

# **Yağlardaki Gliserit Olmayan Bileşenler**

Ham yağları oluşturan bileşen temel olarak trigliseritler olsa da, pek çoğu yağın kimyasal özellikleri üzerine etkili olan, **minör bileşenler** de yağın yapısında yer almaktadır.

Serbest yağ asitleri dışında bitkisel ham yağlar yaklaşık olarak **%2** düzeyinde gliserit olmayan bileşenler içerirken, hayvansal yağlardaki oran daha az miktardadır.

Bu bileşenler, fosfolipitler, tokoferoller, steroller, hidrokarbonlar, pestisitler, proteinler, iz elementler ve gossipol, karoten ve klorofil gibi renk maddelerinden oluşmaktadır.

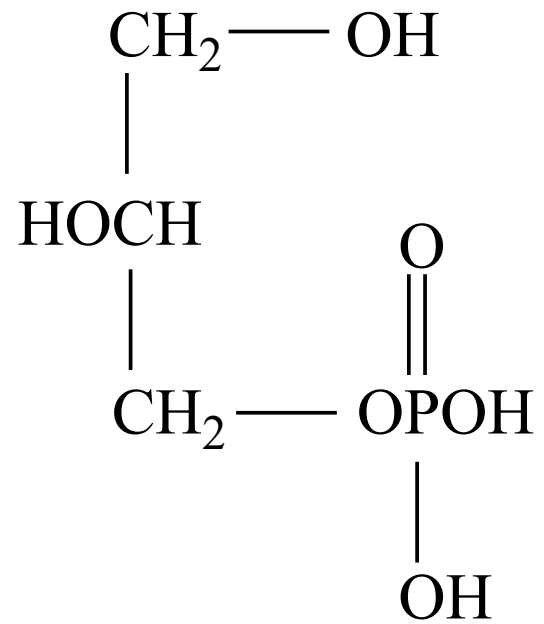
## Trigliserit yapısında olmayan bazı bileşiklerin yağlardaki miktarları

Yağ	Fosfatitler (%)	Steroller (ppm)	Kolesterol (ppm)	Tokoferoller (ppm)	Tokotrienoller (ppm)
Soya yağı	2.2 ± 1.0	2965 ± 1125	28 ± 7	1293 ± 300	86 ± 86
<b>Kanola yağı</b>	<b>2.0 ± 1.0</b>	<b>8050 ± 3230</b>	<b>53 ± 27</b>	<b>692 ± 85</b>	—
Mısır yağı	1.25 ± 0.25	15,050 ± 7100	57 ± 38	1477 ± 183	355 ± 355
<b>Pamuk yağı</b>	<b>0.8 ± 0.1</b>	<b>4560 ± 1870</b>	<b>68 ± 40</b>	<b>865 ± 35</b>	<b>30 ± 30</b>
Ayçiçeği yağı	0.7 ± 0.2	3495 ± 1055	26 ± 18	738 ± 82	270 ± 270
<b>Aspir yağı</b>	<b>0.5 ± 0.1</b>	<b>2373 ± 278</b>	<b>7 ± 7</b>	<b>460 ± 230</b>	<b>15 ± 15</b>
Yerfıstığı yağı	0.35 ± 0.05	1878 ± 978	54 ± 54	482 ± 345	256 ± 218
<b>Zeytin yağı</b>	<b>&lt;0.1</b>	<b>1000</b>	<b>&lt;0.5</b>	<b>110 ± 40</b>	<b>89 ± 89</b>
Palm yağı	0.075 ± 0.025	2250 ± 250	16 ± 3	240 ± 60	560 ± 140
<b>İç yağı</b>	<b>&lt;0.07</b>	<b>1100 ± 300</b>	<b>1100 ± 300</b>	—	—
Domuz yağı	<0.05	1150 ± 50	3500 ± 500	—	—
<b>Hindistan cevizi yağı</b>	<b>&lt;0.07</b>	<b>805 ± 335</b>	<b>15 ± 9</b>	<b>6 ± 3</b>	<b>49 ± 22</b>
Palm çekirdeği	<0.07	1100 ± 310	25 ± 15	3 ±	30 ± 30

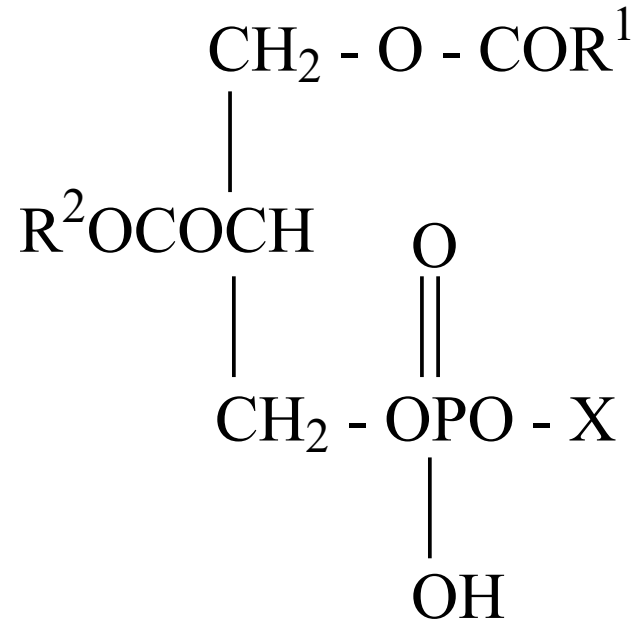
## **Fosfolipitler**

Fosfatitler olarak ta bilinen polar bileşenlerdir ve sık sık gam maddeleri olarak adlandırılırlar. Yağ kalitesini ve rafinasyon işlemi sonrası yağ verimini etkileyen maddelerdir.

Fosfatitler, azot atomu içeren bileşen ile kombine olmuş fosforik asit ve yağ asidinin polihidrik alkollerle esterifiye olmasından oluşan ve kimyasal rafinasyonda, suyun yağdan ayrılmasını zorlaştıran emülsifiye edici maddelerdir.



3-glisero fosforik asit

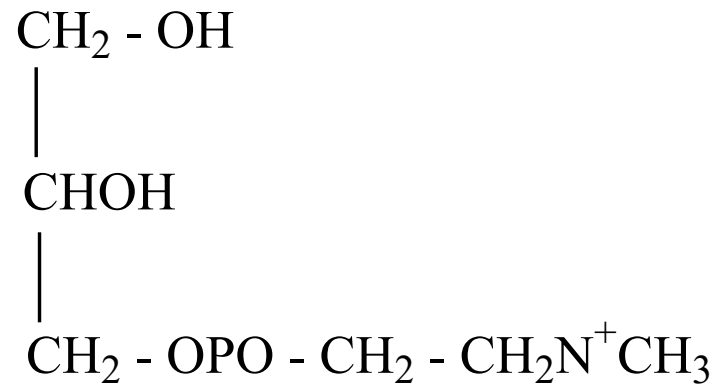


Fosfatidik Asit

ADI	KISALTMA	X
Fosfatidil kolinler	PC	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_3$
Fosfatidil etanolaminler <sup>a</sup>	PE	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$
Fosfatidil serinler	PS	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COO}^-$
Fosfatidil inositol	PI	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$
Fosfatidil gliseroller	PG	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

a → Fosforik asitin ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) eteri olarak da bulunur

Birçok fosfolipitte genellikle gliseritin birinci pozisyonunda doymuş, ikinci pozisyonunda ise doymamış yağ asitleri bulunur. Fosfolipitler 2 tane lipofilik ve 1 tane de hidrofilik gruba sahip olduklarından **hücre membranlarında seçici görev** üstlenirler ve sanayide **emülgatör** olarak kullanılırlar. Her fosfolipit 4 tane ester bağı içerir. Bunların asitle hidrolizi sonucunda, örnek olarak fosfatidil kolin verilecek olursa gliserol, yağ asitleri, fosforik asit ve kolin elde edilmektedir. Alkali ile hidroliz sonucunda ise genellikle yağ asitleri ve gliserofosforil kolin (GPC) elde edilmektedir. Çünkü alkali fosfat ester bağını çok yavaş hidroliz etmektedir.



Gliserofosforilkolin (GPC)

Fosfolipitler, trigliseritlerle kıyaslandığında miktar yönünden pek önem taşımazlar. Ancak doğal yağların yapısında yaygın şekilde bulunmaları, gerekse sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle biyokimyasal açıdan önemleri büyüktür. Her şeyden önce kolesterolle birlikte hücre lipitlerinin temel bileşenini oluşturarak bir yandan hücre protoplazmasında, diğer yandan da hücre zarlarının yapısında yer almaktadırlar. Birçok bitkisel ve hayvansal ham yağda miktar yönünden 2. derecede bileşenler olarak bulunurlar.



Önemli fosfatidler, **lesitin (fosfatidil kolin), sefalin, fosfatidik asitler ve asetal fosfatidlerdir.** Miktar olarak fosfolipitler en fazla soya yağında (%3,2) bulunurlar. Bunun yanında pamuk yağında %1,4-1,8 ve ham ayçiçek yağında ise %1,5 'e kadar yükselir. Fosfolipitler amfoter özellikleri ve emülgatör karakterleri nedeniyle canlı metabolizması için biyokimyasal önemi yüksek maddeler olarak kabul edilirler.

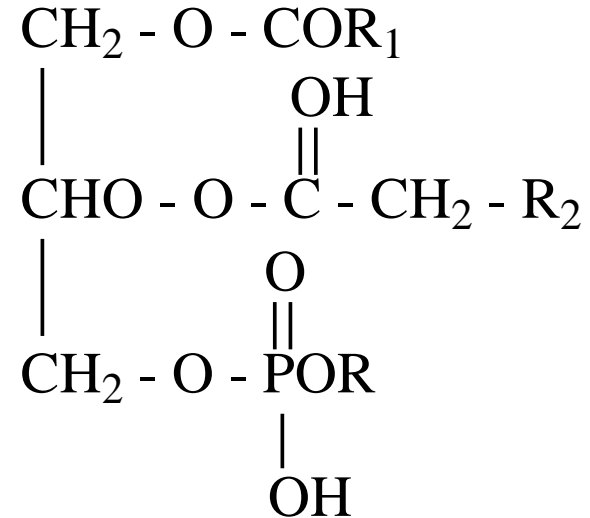
Fosfolipitlerin organizmaların metabolizmasında yağların ve proteinlerin yanında elektrolitlerde, iyonların değişiminde önemli işlevlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca emülsifiye edici özellikleri nedeniyle yağ sanayinde verim kaybına neden oldukları için ham yağların rafinasyonunda degumming veya yapışkan (müsilaj) maddelerin alınması aşamasında yağdan tamamen uzaklaştırılırlar. Böylece özellikle nötralizasyon yoluyla yağların asitliğinin giderilmesinde önemli derecede nötr yağ kaybı önlenmiş olur.

**Lesitin fosforik asitin kolin esteridir.** Sanayide emülgatör olarak kullanılmaktadır. Genel olarak mumsu bir yapıya sahiptir. Işık ve hava oksijenine son derece duyarlı olan lesitinler higroskopik bir özelliğe sahiptir. Yağ, alkol ve eterde çözünmelerine karşın **asetonda çözünmezler.**

İki tip sefalin vardır. Bunlardan biri serin sefalin, diğeri de kolamin sefalindir.  
**Sefalinlerle lesitinler arasındaki fark, lesitinlerin aksine sefalinlerin alkolde daha iyi çözünmeleridir.**

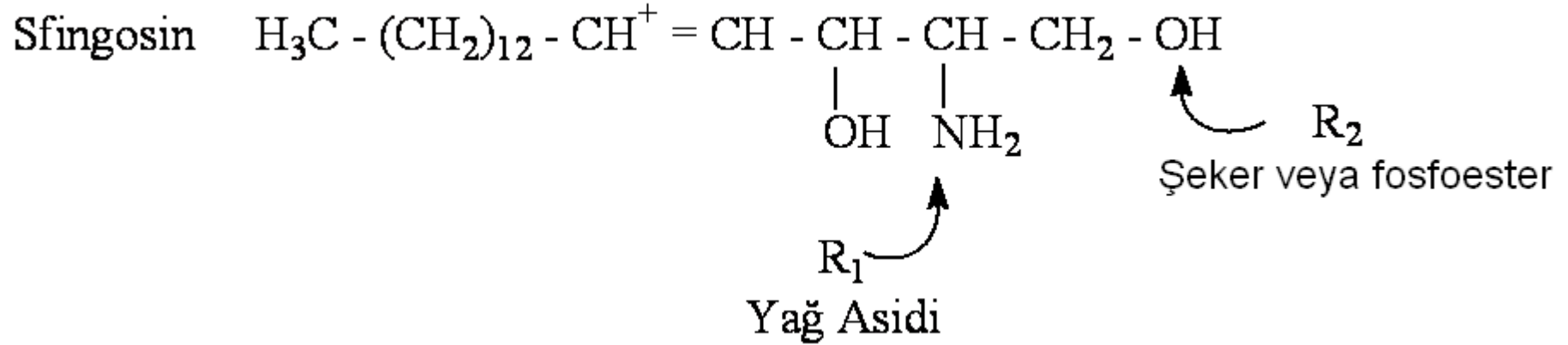
Fosfatidil asitler yapılarında azot bulundurmeyen fosfolipitlerdir. Bu grup fosfolipitlerin, lesitin ve sefalin gibi ester fosfolipitlerin özel bir enzimle parçalanması sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

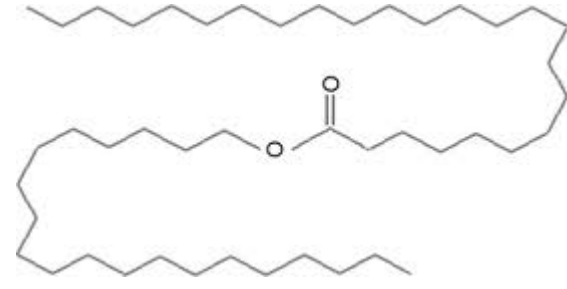
Asetal fosfolipitlerin (plazmalogenler) en önemli özelliği gliserinin  $\beta$  yerleşimindeki yağ asitleri yerine formülde görüldüğü gibi doymuş yada doymamış aldehit radikallerinin yer almasıdır.



# Sfingolipitler

Sfingolipitler, bir sfingosin molekülünün amino grubuna yağ asidi, alkol gruplarına da şeker veya fosforik asit esterleri bağlanmasıyla meydana gelirler.





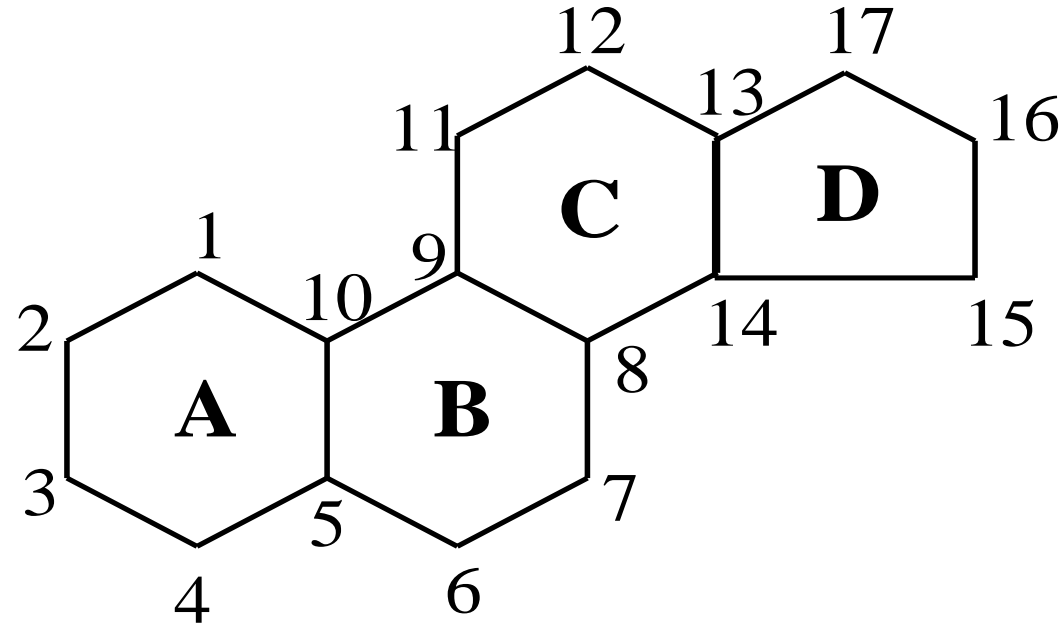
## **Yüksek Alkoller ve Esterleri (Mumlar)**

Bitkilerin kabuk ve iç kabuk yağlarında bulunmaktadır ve bir yağ asidi ile uzun zincirli ve tek değerli bir alkolün esterleşmesinden meydana gelen ve yüksek sıcaklıklarda eriyen bileşiklerdir.

Bitkisel yağlarda bulunan mumlarda yağ asitleri genellikle 16 – 22 C’lu alkoller ise 18-24 C’ludur. Mumlar karbon sayılarına göre sınıflandırılır.

# Steroller

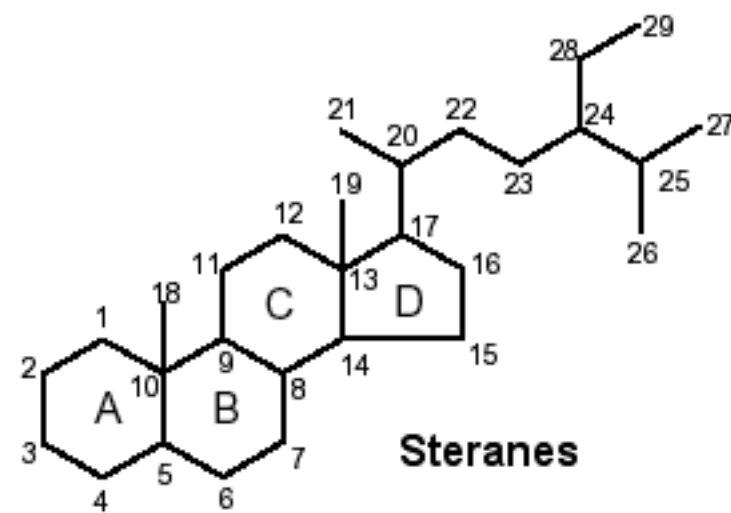
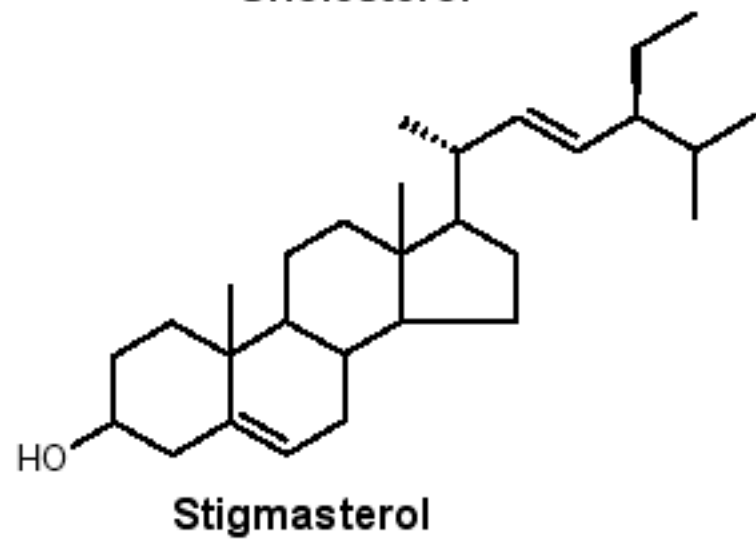
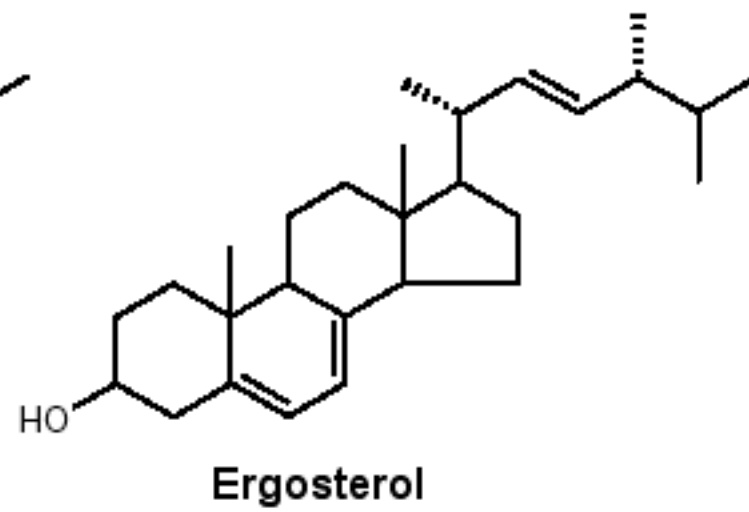
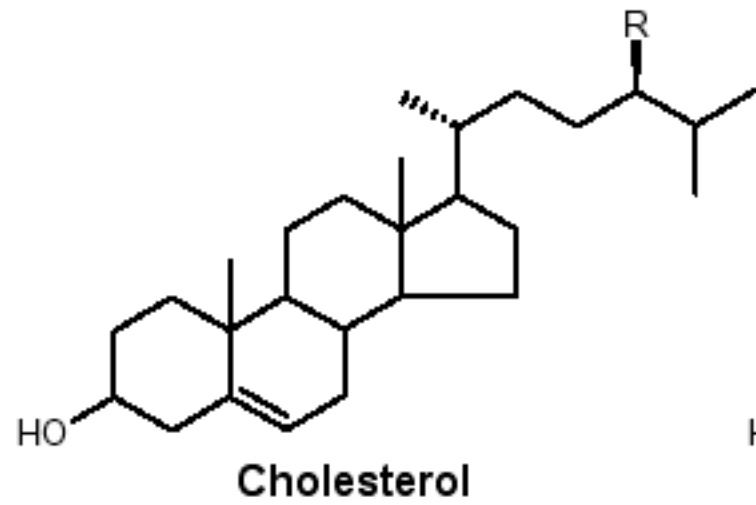
Steroller yüksek erime noktasına sahip, renksiz, ısıya dayanıklı ve nispeten inert bileşenlerdir.



**STERAN HALKASI**

Doğada hem serbest hem de yağ asitleriyle esterleşmiş olarak bulunmaktadırlar. Genellikle serbest formda 3. karbondan OH grubu, 10 ve 13. karbondan CH<sub>3</sub> grubu, 17. karbondan ise bir 8-10 karbonlu radikal ( R ) esterleşmiş olarak bulunmaktadır.

Sterollerin belirli kısmı yağ asitleriyle ester formunda da bulunabilir. **Steroller yağın sabunlaşmayan kısmının en önemli bileşenleridir.** Ancak ham yağların rafine edilmeleri sırasında ve bazen asitlik giderme ve koku alma aşamalarında belirli oranlarda yağlardan uzaklaştırılmaktadırlar. Doğada bulunan steroller kaynağına göre **zoo-steroller, fitosteroller ve mikosteroller** olmak üzere üç gruba ayrılmaktadırlar.





Zoosterollerden en önemlisi **kolesteroldür** ve ilk bulunan steroldür. Bütün hayvansal yağlarda esterleşmiş veya serbest formda bulunmaktadır. Özellikle sinir ve beyin dokularında yüksek miktarlarda (%17 'ye kadar) bulunmaktadır.

Kolesterolde 5-6. karbonlar arasında çift bağ vardır. Birçok izomeri olan kolesterol sıvı ve katı yağlarda, yağ çözücülerde ve soğuk etil asetatta çözünür, ancak soğuk alkolde çözünmez veya çok az çözünür.

Fitosteroller içerisinde en önemli olanları **sitosterol, stigmasterol ve brassicasteroldür.** Bunlardan sitosterol bitkisel steroller içerisinde doğada en yaygın olanıdır ve mısır özü yağındaki miktarı %0.5-1.0 arasında değişmektedir. Stigmasterol ise doğada genellikle sitosterollerle birlikte bulunur ve 5-6 ile 22-23. karbon atomları arasında birer çift bağ, 24. karbon atomunda ise bir etil grubu bulunmaktadır.

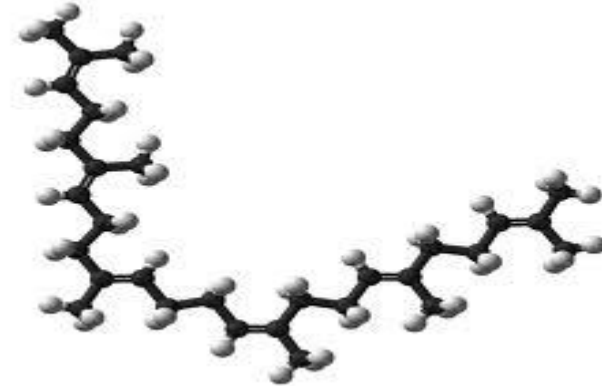
Küfler tarafından sentezlenmiş olan ve **mikosteroller** bilinen adıyla tanımlanan sterollerle hem doğada çok yaygınlaşmış olması, hem de D<sub>2</sub> vitaminin provitamini olması nedeniyle en tanınmış olanı **ergosteroldür.** Ergosterol gıdaların küflenmesi açısından bir indikatör olarak kabul edilir ve **ergosterol varlığı günümüzde gıdalarda küflenme düzeyinin belirlenmesinde bir kalite kriteri olarak değerlendirilmektedir.** Bunun dışında dihidro-ergosterolde D<sub>4</sub> vitamininin provitamini olması nedeniyle önemlidir.

# Hidrokarbonlar

Yağ ve yağ çözücülerde çözünen ve yağ asitlerinin aksine yapılarında tek sayıda karbon atomu içerebilen hidrokarbonlar, yağların sabunlaşmayan kısımlarında yer alırlar.

Yapıları genellikle dallanmıştır. Doğada sayılamayacak kadar çok hidrokarbon bulunmaktadır. Ancak en fazla deniz ürünlerinden köpek balığı karaciğerinde bulunur.

Bitkisel yağlarda bulunan en önemli hidrokarbon **squalen**'dir. Sterollerin başlangıç maddesi olarak ta bilinir.



## **Lipokromlar (Renk Maddeleri)**

Yağlarda bulunan renk maddeleri, **karotenler ve klorofillerdir.**

Yağlarda yaygın bulunan karotenler ısıl hassasiyete sahip olup ağartma toprağı ile hızlı bir şekilde uzaklaştırılmaktadır. Soya, kanola ve zeytin ise klorofil veya türevlerini içermesinden dolayı yeşil renklidirler.

Karotenoidler 2 grup altında incelenir;

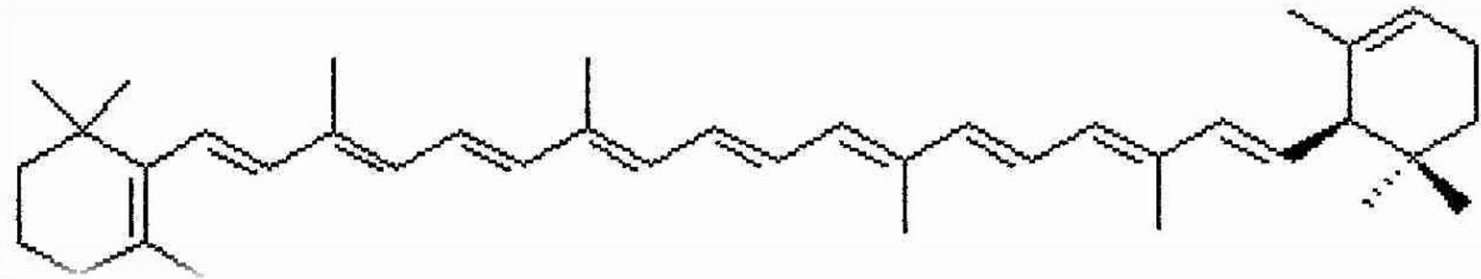
1 – Karotenoid hidrokarbonlar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yapılarında oksijen yoktur)

2 – Karotenoid Alkoller

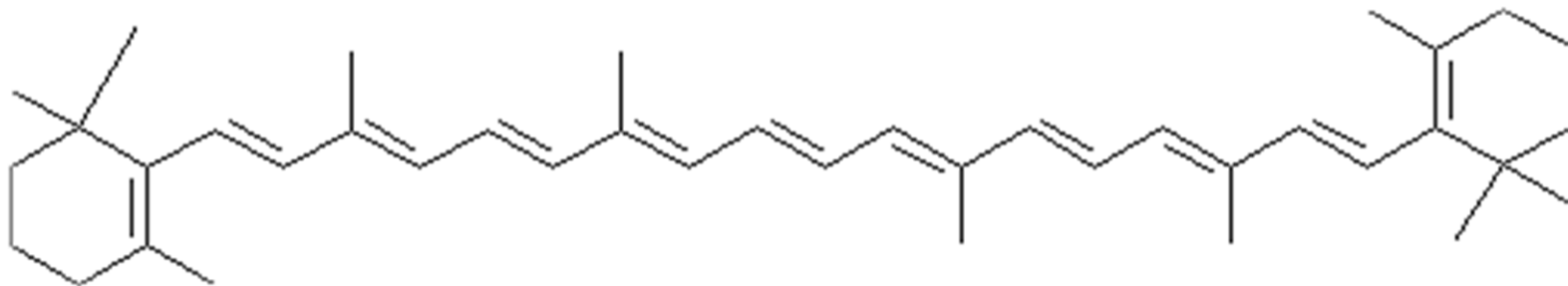
Işık ve oksijene karşı duyarlıdırlar.

$\beta$  – karoten A vitamini özelliği göstermektedir. 11 adet konjüğe çift bağ içerir ve ışığı görünür bölgede absorbe eder.

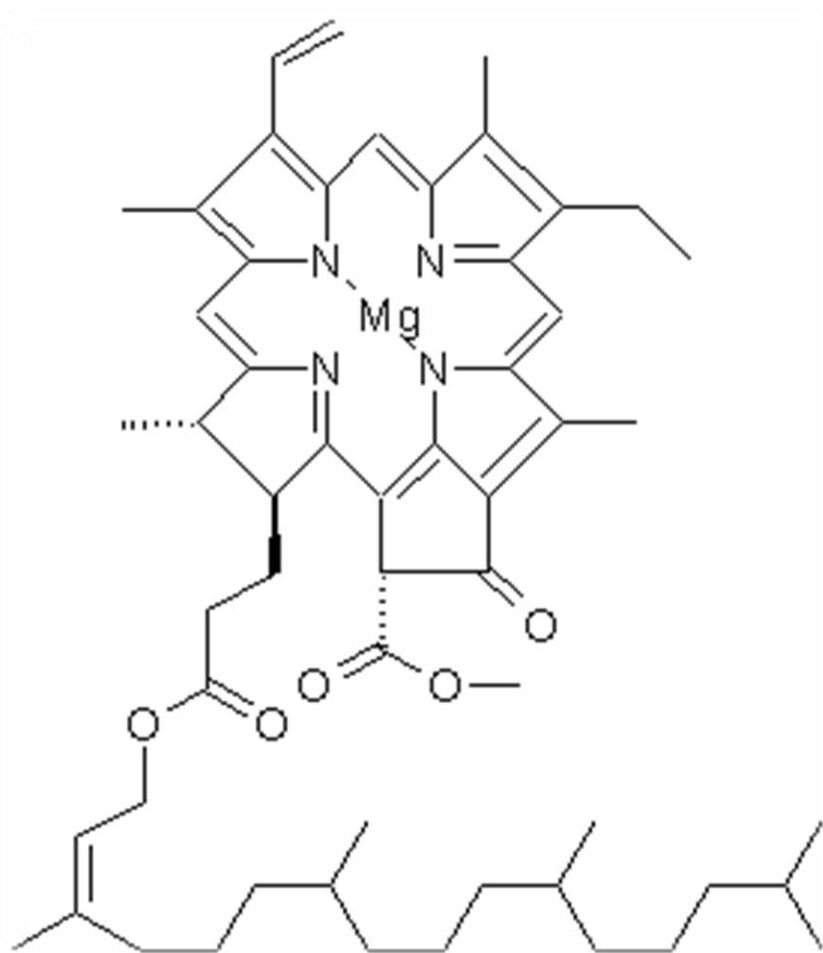
Alkoller OH grubu içerdiği için yağ asitleri ile ester oluşturabilirler (Örn; Lutein)



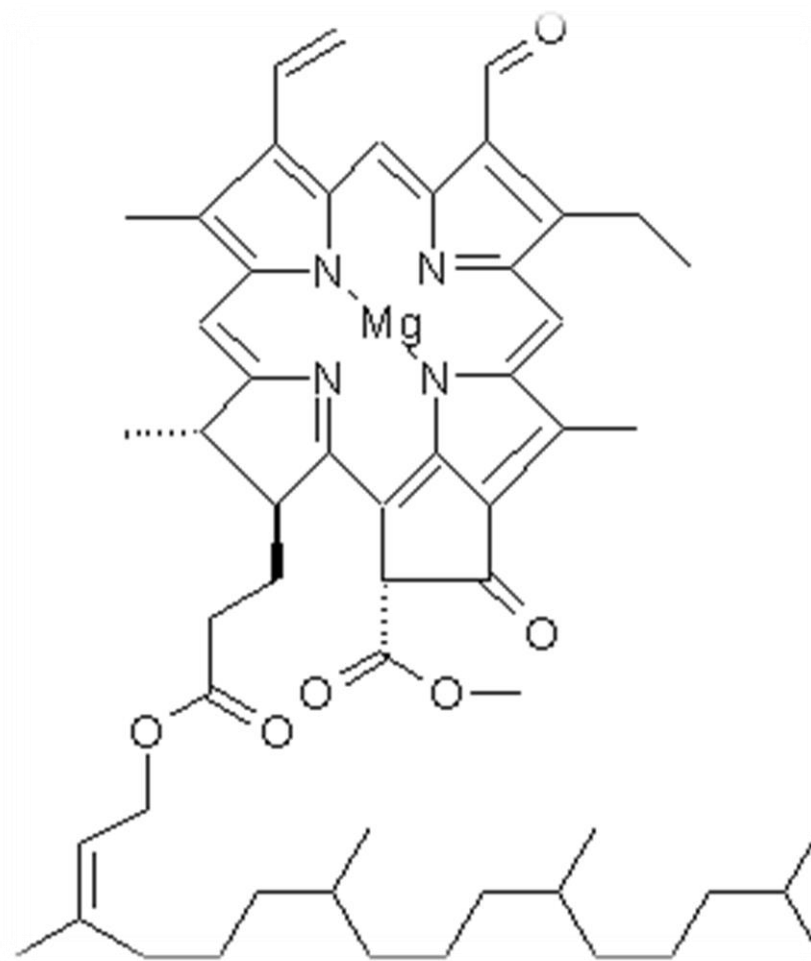
alfa karoten



beta karoten



Klorofil a



Klorofil b

## **Antioksidanlar**

Antioksidan özellikteki maddeler hidroperoksitleri ve diğer serbest radikalleri stabilize ederek lipit oksidasyonunu geciktirmektedir (Özellikle indüksiyon periyodu üzerine etkilidirler).

Yağlarda bulunan antioksidan maddeler 3 şekilde görülür;

**1 – Gossipol**

**2 – Sesamol ve Sesamolin**

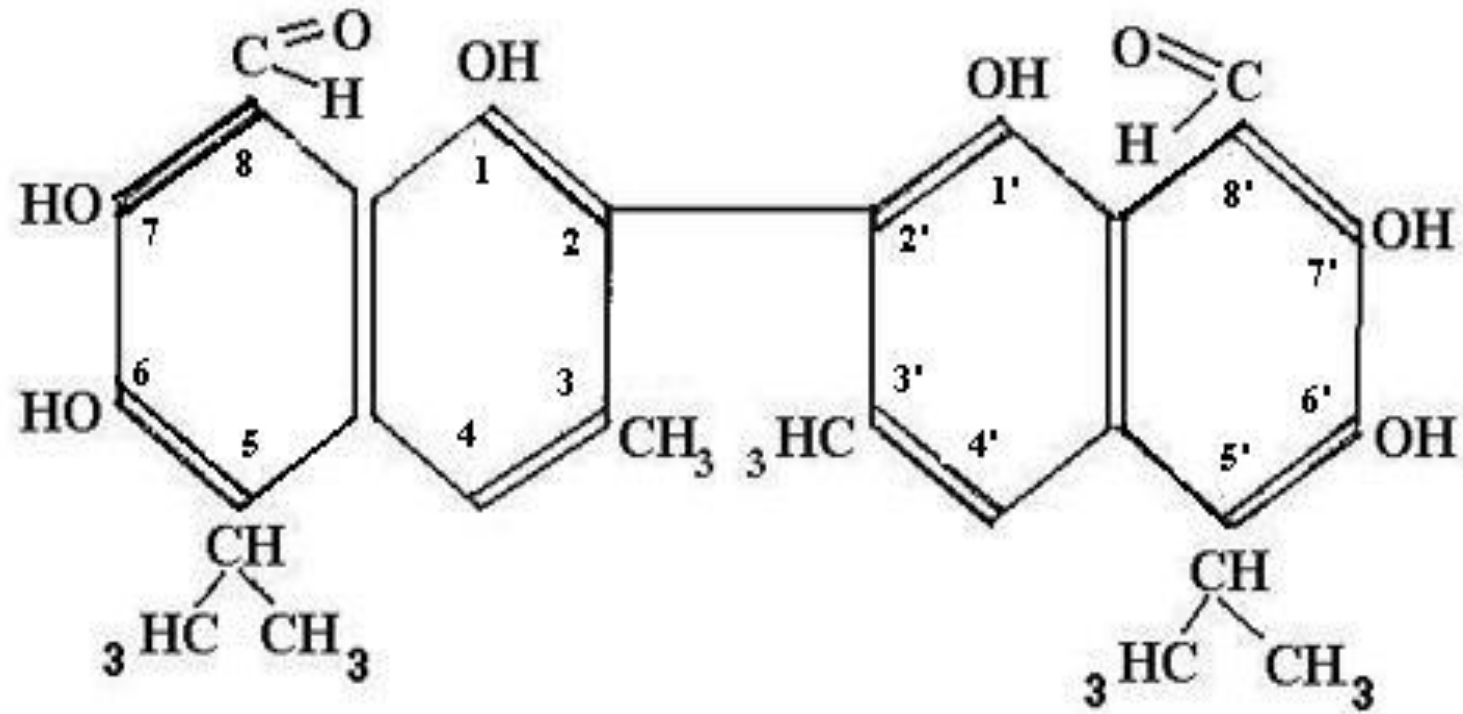
**3 –Tokoferoller ve tokotrienoller**

**1- Gossipol :** Pamuk yağına özgü bir antioksidan maddedir. Sağlığa zararlı olduğu için rafinasyon işlemi ile uzaklaştırılır.

**2 – Sesamol ve Sesamolin :** Bu antioksidan maddeler ise susam yağına özgüdür ve kuvvetli antioksidandırlar.



# Gossipol

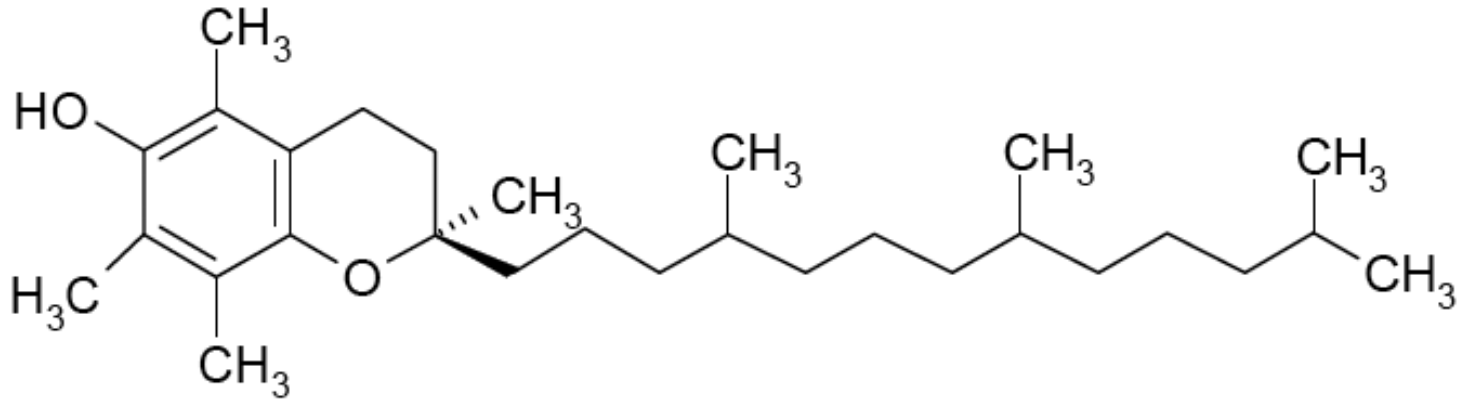


**3- Tokoferoller ve Tokotrienoller :** Bitkisel yağlarda bulunan tokoller doğal antioksidan madde olup, kromanol zinciri üzerinde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  pozisyonunda olmak üzere 4 tokoferol ve 4 tokotrienol izomerini kapsamaktadır.

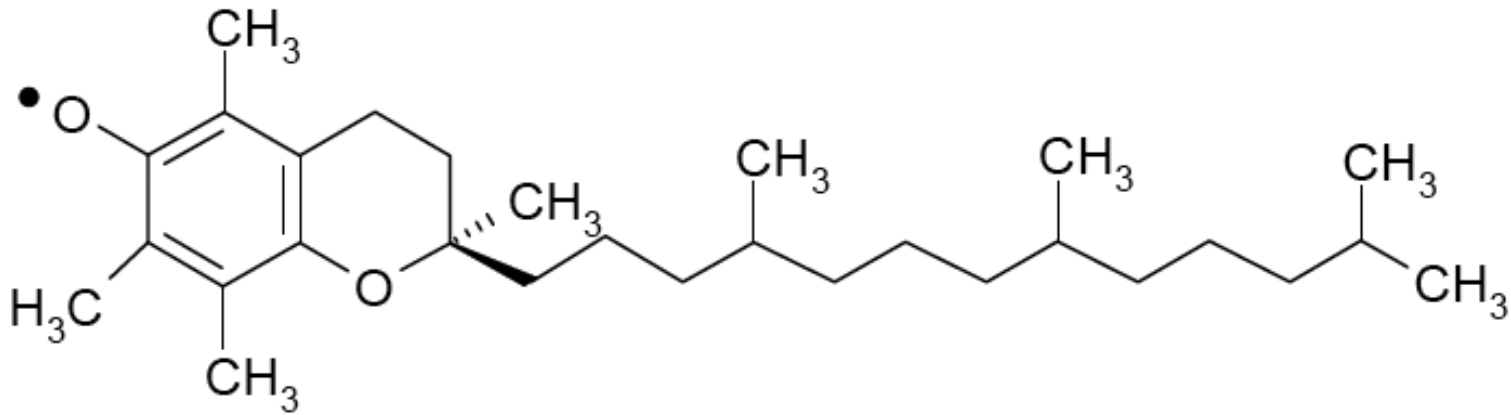
Bu doğal antioksidan maddelerin miktarları işleme sırasında önemli kayıplara uğramaktadır. Kostik ile muamele işleminde yaklaşık %10 – 20 tokoferol ve tokotrienol kaybı olurken, deodorizasyon veya buhar destilasyonu işlemlerinde %30 – 60 kayıp meydana gelebilmektedir.

- $\alpha$  5, 7, 8 trimetil tokol - en yüksek vitamin değeri
- $\beta$  5,8 dimetil tokol
- $\gamma$  7,8 dimetil tokol
- $\delta$  8 metil tokol - en yüksek antioksidan özellik

# $\alpha$ -Tokoferol (a) ve serbest radikali (b)



(a)



(b)

## **Lipovitaminler**

Yağda çözünen vitaminlerdir. A, D, E ve K vitaminleri.