

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.

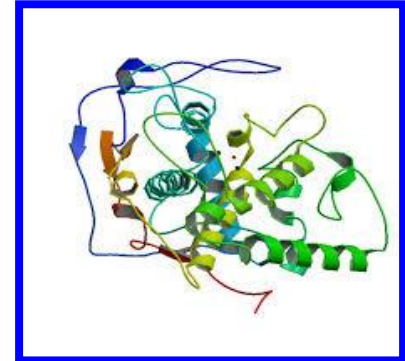
- EE'de rol oynayan enzimlerin başlıcası ***Polifenoloksidaz***'dır –PPO (EC 1.10.3.1).
- Bu enzimin etkisiyle fenolik bileşiklerin oksijen varlığında oluşan oksidasyon sonucu kinonlara dönüşümü ile EE ortaya çıkar.
- Bu kinonlar çok reaktif bileşiklerdir ve diğer kinonlarla, amino asitlerle veya proteinlerle 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 *Peroksidaz*dir- POX (EC 1.11.1.7). POX solunumda veya dokunun zedelenmesi sonucu oluşan H_2O_2 etkisiyle fenollerin oksidasyonunu katalizler. Ancak EE'de POX'ın etkisi tartışmalıdır, zira dokuda bulunan (veya oluşan) H_2O_2 düzeyi çok azdır. Muhtemelen PPO, H_2O_2 ve kinin üretmekte ve bunlar POX tarafından substrat olarak kullanılmaktadır. Doğrudan POX'un tek başına oksidatif aktivitesi yoktur.

Polifenol oksidaz- PPO

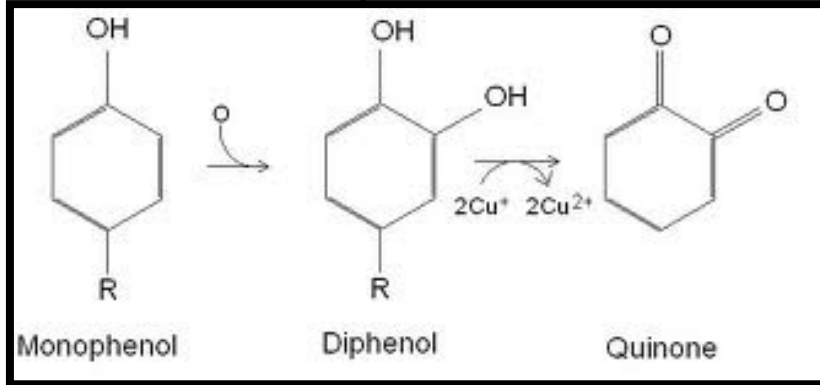
- PPO enzimleri yapısında bakır içeren enzimler olup hayvanlarda, bitkilerde küflerde ve bakterilerde çok yaygındır.
- Muhtemelen bunlarda tek ve genel bir PPO yoktur, farklı dizilim, sayı, glikozillenme ve aktivasyon düzeylerinde PPO'lar vardır.
- PPO'lar ayrıca; tirozinaz, kateşol oksidaz, kateşolaz, 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

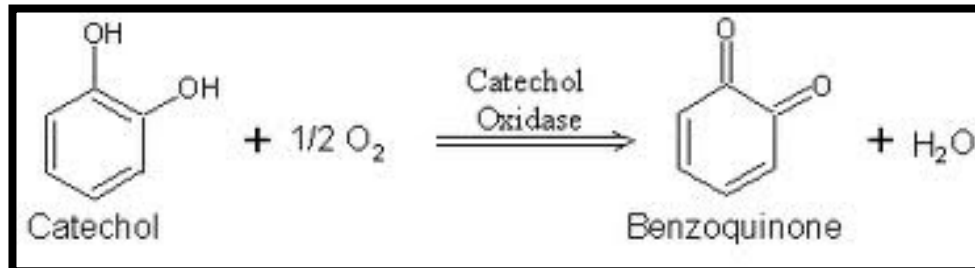
şu kaynaktan ulaşılabilir: www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme



- 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.

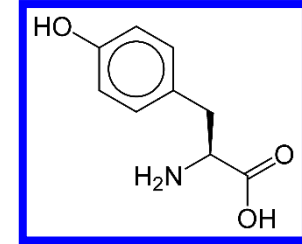
Marul: Tirozin, kafeik a., klorojenik asit ve türevleri

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

