

- (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,  $\alpha$  ve  $\beta$ -laktoalbümin,  $\beta$ -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.