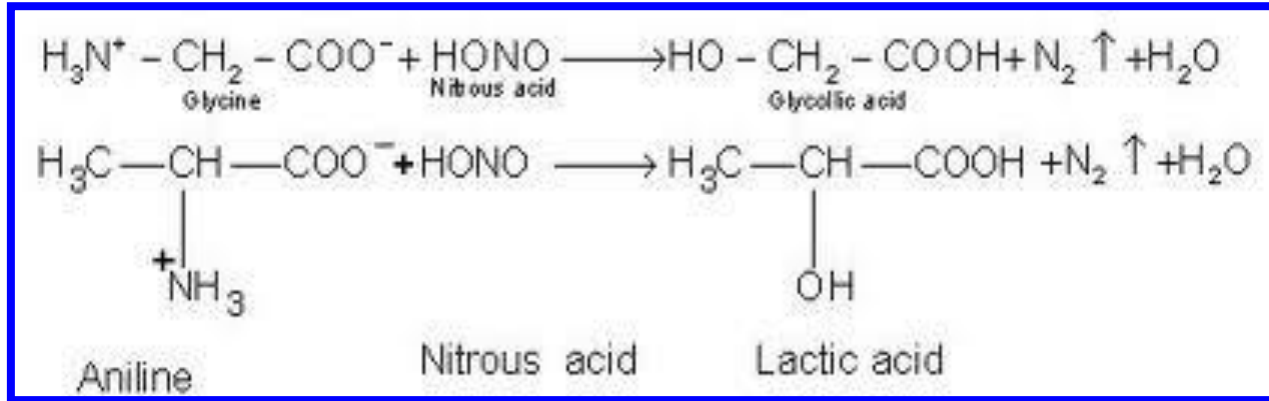
- Amino asitler, peptidler ve temel aminleri içeren proteinler floreskamin ile reaksiyona girince kuvvetli floresans oluşturan bir bileşik ortaya çıkar. Bu bileşik 390 nm ve 475 nm'de max. floresans verir. Bu reaksiyon ile amino asitlerin yanı sıra peptid ve proteinler de belirlenebilmektedir.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

(7) Nitröz asit reaksiyonu:

- Amino asitler HNO_2 ile karıştırınca amino grupları reaksiyona girer ve her bir NH_2 için 1 molekül azot gazı açığa çıkar. Oluşan azot miktarı (22.4 litre=1 mol) ölçülerek amino asit miktarı hesaplanır.



(8) Tuz oluşturma:

- Amino asitlerin amino grupları, karboksil grupları ve, varsa, SH grupları; Cu, Co, Mn, Fe gibi bir çok ağır metal iyonları ile tuz oluştururlar (kompleks kelat oluşumu). Bu teknikten saf amino asit elde edilmesinde yararlanır.

Protein Kalitesi

- Amino asitler birleşerek proteinleri oluşturur (*dersin ilerleyen bölümlerinde anlatılacaktır*). Oluşan proteinin kalitesi iki faktörle doğrudan ilgilidir.
 - (1) Esansiyel amino asitleri içermesi
 - (2) Sindirilebilirlik

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Toplam protein miktarının ve amino asit dağılımının yanı sıra sindirilebilirlik de protein kalitesi açısından önemlidir. *Saç proteini olan keratin 18 amino asit ve %91 oranında protein içerdği halde sindirilemediğinden hiç bir biyolojik önemi yoktur.*
- Bazı Proteinlerin Sindirilebilirliği (%)

PROTEİN	SİNDİRİLEBİLİRLİK		PROTEİN	SİNDİRİLEBİLİRLİK
Yumurta	97		Bezelye	88
Süt, peynir	95		Fasulye	78
Et, balık	94		Mısır	70

- Günümüzde protein kalitesinin belirlenmesinde **PDCAAS** (*protein digestibility corrected amino acid score, %*) kullanılmaktadır. (*Önceleri PER-protein efficiency ratio kullanılmaktaydı*). Burada 100 demek, o proteinin insanlara gerekli tüm amino asitleri kapsadığı anlamına gelmektedir. Gerçekte, örneğin yumurtanın PDCAA değeri 119'dur, ancak tümü 100'e düzeltilmiştir. Bu değer hesaplanırken önce amino asit dengesi dikkate alınmakta, sonra bulunan değer sindirilebilirliğe göre düzeltilmektedir.

Bazı proteinlerin PDCAAS değerleri şoyledir:

GIDA	PDCAAS (%)		GIDA	PDCAAS (%)
Yumurta akı	100		Kuru fasülye türleri	53-68
Kıyma (sığır)	100		Bezelye	67
Süt proteini (kazein)	100		Yulaf ekmeği	57
Yağsız süttezu	100		Mercimek	52
Salam (sığır)	100		Yerfıstığı püresi	52
Ton balığı	100		Tam buğday	40
Soya proteini	94		Buğday proteini (gluten)	25

Prof. Dr. Sedat VELİOğLU

AMİNO ASİTLERİN DUYUSAL ÖZELLİKLERİ

- Hidrolitik proses söz konusu olan yüksek proteinli gıdalarda (et, balık, peynir) serbest amino asitler flavor üzerine etki eder. Tatlı amino asitler genellikle D-amino asitlerdir, acılar ise L-'dir. Acılığın veya tatlılığın düzeyi ise yan zincirin hidrofobluğu ile ilgilidir. Bazı amino asitlerin tadı şöyledir:

Tatlı: Ala, Gly, Lys, Ser, Thr

Acı: Arg, His, Ile, Leu, Phe, Trp, Tyr

Nötr: Asn, Asp, Cys, Gln

Et suyu tadı: Glu

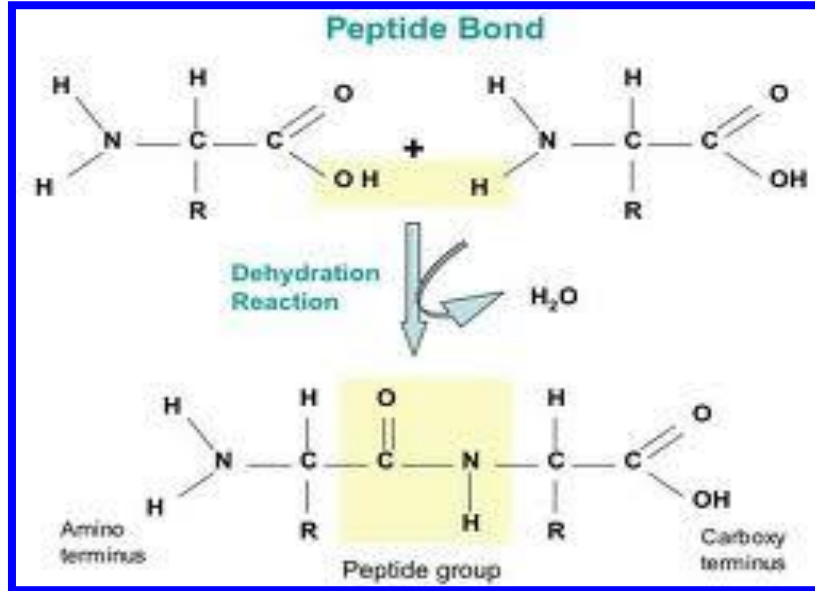
Kükürtsü: Met

Tatlı/Acı: Pro

Amino asitler arasında glutamik asit özel bir yere sahiptir. Yüksek dozlarda et suyu flavorundadır. Düşük dozlarda ise mevcut tadı artırır (flavor enhancer). Bunun tuzu olan monosodyum glutamat (MSG) hazır çorbalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

PEPTİDLER

- Amino asitlerin peptid bağı ile bağlanması sonucu oluşur.



- Yapıda yer alan amino asit sayısına göre *di*, *tri*, *tetra* peptid vb. isimler alır. Yapıda 10 veya daha az amino asit kalıntısı varsa oligopeptid, daha yüksek molekül ağırlığındakilere polipeptid denir. Polipeptid-protein geçişimindeki kriter kesin değildir, ancak genel olarak 10 KDa veya 100 amino asitten fazla ise protein denir.

- Örneğin:
- **Ala, Ser, Gly** birleşiminden oluşmuş tripeptide **alanil-seril-glisin** denir.
- Peptidlerin tatları genellikle acı veya nötraldir. Ve bu olgu yapı ile ilgilidir. Tadın yoğunluğu ise yan zincirin hidrofobikliğine bağlıdır. Acı peptidler gıdaların proteolitik bozunması sonucu oluşur.
- Aspartik asitin dipeptid esterinin tatlı olduğu 1969 yılında tesadüfen keşfedilmiştir. α -L-aspartil-L-fenilalanin metil ester (**aspartame**=NutraSweet®) ticari olarak kullanılmaktadır.
- Bazı peptidler tuzlu tada sahiptir. Örneğin ornitil- β -alanin hidroklorid'in NaCl yerine kullanılması mümkündür.

Bazı Peptidler

Peptidler doğada yaygındır. Sıklıkla biyolojik aktivitelerde (peptid toksin, peptid hormon, peptid antibiyotik) yer alırlar. Bazı önemli peptidler şunlardır:

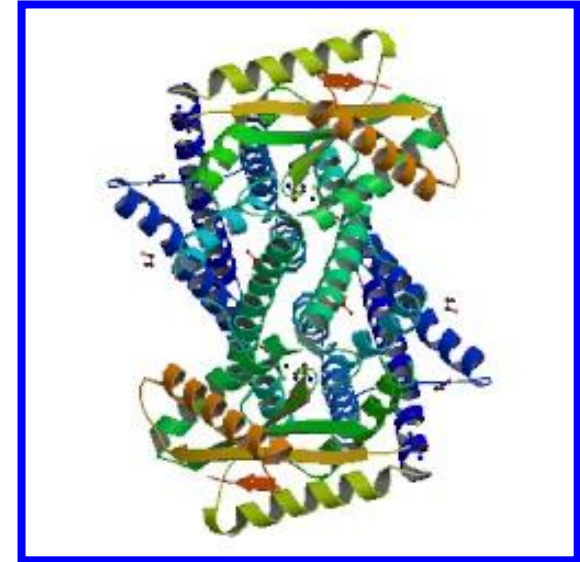
Glutasyon: γ -L-glutamil-L-sisteinil-glisin. Hayvan, bitki ve mikroorganizmalarda bulunur. Sığır eti (200 mg/kg), brokoli, ıspanak, maydanoz, tavuk eti, karnabahar, domates ve portakal (40mg/kg) glutasyonca zengindir. Gliokzalaz enziminin koenzimidir. Amino asit transferinde, redoks reaksiyonlarında yer alır. Unun reolojik özelliklerini etkiler.

Karnozin, anserin, balenin: Karnozin sığır etinde, anserin tavuk etinde, balenin balina kasında bulunur. Bunlar et ekstraktının tanımlanmasında kullanılır. Fonksiyonları tam bilinmiyor. pH 6-8 arası bufferlama özelliği vardır. Kasın kasılma özelliği üzerinde etkili olabilir. Karnozin koku duygusunun algılanmasında nörotransmitter olabilir.

PROTEİNLER

- Peptidler gibi amino asitlerin amid bağı ile bağlanmasıyla oluşurlar. Yeryüzündeki her canlı hücrede yer alır. İnsan vücudunda yaklaşık 100.000 farklı protein olduğu sanılmaktadır. Bitkilerde 13.000'den fazla protein sınıflandırılmış durumdadır. Canlılardaki tüm kompleks kimyasal reaksiyonlarda yer alan protein esaslı katalizörler, yani enzimler, hormonlar, sinyaller ve materyal taşıyıcılar protein yapısındadır. Enzimler bir bağı yapar veya kırarlar. Proteinler büyük moleküllerdir. Bazı proteinlerin yapılarındaki amino asit sayıları şöyledir:

- İnsülin: 51
- Glukagon: 29
- Büyüme hormonu: 191
- Tiroid uyarıcı hormon: 201
- Oksitosin: 9



- Proteinler açlık anında en son tüketilir. Amino asitlerin dizilimini genler belirler. Yapısı ilk çözülen proteinler insülin ve myoglobindir.

- İnsülin (1958 Nobel, Banting ve McLeod)



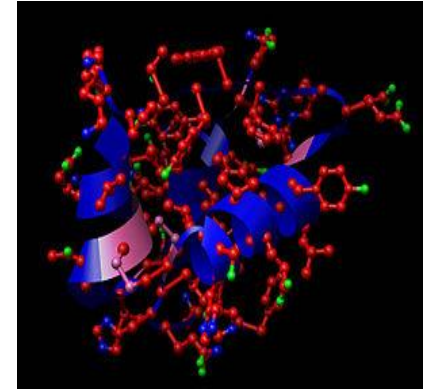
Frederick G. Banting



John J. R. McLeod



Charles H. Best



İnsülin

- Myoglobin (1962 Nobel)



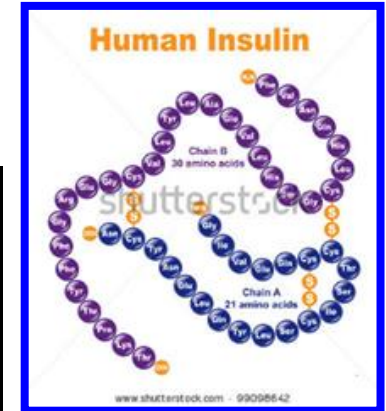
John Kendrew



Max Perutz



Myoglobin

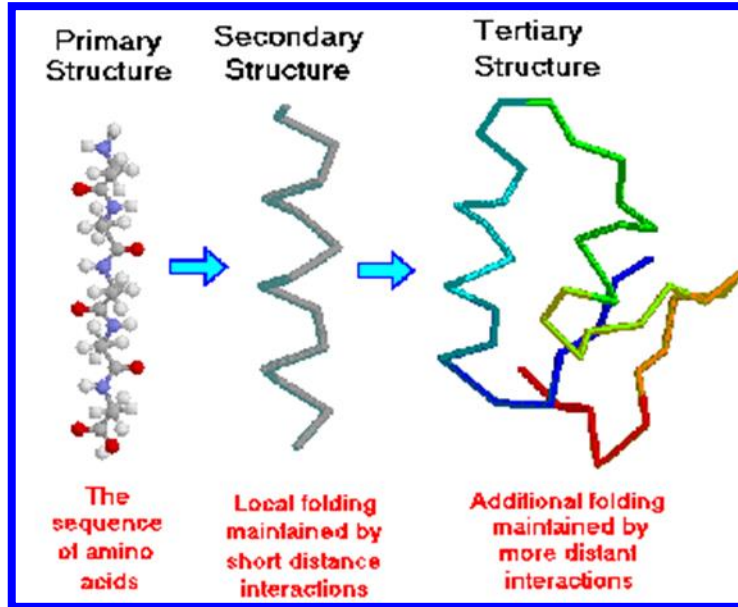


Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

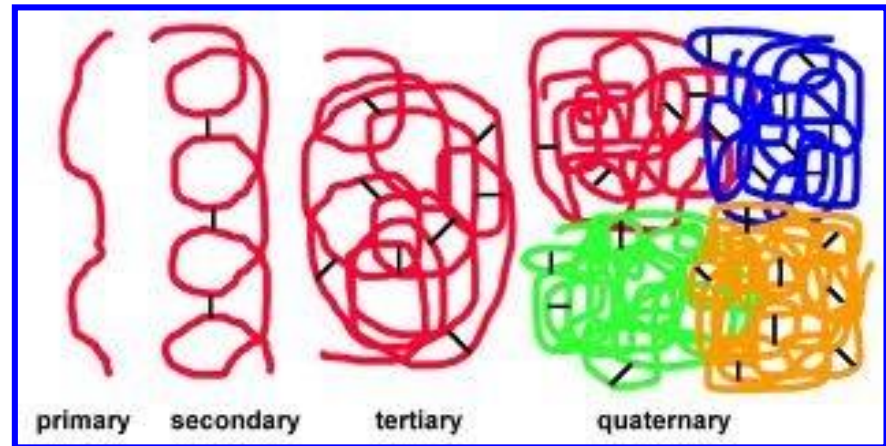
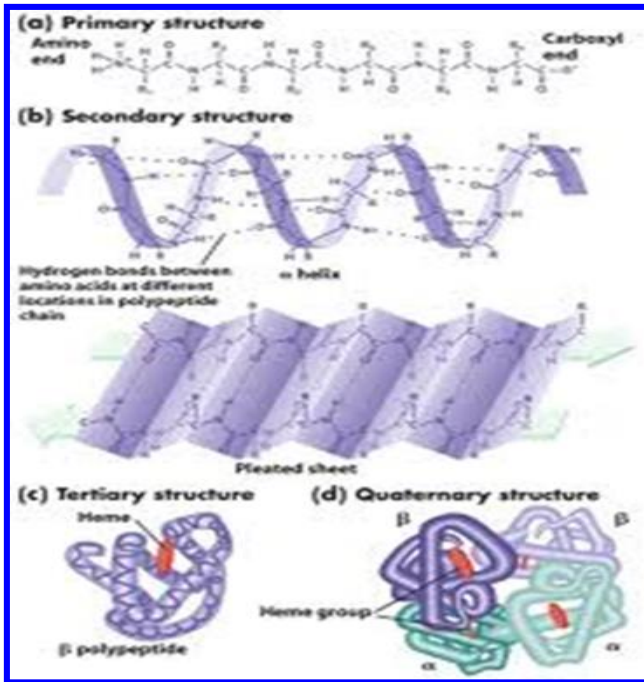
- Proteinlerin yapısı amino asit dizilişine bağlıdır. Bazıları tek bir polipeptid zincirinden (örn. myoglobin), bazıları birbirinin aynı veya farklı polipeptidlerden (hemoglobin= 4 polipeptid) oluşur.
- Her proteinin karakteristik bir üç boyutlu yapısı vardır. Denature olunca bu üç boyutlu yapı bozular, biyolojik etkinlik kaybolur.
- Proteinlerin karakteristik 3 boyutlu yapısından primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner olarak adlandırılan yapılar sorumludur.
- Primer yapı her proteinde yer alır, buna karşın bazıları sekonder yapıda, bazıları tersiyer, bazıları kuaterner yapıda kendilerine özgü üç boyutlu yapı kazanır.

Primer (birincil) Yapı: Proteini oluşturan polipeptid zinciri veya zincirlerdeki amino asit sıralanışı birincil yapıyı oluşturur. Zincirdeki amino asitlerin hepsi L yapıdadır. Peptid bağı sayısı $n-1$ 'dir. Primer yapı ile protein karakteristik 3 boyutlu şeklini almaz.

- İnsülin 2 polipeptid zinciri içerir, A zincirinde 21, B zincirinde 30 amino asit vardır. Bu iki zincir birbirine iki adet disülfid çapraz bağı ile bağlanmıştır. Zincir uzunluğu ve amino asitlerin sıralanışı proteinin özelliklerini belirler. Primer yapı proteinin omurgasıdır, buradaki sıralanış sekonder ve tersiyer yapının oluşumu için altyapıyı oluşturur.

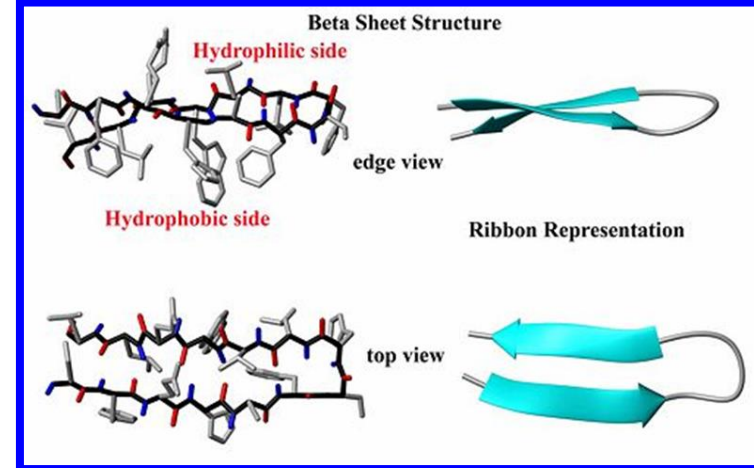
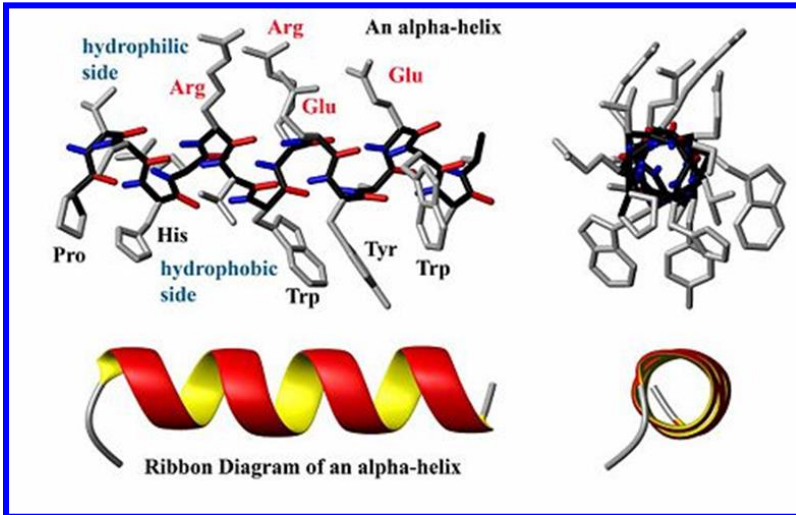
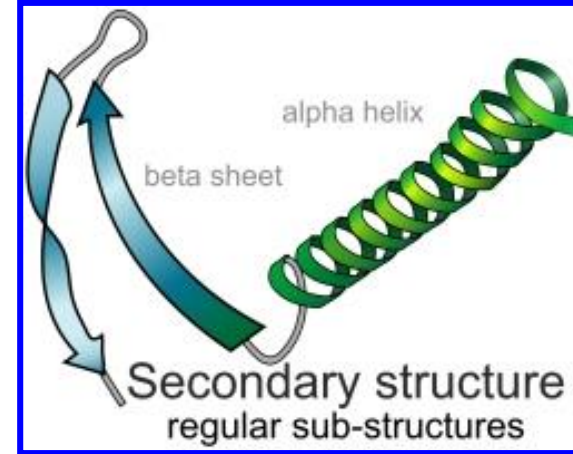
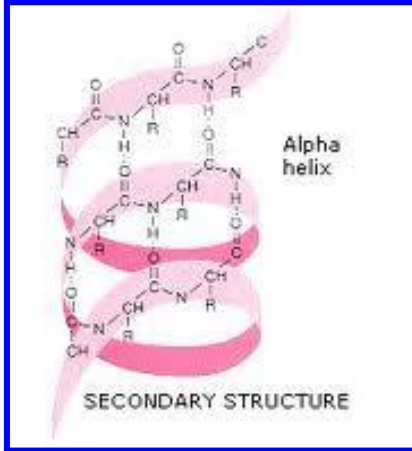


Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

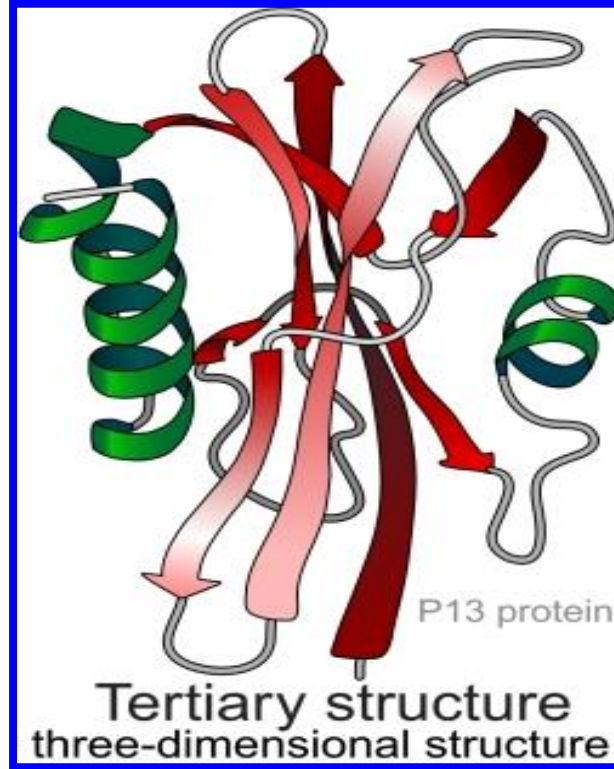


Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Sekonder (ikincil) Yapı: Primer yapıdaki bazı bölgelerde zincir içi veya zincirler arası bağların oluşmasıyla ortaya çıkar. Bu sayede polipeptid zincirde kendi eksenini boyunca kıvrımlar oluşur. Polipeptid zincirinin heliks şeklinde kıvrılmasını genelde O ve N arasında kurulan H bağları sağlar.

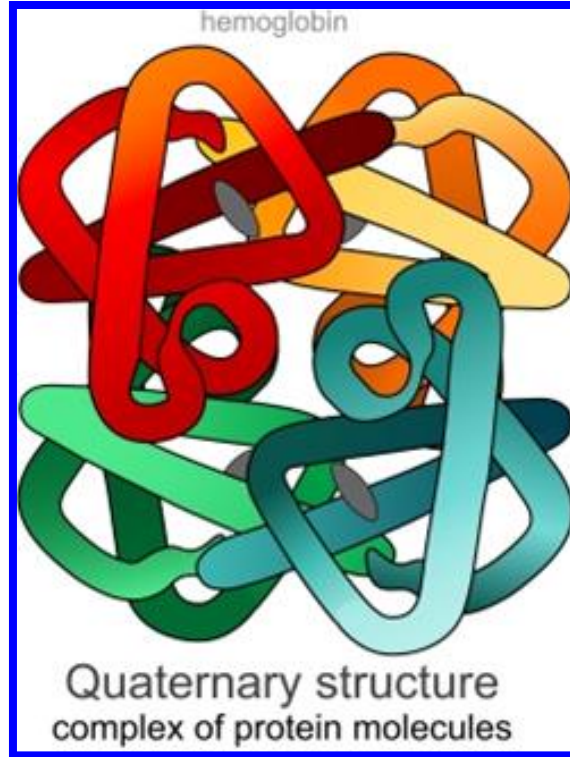


Tersiyer (üçüncül) Yapı: Polipeptid zincirlerinde H bağları, iyonik bağlar, polar olmayan bağlar, polar bağlar, sülfidril bağları gibi bağların oluşumu sonucu ortaya çıkar. Yapıda katlanmalar oluşmuştur. Bu yapı genelde globüler proteinlerde görülür. Üçüncül yapıdaki farklılığa göre globüler (küresel)/fibröz (lifli)/ zar (membran) proteinleri oluşur.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Kuarterner (dördüncül)Yapı: Birden fazla polipeptid zinciri içeren proteinlerde polipeptid zincirleri tersiyer yapıyı oluşturan aynı bağ tipleri ile birbirleri ile birleşirler ve dördüncül yapıyı oluştururlar. Dördüncül yapı esasen protein birden fazla zincir içerdiğinde uzaydaki düzenlemesini ifade eder.

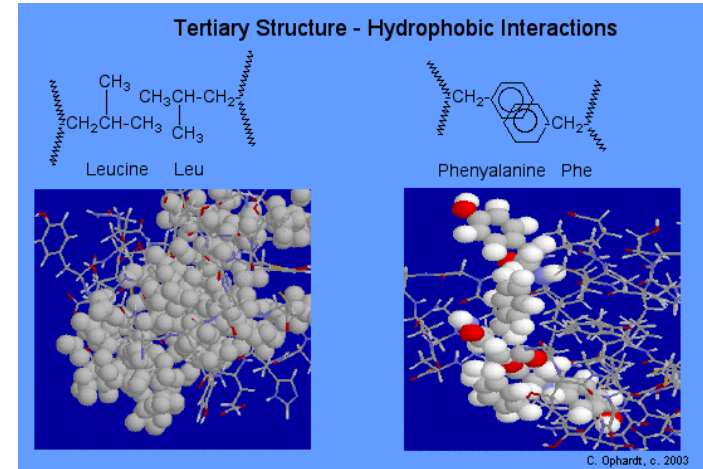
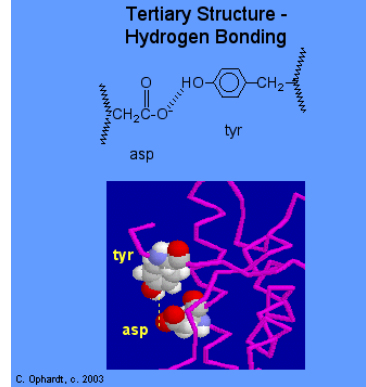
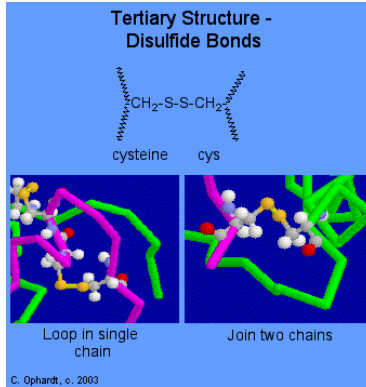
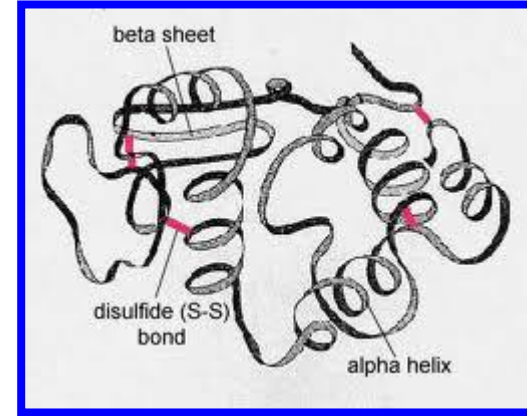


Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Proteinlerde Bağ Tipleri

- Proteinlerde farklı tiplerde bağlar söz konusudur. Örneğin:

- Kovalent Bağlar (-S-S-) (disülfit bağı)
- Elektrostatik Bağlar: (-COO-H₃N-)
- Hidrojen Bağları: (-O-H---OC)
- (N-H---O=C)
- Hidrofobik Bağlar



• **PROTEİNLERİN SINIFLANDIRILMASI**

- Proteinler basit ve bileşik proteinler olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

• **BASİT PROTEİNLER**

- (a) Çözünen (globüler p.) Uzunluk/genişlik <10
- (b) Çözünmeyen (fibröz p.) Uzunluk/genişlik >10

• **BİLEŞİK PROTEİNLER**

- (a) Fosfoprotein
- (b) Lipoprotein
- (c) Proteolipid
- (d) Glikoprotein ve mukoprotein
- (e) Nükleoprotein
- (f) Kromoprotein
- (g) Metalloprotein

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

BASİT PROTEİNLER

Globüler Proteinler

(1) **Albüminler:** Suda çözünürler. Genellikle globulinlerle birlikte bulunur. Farklı olarak suyun yanı sıra seyreltik asitlerle de çözünür. Yüksek sıcaklıkta koagüle olur. Bazı bitki albüminleri toksiktir (örn. risin, krotin, fasin)

(2) **Globulinler:** Saf suda çözünmezler. Seyreltik amonyum sülfatta ve nötral tuz çözeltisinde çözünürler. Seyreltik nötral tuz çözeltisine su eklenince veya çözelti asitlendirilince çökerler. Zayıf asit yapıdadırlar.

(3) Glutelinler: Bitkisel proteinlerdir. Gliadinlerle birlikte tahıllarda bulunur. Su ve tuz çözeltilisinde çözünmez. Yüksek sıcaklıkta koagüle olur. Seyreltik asit ve bazlarla ekstrakte edilebilir.

Gliadinlerin aksine lizin ve triptofan içerirler. Dolayısıyla gliadinlerin kalitesini arttıırırlar.

(4) Prolaminler (Gliadinler): Genellikle tohumlarda bulunur. Saf alkolde ve suda çözünmezler. Unlardan %50-90'lık alkolle ekstrakte edilebilir. Bol prolin içerir (prolamin adının nedeni !). Gln de boldur. Lys yok, Arg ve His çok azdır. Değeri düşük bir proteindir. Çölyak hastalığı gliadin intoleransından kaynaklanır. Tahıllardan yalnız pirinçte yoktur.

Glutenin + Gliadin= buğday gluteni

(5) Protaminler: Basit proteinlerdir (büyük peptidler!). 14-20 kadar peptid bağı vardır. Bazik yapıdadır. Hidrolize olunca bazik amino asitleri (His, Arg, Ornitin) verir. Kükürtlü amino asit içermez.

(6) Histonlar: Bazik yapıdadır. Arg ve His çoktur. Trp yok. Kükürtlüleri çok az. Zor koagüle olur.

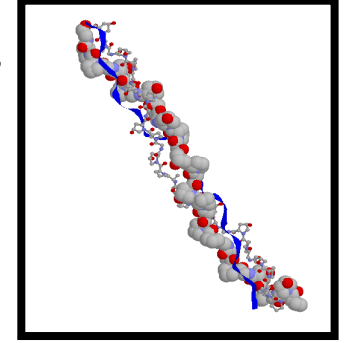
Timusta, lenfositlerde ve karaciğerde boldur.

Fibröz (çözünmez) Proteinler

Skleroproteinler, skeletal proteinler, çözünmez proteinler de denir.

(1) Kolajenler: Jelatin yapımı için önemlidir. Suda çözünmez, sindirim enzimlerinden etkilenmez. Çok hidroksiprolin içerir. Bağ doku, kemik, kıkırdak vb. bulunur.

Jelatin: Gly, Pro, Hpro, Arg vardır. Trp, Tyr yoktur.



Kolajen

(2) Keratin, Fibrin, Myosin, Elastin, Epidermin: Suda çözünmez veya çok az çözünür. Çok fazla Cys (>%17) içerir (yanık saç kokusu!). Özellikleri kolajenlere benzer. Saç, tırnak, yün, boynuzun yapı taşıdır.

• BİLEŞİK PROTEİNLER

- Konjuge protein, hetero protein ve proteid de denir.
- Basit protein ve buna bağlı protein olmayan maddeden oluşur. Protein olmayan gruba prostetik grup denir.
- **Fosfoproteinler:** Prostetik grubu fosforik asittir. (H_3PO_4). Bu grup proteine asit karakter verir. Asitleştirme sonucu koagule olur. En bilinen örnek Kazein (süt pr.)'dir. Yumurtadaki ovovitellin de bu gruptadır.
- **Lipoprotein:** Kovalent olmayan bağlı lipid-protein kompleksidir. **Proteinlerin** çözünürlük özelliklerine sahiptir. Hücre zarında, yumurta sarısında (lipovitellin) ve kanda bulunur.
- **Proteolipidler:** Kovalent olmayan bağlarla bağlı lipid-protein kompleksleridir. **Lipidlerin** çözünürlük özelliklerine sahiptir. Myelin (sinir hücreleri) ve lipovitelinin (yumurta sarısı)

- **Glikoproteinler ve Mukoproteinler (mukoidler):** Basit protein + karbonhidrat kompleksleridir. Prostetik grupları genellikle n-asetil glukozamin, galaktoz amin gibi aminoşekerler olabilir.
- Glikoproteinlerde amino şeker miktarı < %4
- Mukoproteinlerde amino şeker miktarı > %4

- Glikoproteinler: deri/kıkırdak/kemik/bağ doku/ yumurta akı/serum/idrar/tükürük/mide sıvısı/gözyaşı
- Mukoproteidler: Mukoz (yapışkan) yapıdadırlar. Ağız/burun/nefes borusu/mide
- **Nükleoproteinler:** Nükleik asitlerle (DNA, RNA) basit bazik proteinlerin (protaminler, histonlar) yaptıkları tuzlardır. Prostetik grup nükleik asit olan birleşik proteinlerdir. Önemli düzeyde fosfor içerir. Asit yapıdadır ve hücre çekirdeğinin temel elemanıdır.

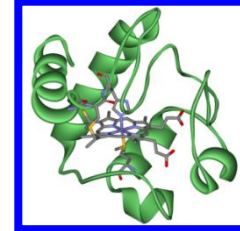
- **Kromoproteinler:** Prostetik grubu düşük molekül ağırlıklı pigment veya pigment benzeri yapılardır. Prostetik grup genellikle bir metal içerir. Pigmentler genellikle porfirin yapıdadır (hem, klorofil gibi)

Örneğin:

hemoglobinde: prostetik grup heme, metal demirdir.

kloroplastinde: klorofil ve magnezyumdur.

sitokromda: heme ve demir



sitokrom

Metaloproteinler: Prostetik grup metaldir.

Örneğin:

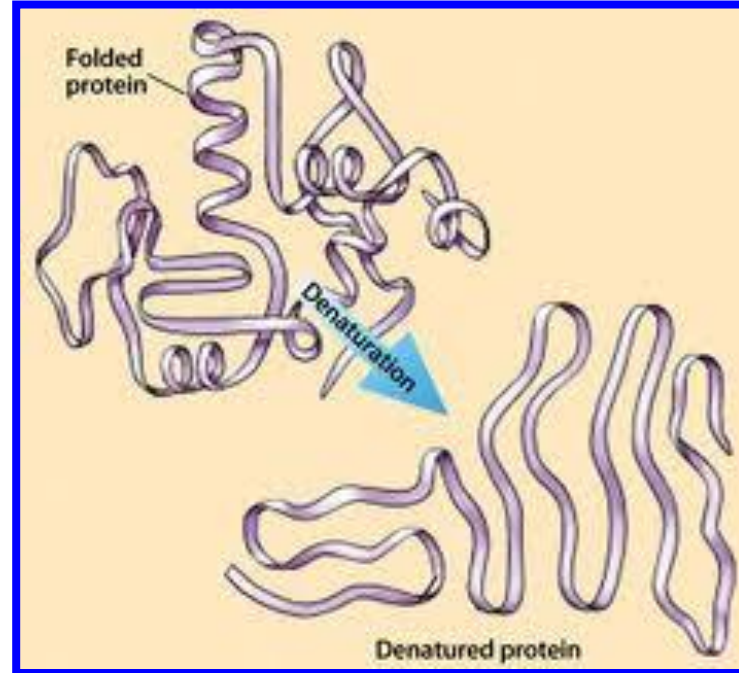
tirozinazda: bakır

ksantinoksidazda: molibdendir.



Protein Denaturasyonu

- Bazı etkenler nedeniyle proteinlerin (veya nükleik asitlerin) dördüncül ve ikincil yapılarının bozulmasıdır. Bu etkenler:
- Sıcaklık,
- Asit veya alkaliler,
- Organik solventler (alkol, kloroform)
- Bazı küçük moleküllerdir [üre, deterjanlar, bazı tuzlar (sülfat, fosfat, florid vb.)]
- Çok yüksek basınç



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

• Denaturasyon sonucunda:

- Çözünürlük azalır
- Su bağlama kapasitesi değişir
- Biyolojik aktivite kaybı oluşur
- Toksinler tahrip olur
- Sindirilebilirlik artar
- Viskozite artar
- Kristalize olabilirlik kaybolur

• İnsan Beslenmesinde Proteinlerin Fonksiyonları

- Proteinler enzim, hormon ve bağışıklık sisteminin parçasıdır (antibodyler).
- Vücudun sıvı, asit-baz dengesini sağlar.
- Oksijen, vitamin ve mineralleri vücutta gereken yerlere taşır.
- Kolajen, keratin gibi yapı proteinleri; kemik, diş, saç, derinin dış kısmının oluşumunda yer alır.
- Kan damarları vd. yapıların korunmasında yer alır.
- Enzimler proteinlerdir. Proseste değişmeksizin kimyasal reaksiyonlara katılırlar.
- Hormonlar da (kimyasal mesaj ileticiler) protein yapısındadır. Bir ya da birden çok hedef doku ve organda görev yapar. Önemli düzenleyici rolleri vardır. Örneğin insülin 51 amino asitten oluşmuş bir proteindir ve kan şekerini ayarlar.

- Vücut antibodiler (dev protein molekülleri) üretir. Bunlar bakteri ve virüslerle savaşıır. İmmunoproteinler (immunoglobulinler, antibodyler) antijenlere bağlanıp onları inaktive eder.
- Proteinler vücudun sıvı ve elektrolit dengesini korumaya yardımcı olur. Vücudun üç önemli sıvı bölgesinde (hücre içi, hücre dışı ve damar içi) yeterince sıvı ve mineral bulunmasını sağlar.
- Proteinler vücut sıvılarının asit ve baz dengesini sağlar. Örneğin kan pH'sının 7.4 olması gerekir. Kan akımına madde taşımada proteinlerin rolü vardır. Örneğin lipoproteinler kanın yağ ve kolesterol akışında yer alırlar.
- Proteinler enerji için kullanılabilir, ancak iyi bir enerji kaynağı olarak düşünülmmez ve son önceliklidir.

Özetlenirse, proteinler:

Hücre onarımı /Hormon-enzim üretimi /Sıvı dengesi/ Enerji sağlama

fonksiyonlarını görür.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

KARBONHİDRATLAR

- Karbonhidratlar (KH) bitkilerde kuru maddenin %90'dan fazlasını oluşturur. Doğada boldur, gıdaların en yaygın bileşenidir.
- Çok farklı molekül yapısında boyutta ve şekildedir.
- Kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri de çok farklıdır.
- Kimyasal ve biyokimyasal modifikasyona yatkındır ve dolayısıyla özellikleri ve kullanım alanları genişletilebilir.
- Nişasta, laktoz, glukoz, früktoz ve sukroz insanlarca sindirilebilir ve alınan toplam kaloringin %70-80'i bu bileşiklerden kaynaklanır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Karbonhidrat terimi genel bir elementer kompozisyonu ifade eder. Bu kompozisyon $C_x(H_2O)_y$ formülündedir ve **H:O** oranı **suda olduğu** gibidir. (KARBONLU SU-Karbonhidrat)
- Karbonhidrat olmadığı halde formüle uyan bileşikler vardır: CH_2O : Formaldehit, $C_2H_4O_2$: asetik asit.
- Bazıları bir tür şeker oldukları halde yapıya uymaz: Amino şekerler. (örn. glukoz amin- $C_6H_{13}NO_5$).
- Canlı organizmaların yapısındaki bazı doğal karbonhidratlar bu formüle uymaz. (örn. DNA'nın yapısında yer alan **deoksiriboz**- $C_5H_{10}O_4$)
- Çoğu KH'lar basit veya modifiye şekerlerin oluşturduğu oligomer veya polisakkarit formdadır.
- Düşük molekül ağırlıklı KH'lar genellikle polimerlerin dekompozisyonu sonucu oluşurlar.

KARBONHİDRATLARIN SINIFLANDIRILMASI

- ♦ **Monosakkaritler** – Yapılarında birden fazla OH içeren basit yapılardır. Karbon atomu sayısına (3, 4, 5, 6) göre **trioz**, **tetroz**, **pentoz** veya **heksoz** olarak adlandırılır.
- ♦ **Disakkaritler** - 2 monosakkarit kovalent bağla bağlanmıştır.
- ♦ **Oligosakkaritler** – birkaç monosakkarit kovalent bağla bağlanmıştır.
- ♦ **Polisakkaritler** – Monosakkarit veya disakkarit zinciri içeren polimerlerdir.

Monosakkaritler

- Daha basit KH'lara parçalanamayan KH'lardır ve **Basit Şekerler** olarak da adlandırılır. Monomerik üniteler birleşerek daha büyük yapıları oluştururlar.
- Yapılarında **asimetrik (kiral)** karbon atomu içerirler.
- D-glukoz kombine formları (başta selüloz) da göz önüne alındığında doğada en bol bulunan organik bileşiktir. D-glukoz hem aldehit hem polyoldür. 1. karbondan aldehit yapı içerir.
- Monosakkaritler yapılarında aldehit veya keton grubu içermelerine göre aldoz veya ketoz olarak adlandırılır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Monosakkaritlerin Sınıflandırılması

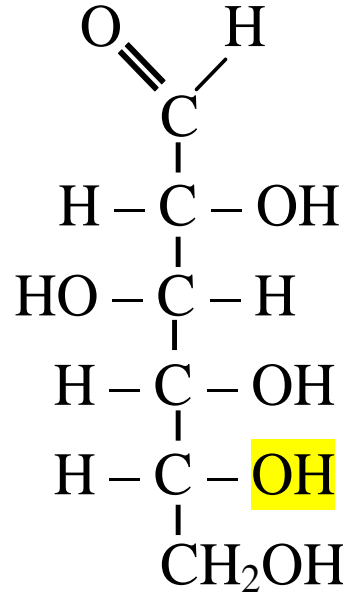
KARBONİL GRUP ÇEŞİDİ		
C ATOMU SAYISI	ALDOZ	KETUZ
3	Trioz	Triuluz
4	Tetroz	Tetruluz
5	Pentoz	Pentuluz
6	Heksoz	Heksuluz
7	Heptoz	Heptuluz
8	Oktoz	Oktuluz
9	Nonoz	Nonuluz

- Bir bileşiğin adında **ose** eki varsa **şeker** olduğunu gösterir.
- Glukoz açık olarak yazıldığında aldehit grubu 1. karbondur ve en üsttedir.
- Birincil OH grubu 6. karbondur ve en alttadır. Diğer ikincil hidroksil grupları 2, 3, 4 ve 5. C atomuna bağlıdır ve tümünde farklı gruplar bağlıdır.

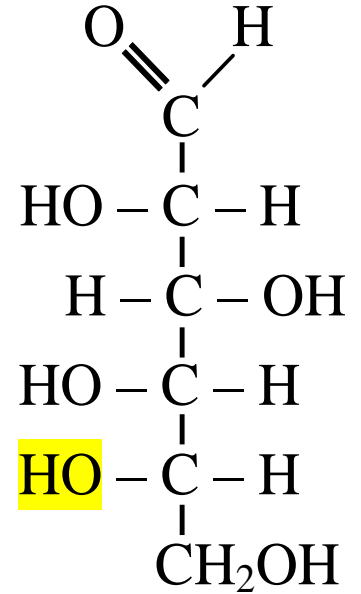
Şekerlerin Adlandırılması

Birden fazla asimetrik karbon atomu (ACA) içeren şekerlerde aldehit veya keton grubuna en uzak ACA'na bağlı OH grubunun yönü D veya L olma durumunu belirler.

Doğal şekerlerin çoğu D formdadır.



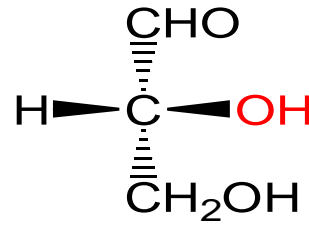
D-glukoz



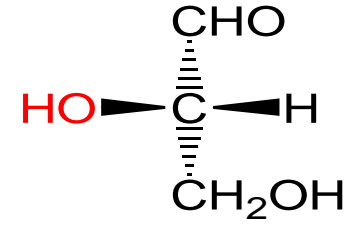
L-glukoz

D ve L Formları

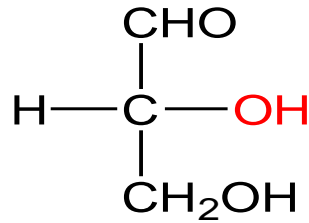
D veya L formda olma durumu asimetric karbon atomuna bağlı OH grubunun bulunduğu taraf ile ilgilidir. (Gliseraldehit: Üç karbonlu en basit aldoz)



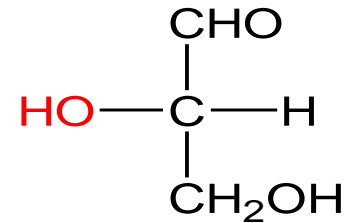
D-glyceraldehyde



L-glyceraldehyde



D-glyceraldehyde



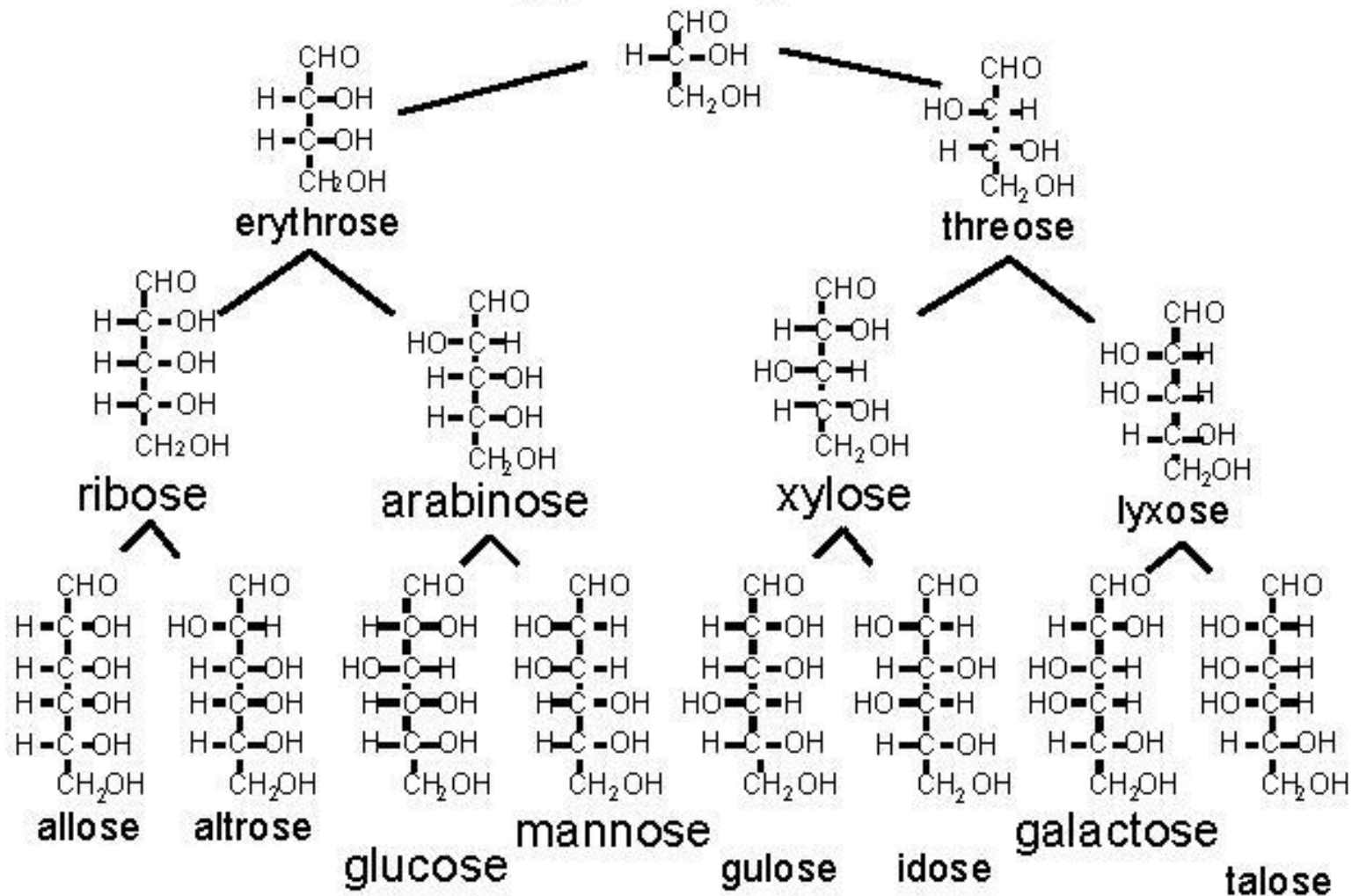
L-glyceraldehyde

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

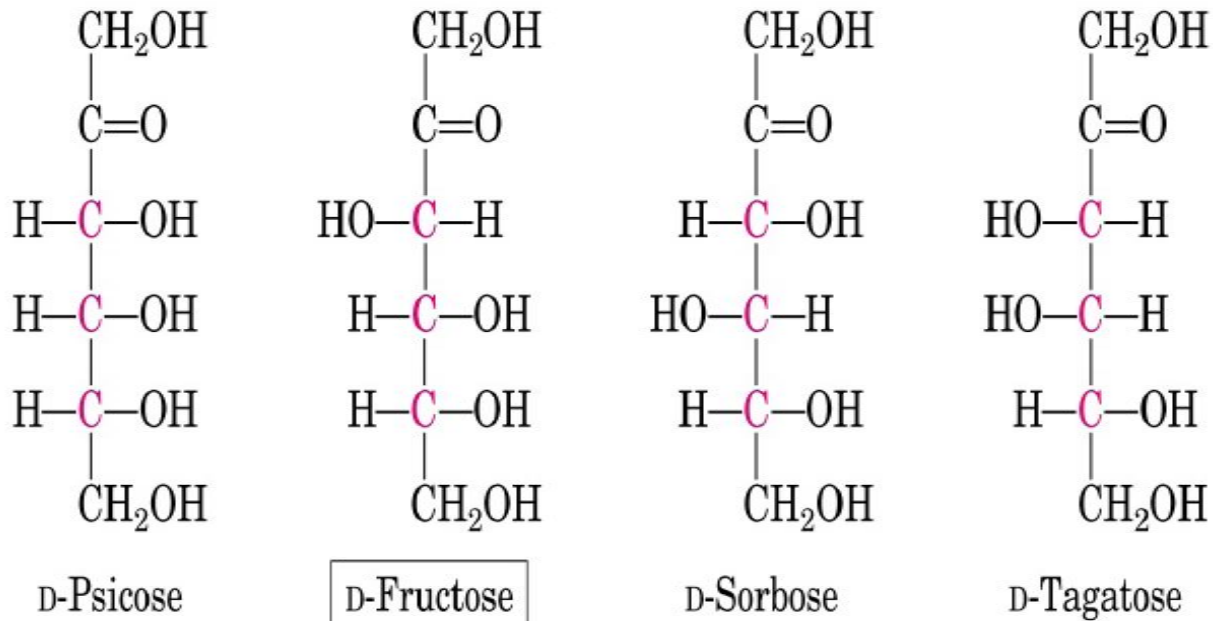
- Doğal olarak bulunan glukoz D formdadır. Bunun ayna görüntüsüne L-glukoz denir.
- Her kiral atomun ayna görüntüsü olacağından 2^n sayıda düzenleme söz konusudur. Böylece 6 karbonlu bir aldozun (örn. glukoz) 4 kiral atomu olduğundan $2^4=16$ farklı şeker oluşturma olasılığı bulunur.
- Bunların sekizi D- serisi, diğer sekizi ise bunun ayna görüntüsü yani L-serisidir.
- OH grubu içeren en büyük sayılı (bu durumda 5. KARBON) C atomunun OH grubu SAĞ'da ise D-şeker, solda ise L- şekerdir.

D-Aldose Tree

glyceraldehyde



Six carbons



D-Ketoses (b)

Früktoz= Levüloz= D-arabino-hexulose

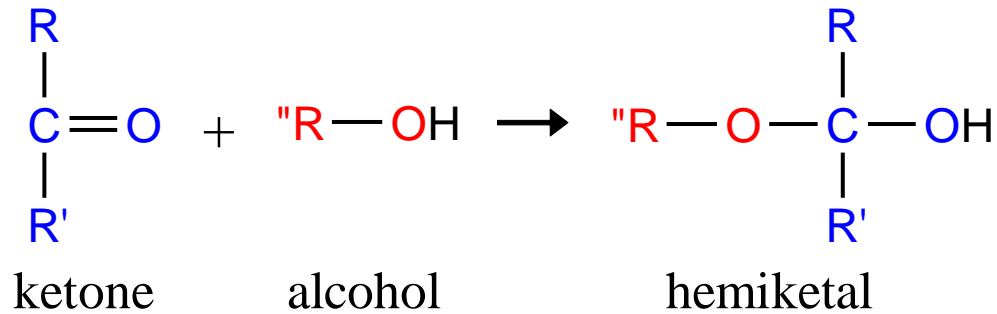
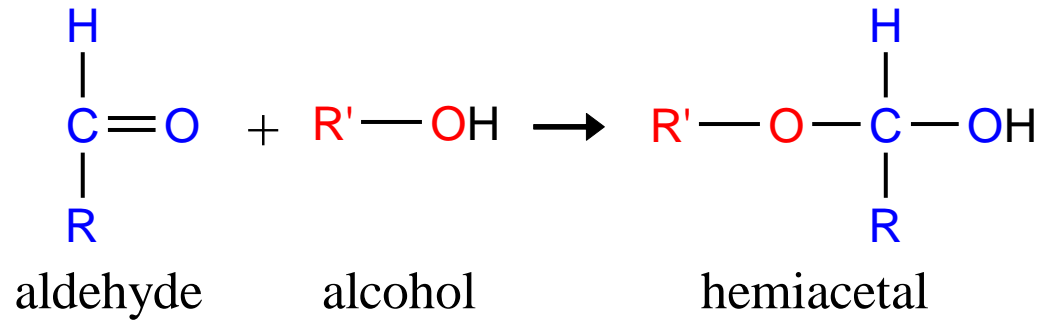
Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- D-glukoz ve 6 C içeren tüm şekerler heksozlar olarak adlandırılır. Aldo şekerler, özellikle de aldoheksozlar doğada çok yaygındır.
- 3 C atomu içeren 2 aldoz bulunur. Bunlar:
 - D-gliseraldehit (**D-gliseroz**)
 - L-gliseraldehit (**L-gliseroz**)'dur ve sadece 1 adet kiral atom içerirler.
- 4 C atomu içeren tetrozlar (**ALDO ŞEKER**) 2 adet kiral C atomu içerir ve toplam 4 izomeri vardır. (D- ve L-eritroz ve D- ve L- treoz)
- 4C atomu içeren tetrolozlar (**KETO ŞEKER**) ise 1 adet kiral C atomu içerir ve toplam 2 izomer söz konusudur (D ve L eritrüloz)
- 5 C atomu içeren aldo pentozlar 3 kiral C atomu içerir. 2^n formülüne göre sekiz izomeri vardır. Bunlar
 - 4 adet D ve 4 adet de L formunda olmak üzere arabinoz, likoz, riboz ve ksiloz'dur.
- 5 C atomu içeren **keto pentozlar** 2 kiral atom içerir ve toplam 4 şeker bulunur. Bunlar ribuloz ve ksiluloz'un D ve L formlarıdır.
- 6 C'lu aldo heksozların 4 kiral atomu 16 izomeri (Bkz. yukarıdaki şekil)
- 6C'lu keto heksozların 3 kiral atomu vardır ve 8 izomeri vardır. (Bkz. yukarıdaki şekil)

Hemiasetal ve hemiketal oluşturma

Bir aldehit bir alkolle reaksiyona girer ve hemiasetal oluşturur.

Bir keton bir alkolle reaksiyona girer ve hemiketal oluşturur.

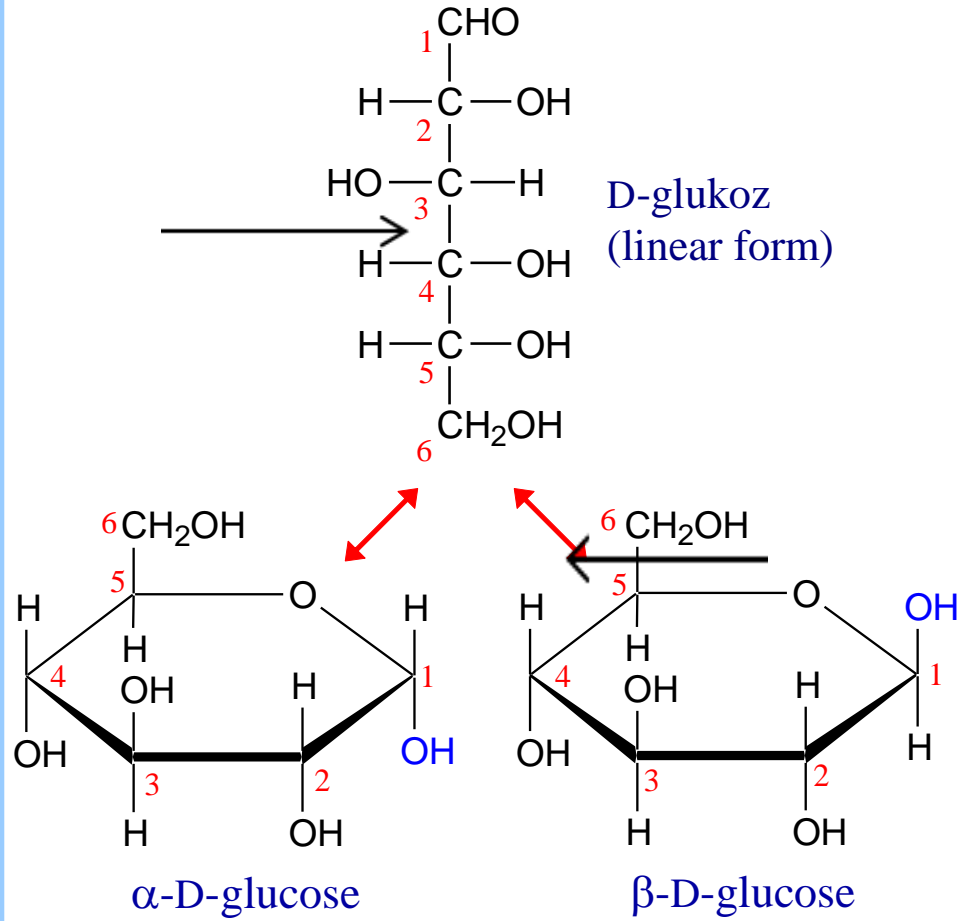


Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

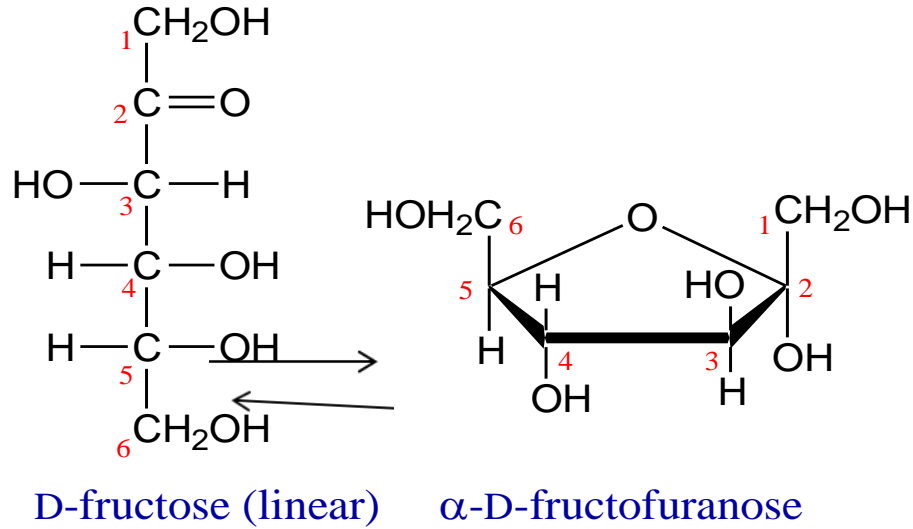
Pentozlar ve heksozlar halka form oluşturabilir.

Glukozda C1'deki aldehit grubu ve C5'teki OH grubu birleşerek 6 karbonlu bir piranoz halkası oluşturur.

Şekerlerin bu halka yapıda gösterilişlerine Haworth projeksiyonu adı verilir.

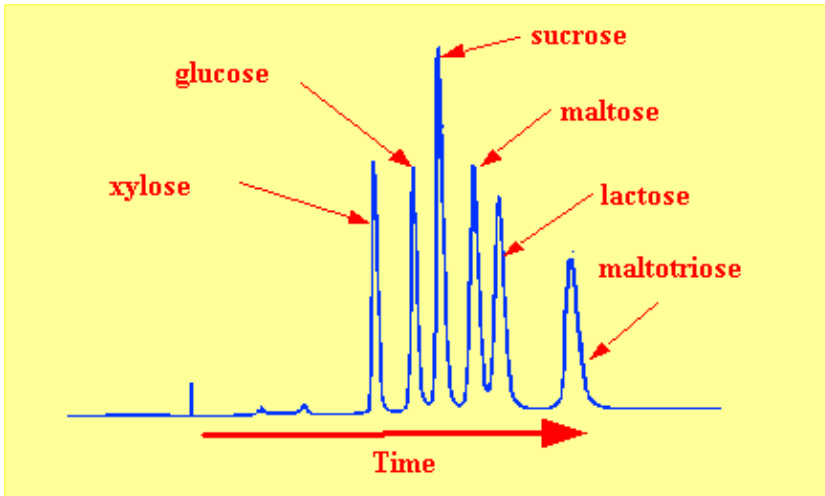


Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

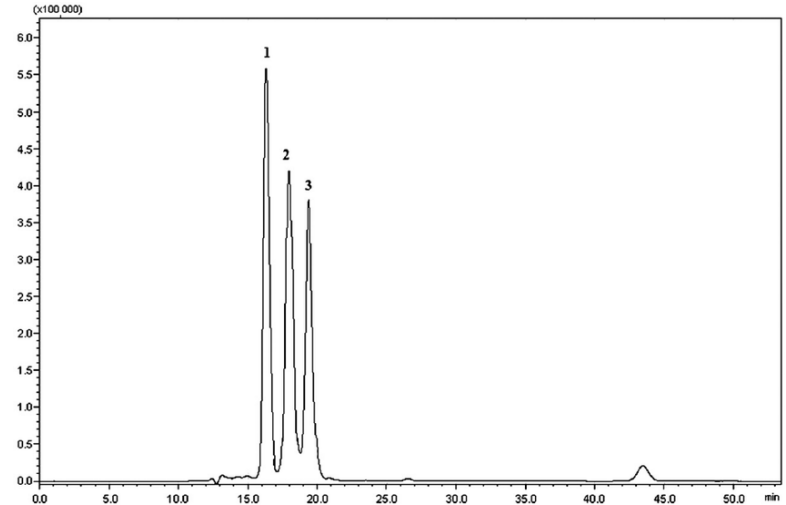


Früktozda ise :

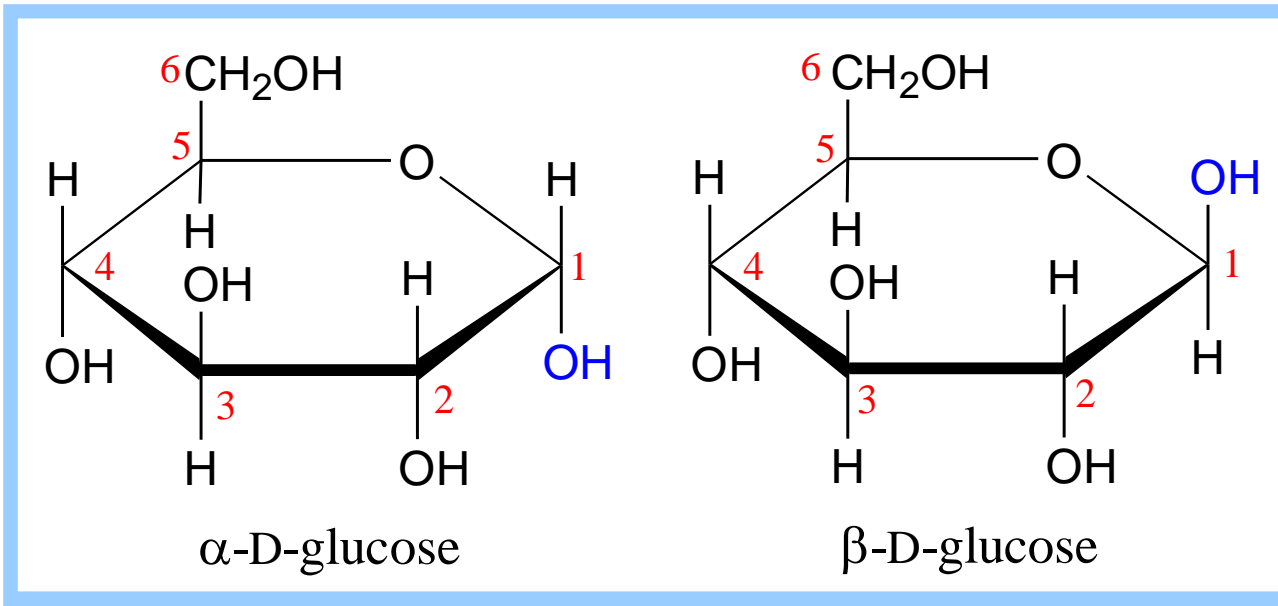
- ◆ 6-üyelü piranoz halkası (C2'deki keto grubu ile C6'daki OH birleşir) VEYA
- ◆ 5-üyelü furanoz halkası (C2'deki keto grubu ile C5'deki OH birleşir).



Kırılma indeksi (RI) detektörle elde edilmiş bir HPLC kromatogramı



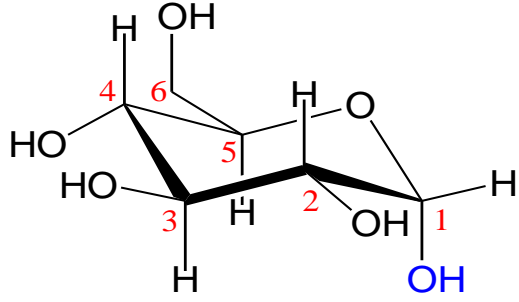
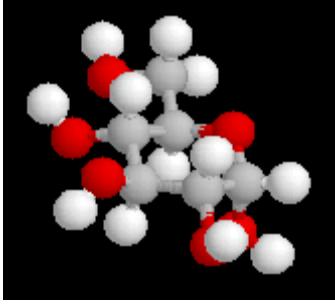
Kozan çeşidi portakalda şekerler (1) Sukroz, (2) Glukoz, (3) Früktoz.



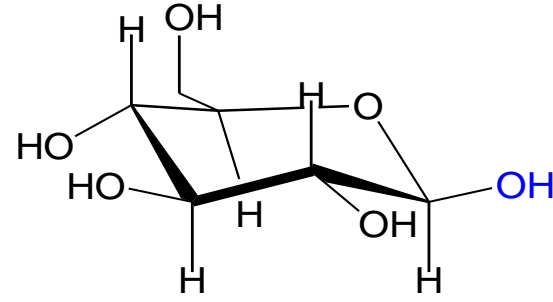
Glukozdaki halka oluşumu **C1**'de yeni bir asimetric merkez oluşumuna yol açar. Bu iki stereoizomerlere **anomerler** denir (α ve β anomerleri)

Haworth projeksiyonundaki halka yapılı şekerler esas olarak uydusal halkalardır ve anomerik C1'deki OH'in yerine göre:

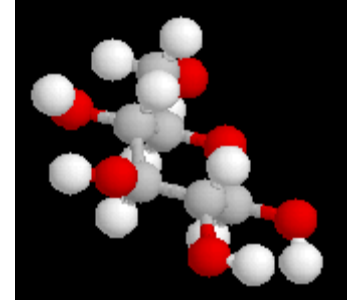
α (OH halkanın altında) ve β (OH halkanın üstünde) olarak adlandırılır.



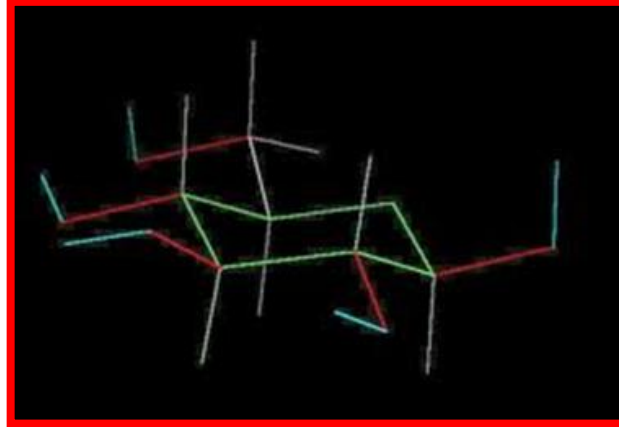
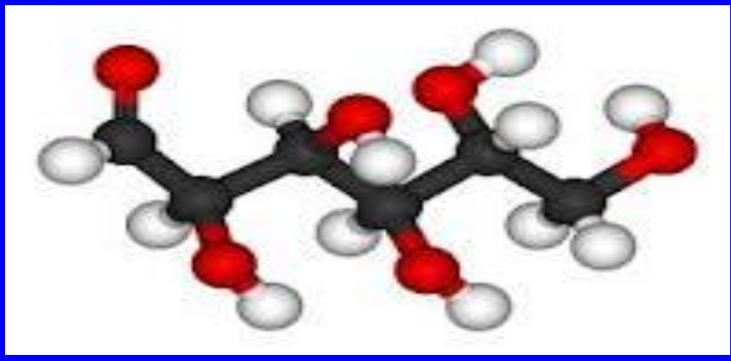
α -D-glucopyranose



β -D-glucopyranose

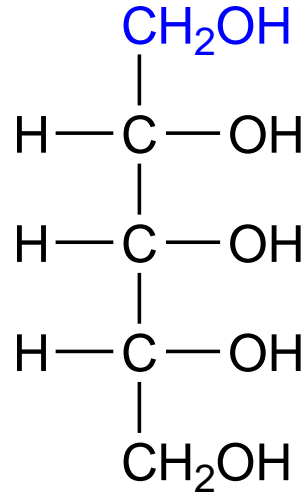


Karbon bağlarının tetrahedral yapısı nedeniyle piranoz şekerler aslında şekerlere bağlı olarak "**sandalye**" veya "**botu**" andırır.

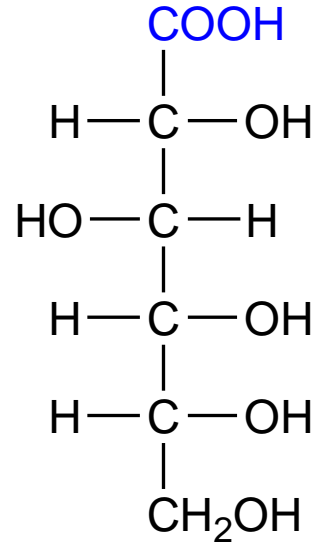


Yukarıdaki şekil glukopiranoz halkanın sandalye görünümüdür ve Haworth projeksiyonundan daha gerçekçidir.

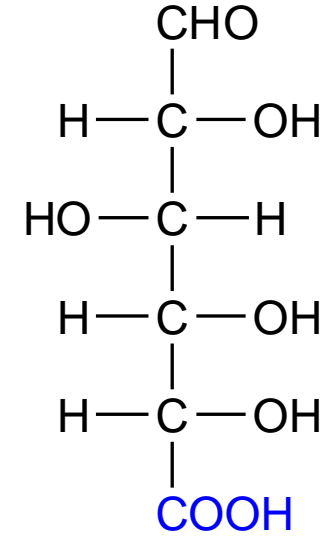
Şeker türevleri



D-ribitol



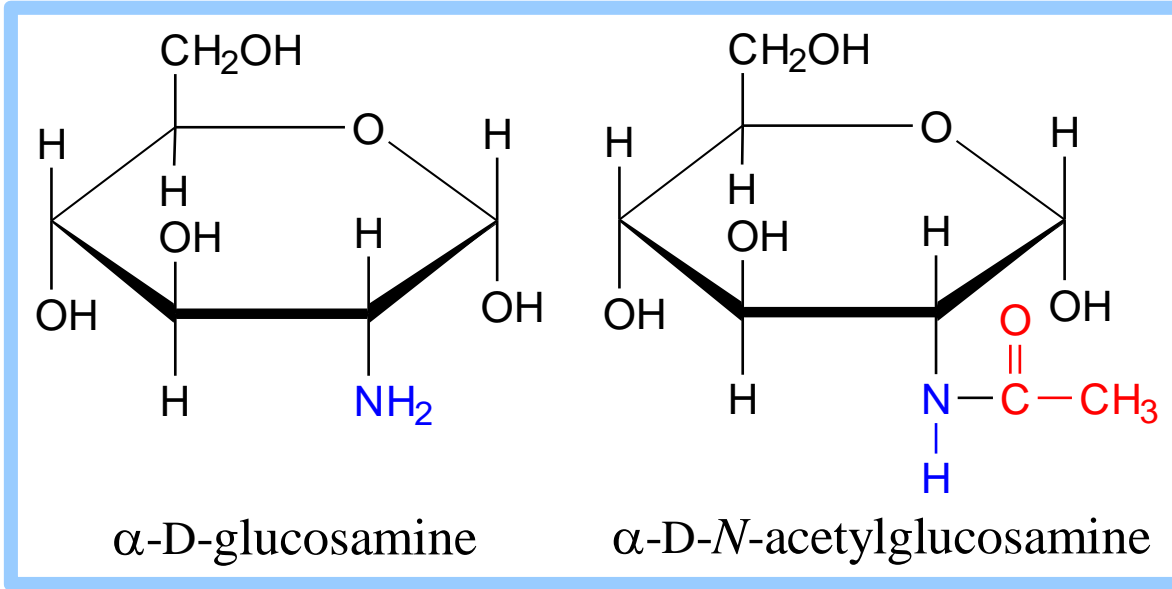
D-gluconic acid



D-glucuronic acid

- ◆ Şeker alkoller - aldehit veya keton grubu yoktur (örn. ribitol).
- ◆ Şeker asitler - C1'deki aldehit veya C6'daki OH grubu karboksilik asite oksitlenmiştir. Örn. glukonik asit, glukuronik asit.

Şeker türevleri (devam)

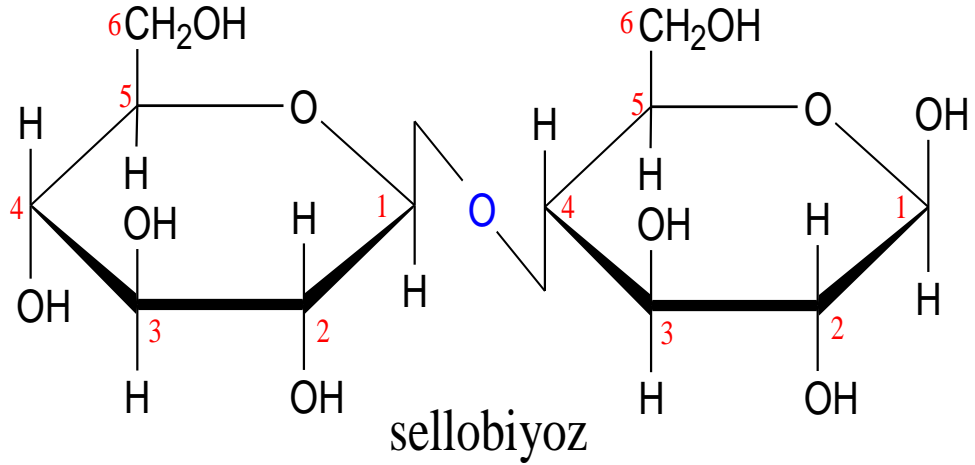
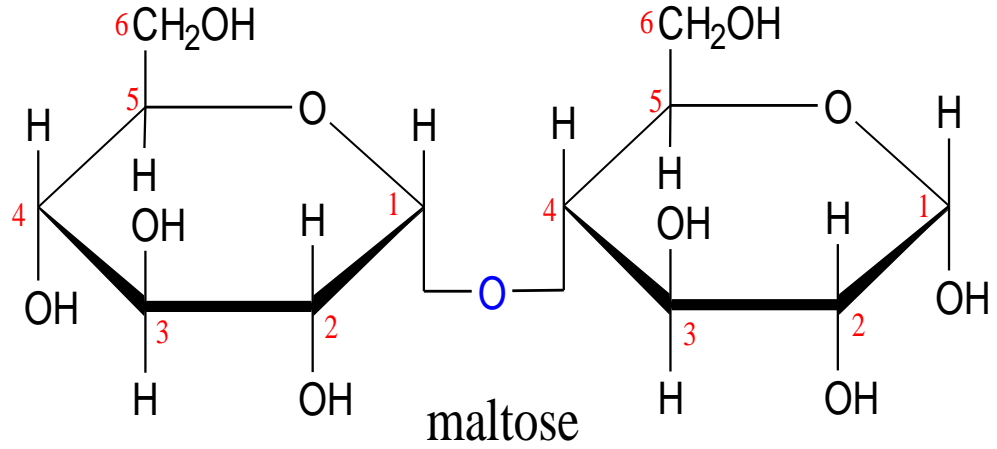


amino şeker : yapıdaki bir OH grubunun yerini amino grubu almıştır. Örn. glukozamin.

Amino grubunun asetillenmesi de söz konusu olabilir. Örn. N-asetil glukoz-amin.

Disakkaritler

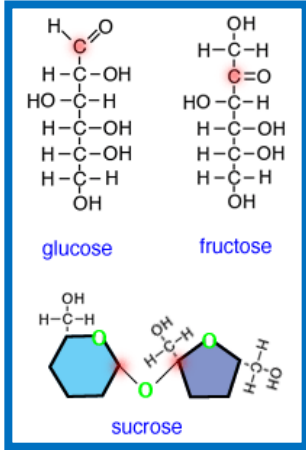
Maltoz, nişastayı oluşturan bileşiklerdendir (örn. amiloz). Yapıda iki glukoz molekülü arasında C1-C4 arasında $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glikozit bağı bulunur. İndirgen şekerdir. Arpanın malta dönüşümü sırasında oluşur. Maltoz indirgenerek maltitol elde edilir (diyet çikolata vs. kullanılır)



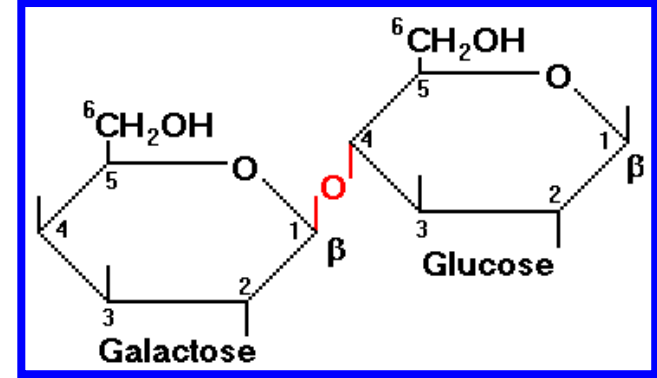
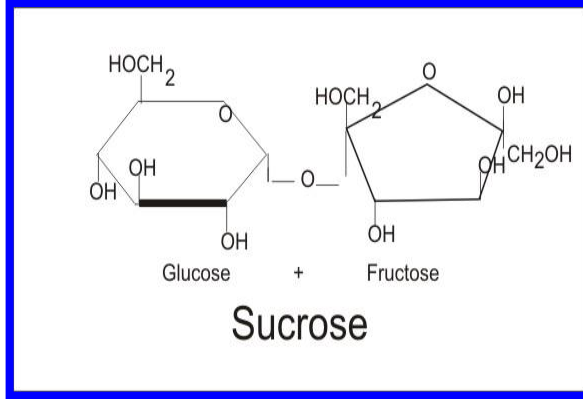
Sellobiyoz, ise selülozun parçalanma ürünüdür. Buradaki bağ $\beta(1 \rightarrow 4)$ bağıdır.

Diğer disakkaritler:

- ◆ **Sukroz** (sakaroz, çay şekeri): Glukoz ve früktoz birbirine $\alpha(1\rightarrow2)$ bağı ile bağlanmıştır. Sukrozun tam adı α -D-glucopiranozil-(1 \rightarrow 2)- β -D-früktopiranoz'dur. Tüketimin önemli kısmı doğrudan değil, diğer gıdalarla oluşur. Enzimlerle veya asitle hidrolize edilirse invert şeker oluşur. İndirgen değildir.



Sukroz



Laktöz

Laktöz (süt şekeri): Galaktoz ve glukoz birbirine $\beta(1\rightarrow4)$ bağı ile bağlanmıştır. Tam adı β -D-galaktopiranozil-(1 \rightarrow 4)- α -D-glukopiranoz'dur. (İnek sütü %4.5, anne s. %7, kalorinin %40'ı). Fermente süt ürünlerinde miktarı azalır. B-galaktozidaz enzimi eksikse «*laktöz intoleransı*» görülür. Laktöz ince barsakta enzimle parçalanacağına kalın barsakta anaerobik parçalanır, laktik asit ve kısa zincirli asitler oluşur, gaz oluşur, kramplar ortaya çıkar. Önlem olarak şunlar yapılabilir: Laktöz fermente edilir, süte laktaz katılır, sütle birlikte β -galaktozidaz alınır.

Polisakkaritler:

Monosakkaritlerin polimeridirler. 10-20 ünite ise oligosakkarit, daha fazla ise polisakkarit denir.

Çoğu polisakkaritte monomer sayısı 200-3000 kadardır. Selülozda 7 bin -15 bin, amilopektinde 60 bin. Doğadaki KH'ların kütleli olarak >%90'ı polisakkaritlerdir. (Polisakkaritler için genel olarak GLİKANLAR denir).

Glikozit ünitelerinin hepsi aynı monomerden oluşmuşsa homoglukan denir (Örn. nişasta, selüloz).

Farklı ise heteroglukan denir. Bunlarda farklı şekerler peş peşe dizilebilir (örn. algin) veya biri diğerine dal yapar (guar, LBG).

Glikanlardaki her bir şeker ünitesi su bağlama yeteneğindedir ve çoğu ortamda su olduğunda hidrate olur, su alır, şişer ve genellikle kısmen veya tamamen çözünür.

Polisakkaritler diğer düşük molekül ağırlıklı kh'lar gibi gıda sistemindeki suyun hareketliliğini kontrol ve modifiye eder.

Su ve polisakkaritler gıdanın başta tekstür olmak üzere pek çok fiziksel özelliğini kontrol eder. Dondurulmuş gıdalarda tekstürün korunmasına yardım eder. Polisakkaritlerde hidrojen bağı ile bağı ile bağı su, dondurulamayan su olarak adlandırılır. PS'ler çözündükleri sıvıların osmolaritesini ve dolayısıyla donma noktasını fazla etkilemezler.

Polisakkaritlerin çoğu heliks yapıdadır. Selüloz gibi bazı düz yapılı homoglukanlar düz-kurdelemsi yapıdadır.

Pek çok PS jel oluşturmak, akışkanlık özelliklerini ve tekstürü modifiye ve kontrol etmek amacıyla kullanılır.

Kullanım oranı genelde %0.25-0.5 kadardır.

PS çözeltileri iki tip Non-Newtonian akış oluşturur:

1- Pseudoplastik: Kuvvet arttıkça viskozite azalır-genelde yüksek molekül ağırlığındakiler bu tip akış oluşturur.

2- Tiksotropik :Viskozite azalması hemen ortaya çıkmaz.

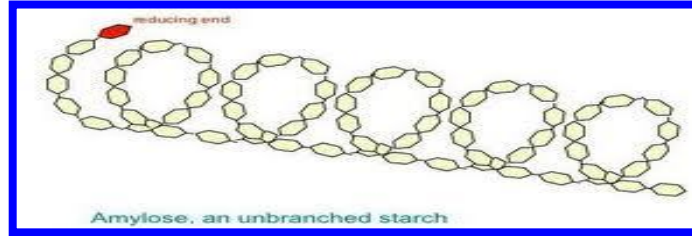
Pek çok gum'da sıcaklık artışı viskoziteyi azaltır. Soğuyunca tekrar yükselir. Gıda proseslerinde bu durum dikkate alınmalıdır (*ksantan hariç*).

Polisakkaritler hidrolize olabilir. Bu, proste veya depolamada oluşabilir. Glikozit bağları asit veya enzimlerle de parçalanabilir. NBS üretimi böyle yapılır. Özellikle asidik gıdaların termal prosesinde istenmeyen viskozite azalmaları oluşabilir. Daha fazla polimer kullanılmalıdır.

NİŞASTA

Tüm KH'lar arasında en önemli yere sahiptir. Bitkilerde ana gıda depolama formudur ve insanların tükettiği kalorisinin %70-80'i nişastadan kaynaklanır. Ticari nişasta mısır, patates, pirinç ve buğdaydan üretilir. Nişasta ve modifiye nişastanın gıda endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanı vardır.

Nişasta granül yapıdadır, suda çok az hidrate olur, suda disperse edilerek düşük viskoziteli bir karışım oluşturur. %35 oranında nişasta içerse bile kolayca karıştırılabilir, pompalanabilir. Isıtılma ile viskozite oluşturur.



Nişasta iki ana polimerin karışımından oluşur.

(1) AMİLOZ: Amilozda glukoz molekülleri $\alpha(1\rightarrow4)$ bağı ile birbirine bağlanmıştır. Düz zincirlidir. Ortalama molekül ağırlığı 10^6 'dır. Çoğu nişastada amiloz oranı %25 civarındadır.

(2) AMİLOPEKTİN: yapısında asıl olarak $\alpha(1\rightarrow4)$ bağı ile bağlı zincir ve bunun yanı sıra $\alpha(1\rightarrow6)$ şeklinde dallanmış yapılar içerir.

Dallar genelde aşağıda gösterildiğinden çok daha uzundur. Çok büyük ve dallı bir moleküldür. Molekül ağırlığı 10^7 - 5×10^8 , polimerizasyon derecesi ise (DP): 60.000-3.000.000 arasında değişir. Muhtemelen doğadaki en büyük moleküldür. Genelde nişastanın %75'ini oluşturur. Tamamen amilopektinden oluşan nişastalar da vardır. Bunlara mumsu (waxy) nişasta denir.

Dallanmalar kompakt bir yapı oluşturur ve çoklu zincirler oluşturur. Bu zincirler uçlarından itibaren enzimatik parçalanmaya uğrayabilir.

Granüller aynı kaynaktan bile gelseler farklı boyut şekillerde olabilir (Pirinç 1-9, ortalama 2 mikron; patates 100 mikrona kadar). Kök ve yumru nişastaları tohum nişastalarından daha iridir, az yoğundur, kolay pişer. Tüm ticari nişastalar kül, lipid ve protein içerir. Patates nişastası fosfor (600-1000 ppm) içerir. Tahıl nişastaları hiç fosfor içermez veya çok azdır.

Zedelenmemiş nişasta granülleri soğuk suda çözünmez, ancak suyu emebilir ve hafifçe şişer. Kurutulunca eski haline döner. Suda ısıtılınca granüller şişer, sıcaklık arttıkça jelatinizasyon artar (mısır n. 62 (başlama) - 80 (bitiş), patates n. 58-85 ve buğday n. 52-85 °C'de jelatinize olur.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

NİŞASTANIN HİDROLİZİ

- Nişasta asitlerle veya enzimlerle hidrolize edilebilir. Asit hidrolizinde genelde HCl, enzimatik hidrolizde ise *Bacillus* ve *Aspergillus* kökenli bakteriyal ve fungal amilazlar kullanılır.
- Asit hidrolizinde iyice karıştırılan nişastaya HCl püskürtülür. İstenen düzeyde depolimerizasyon oluşana kadar ısıtılır. Sonra asit nötrlenir, yıkanır, kurutulur. Bu madde halen granül yapıdadır. Tam olmayan depolimerizasyon sonucunda maltodekstrinler oluşur. Maltodekstrin düzeyi DE (dextrose equivalent) birimiyle tanımlanır. DE=Nişastanın dekstroza dönüşüm düzeyidir.

DE değeri

Nişastada: 0

Dekstroзда: 100

DE= 20-60 arasında olanlara

katı mısır şurubu denir.

Çabuk çözünür, hafif tatlıdır.

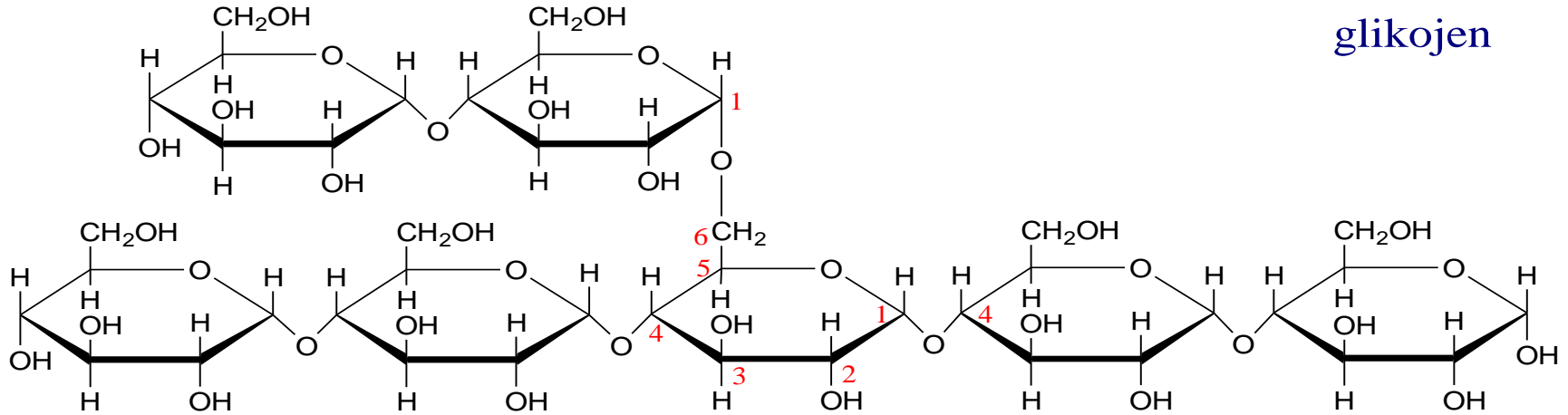
(örn. kahve beyazlatıcısı)

- Hidrolize devam edilirse D-glukoz, maltoz vd. maltooligosakkaritler oluşur. En yaygın şurup DE=42'dir. Bunun kuru maddesi yaklaşık %70'dir.
- DP (degree of polymerization) ise makromolekül içerisindeki monomerik ünitenin sayısını gösterir.
- *DP= Makromolekülün toplam molekül ağı./monomerin molekül ağırlığı*
- *Örneğin*
- *Molekül ağırlığı 10^7 olan amiloz tamamen hidrolize olsa $DP= 10.000.000/180=55555$*
- Hidroliz yoluyla elde olunan şurup genelde gıda endüstrisinde veya biyoetanol üretiminde kullanılır. Gıda endüstrisinde kullanılacaksa, çoğunlukla hidroliz sonucu oluşan glukoz , glukoz izomeraz enzimi ile früktoza dönüştürülür.

GLİKOJEN

Glikojen, hayvansal dokulardaki glukoz depo polimeridir ve yapısı amilopektine benzer. Farklı olarak $\alpha(1\rightarrow6)$ bağlarının sayısı daha fazladır.

Çok dallı yapı sayesinde kasın çalışması sırasında glukozu dönüşüm hızla gerçekleştirir. Hızlı dönüşüm hayvanlarda bitkilere göre çok daha fazla önem taşır.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

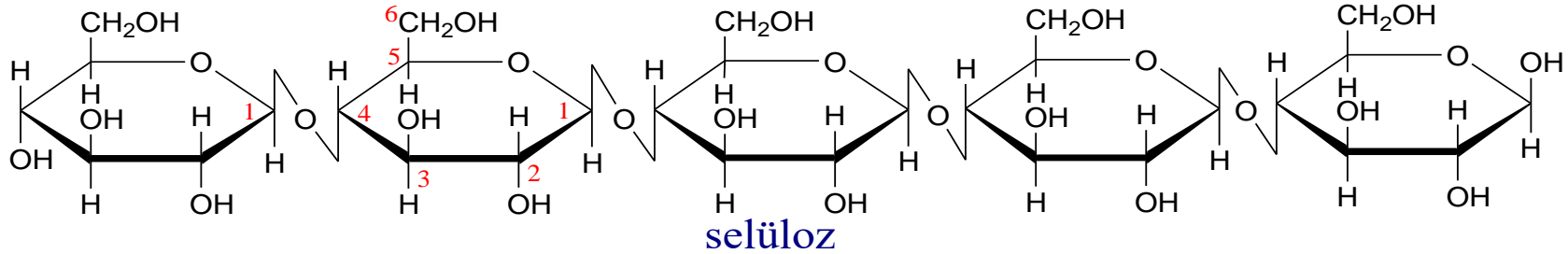
SELÜLOZ

Selüloz hücre duvarının ana bileşigidir $\beta(1-4)$ bağı ile bağlı düz glukoz molekülleri içerir.

Bu bağ sayesinde glukozlar birbirleri üzerine katlanır ve ipliksi yapıları oluşturur. Suda çözünmez, ancak türevlendirme yapılarak gam maddesine dönüştürülebilir.

Bunlar: CMC, MC, hidroksipropil MC.

Selüloz ve bunun modifiye formları diyet fiber olarak etkilidir, çünkü sindirilemez, kalori vermez.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

GUAR VE LOCUST BEAN (LBG) GAM

- Tohum depo PS'dir.
- Guar: Guar fasülyesinden
- LBG: Keçiboynuzu tohumundan elde edilir.

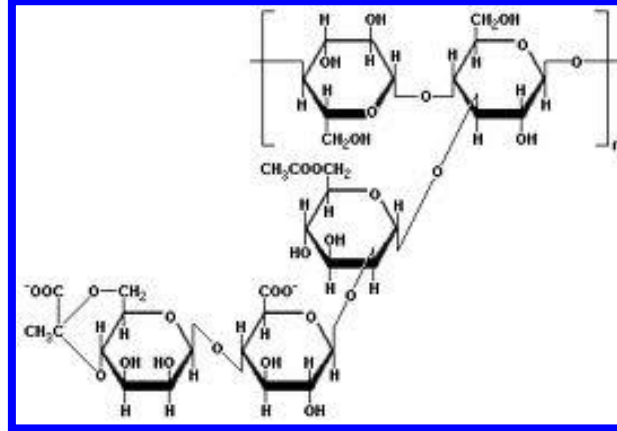


- Guar, en yüksek viskozite verebilen doğal gam'dır. Her ikisinde de ana bileşen galaktomannan'dır.

LBG'nin yapısında daha az dallanma vardır. Her ikisinin fiziksel özellikleri farklıdır. Guar gam daha çok diğer gamlarla (LBG, karragenan, CMC ile) kombinasyon halinde kullanılır. Dünyada üretilen LBG'nin % 85'i dondurma ve dondurulmuş tatlı endüstrisinde tek başına veya kombinasyon halinde kullanılır.

KSANTAN GAM

- *Xanthomonas campestris* adlı bakteri üretir. Üretim fermantasyon tanklarında yapılır. Molekülün ana yapısı selülozun aynısıdır. Bu ana iskelete O-3 pozisyonunda asetilli bir trisakkarit ünitesi bağlıdır.



- Guar gamla sinerjetik etki gösterir, viskozite artar. Gıda endüstrisinde çok yaygın kullanılır, çünkü hem sıcak, hem soğuk suda jel oluşturur.
- Düşük konsantrasyonda bile yüksek viskozite verir. 0-100 °C sıcaklık aralığındaki viskozitesi önemli fark oluşturmaz. Asit sistemlerde stabildir, dondurma ve çözündürme işlemleri jeli etkilemez.

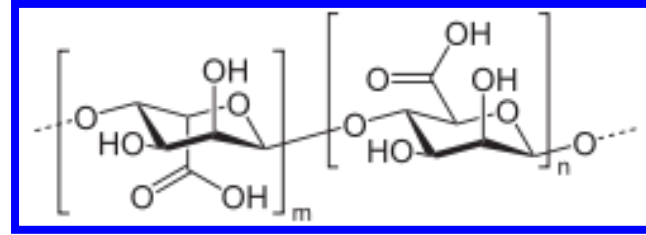
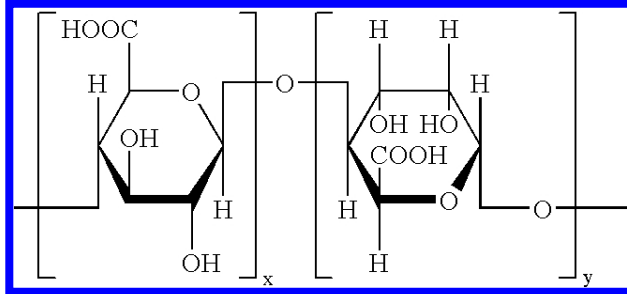
KARRAGENANLAR, AGAR, FURCELLERAN

- Karragenanlar terimi kırmızı denizyosunlarından elde edilen sülfatlı galaktanlar için kullanılır.
- Ekstraksiyonunda seyreltik alkaliler kullanılır ve karragenanın **sodyum** tuzu oluşur. Karragenanlar farklı sülfatlanmış galaktanların karışımından oluşur (iota, kappa ve lambda formları).
- Yüksek viskozite oluştururlar. Geniş bir pH aralığında etkilidir. Diğer iki gam da kırmızı deniz yosunlarından elde edilir. Bu üç gam da esas olarak fırıncılık ürünlerinde nemin yapısı (doku) içerisinde tutulması amacıyla kullanılır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

ALJİNLER

- Ticari aljin, aljinik asitin sodyum tuzudur. Kahverengi denizyosunundan elde edilir.
- İki monomerik üniteden oluşur. β -D-mannopiranozilüronik asit ve α -L-gulopiranozilüronik asit). İki monomerin oranı her zaman eşit değildir. Sadece birini de içerebilir (M blokları veya G blokları) MW: 10.000-600.000. Düşük konsantrasyonda yüksek viskozite oluştururlar

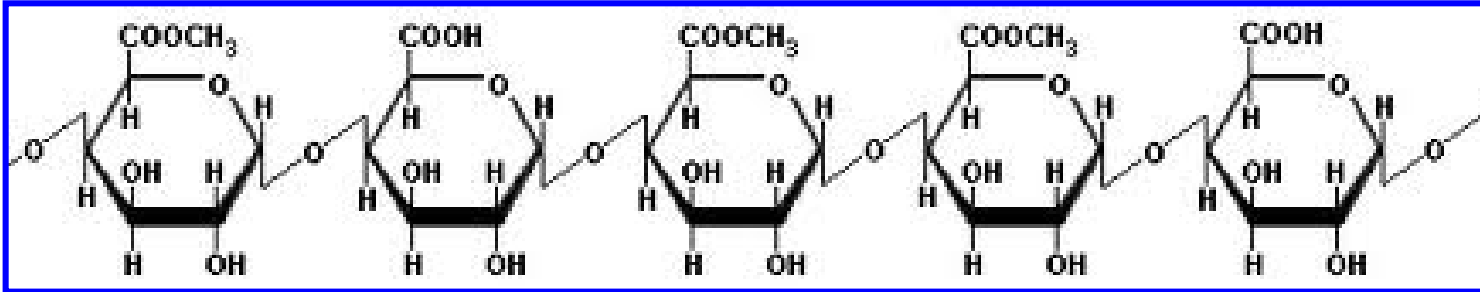


- Aljinatların kalsiyum tuzları çözünmez özellik taşır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

PEKTİNLER

- En yaygın kullanılan gam maddesidir. Bitkisel hücre duvarının yapı maddesidir. Elma ve turunçgil kabuklarından üretilir. Şeker ve asit varlığında sürülebilir jel oluşturur. Bileşimi kullanılan hammadde, üretim tekniği ve sonraki işlemlere göre farklılık gösterir. Dolayısıyla pektin kelimesi bir bileşiği değil bir grubu ifade eder.
- Galakturonoglikanlardır. Yapısındaki bazı galakturonik asitler esterleşmiştir. Üretim koşullarına bağlı olarak kalan serbest karboksilik asit kısmen ya da tamamen nötrlenmiştir (Genelde sodyum ile, ayrıca potasyum, amonyum vs. olabilir).



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- Karboksil gruplarının yarısından fazlası metil grubu ile esterleşmişse bunlara yüksek metoksilli (**HM**) pektin (*high methoxyl*) denir. Kalan karboksil grupları serbest asit (COOH) ve tuz (örn. COONa) formundadır.
- Karboksillerin yarısından azı metillenmişse düşük metoksilli (**LM**) pektin denir.
- Metilenmenin düzeyini, esterleşme derecesi (DE) veya metillenme derecesi (DM) gösterir.
- Pektin amonyakla işlem görürse bazı metil ester grupları (%15-25) karboksamid grubuna dönüşür. Bu da bir tür LM pektindir ve amidlenmiş LM pektin olarak adlandırılır.
- HM pektinler ortamda yeterli asit ve şeker yoksa jel oluşturmaz (ideal pH 2.8-3.5). LM pektinler ise jelleşme için şeker gereksinim duymazlar ve bu nedenle düşük şekerli reçel-marmelat üretiminde kullanılır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

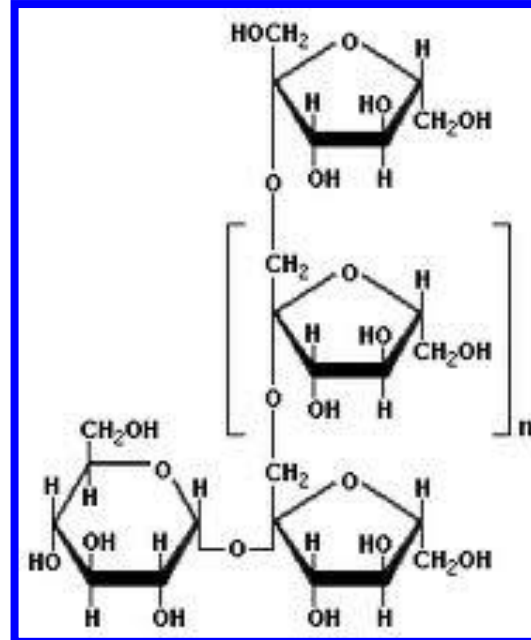
GUM ARABİK (AKASYA GAMI)

- Bitki gövdesinin yaralanması ile oluşur. Karaya gam ve ghatti gam da böyledir. Gum arabik heterojen bir maddedir. İki fraksiyondan oluşur:
 - 1- Polisakkarit zincirinden oluşur, toplamın %70'i
 - 2- Yapının esası proteindir, daha büyük molekül ağırlığındadır.
- Tüm yapının yaklaşık bileşimi şöyledir:
 - D-galaktoz %44; L-arabinoz %24; D-glukuronik asit %14.5;
 - L-ramnoz %13; 4-o-metil D-glukuronik asit %1.5
- Suda kolay çözünür ve bu nedenle gamlar arasında özel bir yeri vardır. %50'ye kadar çözünür. Çok iyi bir emülsiyon stabilizeridir. (özellikle flavor oil in water emülsiyonlarda). Uçucu yağ+gum arabikten oluşan karışım sprey kurutucuda kurutulabilir ve böylece depolama stabilitesi sağlanır.
- Şekerlemelerde şekerin kristalizasyonunun engellenmesi, yağlı bileşiklerin emülsifiye edilmesi ve dağılımı için yaygın olarak kullanılır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

İNÜLİN

- Pek çok bitkide depo karbonhidratı olarak bulunur (soğan, sarmısak, kuşkonmaz, muz, pırasa). Ana kaynak hindiba kökleri ve yer elmasıdır.
- %50'ye varan oranlarda çözeltisi hazırlanabilir. Krem-si-yağsı bir tekstür oluşturur. Mide ve incebarsaktaki enzimlerle sindirilemez, dolayısıyla diyet lifin bir parçasıdır. Glisemik indeksi sıfırdır ve kan şekerini yükseltmez.
- 2-1 bağı ile bağı β-D- früktofuranozil ünitelerinden oluşur.



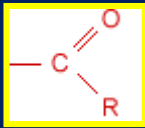
Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

LİPİDLER

- Lipid kavramı genel olarak organik solventlerde çözünen, ancak suda çok az çözünen geniş bir grup oluşturan bileşikleri kapsar.
- Protein ve karbonhidratlarla birlikte yağ dokusunu (adipöz doku) oluştururlar ve tüm canlı hücrelerin ana yapı bileşenlerindedir.
- Yağ asitlerinin gliserol esterleri bitkisel ve hayvansal dokuların yağ içeriğinin %99'unu oluşturur.
- Bunlar İngilizce'de **fats** (*oda sıcaklığında katı*) ve **oils** (*oda sıcaklığında sıvı*) olarak adlandırılır. Türkçe'de bu şekilde bir ayırım yoktur ve tümüne **YAĞ** (katı-sıvı) denir.
- Özetle, yağlar değişik zincir uzunluğundaki yağ asitleri (R-COOH) ile üç değerlikli bir alkol olan gliserinin [C₃H₅(OH)₃] oluşturduğu esterlerdir.
- Bir trigliseridde molekül ağırlığının çok az bir kısmını gliseril (C₃H₅) kökü (41g) oluştururken yağ asidine ilişkin radikallerin (R-COO)⁻ ağırlığı 650-970g arasında değişir. Dolayısıyla lipidin karakteri esas olarak yapıdaki yağ asidi (molekülün yaklaşık %94-96'sı) tarafından belirlenir.

Lipidlerin Sınıflandırılması

SINIFLAMA	KATEGORİLER	BİLEŞİKLER
Açıl* Kalıntısına Göre	A- Basit Lipidler (sabunlaştırılmaz)	
	Serbest yağ asitleri	-
	İzoprenoid lipidler	Steroidler, karotenoidler, monoterpenler
	Tokoferoller	
	B- Açıl Lipidleri (sabunlaştırılabilir)	
	Mono-, di-, triaçilgliseroller	Yağ asitleri, gliserol
	Fosfolipidler (fosfatidler)	Yağ asitleri, gliserol, sfingosin, fosforik asit, organik bazlar
	Glikolipidler	Yağ asitleri, gliserol veya sfingosin, mono-, di-, veya oligosakkarit
	Diol lipidleri	Yağ asitleri, etan, propan veya butan diol
	Vakslar (mum)	Yağ asitleri, yağ alkolleri
Sterol esterleri	Yağ asitleri, sterol	
Nötral-polar Oluşlarına Göre	A- Nötral Lipidler	B- Polar (amphiphilik) Lipidler
	Yağ asitleri (C>12)	Gliserofosfolipidler
	Mono-, di-, veya triaçilgliseroller	Gliseroglikolipidler
	Steroller, sterol esterleri	Sfingofosfolipidler
	Karotenoidler, vakslar (mum), tokoferoller	Sfingoglikolipidler



**Açıl: Organik asidin karboksilik hidroksilinin uzaklaştırılması ile oluşan organik radikal.*

- Lipidleri protein ve karbonhidratlardan ayıran en önemli özelliği suda çözünmemeleridir.
- Bazı lipidler yüzey aktif bileşiklerdir ve hem hidrofilik, hem hidrofobik uca sahiptir ve bu nedenle nötral lipitlerden farklıdır.
- Lipidlerin büyük çoğunluğu yağ asitleri türevidir (*açıl lipidleri). Bunlarda yağ asitleri ester formdadır (bazı nadir durumlarda amid formda).
- Açıl* kalıntısı açıl lipidlerinin hidrofobikliğini ve reaktivitesini etkiler.
- Bazı lipidler biyolojik membranların yapı bileşenidir. Hücreleri veya hücre içi organelleri çevreler. Bu tip lipidler hemen tüm gıdalarda bulunur, ancak düzeyi genelde %2'den azdır.
- Miktarlarının azlığına karşın reaktivitelerinin yüksek oluşu nedeniyle gıdanın duyuşal özelliklerini etkileyebilirler.
- Triaçilglikozitleri (trigliseridler) bazı hayvansal dokularda ve bazı bitki organellerinde biriktirilebilir.

**Açıl: Organik asidin karboksilik hidroksilinin uzaklaştırılması ile oluşun organik radikal.*

Lipidlerin besleyici/fizyolojik önemleri; **ENERJİ** (9 kcal/g), **ESANSİYEL YAĞ ASİTİ** ve **YAĞDA ÇÖZÜNEN VİTAMİNLER**in kaynağı olmalarından kaynaklanır.

Yağlar gıdalarda ayrıca;

Gıdanın ağızda beğenilen giden yağsı-kremamsı algısını oluşturur,

Pek çok tat ve aroma bileşiğinin çözünürlüğünü sağlar ve böylece gıdanın istenilen tekstürde, tatta ve aromada olmasına katkı yapar,

Kızartma işlemlerinde ortam oluşturur,

Yağ esaslı bileşikler arasında aroma bileşenleri olabilir veya bu bileşenler bozunarak aroma bileşenlerini oluşturur,

Bazı lipid bileşikleri gıdalarda emülsifiyer olarak kullanılabilir,

Yağda çözünen pigmentler-gıda boyaları için çözücü olarak fonksiyon görür.

Gliseridler

- Yağların çok önemli bir bölümünü **gliseridler** oluşturur. Gliserinin yapısındaki OH grubunun 1, 2 veya 3 tanesinin yağ asidi ile esterleşmesine göre sırasıyla mono-, di-, ve tri- gliserid olarak adlandırılır. Bunlara nötral gliseridler denir. **Yenebilir yağların tamamına yakını trigliseriddir.**

Monoglyceride	Diglyceride	Triglyceride
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(CH}_2\text{)}_7\text{CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH-O-C(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \end{array}$

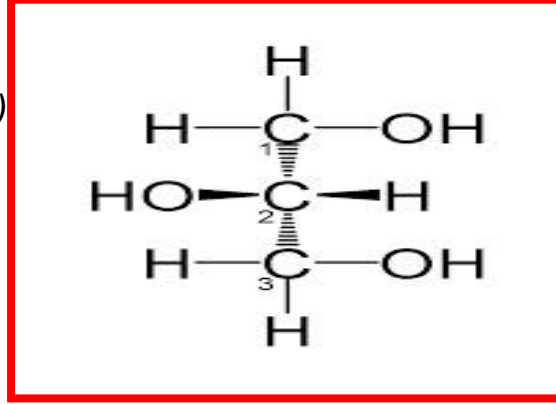
Di ve trigliseridde; yapıdaki yağ asitleri aynı ise bunlara **basit** gliserid, farklı ise **karışık** gliserid denir.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Adlandırma

- Gliserol molekülünde yer alan karbonlar sırasıyla;
1., 2. ve 3. olarak (veya α , β ve α') olarak adlandırılır.

Gliserol (gliserin)



- Örneğin her üç karbon atomu oleik asitle esterleşmişse buna tri olein denir. Yalnızca 1. karbon oleik asitle esterleşmişse buna 1-mono olein denir.
- Karışık gliseridlerde ise ilk bir (digliserid) (veya 2-trigliserid) yağ asidinin adındaki *ik* eki yerine *o* eki konur, sonuncunun adının sonuna *in* eki konur. Örneğin 1-miristo, 2-palmito 3-stearin gibi..

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

- **En uzun zincirli yağ asidinin adı en son söylenir.** En uzun zincirli yağ asidi son karbona bağlı değilse, örneğin 2. karbona bağlı ise kısa zincirli yağ asidi, uzun zincirliye önce söylenir.
Örn.: 1-miristo, 3-palmito 2-stearin (veya α -miristo- β -palmito- α -stearin)
- Asitlerin **zincir uzunlukları aynı** ise **en doymamış olan en sonda** söylenir
- İki stearik ve bir palmitik asitten oluşmuş gliserit: Palmitodistearin (*distearopalmitin değil*)
- **Doymuş ve doymamış yağ asitleri aynı** zincir uzunluğuna sahip ise **önce doymuş** yağ asitleri söylenir. Örn. Palmitostearo-olein
- **Doymamış yağ asitleri aynı zincir uzunluğuna sahip**, ancak **doymamışlık dereceleri farklı** ise, **önce daha doymuş** olan söylenir. Örn.: oleolinoleolinolenin
- **Cis** izomerler **trans** izomerlerden **önce** söylenir.
- Optikçe aktif L-şeklindeki asitler önce söylenir.
- Substitue asitler ve siklik asitler en son söylenir.

Prof. Dr. Sedat VÖLİOĞLU

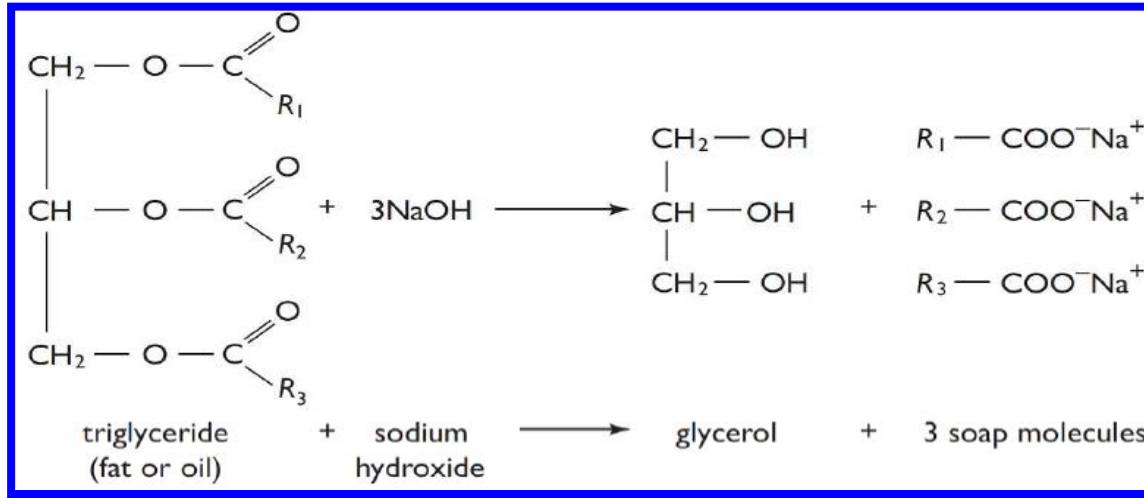
Yağların Fiziksel Özellikleri

- Kristalizasyon: Yağ endüstrisinde triaçilgliseridlerin eldesinde kullanılan bir teknikle yağlar kristalize edilebilir. Aşamaları, süpersoğutma, çekirdeklendirme, kristal büyümesi ve kristal olgunlaşmasıdır.
- Ergime noktası: Katı halden sıvı hale geçmesidir (Tablo). Yağlara göre değişir. Interesterifikasyonla ergime noktası değiştirilebilir.
- Polimorfizm: Yağlar farklı kristal yapılar oluşturarak katı forma geçebilir.
- Yoğunluk: Yağların yağ asidi dağılımına ve yapılarındaki minör bileşenlere göre değişebilir. Özellikle ticarete yoğunluk önem taşır.
- Viskozite: Yağların kimyasal özelliklerine (iyot sayısı, sabunlaşma sayısı) göre değişir. Sıcaklıkla akışkanlık artar.
- Kırılma indeksi: Yağların karakterize edilmelerinde önemlidir.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Yağların Kimyasal Özellikleri

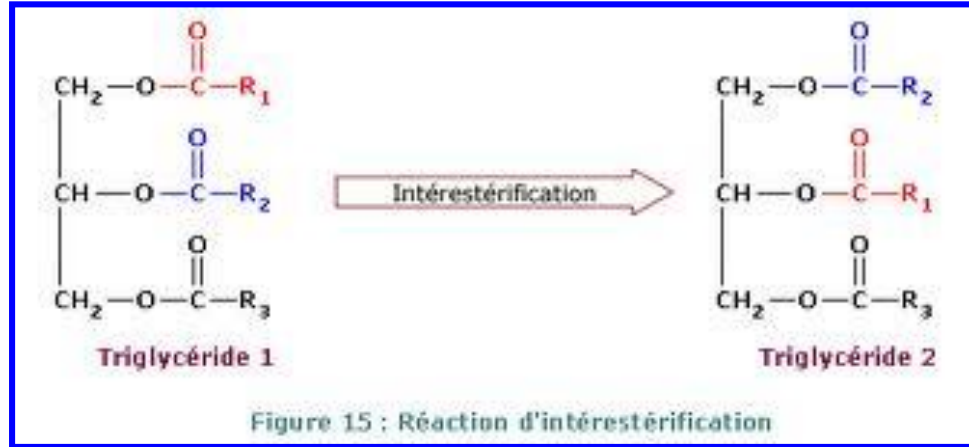
- Sabunlaştırma: Yağlar alkalilerle hidrolize edilebilir. Buna sabunlaştırma denir.



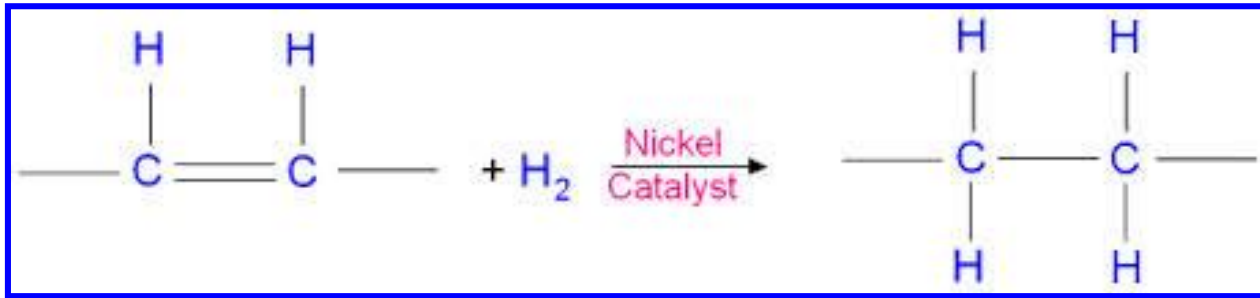
- Hidroliz: Enzimatik veya asidik hidroliz yoluyla yağlar kendisini oluşturan yağ asitleri ve gliserine ayrılabilir.
- Metilleştirme: Trigliseridlerdeki yağ asitlerinin GC ile belirlenmesinde önemlidir. Analiz için yağ asidinin metillenmiş olması (metil esteri formu) gerekir. Bu amaçla esas olarak Na-metilat (Na-metoksit) kullanılır.



- İnteresterifikasyon: Yağların fiziksel özellikleri, yağ asitlerinin kimyasal yapıları sabit kalarak değiştirilebilir. İşlemde yüksek sıcaklıkta alkali veya düşük sıcaklıkta Na-metilat kullanılır. Trigliseridin yapısında yer alan açıl gruplarının yerinin molekül içi veya moleküller arası değişimidir.



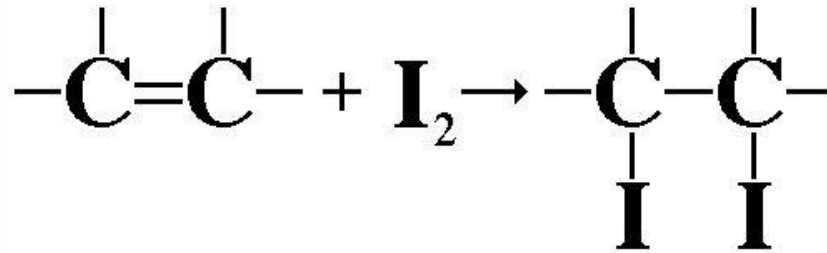
- Hidrojenasyon: Uygun bir katalizör (örn. nikel) varlığında doymamış yağ asidindeki çift bağa hidrojen eklenerek doymuş yağ oluşturulabilir. Bu reaksiyon margarin üretiminin esasını oluşturur.



- Halojenasyon: Doymamış bir yağın yapısındaki çift bağlara iyot, brom veya klor gibi bir halojen eklenebilir. Bir yağın yapısındaki çift bağların sayısı iyot sayısı ile belirlenebilir. Yağdaki çift bağ sayısı arttıkça iyot sayısı da artar. İyot sayısı tayininde tiyosülfat çözeltisi kullanılır. Kullanılan çözeltinin artışı çift bağ sayısı artışı ile ilgilidir.

Iodine Number

The degree of unsaturation of a fat or oil can be measured in terms of the Iodine Number which is the number of grams of iodine that will be consumed in a reaction with 100 g of fat or oil.



Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Yağ Asitleri

- Açıl lipidlerinin hidrolizi alifatik karboksilik asitleri oluşturur.

Bunlar;

- *Zincir uzunluğuna,*
- *Çift bağların yer, sayı ve konfigürasyonuna,*
- *Bağlı diğer fonksiyonel gruba göre gruplandırılabilir.*
- Genellikle çift sayıda C atomu içerirler.
- Dünya üzerinde üretilen yağlarda en sık rastlanan yağ asitleri, doymamış yağ asitleri olan OLEİK, LİNOLEİK asitlerdir. Bunları sırasıyla palmitik, linolenik ve stearik asit izler (Tablo).
- Yağ asitlerinin isimlendirilmesinde genelde kısaltılmış sistem kullanılır.

Örneğin **18:2 (9, 12)** ifadesi:

Yağ asidinin **18** karbonlu olduğunu, **2** çift bağının bulunduğunu bu bağların **9-10** ve **12-13**. karbonlar arasında olduğunu gösterir. (Bu bileşik LİNOLEİK ASİT 'dir).

- **Numaralandırma COOH grubundan itibaren yapılır** ve herhangi bir ek ifade yoksa o yağ CİS formunda demektir. Trans formda ise bu durumda kısaltmanın yanına «t» ibaresi eklenir.
- Karbon iskeleti yapısı genel olarak zigzag şeklinde gösterilir.

Doymuş Yağ Asitleri

- Çift sayıda karbon atomu içeren dallanmamış yapıdaki yağ asitleri doğada daha yaygındır.
- Kısa zincirli (<14:0) ve düşük molekül ağırlığındaki yağ asitleri katı yağlarda, süt yağında, hindistancevizi yağında ve palm çekirdeği yağında bulunur. Bu yağ asitleri serbest haldeyken veya düşük molekül ağırlığındaki alkollerle ester halinde doğada çok az bulunurlar (*bitkisel ve fermentasyonla üretilen gıdalarda*). Bunlar aroma bileşenleridir. Acı-sabunsu tattadırlar. Algılama alt eşik değerleri artan pH ile artar.
- Yüksek molekül ağırlığındaki yağ asitleri (C>18) baklagillerde bulunur.
- Tek sayıda C içeren doymuş yağ asitleri gıdalarda iz miktarda bulunur bazıları aroma bileşenleridir.
- Dallanmış zincirli doymuş yağ asitlerine (*pristanik asit, fitanik asit*) gıdalarda (*süt yağı*) nadiren rastlanır.

Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

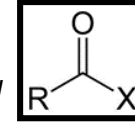
Doymamış Yağ Asitleri

- Doymamış yağ asitleri lipidlerin büyük grubunu oluşturur. Yapılarında açıl grubuna bağlı 1, 2 veya 3 allil grubu bulunur.

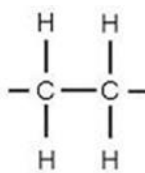
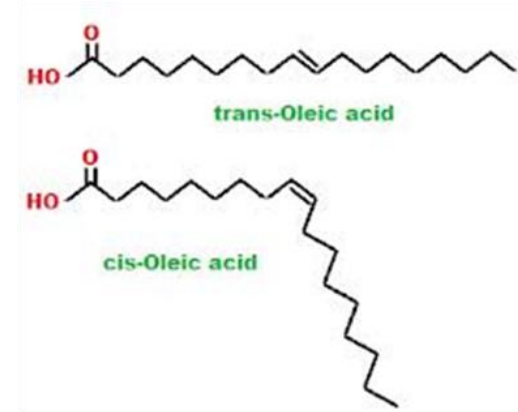
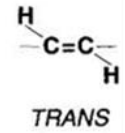
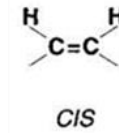
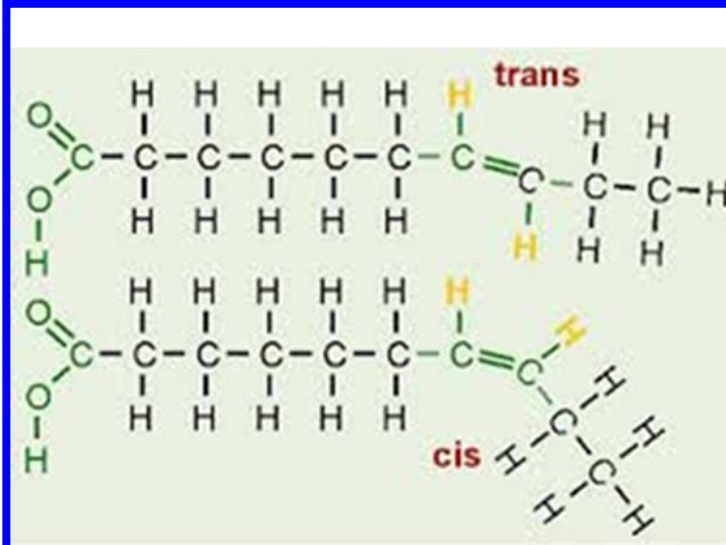
allil grubu



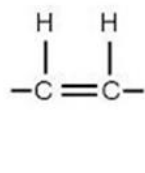
açıl grubu



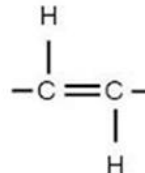
- Daha basit bir deyişle doymuş yağ asitlerinde zincirde $-CH_2-CH_2-$ grubu varken, doymamış yağ asitlerinde en az bir tane $-CH=CH-$ grubu bulunur.
- Çift bağın iki tarafındaki C atomlarına bağlı H atomlarının yönü yağ asidinin trans veya cis formda olmasını sağlar.



Saturated Fat



Unsaturated Fat



Trans fat

Bir yağ asidi zincirinde molekülün;

asit (COOH) ucuna **alfa (α)**, diğer (metil-CH₃) ucuna **omega (ω)**

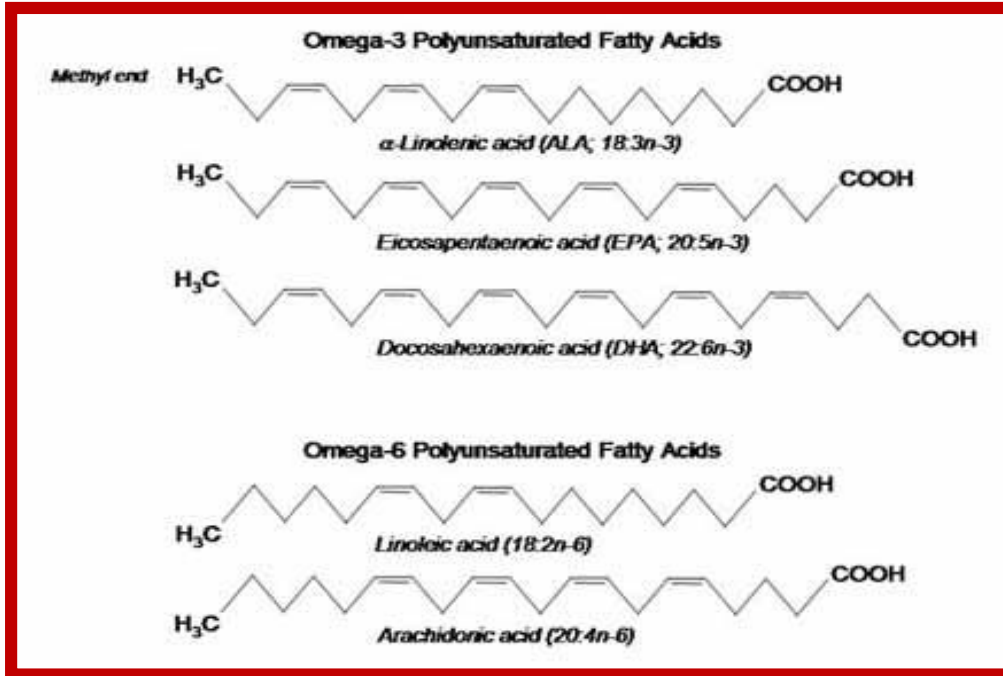
adı verilir. Bir yağ asidinin omega sayısı (3, 6, 7 veya 9), omega taraftan hangi karbonda ilk çift bağın olduğunu gösterir. Yani omega 3 ise ilk çift bağ 3.- 4. C atomu arasındadır. Tüm doymamış yağ asitlerinin omega numaraları ve molekül yapıları ilerleyen bölümlerdeki şekiller üzerinde bulunmaktadır ve burada tek tek sayılmamıştır.

Ancak başlıcaları:

omega 3 yağ asitleri: alfa linolenik (18:3), eicosapentanoik (20:5) ve docosahexaenoik (22:6),

omega 6 yağ asitleri: Linoleik (18:2) ve arachidonik (20:4) asitlerdir.

omega 7 yağ asiti: Palmitoleik asit (16:1)(*son yıllarda sağlık üzerindeki olumlu etkileri ortaya konulmuştur*). Makademia yağı ve yalancı iğde –çığırğan-sea buckthorn) tohumunda bol bulunur.



- Omega 3 yağ asitlerinden alfa linolenik (ALA) ve omega 6 yağ asitlerinden *linoleik asit* insanlar için esansiyeldir. ALA'nın kalp hastalıkları, hücre membranlarının yapımı, kanama durdurucu, kanseri önleyici etkileri bulunur.
- **ALA**; soya, keten ve ceviz yağı başta olmak üzere bitkisel sıvı yağlarda ve brokoli, ıspanak, marul, lahana başta olmak üzere pek çok yeşil yapraklı sebzede bulunur. EPA (eikosapentanoik a.) ve DHA (dokosaheksanoik a.)'nın kaynağı ise yağlı balıklardır. Vücut ALA'yı kısmen EPA ve DHA'ya dönüştürebilir.
- Omega 6 ise kandaki kolesterol düzeyini etkiler. Ana kaynak bitkisel yağlar, yağlı tohum ve kuruyemişlerdir.
- Diyetteki **linoleik asit(ω 6): ALA(ω 3)** oranının 5:1 ile 10:1 aralığında olması önerilmektedir.
- Omega 3 ve 6'nın özellikle beyin yaşlanması ve Tip 2 diyabet üzerinde olumlu etkileri olduğu anlaşılmaktadır.
- Bazı gıdaların omega 3 ve omega 6 içeriğine ilişkin örnek tablo verilmiştir.
- Yüzlerce gıdadaki - güvenilir- içeriğe <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/nutrients/index>

Yağlarda Bazı Analitik Kriterler

- Sabunlaşma sayısı: Yağın molekül ağırlığının göstergesidir. Yağın molekül ağırlığı arttıkça gereken KOH miktarı azalır. 1 g yağı sabunlaştırmak için gereken KOH'in mg miktarı olarak tanımlanır.

Bir gram stearinin sabunlaşması için 189 mg KOH'e ve 1 g butirinin sabunlaşması için 557 mg KOH'e ihtiyaç vardır. Buna göre sabunlaşma sayıları sırasıyla 189 ve 557'dir.

Bazı yağların sabunlaşma sayıları şöyledir:

Tereyağı	21-230	Mısır yağı	187-195	Kolza yağı	168-179
Zeytinyağı	190-195	Hindistan cevizi yağı	253		

- İyot sayısı: Yağın yapısındaki yağ asidinin doymamışlık düzeyinin göstergesidir. Doymamışlık arttıkça iyot sayısı artar. 100 g yağ tarafından bağlanan iyodun gram olarak miktarıdır.
- Asit sayısı: Yağın yapısındaki serbest yağ asidi miktarının (hidrolizle yağ asiti yapıdan ayrılır) göstergesidir. 1 g yağdaki serbest yağ asidini nötrlemek için gereken mg KOH miktarıdır. Bu sayı yağda bulunan serbest yağ asitlerinden ileri gelen acılaştırmanın tayininde kullanılır.

- Peroksit sayısı: Yağın oksidasyon düzeyinin göstergesidir. 1 kg yağın bağıdığı hidrojen peroksit oksijeni miktarıdır (meq olarak).
- TBA sayısı: Oksidasyon sonucu oluşan aldehit, keton, alkol vb. karbonilli bileşik düzeyini gösterir. Spektrofotometre ile belirlenir.
- Polenske sayısı: 5 gram yağdan elde edilen su buharı ile sürüklenemeyen kalıcı yağ asitlerini nötralize etmek için gereken 0.1 N KOH miktarının mL düzeyidir.
- Reichert-Meissl -uçucu yağ asidi- sayısı: 5 gram yağdan sabunlaştırma, asitleştirme ve buharla damıtma yöntemleri ile elde edilen uçucu yağ asidini nötralize etmek için gereken 0.1 N KOH'in mL düzeyidir.
- Asetil sayısı: 1 g asetilleşmiş yağın sabunlaştırılması ile oluşan asetik asidin bağlanması için gereken KOH'in mg cinsinden miktarına "asetil sayısı" denir.

Yağlarda Oksidasyon

- **Oksidasyon:** Doymamış yağlarda degradasyonun başlıca nedenidir. Yağın oksidasyon düzeyi gıda endüstrisinde büyük önem taşır. Oksidasyon acılaşmaya, besin kalitesinin azalmasına ve gıdada zararlı bileşiklerin oluşmasına yol açar. Düzeyinin belirlenmesinde en önemli kriter peroksit sayısıdır.

Oksidasyon farklı şekillerde oluşabilir.

- **1- Otoksidasyon:** Acılaşma ile sonuçlanan 3 aşamalı otokatalitik bir işlemdir. Karmaşık bir reaksiyondur. Aşağıda basitçe özetlenmiştir.
- İlk aşamada (başlangıç) molekülden (RH) H ayrılır ve alkil (R^*) radikali oluşur. Genelde ortamda metaller, ışık, ısı, radyasyon gibi katalizörler bulunur. Bu aşamanın süresi yağın tipine, doyma derecesine ve doğal antioksidanların varlığı ile ilgilidir.
- İkinci aşamada (gelişme) yeterli oksijen varlığında alkil radikalinden (R^*) hızlı bir şekilde peroksi radikali (ROO^*) oluşur. Bu, başka bir yağ asidi molekülüyle reaksiyona girer ve hidroperoksitler ($ROOH$) ve yeni serbest radikaller oluşarak zincir reaksiyonu başlatır.

Diğer oksidasyon yolları şunlardır:

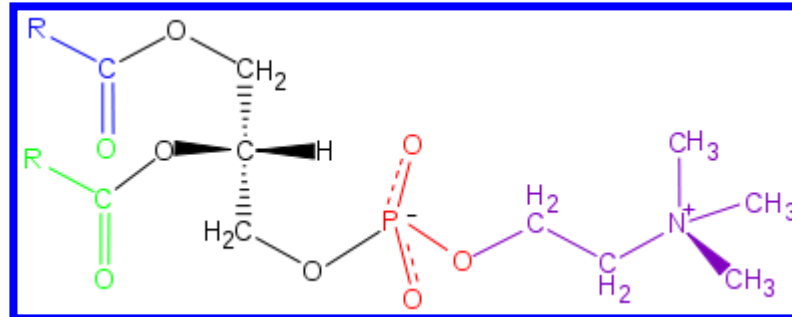
- **2- Işığın katalizlediği oksidasyon (Fotooksidasyon):** Işığın aktive etmesi ile oluşan reaktif oksijen molekülü (singlet oksijen) doymamış yağ asitleri ile reaksiyona girer ve hidroperoksitler oluşur. Otoksidasyondan farklı olarak zincir reaksiyonu değildir, oluşan ürünler otoksidasyonda oluşanlara benzemekle birlikte aynı değildir ve daha hızlı bir reaksiyondur.
- **3- Metallerin katalizlediği oksidasyon:** Kobalt, demir, magnezyum ve bakır gibi bazı metal iyonları yağ asitlerinin oksijenle reaksiyonunu başlatır. Sonuçta peroksi radikali oluşur, bu da zincir reaksiyonu başlatır.
- **4- Enzimlerin katalizlediği oksidasyon:** Başlıca enzim lipoksijenazdır. Reaksiyon otoksidasyondakine benzer. En tercih edilen substrat linoleik asittir ve sonuçta hidroperoksitler oluşur.
- **5- Hidroperoksitlerin Bozunması:** Yukarıda belirtilen yollarla oluşan hidroperoksitlerin dekompoze olması sonucu oluşan kısa zincirli bileşikler özellikle yapısında yağ içeren gıdaların tadının bozulmasının başlıca nedenidir. Burada oluşan başlıca bileşikler hidrokarbonlar, alkoller, furanlar, aldehitler, ketonlar ve ürik asittir. İstenmeyen tat ve kokunun başlıca sorumlusu alifatik aldehitlerdir.

Diğer Lipidler

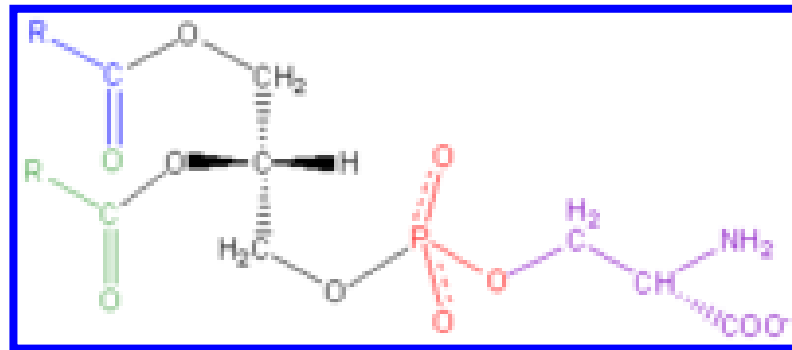
• FOSFOLİPİDLER (FL)

- Fosfolipidler-veya fosfogliseridler- yapılarında (tipik olarak 3. karbondan) fosfat grubu ve azot içeren trigliseridlerdir. Hidroliz edilmeleriyle yağ asidi ve azotlu bir baz (kolin, etanolamin, serin) oluşmaktadır. En basit FL, yapıda azot içermeyen fosfatidik asittir.
- Bağlanan gruba göre fosfolipidler farklılık gösterir. (Şekil). Gıdalarda en yaygın bulunan FL fosfatidil etanolamin (Sefalin), fosfatidilkolin (Lesitin) ve fosfatidilserin'dir.

• FOSFATİDİL KOLİN (Lesitin)



• FOSFATİDİL SERİN

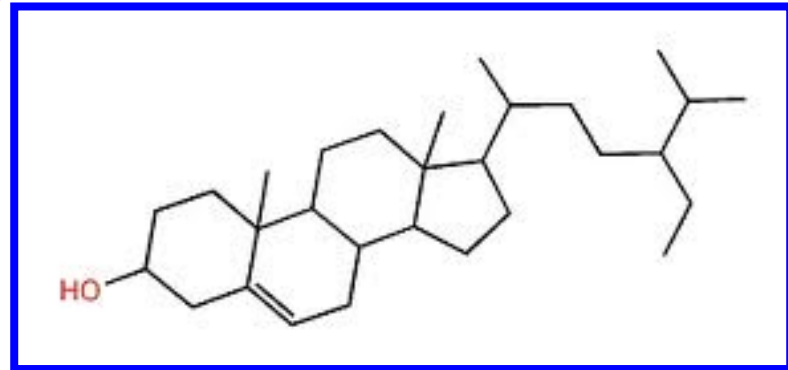


- Yapılarında yüksek polariteye sahip fosfat içerdiğinden yüzey aktif bileşiklerdir. Bu nedenle biyolojik membranların çoklu tabakaya sahip olmasını sağlarlar ve membranın ana bileşenleridir. Molekölün kuyruk kısmı hidrofobik, baş kısmı hidrofiliktir.
- Yüzey aktiviteleri nedeniyle gıda endüstrisinde emülgatör olarak kullanılmakta (özellikle soya lesitini) ve su-yağ fazını bir arada tutmaktadırlar. En bol oldukları gıdalar soya, yumurta, hardal, ayçiçeği, süt ve havyardır.
- MUMLAR
- Uzun zincirli alkol ve asitlerin oluşturdukları esterlerdir. Hayvansal (balmumu, lanolin), bitkisel (karnauba) veya mineral (petrol mumu) olarak gruplandırılabilir. Hayvanlarda ve bitkilerde dış yüzeyde koruyucu olarak rol oynarlar. Gıda endüstrisinde, depolanan meyvelerde ve yumurtalarda solunumu yavaşlatmak amacıyla kaplama maddesi olarak yüzlerce yıldır kullanılmaktadırlar.

• STEROLLER

- Steroid türevleridir. Polar olmayan lipidlerdir. Yapılarında 3 tane 6 karbonlu halka bulunur. Bitki (fitosteroller) ve hayvanlarda (zoosteroller) bulunur. Hayvansal dokulardaki en yaygın sterol kolesteroldür.
- Bitkilerde ise en yaygın olan beta sitosterol ve stigmasteroldür. Kolesterol hücre membranında yoğunlaşır ve yapıyı stabilize eder. Kolesterol ayrıca safra asitlerinin üretiminde prekürsordur, 7-dehidrokolesterol ise güneş ışığı yardımıyla D vitamini sentezinde prekürsordur. Yüksek kolesterol düzeyi ile kalp-damar hastalıkları arasında bağlantı olduğundan alımının azaltılması önerilmektedir.
- Kolesterolün en bol olduğu gıdalar (mg/100g) olarak şunlardır: Beyin 3100, yumurta sarısı 1085, havyar 588, yumurta 372, tereyağ 250.
- Bitkisel steroller ise kolesterolün barsaktan emilimini azaltır. Bu nedenle bazı gıdalara eklenmektedir. Ana kaynakları yağlı kuruyemişler ve işlenmemiş yağlardır.

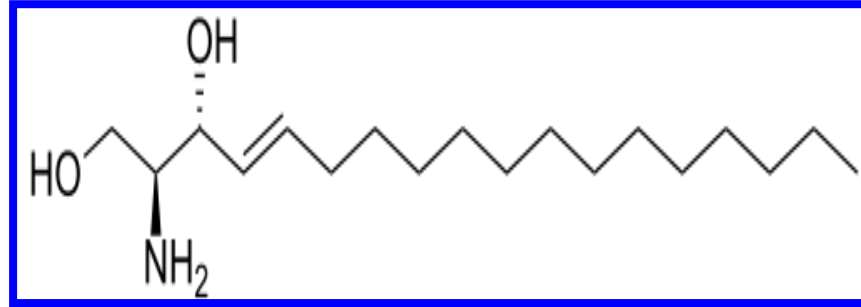
Beta sitosterol



• SFİNGOLİPİDLER

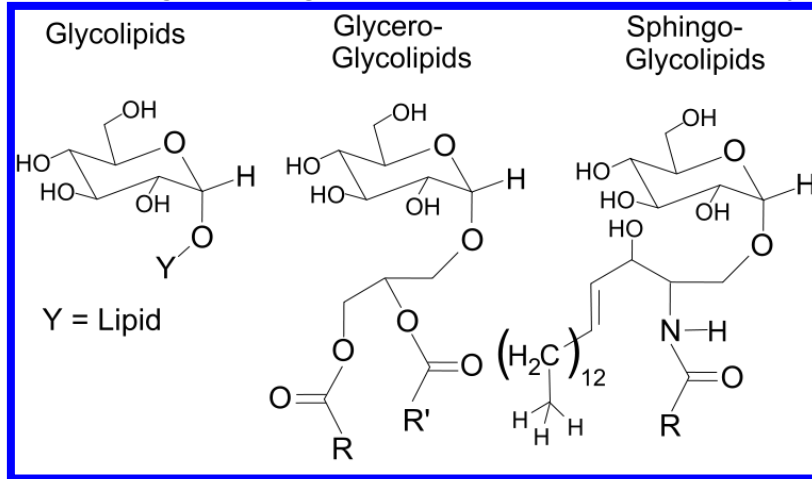
Sfingosin bazı içeren lipidlerdir. Yağ asidi ile esterleşen gliserin değil, bir aminodiyol olan sfingosindir. En yaygın sfingolipidler sfingomyelin, serebrosidler ve gangliositlerdir. Daha çok sinir hücrelerinin membranlarında bulunurlar. Hücre iletişimde rolleri bulunur. Gıda lipidleri olarak önemleri azdır.

Sfingosin



• GLİKOLİPİDLER

Polipeptid yan zincirine oligosakkarit bağlı lipidlerdir. Enerji kaynağı olarak ve hücrelerarası haberleşmede görev alırlar. Galaktoz en yaygın şekerdir.



GIDALARDA ESMERLEŞME REAKSİYONLARI

- Esmerleşme reaksiyonları gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında ortaya çıkan ve sık rastlanan reaksiyonlardır.
- Gıdanın görünümünü, flavorunu ve besleyici kalitesini önemli düzeylerde değiştirirler. Dolayısıyla tüketici beğenisi üzerinde önemli düzeyde olumsuz etkiye sahiptir.
- Bu reaksiyonlar bazı özel durumlar dışında istenmez. Örneğin meyve-sebzelerde, dondurulmuş veya kurutulmuş gıdalarda esmerleşmeden özellikle kaçınılır.
- İstisna olarak, kahve, çay, çerez gıdalar, bazı bira tipleri ve kızartılmış ekmekte esmerleşme istenir.

Esmerleşme iki ana grupta ele alınabilir:

- (1) ENZİMATİK esmerleşme
- (2) ENZİMATİK OLMAYAN esmerleşme (Maillard reaksiyonu, karamelizasyon ve askorbik asit oksidasyonu).

Esmerleşme reaksiyonları konusunda detaylı bilgi için: *Friedman, M.(1996). Food Browning and Its Prevention: An overview. J. Agr. Fd. Chem 44: 631-653.*

ENZİMATİK ESİERLEŐME

- Meyve ve sebzelerin hasat sonrası depolanmasında veya işlenmesi sırasında oluşabilen mekanik veya fizyolojik zararlanmalar kalite kaybının en önemli nedenlerindedir.
- Özellikle tropik ve subtropik meyve ve sebzelerde oluşabilen kayıpların önemli bölümü enzimatik kökenlidir.
- Enzimatik esmerleşmenin (EE) önemli sorun oluşturduğu meyve ve sebzeler arasında: Muz, elma, şeftali, armut, avokado, üzüm, zeytin, marul (kıvırcık, aysberg dahil), patates ve mantar gelir. Ayrıca kabuklu deniz ürünlerinde de EE sorun oluşturur.
- EE'nin proses sonucu karşımıza çıktığı en önemli ürünler: Dilim meyve konserveleri ve meyve sularıdır.

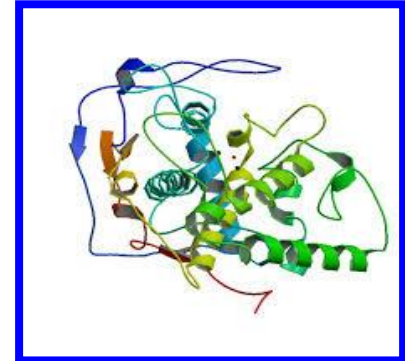
- EE'de rol oynayan enzimlerin başlıcası ***Polifenoloksidaz***'dır –PPO (EC 1.10.3.1).
- Bu enzimin etkisiyle fenolik bileşiklerin oksijen varlığında oluşan oksidasyon sonucu kinonlara dönüşümü ile EE ortaya çıkar.
- Bu kinonlar çok reaktif bileşiklerdir ve diğer kinonlarla, amino asitlerle veya proteinlerle reaksiyona girer ve yüksek molekül ağırlığına sahip koyu renkli pigmentleri oluşturur. Bu pigmentlere Melaninler ve Melanoproteinler adı verilir.
- EE'de rolü olan diğer enzim PPO kadar önemli olmamakla birlikte *Peroksidazdır*-POX (EC 1.11.1.7). POX solunumda veya dokunun zedelenmesi sonucu oluşan H₂O₂ etkisiyle fenollerin oksidasyonunu katalizler. Ancak EE'de POX'ın etkisi tartışmalıdır, zira dokuda bulunan (veya oluşan) H₂O₂ düzeyi çok azdır. Muhtemelen PPO, H₂O₂ ve kinin üretmekte ve bunlar POX tarafından substrat olarak kullanılmaktadır. Doğrudan POX'un tek başına oksidatif aktivitesi yoktur.

Polifenol oksidaz- PPO

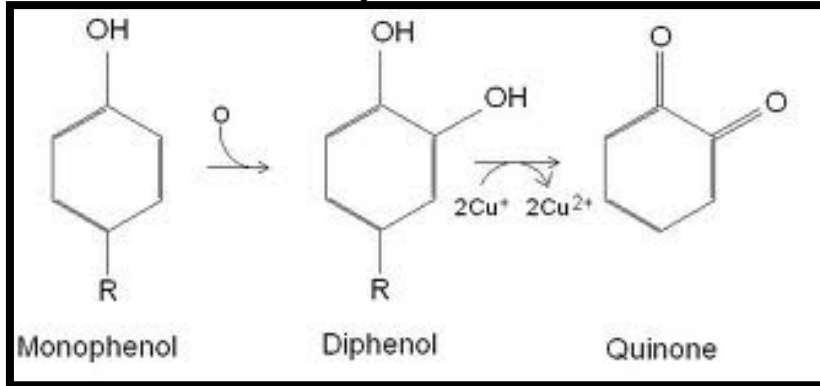
- PPO enzimleri yapısında bakır içeren enzimler olup hayvanlarda, bitkilerde küflerde ve bakterilerde çok yaygındır.
- Muhtemelen bunlarda tek ve genel bir PPO yoktur, farklı dizilim, sayı, glikozillenme ve aktivasyon düzeylerinde PPO'lar vardır.
- PPO'lar ayrıca; tirozinaz, kateşol oksidaz, kateşolaz, fenolaz, monofenoloksidaz ve kreşolaz ilk olarak 1856'da mantarda keşfedilmiştir.
- PPO doğada çok yaygındır. Bitkilerde plastidlerde ve kloroplastlarda bulunur. Olgun meyvelerde serbest olarak da bulunur. PPO etkisiyle sonuçta oluşan bileşikler enfeksiyon ve çürümeye karşı antimikrobiyel bariyer oluşturur.
- İklim değişikliğine dayanıklı bitkilerin PPO düzeylerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.
- PPO böcek ve kabuklu deniz hayvanlarında zimojen veya pro-PPO formunda bulunur ve bu canlılarda hastalıklara karşı direnç sağlar.
- Substrat spesifikliğine göre oksidazlara EC tarafından farklı numaralar verilmiştir.

Tüm enzimlerin sistematik adlandırmasına

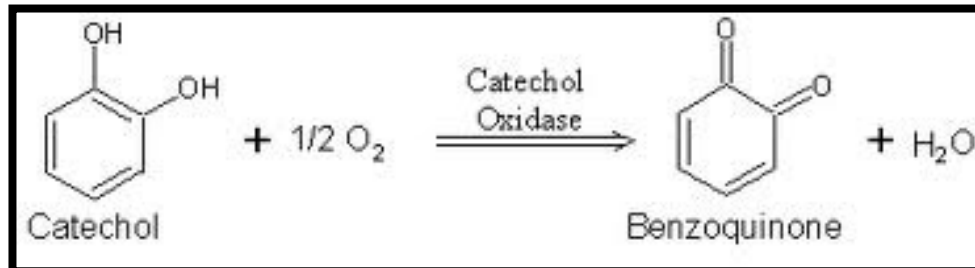
şu kaynaktan ulaşılabilir: www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme



- Bu derste PPO enzimi olarak esasen monofenol ve *o*-difenol oksidaz ele alınmaktadır. (Lakkaz değil= *p*-difenoloksidaz).
- Bitkilerden farklı substrat spesifikliğinde farklı PPO'lar izole edilmiştir. Genel olarak genç bitkilerde PPO aktivitesi çok azdır.
- Monofenol oksidaz enzimi mono-hidroksi-fenolleri *o*-di-hidroksi-fenollere okside eder. Bu enzime hayvanlarda tirozinaz, bitkilerde bazen kreşolaz denir.



- Difenol oksidaz enzimi ise difenolleri kinonlara dönüştürür. Örnek olarak kateşolün benzokinona dönüşümü verilebilir.



- EE'de özellikle hayvansal dokularda ana substrat tirozin'dir. Bitkisel dokularda ise fenolik asitler ve flavonoidler (toplam 8000 adet kadar oldukları hesaplanıyor) fenolik yapıdaki bileşikler oldukları halde bunların tümünün EE'deki rolü aynı değildir. Fenolik asitlerden EE açısından en önemlisi klorojenik asittir.
- Flavonoidler genelde o-DPO'lar için iyi substrat oluşturmazlar, ancak DPO'lar ile farklı reaksiyonlarla okside edilebilirler. Örneğin antosiyaninler ve prosiyanidinler (*Gıda Kim. II dersinin konusudur*) iyi bir substrat olmadıkları halde klorojenik asit varlığında parçalanarak pigment kaybına yol açabilirler.
- EE'de en flavonoidler arasında en önemli substrat flavan 3-ol'lerdir (kateşinler). Siyah çay üretiminde bunlar PPO'lar ile özellikle okside edilerek teaflavin ve tearubijin adlı polimerler oluşturulur. Yeşil çay üretiminde ise tersine bu reaksiyon PPO'lar inhibe edilerek önlenir (*Bkz. şekil: yeşil ve siyah çayın farkı*).
- Flavonoidlerden flavonoller da (kamferol, kuersetin, mirisetin) doğada çok yaygındır ve EE'reaksiyonlarında rol oynarlar.

Bazı gıdalardaki başlıca PPO substratları şunlardır:

Elma: Klorojenik a., kafeik a., p-kumarik a., flavonol glikozitleri

Kayısı: İzoklorojenik a., kafeik a., kateşin, epikateşin

Kakao: Kateşinler, lökoantosiyandinler, antosiyandinler, kompleks fenoller

Kahve: Klorojenik a., kafeik a.

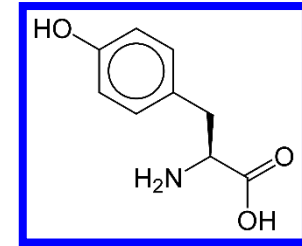
Marul: Tirozin, kafeik a., klorojenik asit ve türevleri

Mantar: Tirozin, kateşol, dopamin, adrenalin, noradrenalin

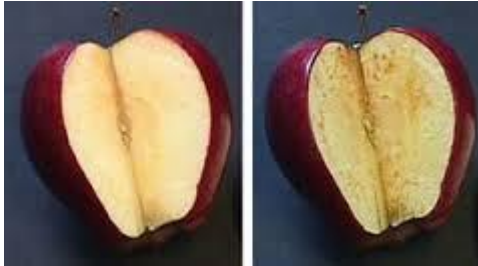
İstakoz, karides: Tirozin

Patates: Klorojenik a., kafeik a., kateşol, p- kresol

Çay: Flavanoller, kateşinler, tanenler, sinnamik asit türevleri



Tirozin



ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞMELER

- Enzimatik olmayan esmerleşme (EOE) reaksiyonları gıdaların termal proseslerinde veya depolama aşamalarında ortaya çıkar. Bu reaksiyonlar istenilen veya istenilmeyen değişimlere yol açar.

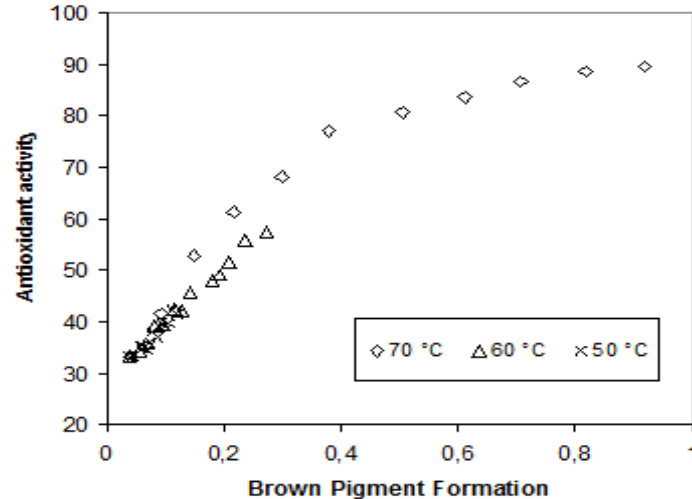
Oluşan en önemli değişimler:

- Kahverengi renk oluşumu
- Yeni aromaların veya off-flavorların oluşumu
- Askorbik asit, amino asit ve invert şeker kayıplarıyla ortaya çıkan besin ögesi kayıpları
- Bazı toksik veya mutajenik bileşiklerin (*imidazoller, HMF, akrilamid, pentosidin, melanoidinler*) oluşumudur.
- EOE'de pek çok farklı substratlar ve yollar söz konusudur. Turunçgillerde askorbik asit kaybı vitamin kaybına ve takiben kararmaya yol açar.

- Evaporasyon sırasında yüksek ısı uygulanırsa meyve sularındaki şekerler karmelize olabilir.
- Çözünür toz ürünlerde azalan çözülme sonucu kararma oluşabilir.
- EOE reaksiyonları, ortamda indirgen şekerler ile amino asitler varsa ve nem uygun aralıktaysa oluşur.
- **EOE reaksiyonları genel olarak istenmez. Ancak aşağıda belirtilen bazı özel durumlarda olumlu etkisi görülür:**
 - Antioksidan bileşiklerin oluşumu (bkz. şekil)
 - İstenen aromaların oluşumu (örn. kahvenin kavrulması, bazı kuruyemişler)
 - İstenen renk oluşumu (ekmek, kek vb.'de kabuk rengi)

- **EOE reaksiyonları 3 ana başlıkta toplanabilir.**
 - (1) Maillard tepkimesi
 - (2) Karmelizasyon
 - (3) Askorbik asit oksidasyonu

(Bazı yazarlar lipid esmerleşmesini de bu reaksiyonların arasında kabul ederler).



MAİLLARD REAKSİYONU (Tepkimesi)

- Reaksiyon ilk olarak Fransız kimyacı *Louis Camille Maillard* (1878-1936) tarafından 1912 yılında tanımlanmıştır. Aradan geçen süre içerisinde başka çalışmaların da katkısıyla reaksiyon şemada verilen son haliyle gösterilmektedir.



- Maillard Reaksiyonu (MR) 3 ana başlık altında 7 aşamalı olarak açıklanmaktadır.

Maillard Tepkimesi Basamakları

I. Başlangıç aşaması (renksiz, yakın UV'de absorpsiyon yok)

- A. Şeker-amin kondenzasyonu
- B. Amadori düzenlemesi

II. Gelişme aşaması (renksiz veya sarı, yakın UV'de güçlü absorpsiyon)

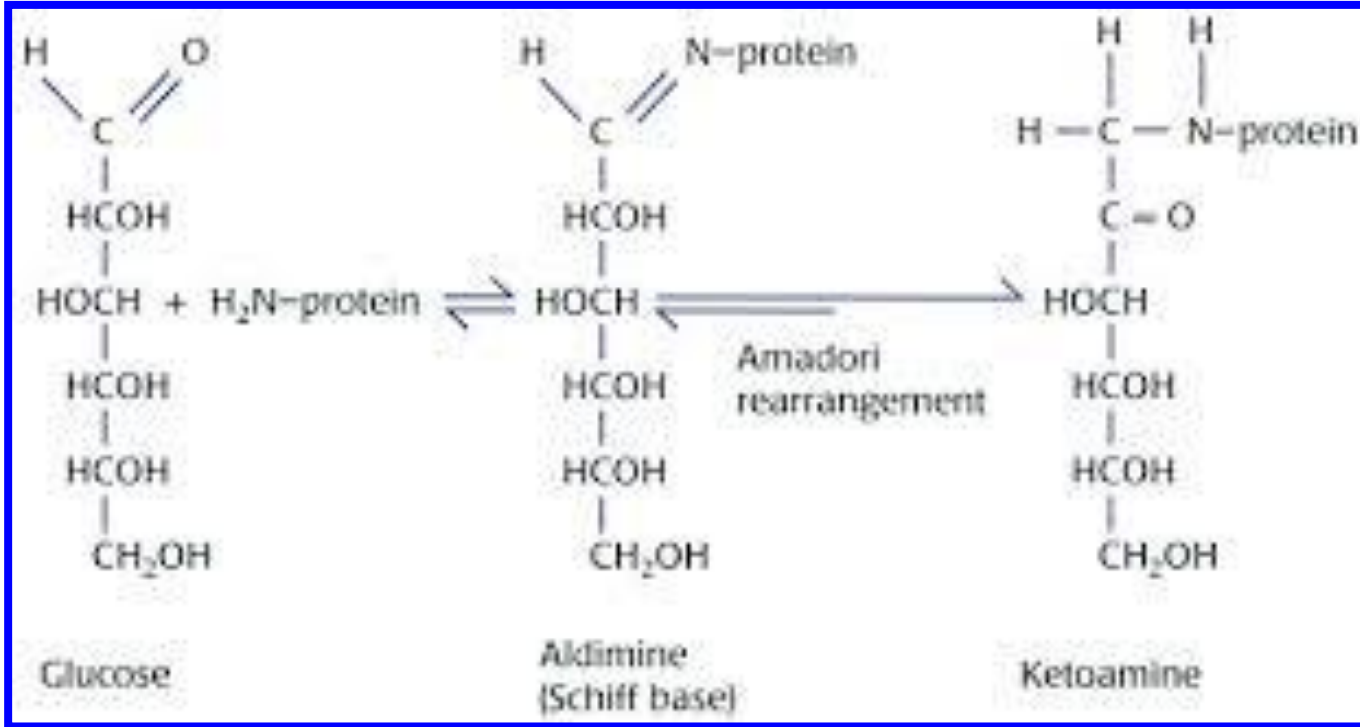
- C. Şeker dehidrasyonu
- D. Şeker fragmentasyonu
- E. Amino asit degradasyonu



III. Bitiş aşaması (güçlü renk)

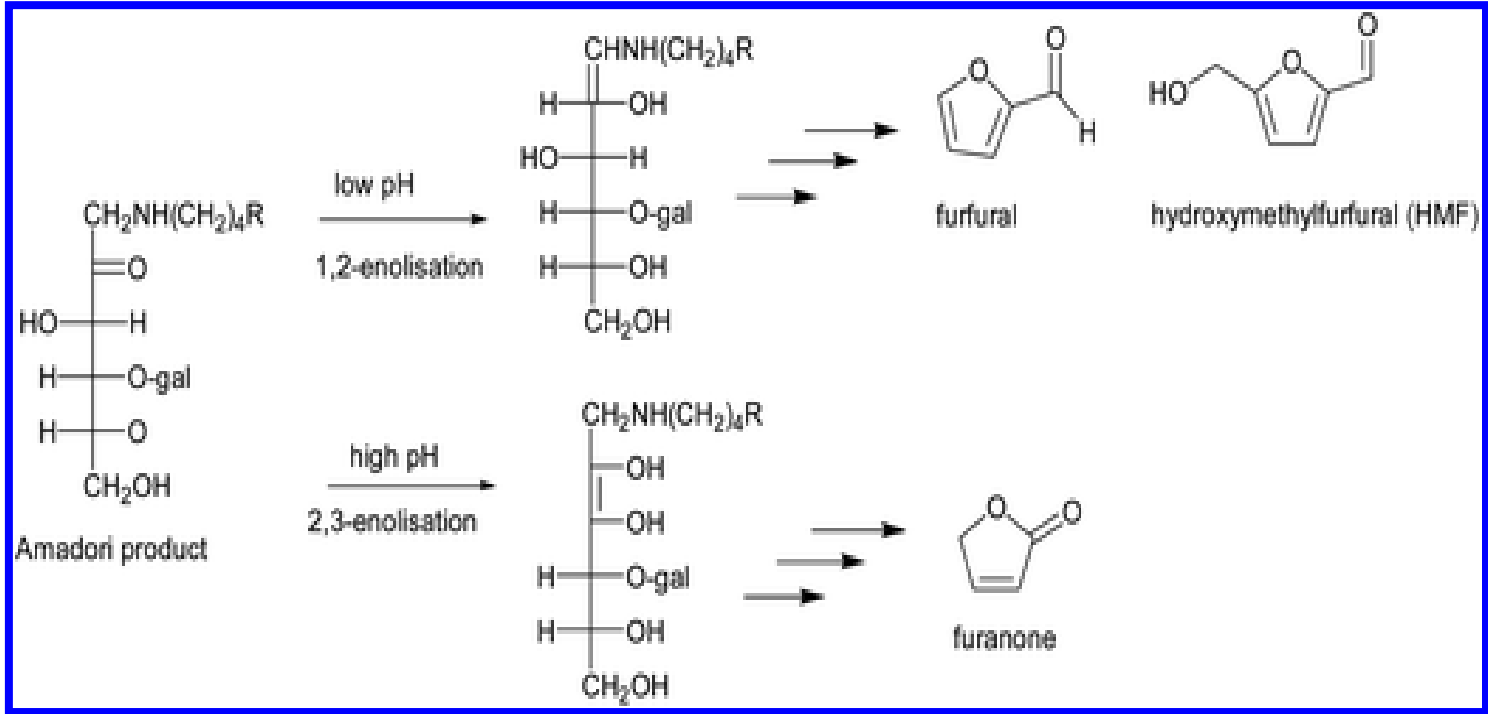
- F. Aldol kondenzasyonu
- G. Aldehit-amin polimerizasyonu: heterosiklik azotlu bileşiklerin (melanoidinler) oluşumu.

- Reaksiyonda
- İlk aşamada aldozların karbonil grubu ile amino asitin serbest amino grubu reaksiyona girer ve N- substitüe aldozil amin ve bundan zayıf asit varlığında Schiff bazı oluşur.



- İkinci aşama: Amadori düzenlemesidir. N- substitüe aldozil amin, N-substitüe 1-amino-1-deoksi 2-ketoza dönüşür.

- Üçüncü aşama şeker dehidrasyonu aşamasıdır. Bu pH'ya bağlı olarak iki farklı tipte gelişebilir.
- (1) Asit koşullarda: $\text{pH} < 7.0$, ise amadori bileşiğinde 1,2 enolasyon gerçekleşir ve pentozlardan furfural, heksozlardan ise 5-hidroksimetil furfural oluşur.
- (2). Alkali koşullarda: $\text{pH} > 7.0$ ise, bu kez 2,3 enolasyon olur başta redüktonlar (örn. 4-hidroksi,-5 metil-2,3 dihidrofuran 3-one) olmak üzere asetol, piruvataldehit ve diasetil gibi bileşikler oluşur.



- Dördüncü aşama: Şeker fragmentasyonu aşamasıdır. Kabul edilmiş bulunan mekanizmaya göre de-aldolizasyon (aldol kondenzasyonunun tersi) oluşur. Sonuçta aldoller, amino içermeyen polimerler ve serbest amino bileşikler oluşur.
- Beşinci aşama: Strecker degradasyonudur. Bu aşamaya gelen bütün ürünler yüksek reaktivite gösterir. Karbonil grupları serbest amino grupları ile kondanse olur. CO₂ oluşur ve bunu aldehit oluşumu takip eder. Aldehitler kahverengi bileşikleri oluşturmak üzere kendi aralarında şeker fragmentleri, furfurallar ve diğer bozunma ürünleri ile kondanse olur.

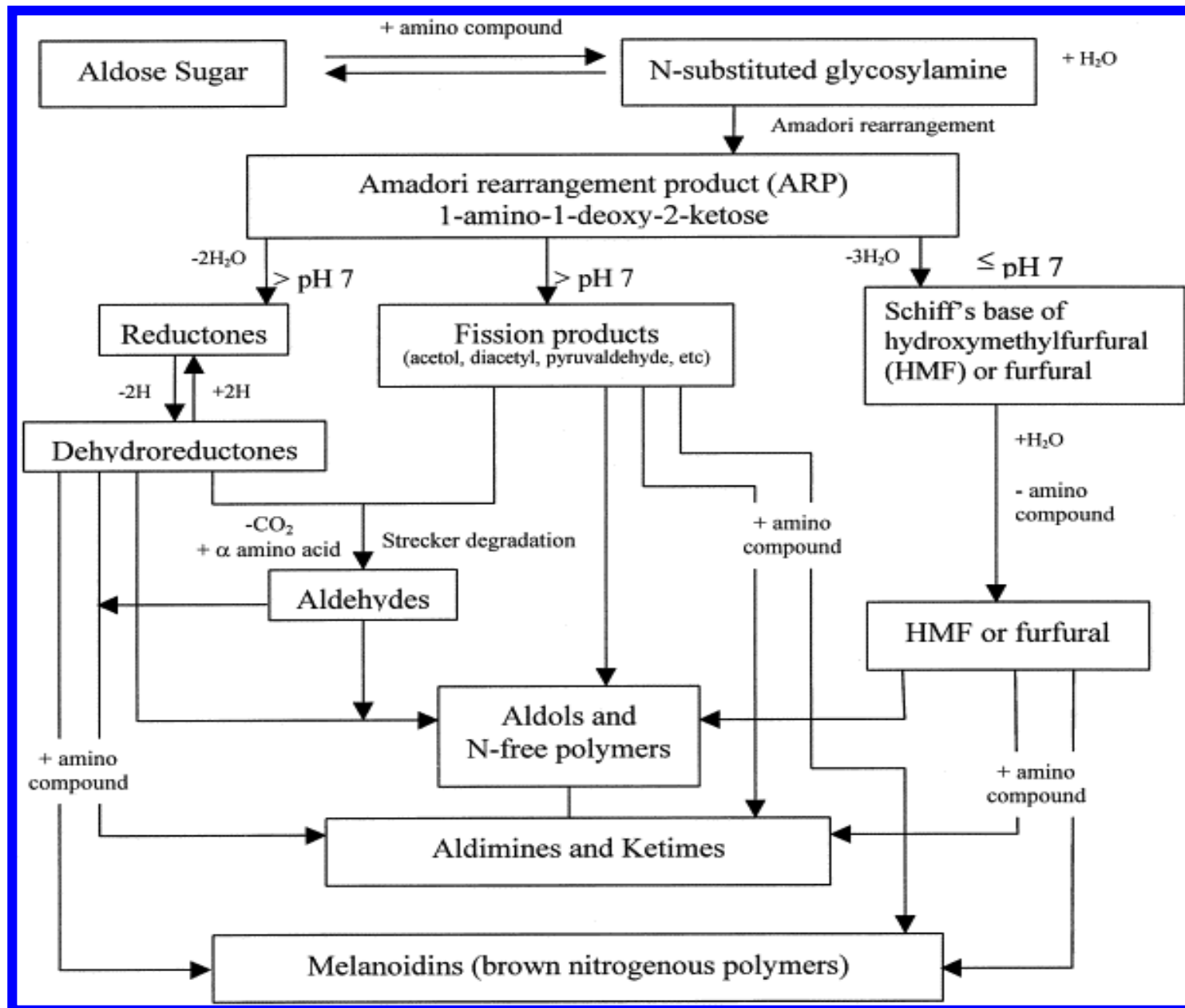
Hugo Schiff
(1834-1915)



Adolph Strecker
(1822-1871)



Maillard Reaksiyonu Şematik Gösterimi



- Final aşamasının ilk adımında aldol kondenzasyonu oluşur. Bu aşamadaki muhtemel reaksiyonlar, aldehit-amin polimerizasyonu ve heterosiklik azotlu bileşiklerin (Piroller, imidazoller, piridinler ve pirazinler) oluşumudur.
- İkinci aşamada oluşan bileşikler kendi aralarında polimerize olur veya amino asitlerle kopolimerize olur ve renkli bileşikler oluşur.
- Sonuçta suda çözünür veya çözünmez bileşiklerin her ikisi de –*ki bunlara melanoidinler denir*- oluşur. Bunların yapıları reaksiyona giren şekere, amino aside ve ikisinin birbirine oranına bağlıdır. Molekül ağırlığına bağlı olarak çok farklı melanoidinler vardır ve bunların kromofor grupları da farklıdır. Birbirlerinden ayrımı molekül ağırlığına ve çözünürlüğüne göre yapılır.
- Molekül ağırlığı <500 Da olan melanoidinler küçük molekül ağırlığında kabul edilir ve hem suda hem de organik solventlerde çözünürler.
- Molekül ağırlığı >1200 Da olanlar aldoz-amino asit karışımlarıyla kolayca üretilebilir. Oluşan melanoidinler suda çözünmez ve çökelirler*.

**Advances in Food Biochemistry (s.360)'de detaylı bilgiler mevcuttur. Bkz. Bölüm kütüphanesi.*

Maillard Tepkimesi Üzerinde Etki Eden Faktörler

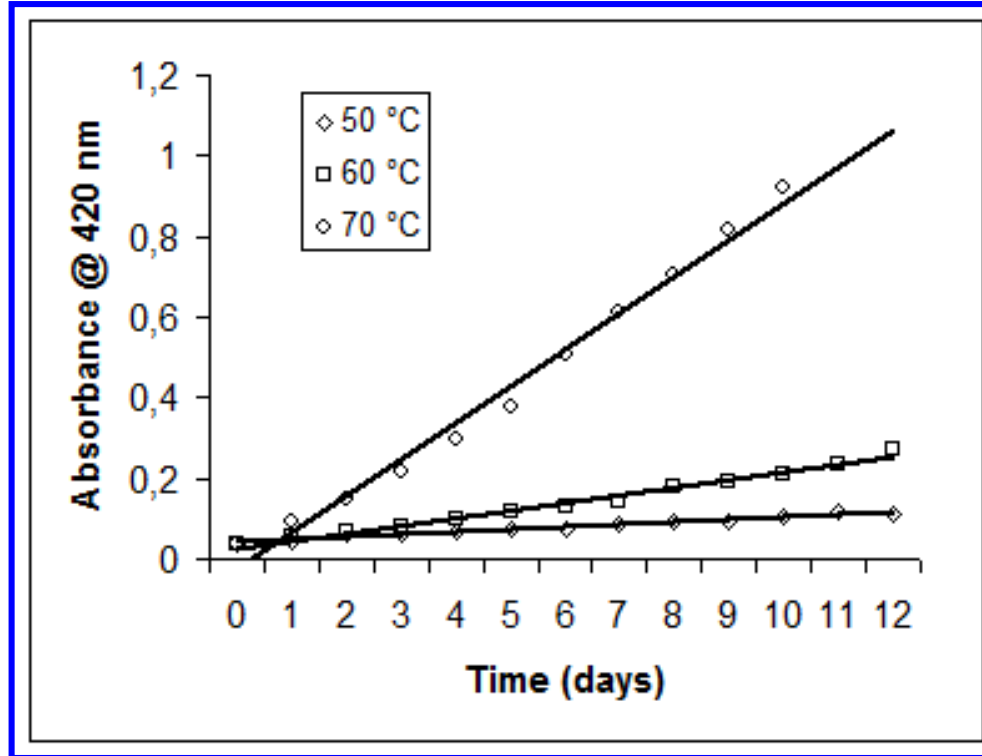
- Çok farklı aşamalar içermesi ve her bir aşamanın farklı duyarlılıkları nedeniyle *Maillard reaksiyonunun araştırılması ve kontrolü oldukça zordur.*
- Genel olarak reaksiyona giren bileşenler ile çevresel faktörler reaksiyon üzerine esas etkili faktörlerdir. Bunlar:
- (1) Amino asit çeşidi: Bazı amino asitler iki reaktif grup içerdiğinden şekerlerle daha kolay reaksiyona girer ve kahverengi pigment oluşturur. Yapılan bir sınıflamada pH 9.0'da reaksiyona en hızlı giren amino asitler lizin, glisin, triptofan ve tirozin olarak gösterilmektedir.
- Başka bir çalışmada pH 6.5'ta 100°C sıcaklıkta ısıtmada lizin kullanımı en koyu rengi oluşturmuştur. Bunu bazik-nonpolar amino asitler olan arjinin, fenil alanin, lösin, izolösin ve valin izlemiştir. Daha sonra asidik amino asitler olan aspartik asit ve glutamik asit gelmektedir. En zayıf rengi sistein oluşturmuştur. (Başka çalışmalarda bazı farklılıkların görüldüğü de olmuştur).

- Amino asit çeşidi flavor oluşumunda da ana faktördür. Et benzeri kokularda esasen sisteinden kaynaklanan kükürt ve nükleotidlerden kaynaklanan riboz etkili olmuştur. Buna karşın prolin tipik ekmek-patlamış mısır kokusu oluşturmaktadır.
- (2) Şeker çeşidi: MR'da indirgen şekerler temel ingrediendir. Bunların karbonil grubu amino asitlerin, peptidlerin ya da proteinlerin serbest amino grubu ile reaksiyona girer.
- Düşük molekül ağırlıklı bileşikler reaksiyona daha yatkındır. Dolayısıyla aldopentozlar aldoheksozlardan, monosakkaritler di- ve oligosakkaritlerden daha yatkındır.
- Aldozlar ketozlardan daha yatkındır.
- Maillard'ın bulgularına göre sıralama:
D-ksiloz>L-arabinoz>heksozlar>disakkaritler'dir.

- D-früktoz MR'nun ilk aşamalarında daha hızlı esmerleşirken reaksiyon ilerledikçe bu hız azalır. Sukroz indirgen olmadığından reaksiyona girmez, ancak glikozit bağı parçalanmışsa reaksiyon söz konusu olur.
- Asparajinin pH 6.0'da ve 140⁰ ve 200⁰C derecede glukoz, früktoz ve sukrozla ısıtılması ile oluşan akrilamid düzeyinin incelenmesi sonucunda en fazla oluşum glukoz kullanımı ile görülmüştür. Bu şekerin kullanıldığı durumlarda ayrıca reaksiyon sıcaklığa daha duyarlıdır. Sukroz kullanılması durumunda oluşan akrilamid düzeyi en azdır.
- (3) Şeker: amin oranı: Bir çalışmaya göre indirgen şeker miktarının amino asit miktarına göre fazla olması MR hızını arttırmaktadır. Başka bir çalışmada ise glukoz:lisin (kazein kaynaklı) oranı 1:3 olduğunda reaksiyon en hızlıdır. Çünkü reaksiyonun ilk aşamalarından olan Schiff bazı oluşumu şeker ve amino asitin her ikisinin konsantrasyonuna bağlıdır ve şeker: amino asit oranının azalışı Schiff bazı oluşumunu arttırmaktadır.
- Başka bir çalışmaya göre molar bazda amino asit artışı, şeker artışına göre daha fazla kahverengileşmeye yol açmaktadır.

- Başka bir çalışmada glisin düşük konsantrasyonda olması durumunda früktoz glukoza göre daha fazla esmerleşmeye yol açmaktadır. Buna karşın amino asit konsantrasyonu arttığında bunun tersi gerçekleşmektedir.
- (4) pH: Ortam pH'sı ve sistemin tamponlama kapasitesinin her ikisi de reaksiyon hızını ve yönünü etkilemektedir. Genel olarak artan pH reaksiyon hızını arttırmaktadır. Yüksek fosfat buffer konsantrasyonunda glisin kaybı artmaktadır. Tüm reaksiyon için optimum pH 6-9 arasındadır. pH 6'nın altında reaksiyon çok sınırlıdır.
- (5) Sıcaklık: En önemli etkidir. Esmerleşme düzeyinin yanı sıra reaksiyonun karakteri de sıcaklıkla değişim göstermektedir. Model sistemlerde sıcaklığın 10°C artışı ile reaksiyon 2-3 kat hızlanmaktadır. Früktoz içeren gıdalarda bu artış 5-10 kata ulaşabilmektedir. Sıcaklık artışı yüksek ve düşük molekül ağırlıklı reaksiyon ürünlerinin aromatik karakterini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oluşan melanoidinlerin yapısı (farklı alifatik ve daha az doymamış karbon) oda sıcaklığında oluşanlardan farklıdır.

- Kızartılmış parmak patates üretiminde kızartma sıcaklığı 190°C'den 150 °C'ye indirildiğinde akrilamid oluşumu önemli düzeyde azalmaktadır ve oluşan düzey ile renk oluşumu arasında önemli bir korelasyon söz konusudur. Bir başka çalışmada model sistemde sıcaklık 55°C'den 65°C'ye ve 65°C'den 75°C'ye çıktığında reaksiyon hızı sırasıyla 3.2 kat ve 3.5 kat artmıştır.
- Tarafımızdan balda yapılan bir çalışmada ısıtma süre ve sıcaklığı ile kahverengileşme arasındaki ilişki şekildeki gibi bulunmuştur. (Turkmen vd. 2006, *Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. Food Chem. 95: 653-657*).



- (6) Su aktivitesi: Yüksek a_w değerlerinde reaktanlar seyrelmekte, buna karşın düşük değerlerde artan konsantrasyona rağmen reaktanların hareketliliği azalmaktadır. Çalışmalarda kurutulmuş veya orta nemli gıdalarda reaksiyonun **en hızlı 0.4-0.6** (daha geniş olarak da 0.5-0.8) a_w aralığında gerçekleştiği görülmüştür.

KARAMELİZASYON

- Amino asit veya proteinlerin yokluğunda erime sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda şekerlerin ısıtılması ile yapılarının bozulması nedeniyle renk ve aroma değişikliklerinin oluşmasına karamelizasyon adı verilir.
- Bu reaksiyon kontrolsüz koşullarda yapılırsa hoşta gitmeyen, yanık ve acı ürünler oluşur.
- Karamelizasyon kontrollü koşullarda yapılırsa beğenilir tatta farklı karameller üretilir.
- Karamelizasyonda farklı polimerik karameller ve flavor bileşikleri oluşur. Bu polimerler 3 gruba ayrılabilir:
- Karamelanlar ($C_{24}H_{36}O_{18}$), karamelenler ($C_{36}H_{50}O_{25}$) ve karamelinler ($C_{125}H_{88}O_{80}$)

ASKORBİK ASİT OKSİDASYONU

- L-askorbik kimyasal olarak bir karbonhidrat, fonksiyonel olarak organik asit ve indirgen, fizyolojik olarak ise esansiyel vitamindir.
- Antioksidan olmasına karşın esmerleşmeye etki eder çünkü normal işleme ve depolama koşullarında kolayca dekompoze olur. Bu nedenle meyve suyu endüstrisinde, özellikle de turunçgil sularında önemli sorun oluşturur.
- Askorbik asit oksidasyonunu etkileyen faktörler pH, oksijen, sıcaklık, ışık ve sitrik asit gibi faktörlerdir. Askorbik asit ve bunun indirgenmiş formu olan dehidro askorbik asit C vitamini etkisine sahiptir, ancak degradasyonun başlamasıyla reaktif karbonil bileşikler oluşur ve bunlar gıdalarda EOE için başlangıç bileşikleri oluştururlar, reaksiyon giderek ilerler ve kahverengi bileşikler oluşur.

EOE KONTROL YÖNTEMLERİ

- Sıcaklık: Reaksiyon sıcaklıkla arttığından proste ve depolamada sıcaklık düşük tutulmalıdır.
- Su aktivitesi: MR'da, mutlaka belirli bir neme gerek duyulduğundan nem düşük tutulabilir.
- pH: MR genel olarak alkali pH'larda daha hızlı gerçekleştirildiğinden pH'nın düşürülmesi yararlı olabilir.
- Biyokimyasal yardımcıları: Glukozun sıvı yumurta ürünlerinde maya veya bakteri enzimleriyle veya patak patates üretiminde fermantasyon yoluyla uzaklaştırılması olumlu sonuçlar vermektedir.
- Modifiye atmosferde muhafaza: Glukoz şurubunun depolanmasında ambalajdaki oksijenin uzaklaştırılarak yerine azot veya karbondioksit eklenmesi esmerleşmeyi azaltmıştır.
- Yüksek basınç: Bazı çalışmalarda, bazı koşullarda 100-400 MPa gibi yüksek basınç uygulamalarının MR'nu yavaşlattığı gösterilmiştir.

- Kimyasal inhibitörler: En yaygın kullanılan ve etkin olan sülfidlerdir. Ancak bunların kullanımı giderek kısıtlanmaktadır. Sülfidlere alternatif olarak kalsiyum tuzları, tiyoller, aspartik ve glutamik asitler, ve bazı flavonoidlerin kullanımı söz konusudur.
- Özellikle son yıllarda akrilamid (*statüsü: probably carcinogenenic to humans, Class 2A*), oluşumunun (Schiff bazı oluşturulmaması) azaltılması üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Kızartılmış parmak patates üretiminde yağa biberiye ekstraktının katılması veya cipslerin işlem öncesi tuzlu suda veya kalsiyum klorür çözeltisinde tutulması ile oluşum azaltılabilmektedir. Kateşinlerin ve fenolik asitlerin kullanımı ile de reaksiyonun yavaşladığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır.
- Aminoguanidin adlı bileşiğin *in-vivo* ve *in-vitro* yolla Maillard reaksiyonunu engellediği saptanmıştır.

- Reaksiyon, tipik serbest radikal oluşumuna dayalıdır ve **hidroperoksitler** başlangıç bileşimidir. Bunlar çok instabildir ve zincirleme reaksiyonlara yol açarlar.
- Hidroperoksitlerin oluşumunu ısı, ışık ve metaller sağlar ve reaksiyon zincirleme olarak kendiliğinden devam eder. Bu reaksiyonların sonucunda oluşan türev bileşikler polimerize olarak kahve renkli bileşikler oluştururlar. Reaksiyon bir sonraki slayttaki şekilde özetlenebilir.
- Bu esmerleşmelerin önlenmesi için neden olan etmenlerin önlenmesi gerekir.

Buna göre;

- oksijenin uzaklaştırılması,
- ambalajın ışık almaması,
- sıcaklığın düşük olması ve
- metal bulaşlarının engellenmesi gerekir.

Ayrıca bazı sentetik (BHA, BHT, gallatlar) ve doğal (tokoferol) antioksidanlar kullanılabilir.

- Lipidlerde ayrıca **hidroliz** (hydro:su, lysis: ayırma) sonucu bozulma da söz konusu olabilir. Bu reaksiyonu lipaz enzimi katalizler (Lipoliz) ve yağı oluşturan bileşikler birbirinden ayrılabilir.
- Sonuçta acılığa neden olan yağ asitleri açığa çıkar. Bu enzim düşük sıcaklıklarda da çalışabildiğinden yapısında yağ içeren dondurulmuş gıdalarda da sorun oluşturur (balık, tavuk vb.). Bu tip ürünlerde raf ömrünü belirleyen en önemli etmenlerden biri de gıdanın yağ içeriğidir.

- Hidroliz hızı yağın tipine (mono-, di- tri gliserit) ve yapısındaki yağ asidine bağlıdır. En hızlı tri-, en yavaş monogliseritler hidrolize olur. Küçük moleküllü yağ asitlerinin oluşturduğu gliseridler daha hızlı parçalanır.
- Hidrolizin düzeyine bağlı olarak yağın (gıdanın) tat ve kokusu kötüleşir. Özellikle küçük molekül ağırlığına sahip yağ asitleri daha kolay algılandığından daha büyük sorun oluştururlar.
- Lipid hidrolizinin önlenmesi için mümkünse lipaz enzimi inaktive edilmeli (ısı işlem) veya sıcaklık ve nem düşük tutularak çalışma hızı düşürülmelidir.

GIDA BİLEŞENLERİ ARASINDAKİ İNTERAKSİYONLAR

1- Alkali Koşullarda Isıtmanın Neden Olduğu İnteraksiyonlar:

Bazı gıdalara proses sırasında alkali uygulanabilir. (yağlar, tahıllar, kemikler, mikotoksin ve protein inhibisyonu, meyve ve sebzelerde kabuk soyma). Uzun süreli ısıtma amino asit kaybına ve rasemizasyona neden olur. D formlar, L formlardan daha az absorbe olur. D formlar protein sentezinde kullanılamaz. Yüksek pH'da ısıtmanın tek olumlu yönü tahıllarda besleyici formdaki niasinin açığa çıkmasıdır.

2- Su-Protein/ Protein-Protein İnteraksiyonu:

Proteinli yapılardaki su: Proteinlerin nemli gıdalardaki yapısal karakterleri bunların su ile yaptıkları hidrojen bağı ve hidrofobik bağlar ile ilgilidir.

Proteinlerin buz kristallerinin büyümesini engellemesi: Bazı proteinler buz kristalinin yapısındaki su ile interaksiyona girer. Bu sayede bazı balıklar çok soğukta bile yaşamını sürdürebilir. Kutuplara yakın sularda yaşayan balıkların veya bazı böceklerin kanında bulunur. Bunlara *antifreeze protein* veya *antifreeze glikoprotein* denir. (İzlanda'da yaşayanların günlük 50-500 mg antifreeze protein tükettikleri tahmin edilmekte).

Protein-protein interaksiyonu: Gıdalar çok farklı proteinler içerir. Örn. Sütte kazein, α ve β -laktoalbümin, β -laktoglobulin, serum albümin, immunoglobulinler bulunur. Bu proteinler birbirlerinden şekil, boyut, içerdiği amino asitler ve bunların dizilimine göre farklılık gösterir. Bu nedenle de gıda sistemlerinin fonksiyonel davranışları değişiktir. Proteinlerin bazı grupları (örn. tiyol grupları) kovalent ve non-kovalent bağlar yapar. Sonuçta proteinlerin hidrate olma, çözünürlük, viskozite, film oluşturma, jelleşme, su veya yağ fazlarına tutunma özellikleri değişir.

3- Protein-Lipid İnteraksiyonu:

- *Oil in water* (süt, krema, dondurma, peynir, mayonez, et ürünleri) tip emülsiyonlarda emülsiyon oluşumunu yağ fazının sabit fazda dağılımı sağlar. Bu emülsiyonların stabilitesini proteinlerle, lesitinlerle ve yapay yüzey aktif maddelerle interaksiyonu sağlar. Yağ globülleri ile proteinlerin interaksiyonu algılanan kremi algıyı artırır.
- *Water in oil* tip emülsiyonlarda (margarin) ise katı yağ partikülleri, monoasilgliseroller, fosfolipidler veya proteinler stabilizasyonda rol oynar.

4- Gıda Sistemlerinde Polisakkarit İnteraksiyonu:

- Polisakkaritlerin birbirleri ile veya protein veya lipitlerle oluşturduğu interaksiyonlar gıdaların fonksiyonel özelliklerini etkiler (su tutma, jelleşme, film oluşturma, viskozite, köpük oluşturma). Bu özellikler ayrıca duyu özellikleri de etkiler ve bu nedenle gıda endüstrisinde bu interaksiyonlar kullanılır. Polisakkaritler gazları, sıvıları ve katıları bir arada tutmak amacıyla da kullanılır. Polisakkarit-polisakkarit interaksiyonundan sinerji yaratmak için de yararlanır. Örneğin LBG ile karragenan birlikte kullanılarak sistemin jelleşme gücü artırılır. Ksantan+galaktomannan da benzer etki yapar)

5- Polisakkarit-Lipid İnteraksiyonu:

- Bu interaksiyon hidrofobik etkilerden kaynaklanır. Örneğin monoasilgliserol molekülü amilozun heliks yapısının iç kısmına yapışır. Hamurda lipid-amiloz kompleksi nişastanın şişmesini yavaşlatır, jelleşme sıcaklığını artırır.

- Gum arabik lipitlerle interaksiyona girmesi sonucunda çok stabil emülsiyonlar oluşturur. Polisakkarit-lipid interaksiyonları düşük kalorili emülsiyon tip gıda ürünlerinin hazırlanmasında önemlidir. Örneğin suda %20 soya yağı, %1-1.5 kolloidal mikrokristalin selüloz ve %0.5 oranında polioksietilen sorbitan monostearat içeren emülsiyon %65 oranında yağ içeren emülsiyona çok benzer viskozite, akış ve stabilite özellikleri gösterir.

6- Polisakkarit-Protein İnteraksiyonu:

- Bazı hidrokolloidler proteinlerle interaksiyona girebilir. Süt ürünlerinde bu durum protein destabilizasyonuna veya Ca'un istenmeyen çökmelerinin önlenmesine yol açabilir. LBG, guar gum ve bazı diğer polisakkaritler kazein misellerinin çökmesine engel olamaz. Buna karşın karragenanlar kazeinle stabil kompleks oluşturur.