

İSTANBUL BİLGİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ PROGRAMLAR ENSTİTÜSÜ
BESLENME VE DİYETETİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

TÜKETİLEN SÜTLERİN HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF)
DÜZEYİNİN TAYİNİ ve BESLENMEYE ETKİSİ

CANSU BERİL KIZILIRMAK

117505012

TEZ DANIŞMANI:

DOÇ. DR. STER İRMAK SAV

İSTANBUL

2020

TÜKETİLEN SÜTLERİN HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) DÜZEYİNİN TAYİNİ ve BESLENMEYE ETKİSİ

DETERMINATION OF HYDROXIMETHYL FURFURAL (HMF) LEVEL OF DRINKING MILK AND EFFECT ON NUTRITION

CANSU BERİL KIZILIRMAK

117505012

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ster IRMAK SAV

İstanbul Bilgi..... Üniversitesi

(İmza) 

Jüri Üyeleri Prof. Dr. Meral AKSOY

İstanbul Medipol..... Üniversitesi

(İmza) 

Juri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi İkbal Süheyla ALTAY

İstanbul Aydın..... Üniversitesi

(İmza) 

Tezin Onaylandığı Tarih :06/02/2020.....

Toplam Sayfa Sayısı:79.....

Anahtar Kelimeler (Türkçe)

- 1) Protein
- 2) İçme Sütü
- 3) Hidroksimetil Furfural
- 4) Isıl İşlem
- 5) Beslenme

Anahtar Kelimeler (İngilizce)

- 1) Protein
- 2) Milk
- 3) Hydroxymethyl Furfural
- 4) Heat Treatment
- 5) Nutrition

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR VE SEMBOLLER	vi
SİMGELER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	ix
RESİM LİSTESİ	xi
ABSTRACT	xii
ÖZET	xiii
TEŞEKKÜR.....	xiv
GİRİŞ	1

I. BÖLÜM

SÜT VE ÇEŞİTLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1.SÜTÜN BİLEŞİMİ VE ÖZELLİKLERİ.....	4
1.1.1.Karbonhidrat	7
1.1.1.1.Sütte Bulunan Karbonhidratlar	10
1.1.1.2.Maillard Tepkimesi.....	13
1.1.2.Yağ.....	16
1.1.3.Protein.....	16
1.1.4.Enzim.....	19
1.1.5.Vitamin.....	20
1.1.6.Mineral.....	20
1.1.7.Sütte Bulunan Yabancı Maddeler	21
1.2.SÜTÜN TOPLANMASI VE TAŞINMASI.....	21
1.3.SÜTÜN BESLENMEDEKİ YERİ	23
1.4.SÜTÜN GEÇİRDİĞİ ISIL İŞLEMLER.....	25
1.4.1.Isıtma Metotları	25
1.4.1.1.Pastörize Süt Üretimi	25

1.4.1.2.Sterilize Süt Üretimi.....	29
1.4.2.Patojen Mikroorganizmaların Öldürülmesi	30
1.4.3.İsmin Sütün Çeşitli Bileşenlerine Etkisi	31
1.4.3.1.Enzimler ve Organik Asitler.....	31
1.4.3.2.Mineraler.....	31
1.4.3.3.Vitaminler.....	31
1.4.3.4.Yağlar.....	32
1.4.3.5.Karbonhidratlar.....	32
1.4.3.6.Proteinler.....	33
1.5.ZENGİNLEŞTİRME.....	33
1.5.1.Zenginleştirmenin Tarihçesi.....	33
1.5.2.Zenginleştirmeye Genel Bakış	33
1.5.3.Yasal Zorunluluklar	35
1.5.4.Sütün Zenginleştirilmesi	35
1.5.5.Sütün Zenginleştirilme Teknolojisi	36

II. BÖLÜM

FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN GIDADAKİ VARLIĞI.....	37
2.2. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN METABOLİZMASI VE SAĞLIĞA ETKİSİ.....	38
2.3. FURFURAL BİLEŞİKLERİ İLE İLGİLİ YASAL DÜZENLEMELER	40
2.4. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN ANALİZ YÖNTEMLERİ	40
2.5. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN AZALTILMA STRATEJİLERİ	40
AMAÇ.....	41

III. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL VE METOT	42
------------------------------	----

3.1.1. Materyal	42
3.1.2. Metot.....	47
3.1.2.1. Toplam Hidrosimetilfurfural Analizi	49
3.2. İSTATİSTİKSEL ANALİZLER	54
3.3. BULGULAR	54
3.3.1. A Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri	55
3.3.2. B Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri	56
3.3.3. C Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri	57
3.3.4. D Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri	58
3.3.5. E Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri	58
3.3.6. F Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri.....	59
3.3.7. G Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri.....	60
3.3.8. Çiğ ve Pişmiş Sütlerin HMF Değerlerinin Karşılaştırılması.....	61
3.3.9. Farklı Yağ Oranlarına Sahip UHT Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi	62
3.3.10. Farklı Isıl İşlemlerden Geçen Proteinli Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi	63
3.3.11. Farklı Isıl İşlemlerden Geçen Tam Yağlı Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi	63
3.3.12. Farklı Isıl İşlemlerden Geçen Yarım Yağlı Laktozsuz Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi.....	64
3.3.13. Çiğ ve Pişmiş Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi	65
TARTIŞMA	66
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKÇA	73

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

Bu çalışmada kullanılmış kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
UHT	Ultra-Yüksek Isı
HMF	Hidroksi metil furfural
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
F	Furfural
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
İB	İnce Bağırsak
IR	Laktoz İntoleransı
TBA	2-Tiobarbitürik asit
TCA	Trikloroasetik asit
HMFA	Hidroksi Metil Furonik Asit
HMFG	Hidroksi Metil Furoil Glisin
FDCA	2,5-Furan Di Karboksilik Asit
SMF	Sülfooksi Metil Furfural
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
ELISA	Enzim Bağlı İmmunosorbent Analizi
TGK	Türk Gıda Kodeksi
BD	Biyolojik Değer
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü

SİMGELER

Bu çalışmada kullanılmış simgeler, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
µg	Mikrogram
ml	Mililitre
dk	Dakika
l ve L	Litre
mg	Miligram
kg	Kilogram
°C	Santigrat derece
pH	Asitlik Bazlık Birimi
C	Karbon
H	Hidrojen
O	Oksijen
N	Azot
S	Kükürt
mm	Milimetre
gr	Gram
M	Molar
N	Normal
Ca	Kalsiyum
P	Fosfor
Mg	Magnezyum
nm	Nanometre
µmol	Mikromol
IU	Uluslararası Ünite

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Aldehit ve Ketonun Moleküler Yapısı.....	9
Şekil 2. Glikoz ve Fruktoz Moleküler Yapısı.....	9
Şekil 3. Disakkaritler	10
Şekil 4. Polisakkaritlerin Yapısı.....	10
Şekil 5. Laktozun Moleküler Yapısı.....	12
Şekil 6. Laktozun Fermantasyonu	12
Şekil 7. Sütün Azotlu Maddeleri	17
Şekil 8. Süt Proteinleri.....	18
Şekil 9. Pastörizasyon İşlemi	26
Şekil 10. UHT Süt Üretim İşlemi.....	30
Şekil 11. HMF Standart Eğrisi.....	48
Şekil 12. A Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	55
Şekil 13. B Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	56
Şekil 14. C Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	57
Şekil 15. D Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	58
Şekil 16. E Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	59
Şekil 17. F Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	60
Şekil 18. G Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması	60

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Değişik Hayvan Türleri Sütlerinin Ortalama Bileşenleri.....	5
Tablo 2. Karbonhidratların Sınıflandırılması.....	8
Tablo 3. Çeşitli Süt ve Süt Ürünlerinin Standardize Edilmiş Kalite Ölçütleri	16
Tablo 4. Sütün Enerji ve Besin Değerleri	24
Tablo 5. Isıtma Metotları.....	25
Tablo 6. Zenginleştirilen Gıda Örnekleri	34
Tablo 7. Analizde Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
Tablo 8. Analizde Kullanılan Ekipmanlar.....	44
Tablo 9. Analizde Kullanılan Cihazlar	44
Tablo 10. Süt Örnekleri.....	45
Tablo 11. Çözelti Formülleri	50
Tablo 12. A Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	55
Tablo 13. B Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama	56
Tablo 14. C Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	57
Tablo 15. D Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	58
Tablo 16. E Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	59
Tablo 17. F Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	59
Tablo 18. G Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	60
Tablo 19. Çiğ Sütün $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	61

Tablo 20. Pişmiş Sütün $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri.....	61
Tablo 21. UHT Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama\pmstandart sapma)	62
Tablo 22. Proteinli Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama\pmstandart sapma).....	63
Tablo 23. Tam Yağlı Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama\pmstandart sapma).....	64
Tablo 24. Yarım Yağlı Laktozsuz Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama\pmstandart sapma).....	64
Tablo 25. Çiğ ve Pişmiş Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama\pmstandart sapma).....	65

RESİM LİSTESİ

Resim 1. Klarifikatör	28
Resim 2. Krema Separatörü	28
Resim 3. Plakalı Pastörizatör	30
Resim 4. Tiobarbitürik Asit, Oksalik Asit, Trikloroasetik Asit.....	43
Resim 5. Şırınga Filtresi ve Whatman No.42 Filtre Kağıdı.....	43
Resim 6. ThermoFisher Spektrofotometre	43
Resim 7. Oksalik Asit Stok Hazırlanması	50
Resim 8. Süt Örnekleri	50
Resim 9. Süt Örneklerinin Üç Kontrollü Sıralanması.....	51
Resim 10. Süt Örneklerinin Karıştırılması.....	51
Resim 11. Süt Örneklerinin Kromatografik Şırınga Filtresi İle Süzülmesi ..	52
Resim 12. Spektrofotometre Tablası İçin Örneklerin Alınması	52
Resim 13. Spektrofotometre Tablası Süt Yerleşimi.....	53

ABSTRACT

Today, there are many types of milk that we buy from markets. Especially protein-enriched drinking milk has just been introduced to the market. However, there is no clear information about the content. Therefore, information about protein drinking milk is limited in the literature.

One of the aims of this study is to determine the degree of heat treatment of protein-added milks and the level of hydroxymethyl furfural (HMF) in milk. The purpose of this study is the determination of HMF contents of Ultra-High Temperature (UHT), pasteurized, sterilized and lactose-free varieties of milk and protein-enriched UHT and pasteurized milk which are sold in markets.

A total of forty seven different milk types and ninety four milk samples of seven different brands (A, B, C, D, E, F, G), ten raw milk and ten boiled milk by heating in non-commercial environment were obtained in Istanbul. These milk samples include pasteurized, sterilized, UHT, lactose-free and protein-enriched milk. Fat levels and aromas vary between each samples of milk. The HMF contents of the samples were determined by spectrophotometric method.

According to study, the amount of HMF produced as a result of heat treatment in milk was found to be lower than the limit value that specified in Turkish Standards Institute (TSE) data. The HMF level in only one milk sample was above the 10 mg/L level determined by the TSE and was found to be 12,54 mg/L. In general, HMF levels in milk are within the safe range, but since the number of processes applied to milk is increasing day by day and enrichment of milk for commercial profit is necessary, continuous analyzes and necessary limit values should be determined and necessary measures should be taken in order to protect food safety and end consumer health.

Keywords: Protein, Milk, Hydroxymethyl Furfural, Heat Treatment, Nutrition

ÖZET

Günümüzde, marketlerden satın aldığımız birçok süt çeşidi mevcuttur. Özellikle protein ile zenginleştirilmiş içme sütleri piyasaya yeni sunulmuştur ancak içeriği hakkında net bir bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla literatürde proteinli içme sütleriyle ilgili bilgiler kısıtlıdır.

Bu çalışmanın amacı protein eklenmiş sütlerin ne düzeyde ısıtılma tabii tutulduğu ve bu işlemin süt içerisindeki hidroksimetil furfural (HMF) düzeyini ne seviyede arttırdığını saptayabilmektir. Ultra-Yüksek Isı (UHT), pastörize, sterilize, laktozsuz, vitaminli ve proteinli çeşitlerinde marketlerde satılan içme sütleri ile yine marketlerde satılan protein eklenmiş UHT, sterilize ve pastörize sütlerin HMF içeriklerinin tayinidir.

İstanbul'da tüketime sunulan yedi farklı markanın (A, B, C, D, E, F, G) toplam kırk yedi adet süt çeşidi, doksan dört adet süt örneği, on adet çiğ süt ve on adet sütün ticari olmayan ortamda ısıtılması ile elde edilen örneği incelenmiştir. Bu örnekler arasında pastörize, sterilize, UHT, laktozsuz ve proteinli sütler bulunmaktadır. Sütler arasında yağ oranları ve aromaları değişiklik göstermekle birlikte her bir örnek ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Örneklerin HMF içerikleri spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiştir.

Çalışmada, sütlerde ısıtılma sonucunda ortaya çıkan HMF miktarları Türk Standartları Enstitüsü (TSE) verilerindeki sınır değerden düşük bulunmuştur. Yalnızca bir süt örneğindeki HMF düzeyi TSE'nin belirlediği 10 mg/L düzeyinin üstünde bir değer olup, 12,54 mg/L bulunmuştur. Genel olarak sütlerdeki HMF düzeyleri güvenli aralıktadır, ancak süte uygulanan işlem sayısı gün geçtikçe arttırıldığı ve sütün zenginleştirilmesi söz konusu olduğundan gıda güvenliğini ve son tüketici sağlığını korumak amacıyla gerekli analizlerin devamlı olarak yapılması ve gerekli sınır değerlerin belirlenip önlemlerin alınması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Protein, İçme Sütü, Hidroksimetil Furfural, Isıl İşlem, Beslenme

TEŞEKKÜR

Çalışmamın gerçekleşmesinde, yazımında, yürütülmesinde bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan, yol gösteren ve destekleyen Sayın Danışman Hocam Doç. Dr. Ster Irmak Sav'a,

Desteklerinden dolayı Program Direktörümüz Sayın Dr. Öğr. Üyesi Birsen Demirel'e,

Çalışmalarımı desteklediği için İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Dekanı Sayın Hocam Prof. Dr. H. Cüneyt Ulutin'e,

Laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren ve sürekli yardım sağlayan Sayın Doç. Dr. Sibel Yılmaz, Dr. Öğr. Üyesi Fatih Seyhan ve Merve Seda İbişoğlu'na,

Çalışmalarımın her aşamasında bilgilerini ve sevgilerini esirgemeyen, sabırla beni dinleyen çalışma arkadaşlarım İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi ailesine,

Destekleriyle beni yalnız bırakmayan, hayatım boyunca yanımda olan canım anneme ve canım babama,

Sevgisini ve ilgisini her zaman gösterip motivasyon kaynağım olan Orkun Doğuş Bozkurt'a,

Varlıklarını hissettirip mutlu eden tüm dostlarım ve arkadaşlarıma,

Bana bilimsel çalışma ortamını sunan ve destek olan İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi ve İstanbul Bilgi Üniversitesi'ne,

Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

GİRİŞ

Yiyecek ve içecek sektöründe, yiyeceklerin yüksek kaliteli ve güvenli üretilmesi esas alınmış ve bu yönde çalışmalar yapılmıştır (Leaper ve Richardson, 1999). Gün geçtikçe bireylerin gıda güvenliği ve sağlığı konusundaki bilinçleri artmaktadır. Dolayısıyla bireylerin market alışverişlerinde aradığı temel olarak hem sağlığa hem de damak tadına uygunluktur (Pekyardımcı, 1992).

Artan sağlık sorunlarının sebeplerinin başında beslenme dengesizliklerinin ve düzensizliklerinin geliyor olması son yıllarda fark edilebilen bir sorun haline gelmiştir ancak artan popüler beslenme tarzları, diyetler, marketlerde satılan gıdalar hala tam güvenilirlik sağlayamamıştır. Son zamanlarda toplumda artan spor ve sağlıklı beslenme alışkanlıkları, dolaylı olarak markete ve alışverişe yansımaktadır. Marketlerde satılan protein içeriği yüksek ürünler spor yapanlar tarafından büyük ilgi görmekte ve bunun yanında beslenme uzmanları ve spor eğitmenleri tarafından da önerilmektedir. Özellikle tüketimi kolay olan proteinli sütlerin içimi teşvik edilmektedir.

Bu çalışmada, marketlerden alınıp tüketilmesi önerilen proteinli sütlerin diğer sütlerden farklı olarak hangi ısıl işlemlerden geçtiği, istenmeyen madde oluşumu, genel sağlığa etkisi gibi konular tartışılacaktır.

Gıdaların bazı kabul edilebilirlik değerleri vardır. Bunlar; aroma, besin değeri, yapısı ve rengidir (Roig, Bello, Rivera ve Kennedy, 1999). Gıdanın renk durumu, kabul edilebilir değerleri arasında en önemli olanıdır (Aguayo, Fortuny ve Belloso, 2009). Özellikle meyve ve sebzelerin endüstriyel olarak işlenmeleri ve depolanmaları süresince istenmeyen bazı tepkimeler oluşabilmektedir. Bu tepkimeler gıdanın besinsel kalitesini ve pazar değerini düşürmektedir (Pekyardımcı, 1992).

Gıdaların işlenmesinde en önemli yöntemlerden biri ısıl işlemdir. Isıl işlem gıdaların raf ömrünü uzatmak, tüketilebilir hale getirmek ve kalitesini arttırmak için uygulanan önemli bir yöntemdir. Bunların yanında ısıl işlemin çiğ gıdaların tat ve renklerinde iyileşmeye yardım ettiği, mikroorganizmalardan arındırılma etkisi olduğu ve su aktivitesini azaltarak koruma sağladığı söylenmektedir

(Capuano ve Fogliano, 2011). Isıl işlemle birlikte gıdada fiziksel ve kimyasal birçok değişiklik olmaktadır. Bu noktada önemli olan ısıl işlemin ne derece uygulandığıdır. Uygun koşullarda uygulanan ısıl işlem özellikle çiğ gıdaların tüketilebilir hale gelmesini sağlar ancak olması gerekenden fazla ısıl işleme maruz kalan maddelerde sağlığa zararlı olan ve istenmeyen ara ürünler oluşabilmekte ve besin değerinde kayıplar görülebilmektedir (Rada-Mendoza, Olano ve Villamiel, 2002). Isıl işlemin mümkün olduğunca az uygulanmasının istenmesinin sebepleri arasında, işlem sonucunda oluşan karsinojenik, sitotoksik ve mutajenik etkilere sebep olabilmesidir (Capuano ve Fogliano, 2011). Karsinojenik maddeler kanser yapıcı maddeler olarak söylenmektedir. Sitotoksik maddeler, hücrenin yapısında değişikliğe neden olan hatta hücre ölümüne yol açabilen maddelerdir. Mutajenik maddeler ise deoksiribo nükleik asit (DNA) yapısında bozulmalara sebep olan maddeler olarak bilinmekle birlikte fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç çeşidi vardır.

Isıl işlem sırasında karbonhidratlarda kimyasal değişimler olur. Bu değişimler tat değişimini olumlu yönde etkilerken, insan sağlığına zararlı birtakım maddeler de bu işlem sırasında oluşur (Husoy ve ark., 2008). İçme sütünün güvenilir hale getirilmesi aşamasında ısıl işlemler uygulanır. Türk Gıda Kodeksi Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliğine göre içme sütü; UHT, pastörize veya sterilizasyon işlemlerinden herhangi biriyle ısıl işlem görmüş ve tüketiciye sunulmuş sütler olarak belirtilmiştir (Anonim, 2000).

Maillard tepkimesini süt için açıklamak gerekirse; başlangıç aşamasında bir indirgen şeker olan laktoz, lizin ile kondensasyon tepkimesi ile Schiff bazı oluşturur. Amadori yeniden düzenlenmesi ile bir Amadori ürünü olarak bilinen laktulosillisin oluşur (Van Boekel, 1998). Amadori tepkimesinin ileri aşamasında, laktulosillisinin parçalanmasıyla HMF, F ve yanında birçok bileşik pH değerine bağlı olarak oluşmaktadır. Bu tepkimenin son aşamasında ise oluşan tüm bu bileşikler kopolimerlere ve kahverengi azotlu polimerlere dönüşürler (Martins, Jongen ve Van Boekel, 2001). Tepkime sonucunda bazı bileşikler ve mevcut bileşen aktivitelerinde değişimler gözlemlenebilir.

Tüm kimyasal değişmeler gıda ürününün yapısını ve dolayısıyla insan sağlığını etkilemektedir. Bu çalışmanın hipotezi piyasaya yeni bir ürün olarak sürülen proteinli sütlerin HMF oranının laktozsuz, UHT ve pastörize sütlere kıyasla çok yüksek değerler barındırdığıdır. Dolayısı ile beslenme uzmanlarının, fiziksel aktivite, egzersiz ve sporla ilgilenen kişilere önereceği ürünler arasında yer alması gerekip gerekmediğini ortaya koymaktır. Basit bir deyişle 200 ml'lik proteinli süt tüketmek yerine 200 ml'lik sade UHT süt tüketmenin daha faydalı olup olmadığının araştırılması hedeflenmiştir.

I. BÖLÜM

SÜT VE ÇEŞİTLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1. SÜTÜN BİLEŞİMİ VE ÖZELLİKLERİ

Süt, dişi memelilerin yavrularını doyurmak için hormonları yardımıyla salgıladıkları sıvıdır. Süt, tüm besin öğelerini dengeli miktarda içeren temel gıda kaynağıdır. Her memelinin süt bileşimi farklı yapıdadır. Bu durum yavrunun ihtiyacı olan ve tüketebileceği miktara göre doğal olarak belirlenir ve salgılanır. Yalnızca sütün bileşiminde bulunan maddeler süt yağı, laktoz, kazein, laktoalbumin ve laktoglobülinidir. Süt içeriğindeki protein ve yağ oranları sütün çeşidine göre değişiklik göstermektedir.

Süt kompozisyonu aşağıdakilerden oluşur:

- Su
- Yağsız kuru madde
- Laktoz
- Protein
- Süt yağı
- Mineraller
- Asitler
- Gazlar
- Enzimler
- Vitaminler

Sütün Bileşimi

Süt, genel olarak protein, yağ, vitamin, tuz, mineral, süt gazı, enzimler, karbonhidrat, su ve kuru maddelerden oluşmaktadır. Süt içeriğindeki enzimler, duysal olarak farkına vardığımız tat ve koku gibi durumların oluşması sırasında katalizör etki göstermektedir. Laktoz bir disakkarittir, glikoz ve galaktozun

birleşiminden oluşmaktadır. Sinir hücreleri enerji için glikoza bağımlıdır. Dolayısıyla laktoz, sinir hücreleri ve beyin gelişiminde önemli rol üstlenmektedir.

Sütün yağ oranı %3-6 arasında değişiklik gösterebilmektedir ancak genellikle alt sınıra yakın miktarda bulunur. Süt kalitesine bakarken yalnızca süt içerisindeki yağ yüzdesine değil; yağı oluşturan yapıtaşları olan yağ asidi ve gliserollerin kalitesi göz önünde bulundurulmalıdır. Büyük miktarda trigliseridlerden oluşmaktadır. Az miktarda ise serbest yağ asitleri ve kolesterol süt yağının bileşiminde bulunan maddelerdir. (Park ve Haenlein, 2013).

Süt denildiğinde akla gelen protein kazeindir. Kazein, dört çeşit fosforlu bileşiklerden oluşmaktadır. Bunlar; α S1, α S2-, β -, ve κ -kazein'dir. Süt proteininin %80'ini kazein oluştururken, %20'lik kısmını serum proteinleri oluşturmaktadır. Serum proteinleri peynir altı suyu olarak da bilinmektedir. Laktoalbümin ve laktoglobülin gibi proteinler serum proteinleri sınıfında yer almaktadırlar. Sütün temel karbonhidrat bileşeni laktozdur ancak laktoz dışında da bazı karbonhidratları eser miktarlarda içermektedir. Bunlar glikoz ve oligosakkaritlerdir. Oligosakkaritler özellikle anne sütünde inek sütüne kıyasla daha yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Bebeklerin sindiremediği oligosakkaritlerin probiyotik özellik gösterdiği düşünülmektedir. (Claeys ve ark., 2013).

Tablo 1. Değişik Hayvan Türleri Sütlerinin Ortalama Bileşenleri

%	Su	Kuru Madde	Yağ	Toplam Protein	Laktoz	Kül
İnek Sütü	87,3	12,8	3,7	3,6	4,7	0,8
Keçi Sütü	86,1	13,4	4,2	3,9	4,4	0,9
Koyun Sütü	81,7	18,3	6,3	6,2	4,9	0,9
Manda Sütü	82,6	17,6	8,0	5,8	4,2	0,8
Deve Sütü	87,3	12,7	2,6	3,9	5,3	0,7
Ren Geyiği	67,3	32,7	18,1	10,5	1,5	2,6
İnsan Sütü	88,0	12,0	3,3	1,8	6,5	0,4
Kısrak Sütü	88,2	11,8	1,9	2,5	6,2	0,5

Süt Miktar ve Bileşimini Etkileyen Faktörler

Süt, sağım sırası ve sonrasında bulaşma olabilmektedir. Bu olaylar genellikle mikrobiyolojik olaylardır ancak sütün kimyasal olarak farklılaşmasının sebebi, içime hazır hale getirilirken uygulanan işlemler olarak belirtilmektedir. Bu işlemler arasında depolama, soğutma ve ısı işlemler sayılmaktadır. Süt, sağım öncesi ve sonrasında bazı değişimler geçirebilmektedir. Bu durumu etkileyen faktörler arasında hayvanın hangi ırktan olduğu, süt verim durumu, hayvanın yaşı ve sağlık durumu başta gelmektedir. Ayrıca mevsim sıcaklığı, hayvanın sağım zamanı ve şekli, kullanılan yemler ve hayvanın psikolojik durumu da süt kalitesini ve bileşimini etkileyen faktörler arasında sayılmaktadır.

Sağım yapılacak hayvanın ırkı, verim ve bileşenlerinde önemli sayılmaktadır. Yağ oranı yüksek olan ırklardan alınan sütlerin daha verimli olduğu söylenmektedir. Bunun için özel ırklar geliştirilmiştir.

Süt verimi süreci ele alındığında sütteki laktozun genellikle sabit oranda olduğu bildirilmektedir. Süt verim periyodunun başlangıcından ilk üç ay süreyle protein ve yağ miktarının düştüğü, sonlara doğru arttığı belirtilmektedir.

İnsanlarda olduğu gibi hayvanlarda da yaş faktörü verim açısından önemli bir kısıttır. Hayvanın yaşı ilerledikçe ağırlığı azalmaya başlar. Bu durum süt veriminin de azalmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla süt içerisindeki kuru madde oranında da bir miktar azalma gözlemlenebilmektedir.

Yine insanlarda olduğu gibi hayvanlarda da genel ve psikolojik sağlık durumu verimi önemli ölçüde etkilemektedir. Sağlıksız hayvanlarda ağırlık azalması sonucu verimin de düşmesi beklenir. Spesifik hastalıklar süt verimini etkilemektedir. Örneğin mastitis denilen meme başı enfeksiyonu, süt bileşiminin değişmesine neden olmaktadır. Bu durum özellikle laktoz miktarındaki azalmayla sonuçlanmaktadır.

Hayvanlarda en fazla verimin alındığı mevsim sıcaklıkları 5-20°C arasındadır. Hava sıcaklığı yükseldikçe sütün yağ oranında azalmaya rastlanmaktadır. Bunun nedeni havadaki nem oranının artışıyla ilişkilendirilmektedir.

İnsanlardakine benzer olarak hayvanlarda da sağım yapıldıkça süt miktarı artış göstermektedir. İdeal sağım sayısı günde üç defa olarak belirtilmiştir. Doğru sağım ve memeye yapılan doğru masaj hareketleri ile süt verimi arttırılabilmektedir. Sağım sırasında önemli olan diğer bir nokta ise tüm sütün sağılmasıdır. Yem, hayvanın enerjisini sağladığı tek kaynaktır. Ne kadar doğru yem verilirse, üreteceği süt de o kadar kaliteli olmaktadır. Özellikle buğday kepeği, yeşil yemler ve mısır süt verimini arttırmaktadır. Bunun yanında susam ve kolza süt verimini düşürmektedir (Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, 2019).

1.1.1. Karbonhidrat

Karbonhidratlar karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) elementlerinden oluşan, fotosentez ile bitkiler tarafından sentezlenen ve enerji kaynağı olarak kullanılan organik bileşiklerdir. Karbonhidratların genel formülü $C_nH_{2n}O_n$ veya $C_n(H_2O)_n$ şeklindedir.

Hayvanların temel besin kaynağı proteinler iken bitkilerin temel besin kaynağı karbonhidratlardır. Karbonhidratlar hem hayvan hem de bitki içerisinde glikoz formunda bulunmaktadır. Dolayısıyla glikoz; laktoz, maltoz, nişasta gibi karbonhidratların yapıtaşını oluşturmaktadır.

Bitkiler karbonhidratları basit olan organik moleküllerden sentezlemektedirler ancak laktoz ve glikojen yalnızca hayvanlar tarafından karbonhidratlardan sentezlenmektedir.

Karbonhidratların gıda maddelerinde birçok işlevi vardır. Aroma verici, renklendirici, lif içeriğini attırıcı, kıvam arttırıcı, tatlandırıcı gibi birçok işlevde kullanılmaktadır. (Hajirostamloo, 2009).

Karbonhidratların Sınıflandırılması

Karbonhidratların molekül ağırlıkları birbirinden farklıdır. Bunun nedeni bazılarının tek şekerden, bazılarının ise birden fazla şekerden oluşmasıdır. Karbonhidratlar farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Genel olarak temel

sınıflandırma ikiye ayrılır. Bunlar; bitkisel ve hayvansal karbonhidratlardır. Bitkisel karbonhidratlar arasında glikoz, nişasta ve selüloz sayılabilir. Hayvansal kaynaklar ise glikojen ve laktozu kapsamaktadır.

Karbonhidratların diğer sınıflandırılması kimyasal yapılarına göre yapılmaktadır. Bunlar; monosakkaritler, disakkaritler, oligosakkaritler ve polisakkaritlerdir (Tablo 2) (Cummings ve Stephen, 2007).

Tablo 2. Karbonhidratların Sınıflandırılması

Monosakkaritler	Disakkaritler	Oligosakkaritler	Polisakkaritler
Trioz	Laktoz	Rafinoz	Homopolisakkaritler
Tetroz	Sakkaroz		Heteropolisakkaritler
Pentoz	Maltoz		
Heksoz	Sellobiyoz		

Karbonhidratların kimyasal yapısına göre diğer sınıflandırma şekli ise şeker olan ve şeker olmayan karbonhidratlardır. Şeker olanlar arasında monosakkarit ve disakkaritler sayılırken, şeker olmayanlarda polisakkaritler belirtilmektedir. Şeker olan karbonhidratların tatları farklı oranlarda tatlıdır, suda gerçek çözelti oluştururlar, kristal yapıdadırlar ve alkolde çözünebilmektedirler. Şeker olmayan polisakkaritler ise çoğunlukla tatsız olmalarının yanında amorf yapıdadırlar. Yüksek molekül ağırlıkları vardır ve sulu etil alkolde çözünmezler.

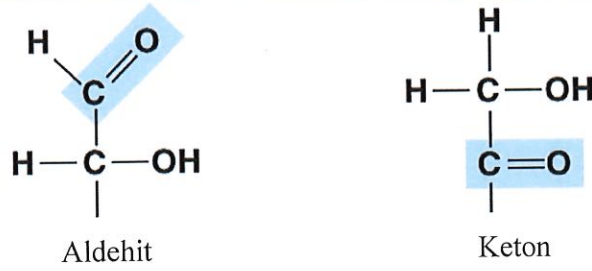
Monosakkaritler

Bu grup en basit şekerleri ifade etmektedir. Yapısını oluşturan karbon atomları düz zincir halinde bağlanmıştır. Zincir uzunluğu iki ila sekiz arasında değişmektedir. İçerisindeki karbon atomlarının biri çift bağ ile oksijen atomuna bağlanmıştır. Bu gruba karbonil grubu (C=O) denir. Diğer atomlara bir hidroksil grubu (-OH) bağlıdır.

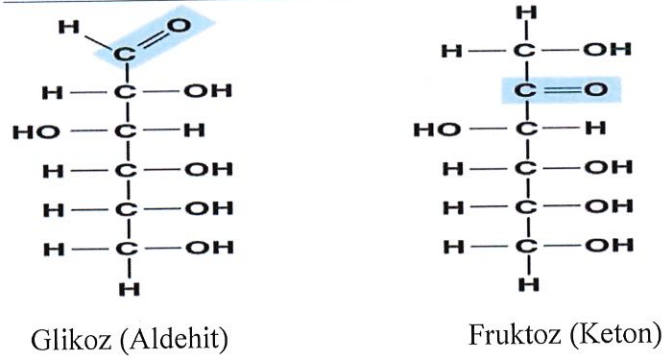
Monosakkaritler kimyasal yapıları açısından aldehit türevi (aldoz) ve keton türevi (ketoz) olarak ayrılmaktadır. Karbonil grubu, karbon zincirinde bir

uçta ise aldehit, başında değil de herhangi bir yerinde ise keton olarak adlandırılmaktadır. Zincir uzunluğu fazla olanlarda karbonil grubu (C=O) ve primer alkol (CH₂OH) arasında birçok 'H-C-OH / CHOH' bulunmaktadır.

Şekil 1. Aldehit ve Ketonun Moleküler Yapısı



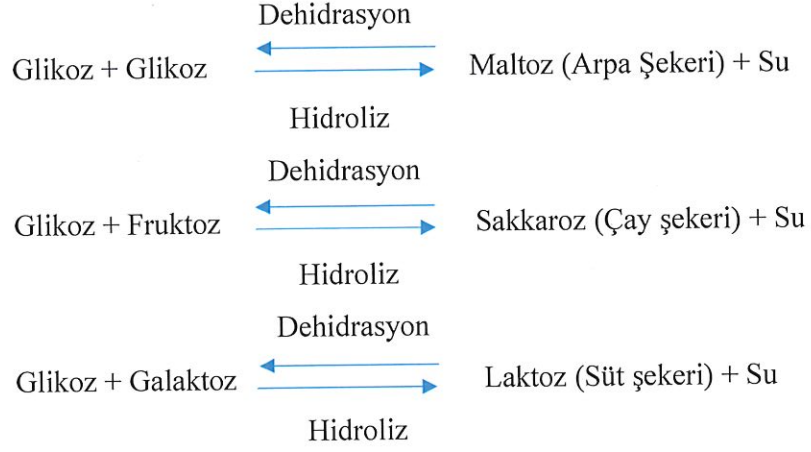
Şekil 2. Glikoz ve Fruktoz Moleküler Yapısı



Disakkaritler (Oligosakkaritler)

Disakkaritlerin yapısında iki ila on adet şeker bulunmaktadır. Disakkaritler, iki monosakkaritin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu monosakkaritler birbirinin aynı veya farklı olabilmektedir. Aynı monosakkaritlerin birleşmesiyle oluşan disakkaritlerin özellikleri, kendisini oluşturan monosakkaritler ile aynı olmaktadır.

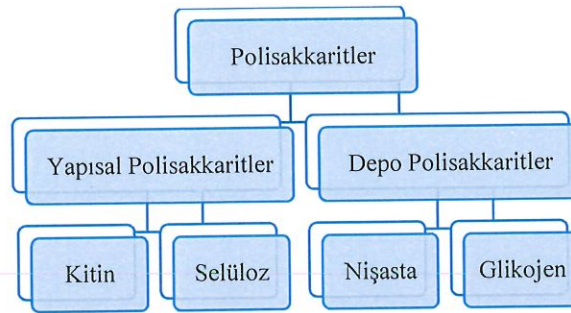
Şekil 3. Disakkaritler



Polisakkaritler

Polisakkaritler birden fazla monosakkaritin birleşmesiyle oluşmaktadır. Çözünemeyen ve depo polisakkaritler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çözünemeyen polisakkaritler arasında selüloz örnek olarak verilebilir. Depo polisakkaritler arasında nişasta ve glikojen sayılmaktadır. Şekil 4'te polisakkaritlerin yapısı gösterilmiştir.

Şekil 4. Polisakkaritlerin Yapısı



1.1.1.1. Sütte Bulunan Karbonhidratlar

Laktoz, sütün asıl karbonhidratıdır fakat süt içerisinde çok düşük miktarlarda oligosakkaritler, glikoz ve N-asetil glikozamin bulunabilir.

Laktozun Özellikleri ve Kimyasal Tepkimeleri

Laktoz, sütte doğal olarak bulunan, galaktoz ve glikozun birleşiminden oluşan disakkarit bir şeker olmasıyla birlikte sütteki temel karbohidrattır. İstisnai olarak yalnızca gebelik ve emzilik döneminde idrar ve kanda eser miktarda laktoza rastlanabilir. Laktoz genellikle minimal düzeyde değişiklik göstermektedir ve sütte gerçek çözelti formunda bulunmaktadır. Laktoz değişikliğe uğramadığından sütün laktoz içeriğinde de genellikle değişim gözlenmemektedir. Sütün kaynama noktası ve donma noktası diğer maddelerde de olduğu gibi sabittir. Bu noktalar, özgül ağırlık ve basınç laktoz tarafından etkilenir.

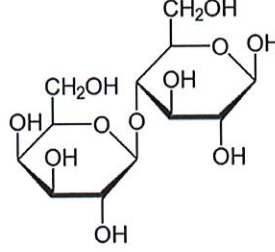
Laktoz yalnızca memede sentezlenmektedir ve bu oluşum sırasında glikozdan da yararlanılmaktadır. Glikoz memede galaktoza dönüşmektedir. Daha sonra bu yapılar birleşerek laktozu oluşturmaktadırlar. Bu oluşum kanın memeden geçmesiyle glikozun %20'sinin tutulup laktoza dönüştürülmesiyle gerçekleşmektedir. Laktoz, sütteki kuru madde içeriğinin başlıca kısmını oluşturur ve peynir altı suyundan izole edilen bir maddedir. Laktozun kimyasal yapısına bakıldığında bir disakkarit olduğu bildirilmektedir ve hidrolize olduğunda α -D-glikoz ve β -D-galaktoza ayrılmaktadır. Laktoz, glikoz ve galaktozun birleşiminden ve bir molekül suyun yapıdan ayrılmasıyla oluşur ve bunlar galaktozun aldehit grubuyla birbirlerine bağlı halde bulunmaktadır. Laktoz, β -1-4-galaktozido-glikoz olarak adlandırılmaktadır. Laktoz genel olarak iki izomer halde bulunur. Bunlar; α -laktoz ve β -laktozdur. Bu iki grup fiziksel olarak farklılık gösterirler. α -laktozda OH grubu sağda yer alırken; β -laktozda OH grubu solda bulunmaktadır (Şekil 5).

Laktozun Fermantasyonu

Vücuttaki ve besinlerdeki tüm mikroorganizmalar yaşamlarını sürdürebilmek ve üreyebilmek için beslenmeye ihtiyaç duymaktadırlar. Karbohidratları fermente ederek ihtiyaç duydukları enerjiyi sağlamaktadırlar. Mikroorganizmaların karbohidratları küçük parçalara ayırması işlemine

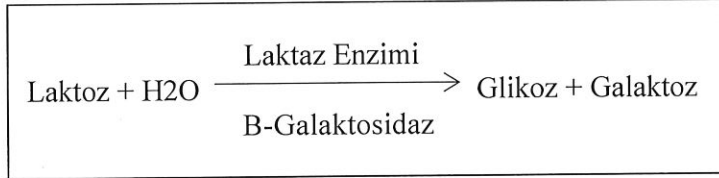
'glikoliz' adı verilmektedir. Glikoliz işlemi beş farklı şekilde olabilir. Bunlar; laktik asit, bütirik asit, propiyonik asit, asetik asit ve alkol fermantasyonlarıdır.

Şekil 5. Laktozun Moleküler Yapısı



Sütün kalitesinin saptanmasında, sütün fermente hale gelmesinde, metabolizmada, yan ürünlerin üretilmesinde, mikroorganizmaların ayırt edilmesinde ve laktik asit üretilmesinde laktozun fermantasyonundan yararlanılmaktadır. (Shendurse ve Khedkar, 2015).

Şekil 6. Laktozun Fermantasyonu



Laktoz, beslenme ve enerji karşılama açısından çok kıymetli bir besindir. Laktoz, glikoz ve galaktozun birleşiminden oluşan bir şekerdir. Galaktozun ise glikolipitlerin ve beyin dokusunun yapısını oluşturduğu bilinmektedir. Dolayısıyla beyin fonksiyonlarının gelişiminin laktoz tüketimi ile ilişkili olduğu konuşulmaktadır.

Laktozun metabolizmaya pek çok faydası vardır. Bunlardan biri kalsiyum metabolizmasında etkili olması ve bağırsaktan emilimi düzenlemesidir. Laktozun ince bağırsak (İB) metabolizmasına yardımcı olabilmesinin faktörlerinden biri mideden geçerken bozunmamasıdır. Laktoz, bağırsaklarda çok yavaş emilen bir

şekerdir. Dolayısıyla fermantasyon İB’de artar. Fermantasyon oluşan ortam asidik olmaktadır. Bu durum kalsiyum (Ca) ve fosfordan (P) yararlanımı İB’de artmaktadır. İB’de olan bu Ca ve P emilimi direkt olarak laktoz ile ilişkili değildir. Buna yardım eden asıl öge laktik asittir. Ca ve P’nin yanında magnezyum (Mg) da biyoyararlanımı arttırmaktadır.

Laktoz, lipit metabolizması üzerinde de etkindir. Tek başına yağ tüketilmesindense laktoz ile birlikte tüketilmesi lipit metabolizması için daha olumlu sonuçlar vermektedir.

Laktoza intoleransı (IR) olan bir bireyde yukarıda bahsedilen faydalar görülmemektedir. Laktoz içermeyen ayran, yoğurt, kefir gibi ürünler tüketilerek İB’de asidik ortam oluşturulabilir. Laktozsuz ürünler IR görülen kişilere önerilebilir. Bu ürünlere dışarıdan laktaz enzimi ilave edilerek sindirim kolaylaştırılabilir. Laktaz enziminin dışarıdan ilave edilmesi, bu ürünlerin içindeki laktoz şekerinin hidrolizasyonunu sağlamaktadır. (Deng, Misselwitz, Dai ve Fox, 2015).

1.1.1.2.Maillard Tepkimesi

Maillard tepkimesi kimyasal bir tepkimedir. Süt ve süt ürünlerine uygulanan ısı işlem sonucunda sütteki laktoz ve proteinler arasında etkileşim oluşmaktadır. Bunların sonucunda süt renginde ve lezzetinde değişimler ve esmerleşmeler görülür. Bu olaya ‘Maillard Tepkimesi’ veya ‘Enzimatik olmayan esmerleşme tepkimesi’ denilmektedir. (Ellis, 1959). Maillard tepkimesini etkileyen birden fazla faktör vardır. Bunlar; tepkimeye dahil olan bileşenin türü, bileşen miktarı, sıcaklık, su aktivitesi, pH ve ortam olarak bilinmektedir. Bu tepkimedeki indirgen şeker ile amino asit grubunun kondenzasyonu ana rodedir. Bu iki bileşenin birleşmesiyle renksiz veya renkli ara ürünler oluşmaktadır. Renk ve aroma değişimine katkıda bulunan ürünler Maillard ara ürünleri olarak tanımlanmaktadır. Maillard ara ürünleri genellikle zararlı olarak bilinse de son yıllarda yapılan çalışmalar bu ürünleri antioksidan ve antioksidan etki gösterdiğini de kanıtlamıştır.

Maillard Tepkime Mekanizması

Maillard tepkimesi amino asidin serbest amino grubu ve şeker arasında olmaktadır. Bu tepkime toplam üç aşamada tamamlanmaktadır. Bu aşamalar sırasıyla; erken maillard tepkimesi aşaması, ileri maillard tepkimesi aşaması ve son aşamadır. (Van Boekel, 1998). Maillard tepkimesi süt ve süt ürünlerinin lizin ile karbonil grubu arasında olmaktadır.

Sütte uygulanan ısı işlem yoğun değil ise oluşan tepkime Amadori olarak isimlendirilen aşamada durmaktadır. Süt ve ürünlerinde uygulanan ısı işlem ne kadar fazla ise lizin kaybı da o kadar fazla olmaktadır. Maillard tepkimesi, ısı işlem ve yüksek sıcaklıkla doğrudan ilişkilendirilmektedir. Laktuloz (laktozun izomeri) ısınmış sütte oluşmaktadır. Dolayısıyla laktuloz ölçümü sütün UHT, pastörize veya çiğ olma durumunun anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Süt ve ürünlerinde yalnızca ısı işlem uygulanması da lizin kaybı için önemli bir faktördür. Maillard tepkimesi Şekil 7'de gösterilmiştir.

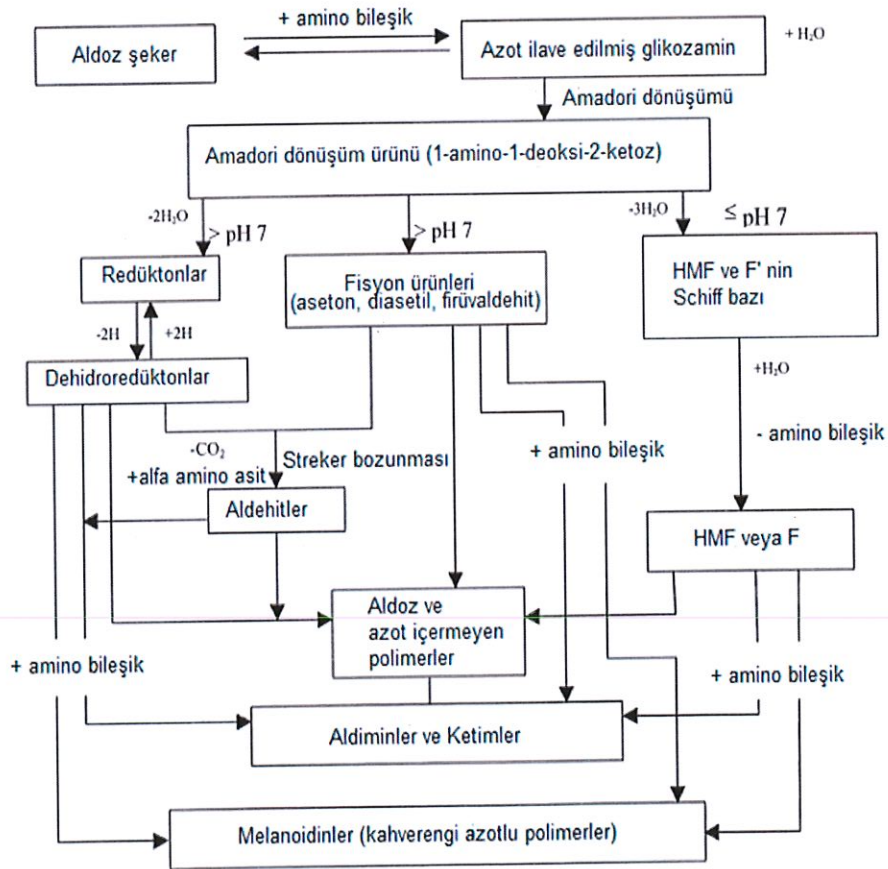
Lizin, vücut proteinlerinin yapımında rol oynamaktadır. Protein sentezi ve kas yapımı için kritiktir. Kan glikozunu düzenlemeye yardım eder, büyüme hormonu salgılanmasını sağlar ve kalsiyum emilimi için önemlidir. Proteinlerin vücutta kullanılabilme oranları amino asit durumuna bağlıdır. Bazı gıdalarda lizin sınırlı miktarda bulunur. Örneğin, buğdayda sınırlı olan lizin kuru baklagillerde fazladır dolayısıyla çeşitli gıdaların elzem amino asit farklılıkları lizin ve kükürtlü aminoasitlerle ilgilidir (Struys ve Jakobs, 2010). Maillard tepkimesinin bazı son ürünleri toksik ve karsinogenik olabilmektedir. Maillard tepkime ürünlerinden olan akrilamid yüksek sıcaklıkta oluşan potasyel toksik bir bileşiktir. Oluşan akrilamid organizmaya girdikten sonra hemoglobine bağlanarak oluşturduğu bileşik valin olarak adlandırılmaktadır. Bu oluşuma bağlı olarak organizmada anemi oluştuğu görülmüştür (Anonim, 2005).

- 1. Aşama:** Erken Maillard Tepkimesi Aşaması: α -amino grubunda bulunan azot (N) ile indirgen şekerdeki karbonil grubu ile tepkimeye girer ve bu aşamada Schiff bazını oluşturur. Ardından laktozilamin meydana gelir. Bu geri

dönüşebilen bir tepkimedir. Oluşan laktozilamin asidik ortamda Amadori bileşiğine dönüşmektedir.

2. **Aşama: İleri Maillard Tepkimesi Aşaması:** Bu aşama dehidrasyon aşamasıdır ve Amadori bileşiği bu aşamada parçalanmaktadır. Tepkimeler farklı ortamlarda (asidik, bazik ve nötral) farklı ürünler oluşturmaktadır. Amadori bileşikleri üç molekül su kaybederek HMF'ye veya iki molekül su kaybederek redüktonlara dönüşmektedir.
3. **Aşama: Son Aşama:** Bu aşamada aldehit gibi bazı karbonil grubu bileşenler, birleşim ürünleri ve furfurallar yüksek ağırlıklı moleküllere dönüşmektedir. Bunun yanında diğer aşamalardan farklı olarak son aşamada yarıyışlı lizin kaybı daha fazla olmaktadır.

Şekil 7. Maillard Tepkimesi Şeması



Kaynak: (Hodge, 1953)

1.1.2. Yağ

Süt yağı bireyler için besleyici olmasının yanında, satıcılar için ticari olarak önem taşımaktadır. Süt, üreticilerden satın alınırken süt yağı önemli bir ölçüt olarak belirlenmiştir. Günlük ihtiyaç duyulan enerjinin yaklaşık %25'inin yağlardan karşılandığı düşünüldüğünde, süt yağı beslenmede önemli bir yere sahiptir. Yaklaşık 35-40 gram süt yağı tüketimi, günlük yağ ihtiyacının büyük kısmını karşılamaya yetmektedir (Walstra, Jenness, Keeney ve Marth, 1988). Sütün içerisinde ortalama %3-4 oranda yağ bulunur. Bu yağ, süt plazmasında dağılmış haldedir. Süt yağının yaklaşık %98'ini trigliseridler, %0,3-1'ini fosfolipidler ve %0,2-0,4'ünü serbest yağ asitleri oluşturmaktadır (Goff ve Hill, 1993). Süt çeşitleri ve yağ oranları Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. Çeşitli Süt ve Süt Ürünlerinin Standardize Edilmiş Kalite Ölçütleri

Süt Çeşitleri		Yağ Oranları
Çiğ Süt	İnek	> %3
	Koyun	> %5
	Keçi	> %3,5
	Manda	> %6
Pastörize Süt	Yağlı	< %3
	Yarım Yağlı	< %1,5
	Az Yağlı	< %0,5
Sterilize Süt	Yağlı	< %3
	Yarım Yağlı	< %1,5
	Yağsız	< %0,5
Süt Tozu	Yağlı	> %26
	Yarım Yağlı	%1,5-26
	Az Yağlı	< %1,5

1.1.3. Protein

Proteinler, makro besinler olup canlı her organizma için hayati öneme sahiptir. Proteinler, ribozomlardan sentezlenmektedir. Yapıtaşları amino asitlerdir

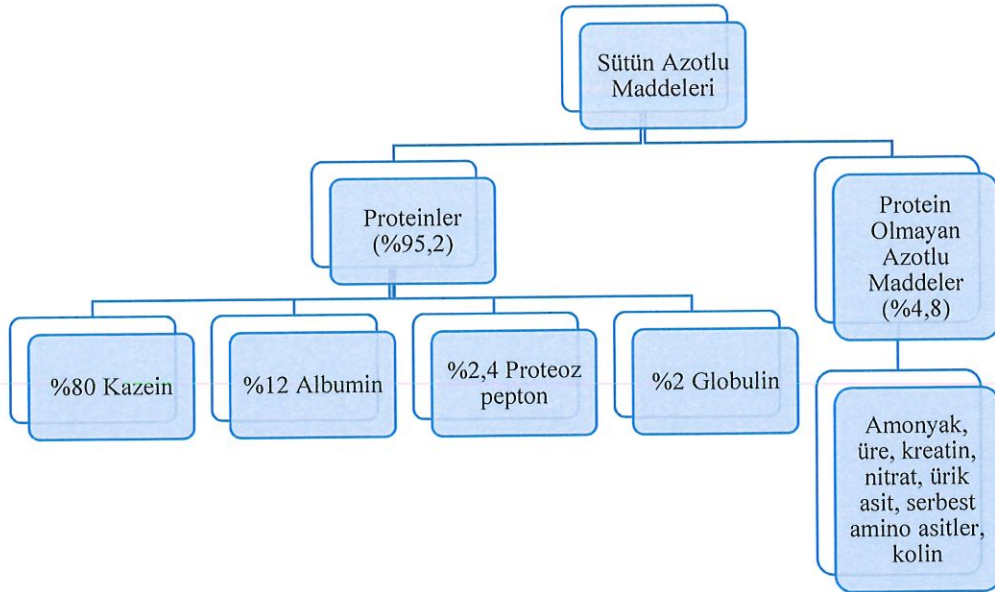
ve amino asitler amin ve karboksilli asit içermektedir. Yapısında; karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt atomları bulunur.

Süt Proteinlerinin Önemi

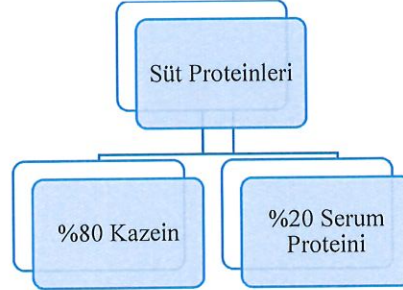
Canlıların üreme, büyüme, gelişme, onarılma, vücut yapısının oluşması konusunda proteinler önemli yere sahiptir. Süt proteinleri vücutta yapılmamakta ve dışarıdan, besinlerle alınmak zorundadır. Bunlara esansiyel amino asitler denilmektedir. Süt satışında belirlenen fiyatlar süt proteinleri ile ilişkili olarak değişebilmektedir. (Rolleri, Larson ve Touchberry, 1987)

Süt, vücuda alınması gereken ve esansiyel olan amino asitlerin tümüne sahiptir. Farklı besin proteinlerinin metabolik değerlerine bakıldığında süt proteinleri yüksek biyolojik değere (BD) sahiptir. Biyolojik değer kavramı; yiyeceklerden alınan 100 gram proteinin vücutta ne kadar kullanıldığını belirtmektedir. Özellikle laktalbüminin BD'si oldukça yüksektir.

Şekil 7. Sütün Azotlu Maddeleri



Şekil 8. Süt Proteinleri



Kazeinler

Süt içerisinde bulunan asıl protein kazeindir. Asit veya maya ile etkileşime girmektedir. Süt proteininin %80'i kazeinlerden oluşur ve kazeinler fosfoproteinlerdir. Bilinen en önemli kazein fraksiyonları alfa kazein, beta kazein ve kapa kazeindir. Bunların birleşiminden kompleks kazein oluşmaktadır. Aynı zamanda kazein, süt içerisinde kalsiyum tozu şeklinde bulunmaktadır. Kazeinin stabilitesini etkileyen faktörler arasında hidrojen bağları, disülfid bağlar, kalsiyum iyonları, elektrostatik etkiler, hidrofobik etkiler, Van der Waals kuvvetleri, pH, ortamdaki tuz miktarı, ısıtma işlemi, sıcaklık ve dehidrasyon bulunur. (Walstra, 1990). Isıtma işlemi çerçevesinde, özellikle 72°C'de 15 saniye uygulanan pastörizasyon işlemi kazeini etkilemektedir. Bu durum serum proteinlerinde bozunmaya yol açabilmekte ve kazein ile etkileşime neden olabilmektedir. Konsantre içme sütlerine uygulanan ısıtma işlemi; Maillard tepkimesine ve pH değerinin düşmesine sebep olabilmektedir.

Serum Proteinleri

Aynı zamanda peynir altı suyu proteinleri olarak bilinirler. Kazeinin pıhtılaşmayan ve çözelti dışında kalan kısmından oluşmaktadır. Proteoz peptonları, immunoglobulin, laktoglobulin ve laktalbumin serum proteinlerinin ana elemanlarıdır. Laktalbumin; total süt proteininin %10'unu oluşturmaktadır. Yumurtadan daha yüksek BD'ye sahiptir. Isıtma işlemine karşı duyarlıdır. Örneğin lor

peyniri, laktalbuminin ısıtılması ve koagülasyonu ile elde edilmektedir. (Ganguli, Parabhakaran ve Paul, 1962).

Laktoglobulin; total süt proteininin %2'sini oluşturmaktadır. Özellikle kolostrumda yüksek oranda bulunmasından sebep, kolostrum proteini olarak adlandırılmaktadır. Aynı zamanda antimikrobiyal özelliği vardır. Bu nedenle immunoprotein veya immunoglobulin olarak bilinmektedir.

Proteoz peptonlar: Sütün 90°C'ye ısıtılması ve asitlik değerinin 4,6 pH değerine gelmesinin akabinde kazein proteini çöker. Dolayısıyla serum içinde kalan azot bileşenleri proteoz ve peptonlardır. Isıya dayanıklıdır fakat %12'lik trikloroasetik asit (TCA) kullanıldığında çökerler.

1.1.4. Enzim

Enzimler protein yapılı katalizörler olarak bilinmektedirler metabolizmadaki kimyasal tepkimeleri kataliz ederler. Dolayısıyla süt içerisinde meydana gelen kimyasal tepkimeleri kataliz edenler de enzimlerdir. Yalnızca kendi yapısından değil, dışarıdan bulaş ile süte geçen mikroorganizmalar da süte enzim görevi görebilmektedir. Çiğ sütün içme sütü haline getirilmesi esnasında enzimlerden faydalanılmaktadır. Aynı şekilde içme sütlerindeki aroma değişimlerinde enzimlerin rolü bulunmaktadır. Enzim bir indikatördür ve süte uygulanan ısıl işlemin yeterli olup olmadığını anlamaya yarar. Enzimlerin faydalarının yanında olumsuz yönleri de vardır. İstenmeyen aroma, tat ve kokuya sebep olabilmektedirler.

Süt enzimleri beş ana başlık altında toplanır;

Esterazlar: lipazlar ve fosfatazlar, esteraz sınıfına girerler. Lipazlar; trigliseritleri yağ asidi ve gliserollere parçalarlar. Lipaz aktivitesinin fazlalığı, süte acı bir aroma verebilmektedir. Fosfatazlar; organik fosfor asit esterinden alkol ve fosforik asit oluşumunu sağlamaktadırlar. Pastörizasyon sırasında indikatör kabul edilmektedir.

Glukosidazlar; amilaz ve laktoz, glikozidaz sınıfa girmektedirler. Amilaz; gilojen ve nişastadaki glikozit bağlarını koparır. Çiğ süttten içme sütü yapımı

sırasında indikatör olarak görev yapmaktadır. Eğer test sonucunda amilaz pozitif çıkıyorsa, ısıl işlem yetersizliğinden veya çiğ süt eklentisi yapıldığından söz edilmektedir. Laktoz; glikozdan galaktoz elde etmekte görev almaktadır.

Oksiredüktazlar; ksantinoksidazlar, peroksidazlar ve katalazlar bu grupta yer almaktadır. Peroksidazlar; pastörizasyon işlemi sırasında kontrol için kullanılmaktadır.

Proteinazlar; polipeptitlerdeki peptit bağlarının parçalanmasında proteinazlar görev almaktadır. Aldoza; fruktozun fosfor asidine dönüşümünü sağlamaktadır.

1.1.5. Vitamin

Vitaminler yaşamın devam etmesi için gerekli birçok önemli işlemlerde yer almaktadır. Enzimler, vitaminler, hormonlar ve mineraller vücutta birlikte işlev görmektedir. Süt içerisinde hem yağda çözünen A, D, E ve K vitaminleri hem de suda çözünen B ve C grubu vitaminler bulunmaktadır.

1.1.6. Mineral

Süt içerisinde pozitif ve negatif yük taşıyan birçok mineral madde bulunmaktadır. Bu maddelerin sütün fiziksel ve kimyasal yönlerden durağan olması, beslenme durumuna etkisi ve kimyasal tepkimelere katılabilmesi açısından önem taşımaktadır. Sütün mineral maddeleri iki şekilde ifade edilmektedir. Bunlar; süt külü ve süt tuzlarıdır. Süt tuzları grubunun içerisinde süt proteinleri de dahil edilmektedir. Süt külü ise sütün suyunun uçurulmasının ardından arda kalan kalıntılardır. Bu kalıntılar beyaz renklidir. Sütün mineral çeşitleri ikiye ayrılırken, miktarlar açısından da iki grupta toplanmaktadır. Bu miktarlar makro elementler ve eser (iz) elementlerdir. (de la Fuente ve Juárez, 2015). Sütün mineral maddeleri, enerji ve besin değerleri Tablo 4'te gösterilmiştir.

1.1.7. Sütte Bulunan Yabancı Maddeler

Yapısı gereği süt, bulaş riskine müsait bir gıda maddesidir. Bulaş olan maddeler sütün doğal yapısında olmayan maddelerdir. Bu bulaşlar; yabancı madde, kalıntı veya kontaminant isimlerini taşırlar. Bulaşa örnek olarak ilaçlar ve temizlik malzemeleri sayılabilir. Antimikrobiyal bileşenler, radyoaktif maddeler, ağır metaller, temizlik maddeleri, dezenfektanlar, pestisitler, mikotoksinler, çevresel kontaminantlar ve nitrat sütteki yabancı maddelerdir.

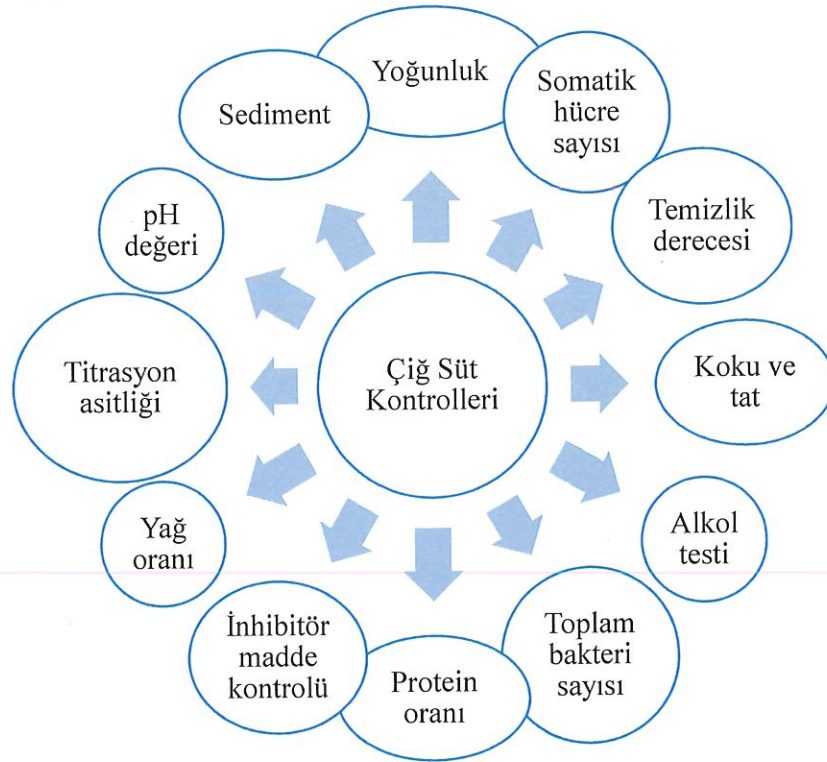
1.2. SÜTÜN TOPLANMASI VE TAŞINMASI

Süt ve süt üretiminde kullanılacak çiğ sütün hijyen ve güvenliği için ülkemizde bazı kılavuzlar oluşturulmuştur. Bunlardan biri Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından oluşturulan 'Çiğ Süt Üretimi İyi Hijyen Uygulamaları Rehberi'dir. Bu rehber çiğ sütün depolanması, taşınması ve toplanması gibi konular hakkında ideal hijyen şartları üretici ve işleyici taraflarına ayrıntılı olarak sunmaktadır. Hayvanların, hangi hayvandan doğduğu kayıt altında tutulmalıdır. Meme enfeksiyonlarına yönelik bazı tedbirler bu yerlerde alınmaktadır. Hayvanların genel sağlığından hem üretici hem de veteriner hekimler sorumlu tutulmaktadır. Bu nedenle herhangi bir hastalık sonucu ilaç verilen hayvanların sütleri, süt işleyicilere gönderilmemektedir. Çiğ sütün üretimi, depolanması ve taşınması ilk olarak sağım kontrolleri ile başlar. Sağım, hijyenik koşullarda gerçekleştirilmelidir. Hayvanın meme, meme başı, böğür, karın temizliğinin sağlanmış olması gerekir. Sağım sırasında kullanılan alet ve ekipmanların da hijyen kontrolleri yapılmaktadır. Sağımda hayvandan gelen ilk süt kalite göstergesi olarak kullanılmamakta ve insan tüketimine izin verilmemektedir.

Sütün depolanması, depolama yeri ve ekipmanlar sıkça kontrol edilmektedir. Soğutucular ve depolama alanları bulaşma riski engelleyecek şekilde tasarlanmaktadır. Sağım sonrası süt iki saat içinde toplanmayacaksa 8°C'nin altına, günlük toplanacaksa 8°C'nin altına, günlük toplanmayacaksa 6°C'nin altına soğutulmaktadır. Süt, sağımından sonra iki saat içinde üretim

tesisine ulařtırılmayacaksa tařıma alanının 10°C'nin altına dūřmemesi saęlanmaktadır. Sūtlar iřleme alanına tařındıktan sonra bazı kontrollerden geçerler. Bu kontroller sırasında çię inek sūtünün 30°C'de toplam canlı bakteri sayısı 100.000'in altında olması, somatik hūcre sayısının ise 1 mililitrede 500.000'in altında olması istenmektedir. Toplam canlı bakteri sayısının kontrolū ayda en az iki numune ile iki aylık periyodun geometrik ortalaması alınarak bulunmaktadır. Somatik hūcre sayısı ise ayda en az bir numune alınarak ve ū aylık periyodun geometrik ortalaması ile tespit edilmektedir (Tarım ve Kūy İřleri Bakanlıęı, 2010). Sūt ūretiminde yapılan testler bunlarla sınırlı deęildir. 'ię Sūt ve Isıl İřlem Gōrmüş İçme Sūtleri Teblięi'ne gōre kontrol testleri kapsamında duysal testler, asitlik tayini, yoęunluk testi, mastitis testi, antibiyotik testi de uygulanmaktadır (řekil 8).

řekil 8. Çię Sūt Kontrolleri



Özetle; çiğ sütün işleme alanına gelene kadar izlemekte olduğu basamaklar sıkı kontrol edilmektedir. Süt temininde yapılan işlemler arasında kontrol testleri, ön temizleme ve soğutma bulunmaktadır. Sütün işletmeye nakli sırasında nakil ekipmanları/güğümler, tanklar, tankerler, borular) kullanılmaktadır. Araç-gereç ve ekipmanların dezenfeksiyon işlemleri yapılmaktadır. Çiğ sütün fabrikaya alınması sırasında süt kalitesini ve miktarı belirlenmektedir. İşletmede sütün temizlenmesi filtre ve klarifikasyon yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Son olarak süt depolama alanında muhafaza edilmektedir (Milli Eğitim Bakanlığı, 2013).

1.3. SÜTÜN BESLENMEDEKİ YERİ

Yeterli ve dengeli beslenme anlayışında sağlığın yaşam boyu korunması ve geliştirilmesi için süt ve süt ürünleri önemli yere sahiptir. Besin ögesi açısından çocukluk ve yetişkinlik döneminde elzemdir. Günlük beslenmede yer alan süt ve süt ürünleri grubu, protein ve kalsiyum içeriği açısından önemlidir. Bunun yanında riboflavin, B₁₂ vitamini, A vitamini, niasin, magnezyum, fosfor ve tiamin gibi birçok besin ögesini de içermektedir. Bu nedenlerle her yaş grubunun süt ve süt ürünleri her gün tüketmesi gerekmektedir (Jenkins ve McGuire, 2006).

Sütün kimyasal yapısına bakıldığında karbonhidrat, protein, yağ, vitamin ve mineral bulundurduğu ve bu nedenle tek başına besleyici bir besin kaynağı olduğu bilinmektedir. Süt içerisindeki elzem ve elzem olmayan amino asitler dengeli oranda bulunmaktadır. Süt içerisinde bulunan kükürtlü amino asitler (metiyonin ve sistein) sınırlıdır. Lizin içeriği yüksek olan süt, tahıllarla beraber tüketildiğinde amino asit dengesi sağlanmaktadır (Schroeter, Holt, Orozco, Schmitz ve Keen, 2003).

Önerilen günlük süt tüketim miktarı bireyleri yaş, cinsiyet, antropometrik özellikler ve fizyolojik durumuna göre değişmektedir. Süt ve süt ürünlerinin önerilen miktarları yetişkinler için 2-3 porsiyon (200-400 ml); çocuk, adolesan, gebe ve emziciler için 3-4 porsiyon (600-800 ml) olarak bilinmektedir.

Tablo 4. Sütün Enerji ve Besin Değerleri

	Yağlı	Yarım Yağlı	Yağsız
Su (gr)	87,9	89,2	90,8
Enerji (Kcal)	61	50	35
Protein (gr)	3,3	3,3	3,4
Yağ (gr)	3,3	1,9	0,2
Karbonhidrat (gr)	4,7	4,8	4,9
Kül (gr)	0,7	0,7	0,8
Kalsiyum (mg)	119	122	123
Demir (mg)	0,1	0,1	0
Fosfor (mg)	93	95	101
Potasyum (mg)	152	154	166
Sodyum (mg)	49	50	52
Vitamin A ve Karoten (IU)	126	205	204
Tiamin (mg)	0,04	0,04	0,04
Riboflavin (mg)	0,16	0,17	0,14
Niasin (mg)	0,1	0,1	0,1
Vitamin C (mg)	1	1	1
Folat (µg)	5	5	5
Kolesterol (mg)	8	4	2
Vitamin D (IU)	52	50	47
Vitamin B6 (mg)	0,04	0,04	0,04
Vitamin B12 (µg)	0,38	0,4	0,5
Pantotenik Asit (mg)	0,34	0,36	0,36
Magnezyum (mg)	14	12	11
Çinko (mg)	0,4	0,42	0,42
Selenyum (µg)	2,3	2,58	3,1
Bakır (mg)	0,01	0,01	0,01

1.4. SÜTÜN GEÇİRDİĞİ ISIL İŞLEMLER

Bir maddenin normal sıcaklığından daha yukarıda bir sıcaklığa getirilmesine 'ısıtma' denir. Isıtma işlemi olmadan çiğ süt, içme sütü haline getirilememektedir.

1.4.1. Isıtma Metotları

Çiğ süt ısıtılarak içilebilir ve daha dayanıklı hale getirilmektedir. Isıtma işlemindeki amaç mikroorganizmaların yok edilmesidir. En yaygın ısıtma metotları; düşük, orta, yüksek derece pastörizasyon, klasik sterilizasyon ve UHT sterilizasyondur.

Tablo 5. Isıtma Metotları

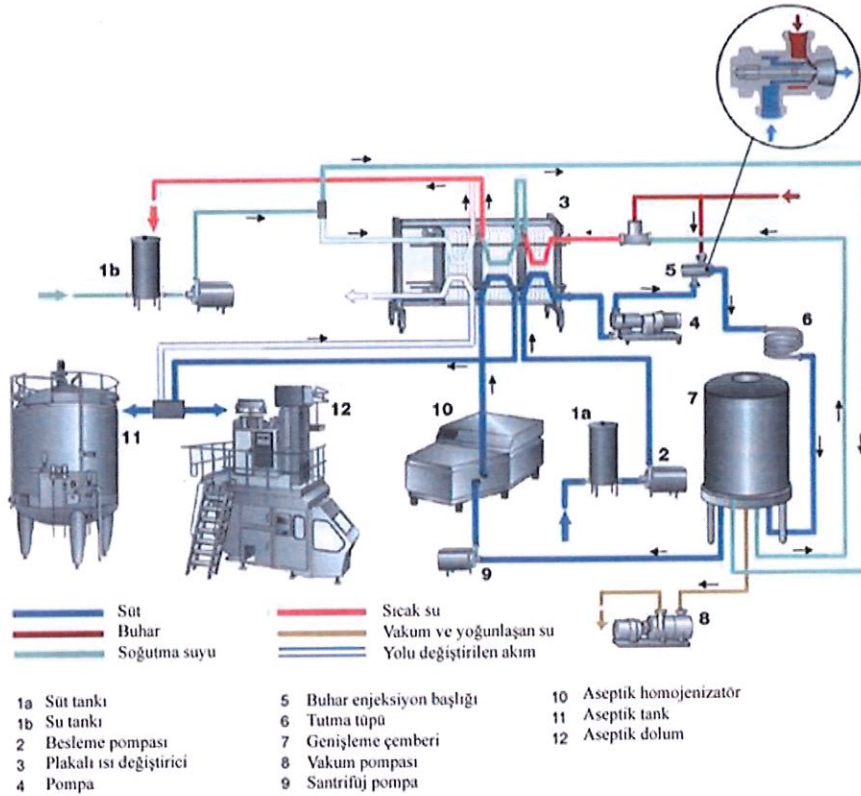
Isıl işlem	°C	Isıtma süresi	Mikroorganizmanın yok olma derecesi (%)
Termizasyon	68-72	8-40 saniye	99
Devamlı pastörizasyon	63-65	30 dakika	95
Kısa süreli ısıtma	71-74	40-45 saniye	99,5
Yüksek derecede ısıtma	85	8-15 saniye	99,9
UHT	135-150	2-8 saniye	99,9-100
Sterilizasyon	110-125	20-50 dakika	100

1.4.1.1.Pastörize Süt Üretimi

Süt, çiğ halde işletmeye kabul edilir. Son tüketiciye pastörize süt halinde verilmek için bazı işlemlerden geçirilmektedir. Çiğ sütün pastörize edilmesinin iki amacı vardır. Bunlardan biri çiğ sütte bulunan patojen mikroorganizmaların

öldürülmesi, diğeri ise süt içerisinde bulunan ve standart kaliteyi etkileyen faktörlerin ortadan kaldırılmasıdır (Şekil 9). Standart kalite değerleri raf ömrüne ve mikroorganizma bulunma durumuna bağlıdır. Patojen mikroorganizmalar pastörizasyon işlemiyle yok edilmektedir (Mc Kellar, 1981).

Şekil 9. Pastörizasyon İşlemi



Süt Kontrolü

Kaliteli süt üretimi için kaliteli hammadde gereklidir. Son ürün kalitesi, giren ürüne bağlı olarak değişebilmektedir. Kalite kontrolü bazı testler yardımıyla yapılmaktadır (Tolgay ve Tetik, 1964). Bu testler;

- Bakteri muayenesi
- Kirlilik oranı tayini
- Koruyucu madde kontrolü
- Duyusal testler

- Yağ miktarı tespiti
- Asitlik derecesinin kontrolü
- Süt yoğunluğunun tayini

Kalite kontrol işlemlerinin akabinde, herhangi bir problem çıkmazsa çiğ süt işleme alınmaktadır. Eğer çiğ süt kalite ölçütlerine uymuyorsa işleme alınmamakta veya işlemi anılabilecek hale getirilmek üzere bazı işlemler uygulanmaktadır.

Klarifikasyon

Klarifikasyon işlemi, sütün kaba kirden temizlenmesi işlemidir. Bu temizleme işlemi ince filtreler sayesinde yapılabilmektedir. Bu aşamada süt, bakterilerden ve kan kalıntılarından arındırılmış hale getirilmektedir (Aschaffenburg, 1953). Örnek klarifikatör düzeneği Resim 1’de gösterilmiştir.

Standardizasyon

İçme sütleri yasal ve teknolojik açılardan standardize edilmektedir. Standardizasyon aşamasında en önemli ölçüt süt yağıdır. Süt çeşitleri değişikçe yağ oranları da değişebilmektedir. İstenilen süt yağ oranı, separatör yardımı ile sağlanmaktadır. Örnek separatör Resim 2’de gösterilmiştir.

Homojenizasyon

Süt içerisinde, emülsiyon halinde süt yağı bulunmamaktadır. Zamanla sütte bulunan yağ çözeltilerinin kararlılıkları değişebilir ve yağ kümeleri oluşabilmektedir. Bu durum süt sanayinde istenen bir durum değildir. Dolayısıyla yağ kümelerinin oluşumunun engellenebilmesi için homojenizasyon işlemi uygulanmaktadır (Kessler, 1981).

Resim 1. Klarifikatör



Resim 2. Krema Separatörü



Isıl İşlem

Isıl işlemin amacı, sütte istenmeyen mikroorganizmaların öldürülmesidir. Pastörizasyon sırasında farklı ısıl işlemler uygulanmaktadır. Bunlar; sürekli ısıl işlem, kesikli ısıl işlem ve yüksek sıcaklık kısa süre uygulamasıdır.

Sürekli ısıt işlemleri, sütün mikroorganizmalardan %90 oranında arınmasını sağlamaktadır. Bu işlemler 30 dakika boyunca 65°C'de uygulanmaktadır. Sürekli ısıt işleminin gerçekleştiği kazanlarda uygulanan kesikli ısıt işleminin farkı ise belirlenmiş periyotlarda aralıklı olarak uygulanmasıdır. En çok tercih edilen yöntem yüksek sıcaklık kısa süre uygulamasıdır. Süt, 40-60 saniye boyunca 90,6°C'ye veya 30 dakika 85°C'ye maruz bırakılmaktadır. Bu işlemlerle süt içerisindeki istenmeyen mikroorganizmalar %99 oranında yok edilmektedir.

1.4.1.2. Sterilize Süt Üretimi

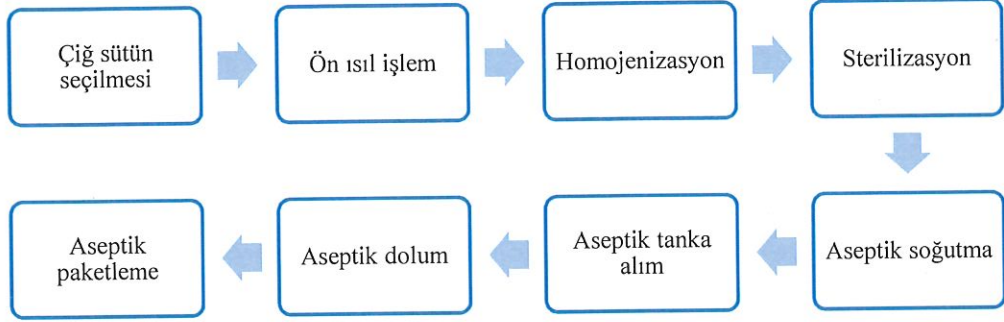
Ultra-Yüksek Isı (UHT)

Sütün oda sıcaklığında bozulmasına sebep olabilecek mikroorganizmaların öldürülmesi için minimum 135°C'de 1 saniye süreyle uygulanan kısa süre ve yüksek sıcaklık kombinasyonundan oluşan ısıt işlemler türüdür. UHT süt üretim işlemleri Şekil 10'da gösterilmiştir.

Sterilizasyon

Sütün oda sıcaklığında bozulmasına sebep olabilecek mikroorganizmaların imha edilebilmesi için minimum 115°C'de 13 dakika veya 121°C'de 3 dakika uygulanması ile yüksek sıcaklık ve uzun süreli bir ısıt işlemler türüdür.

Şekil 10. UHT Süt Üretim İşlemi



Resim 3. Plakalı Pastörizatör



1.4.2. Patojen Mikroorganizmaların Öldürülmesi

Patojen mikroorganizmalar, hastalığa neden olabilen zararlı mikroorganizmalardır. Çiğ sütün içinde bol miktarda bulunan bu mikroorganizmalar ısı işlem yardımıyla yok edilmektedir. Dolayısıyla çiğ süt, ısı işlem sonrasında güvenilir ve içilebilir hale gelebilmektedir.

1.4.3. Isının Sütün Çeşitli Bileşenlerine Etkisi

1.4.3.1. Enzimler ve Organik Asitler

Çiğ ve içme sütlerinde çeşitli enzimler bulunmaktadır. Bu sütlerin içinde ise farklı sıcaklıklara karşı dayanıklı olan enzimler mevcuttur. Örneğin, yeterli pastörizasyonun sağlanıp sağlanmadığını kısa zamanlı ısıtmalarda alkali fosfataz ve uzun süreli ısıl işlemlerde peroksidazın inaktif olup olmadığına bakmak bir kontrol yöntemi olarak değerlendirilmektedir. Organik asitlerde ise oratik asit ve nükleotidler artan ısıya karşı stabil kalabilmektedirler ancak bu iki organik aside karşın sitrik asit miktarı pastörizasyon sırasında oldukça azalmaktadır. (Panesar, P., Kumari ve Panesar, R., 2010).

1.4.3.2. Mineraller

Süt, ısıl işleme maruz kaldığında kalsiyum ve fosforun biyoyararlılık değerini düşmektedir. Süte uygulanan ısıl işlemler değiştiğinde bu elementlerin de çözünürlükleri değişmektedir. Örneğin, sütün UHT sterilizasyonunda kalsiyumun çözünürlüğü yaklaşık %40-50 olmaktadır. Bu bozunma, mayalanmaya da yardım etmektedir. Sütün mayalanabilmesi, ısıtılma sonucunda kalsiyum dengesinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Isıl işlemin özellikle magnezyuma olan etkisi önemlidir. Yüksek dereceli sterilizasyon uygulamasında mineral kayıpları yüksek oranda olmaktadır. Potasyum ve sodyum miktarı ısıl işlem sonrasında önemli oranda değişmemektedir (Zamberlin, Antunac, Havranek ve Samaržija, 2012).

1.4.3.3. Vitaminler

Isıl işlemin vitaminlere etkisi vardır. İnsan organizması için elzem vitaminlerin önemli bölümü sütte mevcuttur. Sterilizasyon uygulaması sonrasında süt içerisinde kobalaminin önemli kısmı; tiamin, folat ve askorbik asidin yaklaşık %50'si zarar görmektedir. Bu nedenle pastörizasyon ve UHT metotları için

güvenli sıcaklık-zaman durumunun iyi belirlenmesi gerekmektedir. Sütün 10 dakika kaynatılması sonucunda tiamin, riboflavin, niasin, B₁₂ ve folat değerlerinde sırasıyla %60, %25, %13, %21 ve %32 oranında kayıplar görülmüştür. Sütün 15 dakika kaynatılması sonucunda kayıpların arttığı görülmüştür (sırasıyla %66, %34, %12, %28 ve %50) (Kilshaw, Heppell ve Ford, 1982).

1.4.3.4. Yağlar

Sütün ısı işlem metotları süt yağının fizyolojisi ile ilgili özelliklerine olumsuz etki etmemektedir. Pastörizasyon sıcaklığının süt yağındaki doymuş ve doymamış yağ asitlerine etkisi bulunmamaktadır. Bunun yanı sıra uzun süreli kaynatma işlemi, klasik sterilizasyon yöntemi ve UHT gibi yükseklik uygulamalarından dolayı doymamış yağ asitleri yapılarında bulunan -cis formların -trans forma dönüşmesine neden olduğu bilinmektedir (Rudloff ve Lönnerdal, 1992).

1.4.3.5. Karbonhidratlar

Laktoz süt içerisinde bulunan en önemli karbonhidrattır. Süt şekeri olarak da bilinen laktoz, glikoz ve galaktozun birleşiminden oluşmaktadır. İnek sütünde ortalama %4,8 laktoz bulunmaktadır.

Isıl işlemin süt şekerine olan etkilerine bakıldığında pastörizasyonun laktozu etkilemediği görülmüştür. 93,5°C üzerinde α -laktoz, β -laktoza dönüşmektedir. Laktozun 0°C'de %12'si, 30°C'de %25'i, 50°C'de %45'i, 90°C'de ise neredeyse tamamı çözünmektedir. Isıl işlemin 100°C'nin üzerinde uzun süre uygulanması kazein ve laktoz arasında bir bileşiğin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durumda meydana gelen Maillard tepkimesi özellikle sterilize süt, koyulaştırılmış süt ve süttozunda renk, koku ve tat değişimlerine sebep olmaktadır. Bu durumda hidroksimetil furfural düzeyinin arttığı görülmektedir (Olano, Calvo ve Corzo, 1989).

1.4.3.6. Proteinler

Sütün en önemli besin ögesi süt proteindir. Süt içerisinde dışardan alınması zorunlu olan elzem amino asitler bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda pastörize süt ve çiğ süt arasında amino asit açısından önemli farkların olmadığı görülmüştür. UHT yönteminde sütün serum proteinlerinin önemli ölçüde denatüre olduğu görülmüştür (Corredig ve Dalgleish, 1996).

1.5. ZENGİNLEŞTİRME

1.5.1. Zenginleştirmenin Tarihçesi

Sütün zenginleştirilmesi fikri ilk olarak milattan önce 400'lü yıllarda Pers hekim Melanpus tarafından düşünülmüştür. Melanpus'un bu düşüncesi emrindeki askerlerin güçlenebilmesi için içeceklerine demir eklentisi şeklinde ortaya çıkmıştır (Borenstein, 1971). Akabinde Fransız hekim Boussingault, 1831 yılında guatr hastalığının önüne geçebilmek için tuza iyot ekleme fikrini ortaya atmıştır. Bu konuda ilk defa 1920 yılında çalışılmaya başlanmıştır ancak bu konunun popüler hale gelmesi 1930 yılında Amerikan Tıp Derneği ve Ulusal Bilimler Akademisi'nin çalışmalarıyla başlamıştır (Bauernfeind, 1991). İyot, sütün iz elementlerindedir ve sütteki miktarı 5-300 µg/kg arasında değişmektedir (Leskova, 1976). Süt içerisindeki iyodun belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda, iyodun %13'ünün proteinlere bağlı olduğunu, %0,1'den düşük miktarının ise yağ globüllerine bağlı olduğu gösterilmiştir (Murthy ve Camphell, 1969).

1.5.2. Zenginleştirmeye Genel Bakış

Bir gıda maddesinin zenginleştirilmesi, gıda maddesinde bulunan bir besin ögesinin seviyesini arttırmak için, o besin ögesinin eklenmesi anlamına gelmektedir. Süt, kaynaktan alındığı şekilde son tüketiciye ulaştırılmamaktadır.

Tüketiciye ulaşmadan önce fiziksel ve kimyasal değişimlerin olduğu birtakım prosedürlerden geçmektedir. Bu işlemler sırasında süt içerisindeki makro ve mikro besinlerde kayıplar olabilmektedir (Tolgay ve Tetik, 1964; Kessler, 1981; Hurrell, 1992).

Çiğ sütün içme sütü haline getirilmesi için kullanılan en yaygın işlem, ısı işlem uygulama yöntemidir. Bunlardan en çok kullanılan yöntem pastörizasyon, UHT ve klasik sterilizasyon yöntemleridir. Bir sütün ısı işleminden etkilenmesi sıcaklığa ve süreye bağlı olarak değişmektedir (Gottlieb, 1984).

Yalnızca ülkemizde değil dünyada da süt ve ürünlerinin zenginleştirilmesi yöntemi oldukça popülerdir. Süt ürünlerinde zenginleştirme özellikler A ve D vitaminleri ile yapılmaktadır. Bunun yanında demir ile zenginleştirme oldukça yaygındır.

Gıdaların zenginleştirilmesinin amacı üç başlık altında toplanabilir; Gıdaların işlenmesi sırasında kaybettikleri besin öğelerini yerine koymak, gıdanın içerisinde doğal olarak bulunmayan besin öğelerini eklemek veya az bulunan besin öğesi düzeyini arttırmak, gıdayı koruma renk verme veya iyileştirme amacıyla uygulanmaktadır.

Tablo 6. Zenginleştirilen Gıda Örnekleri

Ürünler	Fortifikasyon
Tuz	İyot ve demir
Pirinç, ekmek, un	B2, B1, niasin
Margarin ve süt	D ve A vitaminleri
Çay ve şeker	A vitamini
Kurabiye ve bebek maması	Demir
Sebze paketleri	Mineral, vitamin, protein ve amino asit
Portakal suyu ve soya sütü	Kalsiyum
Tahıllar	Mineral ve vitamin
Diyet içecek	Mineral ve vitamin

1.5.3. Yasal Zorunluluklar

Zenginleştirme yapılabilmesi için gerekli koşulların sağlanmış olması gerekmektedir. Aksi takdirde başarıya ulaşması çok zordur. Gerekli koşullar aşağıdaki gibidir;

Zenginleştirme yapılacak ürünün ulaşacağı son tüketicinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Özellikle hedef kitle bulunan çok sayıda değişken ürünün zenginleştirilme sahasını da değiştirmektedir.

Koşullardan bir diğeri ise zenginleştirilen gıdada rahatsız edici görüntü, tat ve aroma olmamasıdır. Bunun önemi son tüketicinin gıdaya ulaşmasında ve yasal sınırlar çerçevesinden olması gerektiğinde önemlidir.

Aynı zamanda zenginleştirilecek gıda ürününe eklenecek ajanın kolay bulunabilir olması gerekmektedir. Örneğin vitamin ve mineraller rahatlıkla bulunabilen ajanlardır.

Yalnızca ulaşılabilirliği değil, aynı zamanda zenginleştirme ajanının eklenme dozları ve miktarları da oldukça önemlidir. Eğer zenginleştirme sırasında ajan, yetersiz miktarlarda konulursa, zenginleştirmenin bir manası kalmayacaktır. Bunun tersi olarak, aşırı dozda eklenen ajanlar sağlık için tehdit unsuru olabilmektedir.

1.5.4. Sütün Zenginleştirilmesi

Süt, çiğ süt halinde içilmemekte ve bazı işlemlerden geçirilmektedir. Bu işlemler çiğ sütün alınıp son tüketiciye ulaşma noktasına gelene kadar geçirdiği periyottur. Çiğ sütün içme sütü haline getirilmesi sırasında süt, fiziksel ve kimyasal bazı değişikliklere maruz kalmaktadır. Aynı şekilde miktarlarında da değişimler olmaktadır. Çiğ süttten içme sütü elde edilmesi sırasında süt içerisinde bulunan protein, yağ ve şeker belirli miktarlarda kayıp verebilir. Aynı şekilde süt içerisindeki vitaminler ve minerallerde de aynı kayıp gözlenebilmektedir (Kessler, 1981).

Çiğ süttten içme sütü elde edilmesi sırasında geçen işlemlerden temeli ısı işlem uygulamasıdır. Özellikle UHT, pastörizasyon ve sterilizasyon en sık kullanılan ısı işlem türleridir. Isıya dayanıklı olmayan veya ısının uygulandığı süreye dayanıklı olamayan bazı besin öğelerinde kayıplar görülebilmektedir (Gottlieb, 1984).

Dünya geneline bakıldığında içme sütüne uygulanan işlemlerde sütün yağı ayrılmaktadır. Bu yağ kaybı, yağda çözünen vitaminlerde oluşan kaybı da beraberinde getirmektedir ancak kolaylıkla zenginleştirme yapılabilir ve vitamin eklentisi sağlanabilmektedir (Kirschmann, 1984).

Ülkemiz dahil diğer ülkelerde görülen bir diğer zenginleştirme işlemi ise A, D, C, E vitaminleri ve kalsiyum eklentisi ile yapılmaktadır (Chopra, 1974).

1.5.5. Sütün Zenginleştirilme Teknolojisi

İçme sütlerinde yapılan zenginleştirme işlemi genellikle A ve D vitamini eklenmesi ile yapılmaktadır. Bunun nedeni A ve D vitaminlerine ulaşımının zor olması ve genel olarak eksik olma durumundandır. Ortalama yetişkin bir bireyin D vitamini ihtiyacı 400 IU/gün olarak belirlenmiştir. Osteoporoz gibi sorunlar yaşayan bir bireyin ise günlük D vitamini ihtiyacı yaklaşık 600 IU olarak belirtilmiştir. Aynı şekilde yetişkin bir bireyin günlük A vitamini ihtiyacı 5000 IU iken çocuklarda bu değer 2500 IU olarak belirtilmektedir.

Bu değerler baz alınarak sütün zenginleştirme işlemi yapılmaktadır ancak eksik kalan zenginleştirme amacına ulaşamadığı gibi aşırı zenginleştirme sağlık sorunları için zemin hazırlayabilir. Bunun nedeni A ve D vitaminlerinin vücutta birikim halinde olma sorunudur.

D vitamini zenginleştirme oranı bir litre süt için maksimum 600 IU, A vitamini ise maksimum 6000 IU düzeyinde yapılabilir.

Zenginleştirme işlemi aşağıdaki işlemlerden geçerek tamamlanmaktadır;

- A, D, E ve K vitaminlerinin soğuk süt içerisine yağda çözdürülmüş halde eklenmesi,
- Homojenizasyon,

- (Eğer ilave edilmesi isteniyorsa) vitamin ve mineral maddelerin toz formu,
- Karıştırma,
- Bekletme,
- Tekrar karıştırma,
- Pastörizasyon,
- Soğutma,
- Paketleme.

II. BÖLÜM

FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN GIDADAKİ VARLIĞI

Gıdaların ısı işlem görmesi sonucunda bazı toksik bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşiklerden bazıları furan ve türevleridir. Furan ve türevleri, ısı işlem yani ısı ile oluşan tepkime sonucunda ara veya ana ürün olarak ortaya çıkan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Maga ve Katz, 1979). Bu sınıfa giren ve hakkında en fazla çalışılan bileşikler furan ve 5-hidroksimetil 2-furfural yani HMF'dir. Özellikle HMF, gıdaların kalite parametresi olarak kullanılmaktadır. HMF içinde bulunan furan halkası karsinogenik ve genotoksik riskler içermektedir.

Yapılan bazı araştırmalar HMF fazlalığının karaciğer ve kolon kanserine yol açabileceğini desteklemektedir (Shapla, Solayman, Alam, Khalil, Gan, 2018). HMF, protein ve amino asit bulunan ortamda karbonhidratın ısı işlem akabinde oluşan Maillard tepkimelerinde bir ara ürün olarak tanımlanmıştır (Anese ve Suman, 2012). Diğer bir görüş ise Kroh tarafından ortaya atılmış olup asidik ortamda şekerin dehidrasyonu ile HMF'nin oluşabileceğidir (Kroh, 1994).

HMF oluşumunu etkileyen faktörler arasında pH, kullanılan şeker tipi, iki değerlikli katyonlar ve su aktivitesi bulunmaktadır (Anese ve Suman, 2012). Ayrıca, glikoza göre fruktoz varlığı HMF oluşumunda daha etkin rol almaktadır (Lee ve Nagy, 1990). Lee ve Nagy'nin çalışmasından sonraki önerme ise 2010

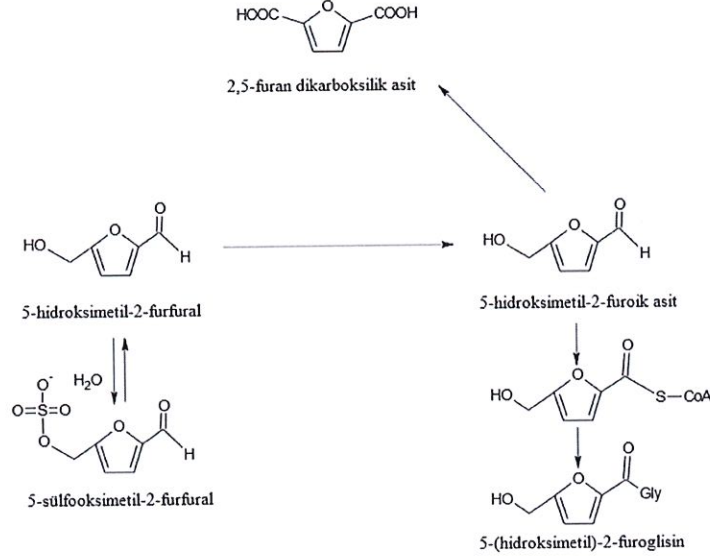
yılında Perez Lucas ve Yaylayan tarafından yapılmış olup; fruktozun veya sakkarozun reaktif fruktofuranosil katyonuna dönüşümü, yüksek sıcaklık ve düşük nem koşullarında fruktofuranosil katyonunun HMF'ye dönüşmesi şeklindedir (Perez-Lucas ve Yaylayan, 2010)

2.2. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN METABOLİZMASI VE SAĞLIĞA ETKİSİ

HMF ile ilgili çeşitli metabolik yolları üzerinde konuşulmaktadır. İlk yolak hidroksimetil furonik asitteki (HMFA) aldehit oksidasyonudur (Abraham ve ark., 2011). HMFA, HMF'nin birincil metaboliti olarak bilinmektedir (Jöbstl ve ark., 2010). İkincil metabolit ise HMFA'nın glisinle birleşmesinden oluşan hidroksimetil furoil glisindir (HMFG). Oluşan her iki ürün de idrarla atılmaktadır. HMFA, HMFG'ye dönüşebilmektedir. Bu dönüşüm serbest glisin miktarı ile sınırlandırılmaktadır. Vücutta yüksek miktarda bulunan HMF ise bu dönüşüme neden olmaktadır. Sonucunda HMFA veya 2,5-furan di karboksilik asit (FDCA) idrar ile atılmaktadır (Abraham ve ark., 2011). Bunun yanında HMF, sülfoksimetil furfurala (SMF) sülfotransferazlar yardımıyla biyoaktif edilmektedir (Arribas-Lorenzo ve Morales, 2010).

Fare ve ratlarda yapılan çalışmada, HMF'nin oral veya direkt damar içi enjeksiyonu sonucu süratle metabolize olduğu ve hızla (24-48 saatte) idrarla atıldığı belirtilmektedir (Abraham ve ark., 2011). Bazı gıda gruplarının tüketilebilir hale gelebilmesi için ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Burada sağlığı etkileyecek bazı bileşikler oluşmaktadır (Oral, Doğan ve Sarıoğlu, 2013). HMF, potansiyel olarak tehlikeli sayılan bir üründür (Saldamlı, 2007). Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından furfural için önerilen günlük alım değeri belirlenmiştir. Bu değer kilogram başına 0,5 mg/gün olarak söylenmiştir. Kilogram değeri vücut ağırlığı için hesaplanmıştır ancak HMF için böyle bir değer belirlenmemiştir (Arribas-Lorenzo ve Morales, 2010). Günümüzde yapılan çalışmalar bir bireyin ortalama 30-150 mg HMF almış olduğunu belirtmektedir (Florian ve ark., 2012).

Şekil 11. HMF'nin Metabolizması



Deney hayvanlarında yapılan çalışmalar sonucunda ise 80-100 mg/kg/gün alımda toksik etki yaratabileceği gözlenmiştir (Abraham ve ark., 2011). Oluşan furfural bileşiklerinin genotoksikolojik ve toksikolojik etkisi araştırma sürecindedir (Arribas-Lorenzo ve Morales, 2010). Isıl işlem sonucunda oluşan HMF'nin gıda sağlığı ve güvenliği açısından olumsuz sonuçlar yaratabileceği belirtilmektedir (Zhu, Ji, Eum ve Zude, 2009). Yüksek dozda HMF alımının üst solunum yolu hastalıkları ve deri üzerinde sitotoksik etkisi belirtilmiştir (Florian ve ark., 2012). Yapılan başka bir çalışmada HMF'nin göz, üst solunum yolu, deri yüzeyinde tahriş etkisi belirtilmiştir. Bunun yanında furfuralın proteine tutunarak birikimi sonucu özellikle çizgili kaslarda hasarına sebep olduğu söylenmektedir (Dousa, Gibala, Brichac, Havlicek, 2012). Fare çalışmalarında HMF, mutasyon başlatıcı olarak tanımlanmıştır (Teixido, Nunez, Santos ve Galceran, 2011). Ratlarda ise böbrek zehirlenmesi ve kolon kanseri durumlarının hızlandırıcı ve başlatıcı faktörlerinden birinin HMF olduğu tespit edilmiştir. İnsanlarda bulunan karaciğer haricindeki sülfotransferazlar ratlardan daha fazla sayıda ve HMF etkilerine daha hassastır. Dolayısıyla insanlarda görülecek sonuçların daha çarpıcı olabileceği düşünülmektedir.

2.3. FURFURAL BİLEŞİKLERİ İLE İLGİLİ YASAL DÜZENLEMELER

Furfural bileşikleri genellikle depolama ve ısıl işlem durumlarında ortaya çıkmaktadır (Coco, Novelli, Valentini ve Ceccon, 1997). Türk Gıda Kodeksi hidroksimetil furfural ve furfural bileşikleri için limit değerler belirlememiştir. Türk Standartları Enstitüsü (TSE) ise maksimum HMF miktarını 10 mg/L olarak belirtmiş fakat furfural için maksimum değer sunmamıştır.

2.4. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN ANALİZ YÖNTEMLERİ

HMF ve furfural miktarlarının saptanabilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. En fazla kullanılan yöntemler kromatografik ve kolorimetrik yöntemlerdir. Spektrofotometrik yöntem, floresans spektroskopisi yöntemi, Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi (UV-VIS), Enzim Bağlı İmmunosorbent Analizi (ELISA), ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) günümüzde en fazla kullanılan HMF analiz yöntemleridir.

2.5. FURFURAL BİLEŞİKLERİNİN AZALTILMA STRATEJİLERİ

Gıda sanayiinde çokça kullanılan şekerin türünü değiştirme ile furfural bileşiklerinin azaltılabileceği öngörülmüştür. Fırıncılıkta fruktoz ve glikoz yerine sakkaroz kullanımı, kurabiye ürünlerinde amonyum bikarbonat yerine sodyum bikarbonat kullanımı (Gokmen, Acar, Serpen ve Morales 2008), portakal suyundan şekerin elimine edilmesi (Shinoda, Komura, Homma ve Murata, 2005), bebek mamalarında fosfat içeriğinin azaltılması (Owczarek-Fendor ve ark., 2010) domates püresinde pastörizasyon (Felke, Pfeiffer ve Eisner, 2011), elma suyu homojenizasyonu (Saldo, Suarez-Jacobo ve Gervilla, 2009) gibi işlemler uygulanmaya başlanmıştır.

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı;

- i)* Ülkemizde tüketilen içme sütlerinin HMF düzeylerinin tespit edilmesi,
- ii)* Kontrol grubu olarak kabul edilen çiğ sütlerin ve ısıtılmış tüm süt gruplarının ölçülen HMF düzeylerinin birbirleri ile karşılaştırılması,
- iii)* Süt içerisinde bulunan ve toksik ajan olarak bilinen HMF'nin beslenme ile alımını ve sağlığa etkisini tartışmak.

III. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL VE METOT

3.1.1. Materyal

Çalışmada İstanbul'da bulunan büyük marketlerden satın alınan, yedi farklı firmaya ait inek sütünden yapılmış içme sütleri kullanılmıştır. Seçilen yedi farklı firmanın ortak özelliği protein ile zenginleştirilmiş süt üretimi yapmalarıdır. Bu çerçevede pastörize, sterilize ve UHT süt örnekleri kullanılmıştır. Bunun yanında laktozsuz, aromalı laktozsuz, aromalı ve protein ile zenginleştirilmiş içme sütü çalışmaya dahil edilmiştir. Toplamda A, B, C, D, E, F ve G firmalarına ait doksan dört adet içme sütü, on adet çiğ süt ve on adet pişmiş süt örneklerinin kimyasal analizi yapılmıştır. Süt örnekleri 2019 yılının Nisan ayında, yakın tarihlerde üretilmiş olmasına dikkat edilerek satın alınmıştır. Tüm örnekler analiz süresince 4°C'de depolanmıştır. Ölçümler, ThermoFisher spektrofotometre ile yapılmıştır. Skanlt Software 4.1. mikropate reader ile okuma yapılmıştır.

Tablo 7. Analizde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kod	Kimyasal Adı	Kısa Adı	Firma
75688-250 G	Oxalic Asid Anhydrous	-	Sigma-Aldrich
T5500-25 G	2-Thiobarbituric Acid Min %98	TBA	Sigma-Aldrich
T4885-500 G	Trichloroacetic Acid Crystalline	TCA	Sigma-Aldrich
53407-100 MG	5-(Hydroxymethyl)Furfural Analytical Std.	HMF	Sigma-Aldrich

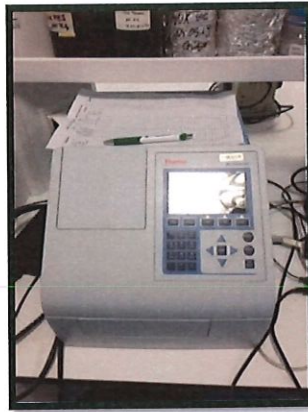
Resim 4. Tiobarbitürik Asit, Oksalik Asit, Trikloroasetik Asit



Resim 5. Şırınga Filtresi ve Whatman No.42 Filtre Kağıdı



Resim 6. ThermoFisher Spektrofotometre



Tablo 8. Analizde Kullanılan Ekipmanlar

Ekipmanlar	Firma
Filtre kağıdı No:42 42 mm 100/Pk	Sigma-Aldrich
Non-steril şırınga ucu filtresi 0.45µm/25mm	Millex-FH
Steril şırınga	Set inject
Beher	ISOLAB
Pipet pompası	Alla France
Pipet ucu	MAXIPENCE
Falkon tüpü	Lp Italiana Spa
PP Mezür	Tarsons
Tartım kabı	Lp Italiana Spa
Spatül	Lp Italiana Spa
Volümetrik pipet	Superior
Manyetik balık	Tarsons

Tablo 9. Analizde Kullanılan Cihazlar

Cihazlar	Firma
pH metre	Eutech Instruments
Karıştırıcı	Velp
Isıtcılı manyetik karıştırıcı	Velp
Su banyosu	ISOLAB
Spektrofotometre	ThermoFisher
Analitik terazi	Sartorius Entris
Buzdolabı	Arçelik

Tablo 10. Süt Örnekleri

Örnek	Süt Örneği	Firma
1.1.	UHT Tam Yağlı	A
1.2.	UHT Yarım Yağlı ve D vitaminli	A
1.3.	UHT Yağsız	A
1.4.	UHT Yarım Yağlı Laktozsuz (Kakaolu)	A
1.5.	UHT Yarım Yağlı Laktozsuz	A
1.6.	UHT Yağsız Laktozsuz Proteinli ve Vitaminli (Yer fıstığı- Muz) 26 gr. protein	A
1.7.	UHT Yağsız Laktozsuz Proteinli ve Vitaminli (Çilekli) 26 gr. protein	A
1.8.	UHT Yağsız Laktozsuz Proteinli ve Vitaminli (Vanilyalı) 26 gr. protein	A
1.9.	UHT Yağsız Laktozsuz Proteinli ve Vitaminli (Kakaolu) 26 gr. protein	A
1.10.	UHT Yarım Yağlı (Çilekli)	A
1.11.	UHT Yarım Yağlı (Çikolatalı)	A
1.12.	UHT Yarım Yağlı (Muzlu)	A
2.1.	UHT Tam Yağlı	B
2.2.	UHT Yarım Yağlı	B
2.3.	UHT Yağsız	B
2.4.	UHT Yarım Yağlı Laktozsuz	B
2.5.	Sterilize Proteinli Yağsız Laktozsuz (Vanilyalı) 30 gr. protein	B
2.6.	Sterilize Proteinli Yağsız Laktozsuz (Kahveli) 30 gr. protein	B
2.7.	Sterilize Proteinli Yağsız Laktozsuz (Çikolatalı) 30 gr. protein	B
2.8.	UHT Yarım Yağlı (Çilekli)	B
2.9.	UHT Yarım Yağlı (Muzlu)	B
2.10.	Pastörize Tam Yağlı	B
2.11.	Pastörize Yarım Yağlı (Çilekli)	B
2.12.	Pastörize Yarım Yağlı (Çikolatalı)	B
3.1.	UHT Tam Yağlı	C

3.2.	UHT Yağsız	C
3.3.	Pastörize Proteinli Yağsız Laktozsuz (Hindistan cevizli) 30,5 gr. protein	C
3.4.	Pastörize Proteinli Yağsız Laktozsuz (Kakaolu) 30,5 gr. protein	C
3.5.	Pastörize Tam Yağlı	C
3.6.	Pastörize Yarım Yağlı Laktozsuz	C
3.7.	Pastörize Yarım Yağlı (Çilekli)	C
3.8.	Pastörize Yarım Yağlı (Muzlu)	C
3.9.	Pastörize Yarım Yağlı (Çikolatalı)	C
4.1.	UHT Tam Yağlı	D
4.2.	UHT Yarım Yağlı	D
4.3.	Pastörize Tam Yağlı	D
5.1.	UHT Tam Yağlı	E
5.2.	UHT Yarım Yağlı	E
5.3.	UHT Yağsız	E
5.4.	Pastörize Tam Yağlı	E
6.1.	UHT Tam Yağlı	F
6.2.	UHT Yarım Yağlı	F
6.3.	UHT Yağsız	F
7.1.	UHT Tam Yağlı	G
7.2.	UHT Yarım Yağlı	G
7.3.	UHT Yağsız	G
7.4.	Pastörize Tam Yağlı	G
-	Çiğ Süt	-
-	Pişmiş Süt	-

3.1.2. Metot

Çalışma sırasında toplam hidroksimetil furfural analizleri yapılmıştır.

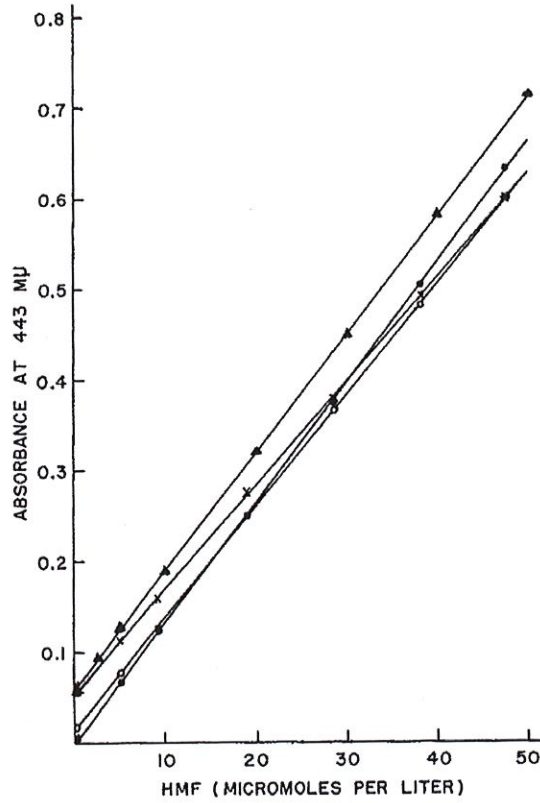
Bu çalışmada kullanılan süt örnekleri İstanbul ilinde bulunan çeşitli marketlerden satın alınmıştır. Satın alınan sütler +4 °C derecede muhafaza edilmiş ve bu şekilde taşınmıştır. Süt analizleri yapılmadan önce hazırlanan örnekler cam beherlere pipet yardımıyla konulmuştur. Süt örneklerinde HMF içeriğinin analizi yapılmıştır. Bu analiz Mark Keeney ve arkadaşları tarafından 1959 yılında oluşturulan ve günümüzde HMF tayini için kullanılan A ve B metotlarından faydalanılarak oluşturulmuştur. Bu çalışmada B metodu kullanılmıştır. (Keeney ve Bassette, 1959). Süt ürünlerinde HMF'nin tayini için Keeney ve arkadaşlarının alternatif A ve B metotları önerilmektedir. A metodu daha kolay ve kısa süreli bir metot olarak belirtilmiştir. B metodu ise daha kapsamlı ve net sonuçlar vermektedir. TBA'nın süt serumuna eklenmesi ile oluşan sarı renk B metodunda daha net görülmektedir. Sarı renk artışı HMF fazlalığına işaret etmektedir. Şekil 12'de standart olarak belirlenen HMF standart eğrisi gösterilmiştir. Bu eğri üzerinden formüller türetilmiştir. Bu yöntemler TBA eklentisi ile geliştirme koşullarına ilişkin değişimi belirtmektedir. Yüksek hidrojen iyonu kullanılması, birim HMF başına daha fazla renk değişimine sebep olmaktadır. Bununla beraber, ısı işlem görmüş sütün ve çiğ sütün ayırt edilmesindeki ölçüt, çiğ sütün içindeki laktozun HMF'ye parçalanmasına neden olan daha güçlü asitler tarafından bozunmuş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu analizdeki önemli nokta, analiz zamanını standartlaştırmak ve sulandırma işleminden sonra mümkün olan en kısa sürede analizi gerçekleştirmektir.

A metodu: Konsantre ürünler testten önce sıvı süt bazında su ile seyreltilir ve sonuçlar sıvı süt eşdeğeri cinsinden ifade edilmektedir. Yağsız kuru süt 10 gram toz ve 100 ml su oranında sulandırılmaktadır. 50 ml'lik test tüplerine 10 ml süt örnekleri konulur. Üzerine 10 ml %40'luk TCA eklenir. TCA ve süt karıştırılır. Karışım 20 ml'lik tüpe alınarak 25 dakika boyunca 70°C'ye hazırlanmış su banyosunda bekletilir. Banyodan çıkarılan örnek soğutulmak için buzlu suya alınır. Örnek, Whatman No.42 filtre kağıdı ile süzülür. Filtrattan 4 ml alınır ve

tüpe konur. Üzerine 1 ml 0,05M TBA eklenir. Karışım 50 dakika boyunca 40°C'lik su banyosunda bekletilir. Akabinde örnek su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Karışımın absorbanı 443 nanometrede ölçülür. Aşağıdaki formülde yerine konulur:

$$i) (\text{Absorbans} - 0,062) \times 76 = \text{mikromol HMF/litre}$$

Şekil 11. HMF Standart Eğrisi



Kaynak: (Keeney ve Bassette, 1959)

B metodu: Örnek A metodunda olduğu şekilde hazırlanır. 10 ml'lik örnek, 50 ml'lik tüpe konur. Üzerine 5 ml 0,3 N oksalik asit eklenir ve karıştırılır. Karışım 20 ml'lik tüpe alınır ve 1 saat boyunca kaynamış su bulunan su banyosunda bekletilir. Akabinde su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına

gelmesi beklenir. Eğer 3rnekteki serbest HMF hesaplanılacaksa bu basamak atlanabilir. 3zerine 5 ml %40'lık TCA eklenir ve yeniden karıştırılır. Karışım Whatman No.42 filtre kağıdıyla filtre edilir. Filtrattan 4 ml t3pe alınır. 3zerine 1 ml 0,05 M TBA eklenir. Karışım 30-40 dakika s3reyle 40°C'lik su banyosunda bekletilir. Su banyosundan çıkarılan 3rnek oda sıcaklığına gelene kadar beklenir ve 443 nanometrede absorbansı 3lç3l3r. 3lç3len absorbans değeri aşağıdaki form3llerde yerine konulur:

i) Asit eklenen ancak ısıtılmayan 3rnek için kullanılır. Serbest HMF değerini g3sterir:

$$(\text{Absorbans} - 0,015) \times 81 = \text{mikromol HMF/litre}$$

ii) B metodundaki t3m işlemler uygulandığında kullanılır. Sonuçta potansiyel HMF değeri ortaya çıkar:

$$(\text{Absorbans} - 0,055) \times 87,5 = \text{mikromol HMF/litre}$$

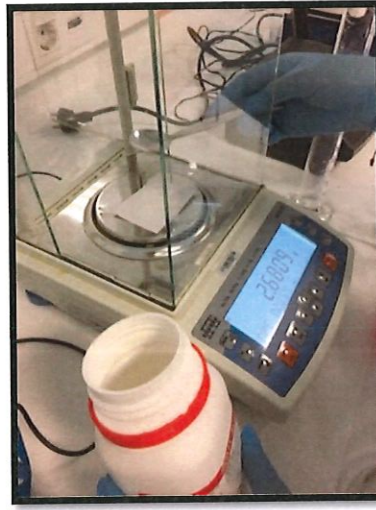
3.1.2.1. Toplam Hidrosimetilfurfural Analizi

S3t 3rneklerinde HMF analizi Keeney ve Bassette tarafından oluşturulan y3ntemle belirlenmiştir. Daha kesin bir sonuç elde etmek ve potansiyel HMF değerini ortaya çıkarmak amacıyla B metodu kullanılmıştır. Burada bahsedilen, spektrofotometrik bir y3ntemdir (Keeney ve Bassette, 2010). T3m alışmalar İstanbul Yeni Y3zyıl 3niversitesi Topkapı Yerleşkesi Yaşam Bilimleri Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Çalışma 3ncesinde kimyasalların stokları hazırlanmıştır. Analize hazır olmayan kimyasallar oksalik asit, 2-tiobarbit3rik asit (TBA), trikoloroasetik asit (TCA) ve saf HMF'dir. Bunun yanında Whatman No.42 filtre kullanılması 3nerilen sarf malzemedir ancak bu filtre kağının kullanımı g3venilir ve pratik olmadığından 45/25 mm'lik kromatografik şırınga filtresi ile değiştirilmiştir. Kimyasalların stokları hazırlanırken aşağıdaki miktarlar kullanılmıştır. T3m katı maddelerin su içerisinde 3z3nmesi sağlanmıştır. Bu işlemler sırasında TBA'nın suda 3z3nmesi yalnızca pH değerinin dokuza getirilmesi ile m3mk3n olmaktadır. T3m kimyasallar analiz 3ncesinde taze olarak hazırlanmıştır.

Tablo 11. Çözelti Formülleri

Çözelti	Dilüsyon	Kimyasal Miktarı
0,3 N oksalik asit	100 ml distile su	1,35 gr oksalik asit
%40'lık TCA	100 ml distile su	40 gr TCA
0,05 M TBA	10 ml distile su	72 mg TBA

Resim 7. Oksalik Asit Stok Hazırlanması



Resim 8. Süt Örnekleri



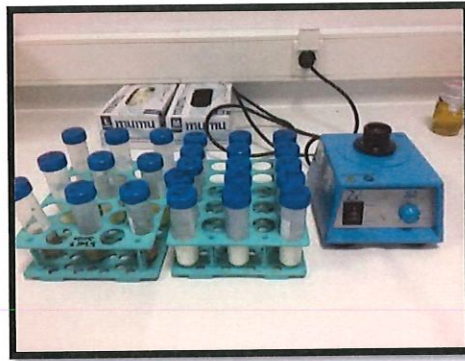
Resim 9. Süt Örneklerinin Üç Kontrollü Sıralanması



Her süt örneği, üç kontrol ve iki tekrar şeklinde analiz edilmiştir. 10 ml'lik süt örnekleri çalkalanarak homojenize edilmiştir. Örnekler 50 ml'lik tüplere konulup, üzerine 5 ml 0,3 N oksalik asit ilave edilmiş ve karıştırılmıştır.

Örnekler 60 dakika boyunca 90°C'ye ısıtılmış su banyosunda bekletilmiş ve ardından oda sıcaklığına getirilmiştir. Örnekler 5 ml %40'luk TCA ilave edilmiş ve yeniden karıştırılmıştır. Ardından prosedürde belirtildiği gibi filtreleme aşamasına geçilmiştir ancak bu aşamada kullanılması önerilen Whatman No.42 filtre yerine 45/25 mm kromatografik şırınga filtresi kullanılmıştır.

Resim 10. Süt Örneklerinin Karıştırılması



İşlem sonrasında filtrattan 4 ml alınarak, üzerine 1 ml 0,05 M TBA ilave edilmiştir. Süt örnekleri 40°C'lik su banyosunda 30 dakika bekletildikten sonra

tekrar oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiş ve absorbans değerleri 443 nanometrede spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Spektrofotometre ölçümü yapılırken süt örneğinin içine konulan kimyasallardan aynı miktarda karıştırılarak kör örnek elde edilmiş ve her ölçüm sırasında plağın ilk sırasına dahil edilmiştir.

Resim 11. Süt Örneklerinin Kromatografik Şırınga Filtresi İle Süzülmesi



Resim 12. Spektrofotometre Tablası İçin Örneklerin Alınması



Resim 13. Spektrofotometre Tablası Süt Yerleşimi

		4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11
2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12

Örneklerin ölçülen absorbans değerleri aşağıdaki formülde yerine konulmuş ve $\mu\text{mol/L}$ cinsinden HMF değerleri bulunmuştur;

$$\text{HMF Değeri } (\mu\text{mol/L}) = (A_{443} - 0,055) \times 87,5$$

HMF'nin yasal sınırlandırmalarında sıvı gıdalar için mg/L cinsinden değerler belirtilmiştir. Bu nedende analiz sonucunda elde edilen değerler $\mu\text{mol/L}$ cinsinden mg/L cinsine dönüştürülmüştür. Bu dönüşüm için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

HMF ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ / 5-hidroksimetil 2-furfural) için;

HMF'nin moleküler ağırlığı: 126,11 g/mol

$$1 \mu\text{mol} = 126,11 \mu\text{g} = 0,12611 \text{ mg}$$

$$\text{HMF } (\mu\text{mol/L}) * 0,12611 \text{ mg} = \text{HMF } (\text{mg/L})$$

3.2. İSTATİSTİKSEL ANALİZLER

Verilerin istatistik analizi IBM SPSS 22 programında yapılmıştır. Bulgular ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir. Alt gruplar arasındaki farklılıklar Tukey ($p < 0,05$) tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre belirlenmiştir.

3.3. BULGULAR

Bu çalışmada, İstanbul kentindeki farklı marketlerden temin edilen yedi farklı firmaya (A, B, C, D, E, F ve G) ait doksan dört adet ısıtılmış süt, on adet çiğ süt ve on adet pişmiş süttten üçer tekerrür olmak üzere ölçümler yapılmış ve HMF içerikleri hesaplanmıştır. Sonuçlar öncelikle firma çeşitlerine göre ifade edilmiş olup tablo ve şekillerle açıklanmıştır. Süt grupları arasındaki HMF değerleri açısından farkları ise ANOVA sonuçlarına göre yorumlanmıştır.

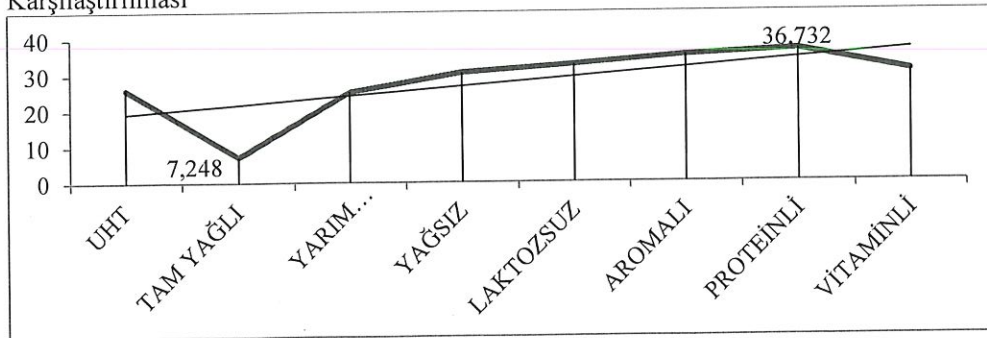
3.3.1. A Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

A firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 12'de gösterilmiştir. A firmasına ait sütler kendi içindeki özelliklere göre gruplandırılıp karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda en yüksek HMF değeri proteinli sütlerde ($36,732 \mu\text{mol/L}$) görülmüştür. En düşük HMF değerine sahip tür ise tam yağlı ($7,248 \mu\text{mol/L}$) sütler olduğu görülmüştür (Şekil 12).

Tablo 12. A Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
1.1.	7,248	0,914
1.2.	6,708	0,846
1.3.	6,081	0,767
1.4.	39,973	5,041
1.5.	9,610	1,212
1.6.	26,702	3,367
1.7.	26,906	3,393
1.8.	52,952	6,678
1.9.	40,367	5,091
1.10.	14,388	1,814
1.11.	55,358	6,981
1.12.	25,862	3,261

Şekil 12. A Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



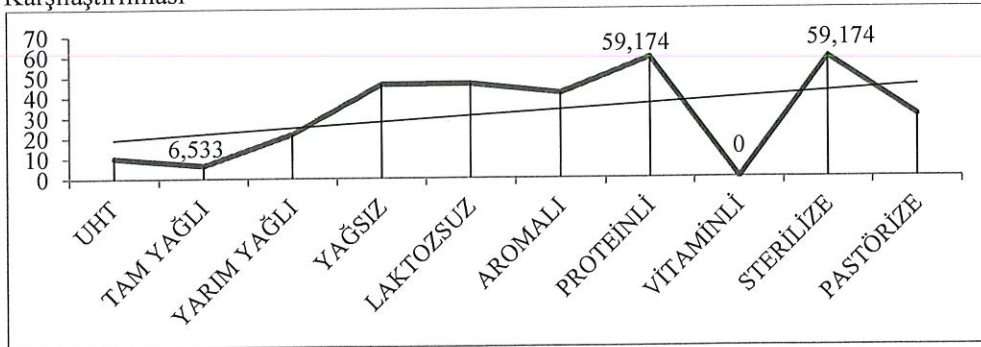
3.3.2. B Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

B firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 13'te gösterilmiştir. B firmasına ait sütler özelliklerine göre gruplandırılmış ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda en yüksek HMF değerine sahip gruplar 59,174 $\mu\text{mol/L}$ HMF değeri ile sterilize ve proteinli süt grupları olarak bulunmuş, en düşük değere sahip grup ise 6,533 $\mu\text{mol/L}$ ile tam yağlı süt grubu olarak bulunmuştur (Şekil 13).

Tablo 13. B Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
2.1.	6,694	0,844
2.2.	7,598	0,958
2.3.	7,263	0,916
2.4.	7,963	1,004
2.5.	42,613	5,374
2.6.	99,415	12,537
2.7.	35,496	4,476
2.8.	14,281	1,801
2.9.	16,905	2,132
2.10.	6,373	0,804
2.11.	35,058	4,421
2.12.	49,423	6,233

Şekil 13. B Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



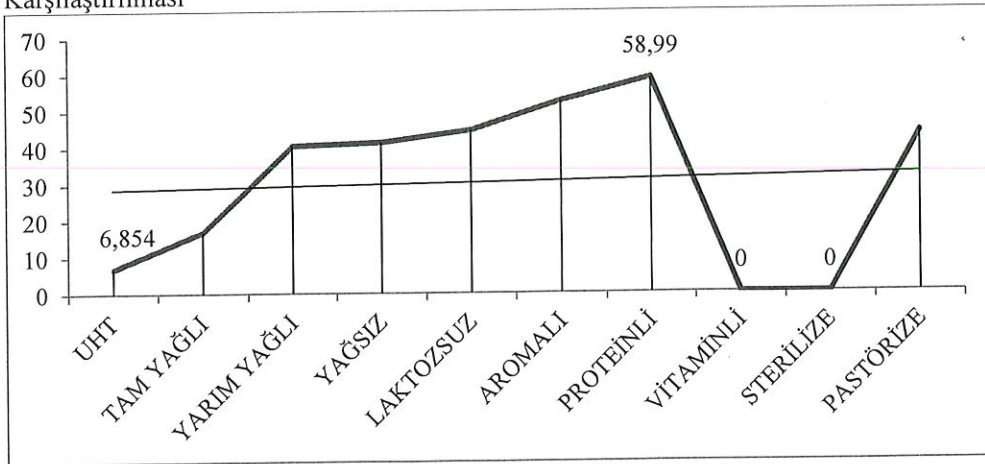
3.3.3. C Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

C firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 14'te gösterilmiştir. C firmasına ait sütler, özelliklerine göre gruplandırılmıştır. Bu gruplandırma sonucunda en yüksek HMF değerine sahip grup 58,99 $\mu\text{mol/L}$ ile proteinli süt grubudur. En düşük HMF değerine sahip olan grup ise 6,854 $\mu\text{mol/L}$ ile UHT süt grubu olarak bulunmuştur (Şekil 14).

Tablo 14. C Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
3.1.	7,335	0,925
3.2.	6,373	0,804
3.3.	65,406	8,248
3.4.	52,573	6,630
3.5.	26,527	3,345
3.6.	16,217	2,045
3.7.	42,496	5,359
3.8.	42,613	5,374
3.9.	60,652	7,649

Şekil 14. C Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



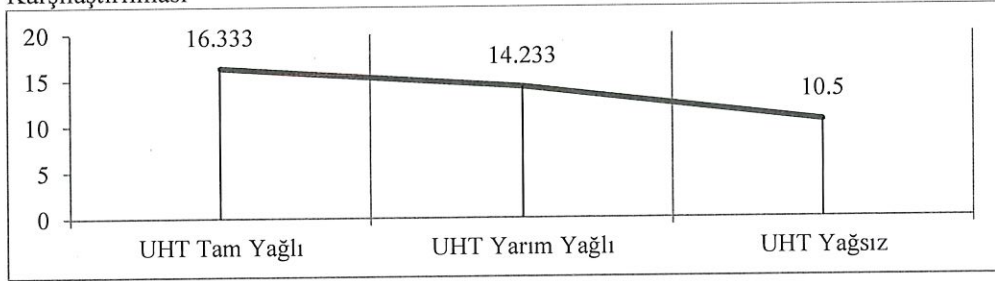
3.3.4. D Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

D firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 15'te gösterilmiştir. Bu gruplandırma sonucunda en yüksek HMF değerine sahip grup 16,333 $\mu\text{mol/L}$ ile UHT yarım yağlı süt grubudur. En düşük HMF değerine sahip olan grup ise 7,233 $\mu\text{mol/L}$ ile pastörize tam yağlı süt grubu olarak bulunmuştur (Şekil 15).

Tablo 15. D Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
4.1.	7,423	0,936
4.2.	16,333	2,060
4.3.	7,233	0,912

Şekil 15. D Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



3.3.5. E Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

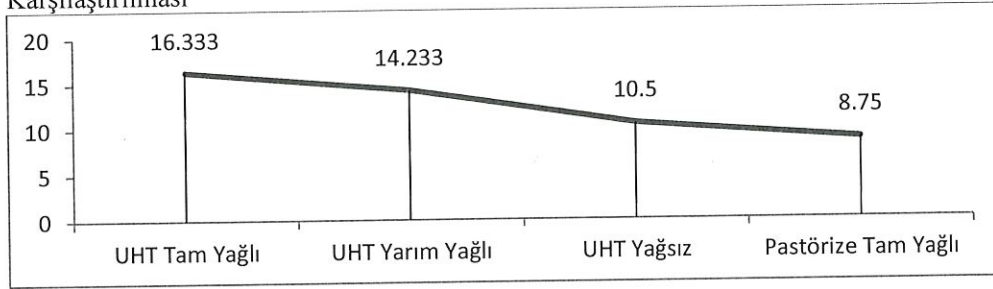
E firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 16'da gösterilmiştir. Bu gruplandırma sonucunda en yüksek HMF değerine sahip grup 16,333 $\mu\text{mol/L}$ ile UHT tam yağlı süt grubudur. En düşük

HMF değerine sahip olan grup ise 8,750 $\mu\text{mol/L}$ ile pastörize tam yağlı süt grubu olarak bulunmuştur (Şekil 16).

Tablo 16. E Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
5.1.	16,333	2,060
5.2.	14,233	1,795
5.3.	10,500	1,324
5.4.	8,750	1,103

Şekil 16. E Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



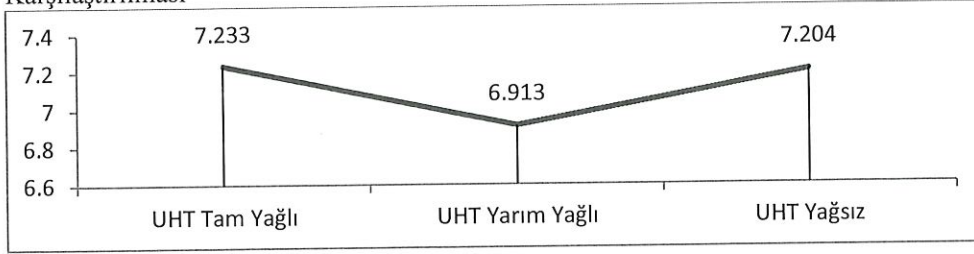
3.3.6. F Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

F firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 17'de gösterilmiştir. Bu gruplandırma sonucunda en yüksek HMF değerine sahip grup 7,233 $\mu\text{mol/L}$ ile UHT tam yağlı süt grubudur. En düşük HMF değerine sahip olan grup ise 6,913 $\mu\text{mol/L}$ ile UHT yarım yağlı süt grubu olarak bulunmuştur (Şekil 17).

Tablo 17. F Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
6.1.	7,233	0,912
6.2.	6,913	0,872
6.3.	7,204	0,909

Şekil 17. F Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



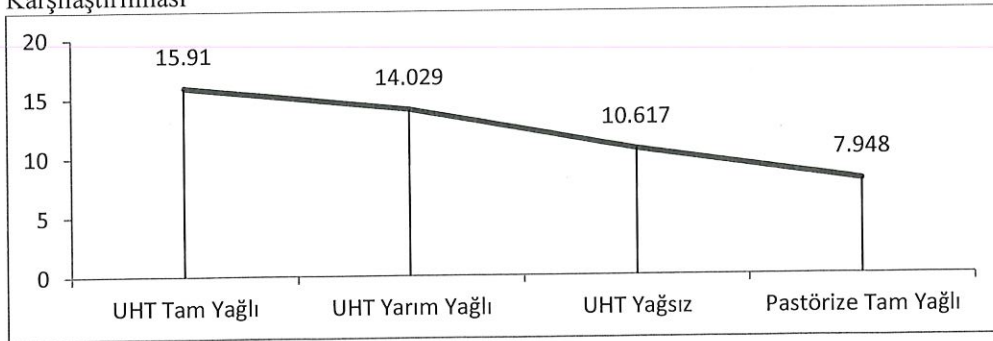
3.3.7. G Firmasına Ait Sütlerin HMF Değerleri

G firmasına ait sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri Tablo 18’de gösterilmiştir. Bu gruplandırma sonucunda en yüksek HMF değerine sahip grup 15,910 $\mu\text{mol/L}$ ile UHT tam yağlı süt grubudur. En düşük HMF değerine sahip olan grup ise 7,945 $\mu\text{mol/L}$ ile pastörize tam yağlı süt grubu olarak bulunmuştur (Şekil 18).

Tablo 18. G Firmasına Ait Sütlerin $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
7.1.	15,910	2,006
7.2.	14,029	1,769
7.3.	10,617	1,339
7.4.	7,948	1,002

Şekil 18. G Firmasına Ait Sütlerin Türlerine Göre HMF ($\mu\text{mol/L}$) Değerinin Karşılaştırılması



3.3.8. Çiğ ve Pişmiş Sütlerin HMF Değerlerinin Karşılaştırılması

Çiğ ve pişmiş sütlerin spektrofotometrede ölçülmüş absorbans değerleri, bu değerlerden faydalanarak bulunmuş HMF değerleri, tüm HMF değerlerinin ortalamaları alınarak bulunmuş HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$) değerleri ve HMF (mg/L) değerleri gösterilmiştir (Tablo 19 ve Tablo 20). Tablodan da anlaşıldığı gibi çiğ sütler ile pişmiş sütlere ait HMF değerleri birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Pişmiş sütlerdeki HMF oranı genel olarak çiğ sütlerdeki HMF değerlerinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu farkın anlamlı olup olmadığını görmek için daha ayrıntılı istatistiksel değerlendirme yapılmıştır.

Tablo 19. Çiğ Sütün $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
Çiğ Süt-1	6,154	0,776
Çiğ Süt-2	5,250	0,662
Çiğ Süt-3	5,863	0,739
Çiğ Süt-4	6,242	0,787
Çiğ Süt-5	5,308	0,669
Çiğ Süt-6	5,746	0,725
Çiğ Süt-7	5,542	0,699
Çiğ Süt-8	6,154	0,776
Çiğ Süt-9	5,746	0,725
Çiğ Süt-10	5,629	0,710

Tablo 20. Pişmiş Sütün $\mu\text{mol/L}$ ve mg/L Cinsinden Hesaplanmış Ortalama HMF Değerleri

	HMF ortalama($\mu\text{mol/L}$)	HMF (mg/L)
Pişmiş Süt-1	7,496	0,945
Pişmiş Süt-2	7,583	0,956
Pişmiş Süt-3	7,379	0,931
Pişmiş Süt-4	7,817	0,986
Pişmiş Süt-5	7,642	0,964
Pişmiş Süt-6	7,088	0,894
Pişmiş Süt-7	7,146	0,901
Pişmiş Süt-8	7,846	0,989
Pişmiş Süt-9	7,438	0,938
Pişmiş Süt-10	7,496	0,945

Çalışmada kullanılan süt çeşitleri beş farklı gruba ayrılmış olup, her bir grubun HMF değerleri açısından farklılıkları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

3.3.9. Farklı Yağ Oranlarına Sahip UHT Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi

Bu gruptaki sütlerin tümü UHT olup tam yağlı, yarım yağlı ve yağsız olma durumuna göre sınıflandırılmıştır. A, B, C, D, E, F ve G firmalarından tabloda belirtilen özelliklerdeki sütlerden 3 çeşit ve her çeşitten 3 adet örnek olmak üzere toplanmış ve HMF analizi yapılmıştır. UHT süt çeşitlerinin ANOVA sonucu $p=0,00<0,05=\alpha$ olduğundan bu gruptaki süt çeşitlerinin HMF değerlerinin ortalamaları arasında fark olduğu tespit edilmiştir (Tablo 21).

Tablo 21. UHT Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama \pm std. sapma)

UHT Süt Çeşitleri	HMF Sonuçları ($\mu\text{mol/L}$)
Tam Yağlı	
A firması (N=3)	7,25 \pm 0,52 ^{bcd}
B firması (N=3)	6,69 \pm 0,15 ^{abc}
C firması (N=3)	7,34 \pm 0,08 ^{bcd}
D firması (N=3)	7,42 \pm 0,08 ^{cd}
E firması (N=3)	16,33 \pm 0,1 ^g
F firması (N=3)	7,23 \pm 0,14 ^{bcd}
Yarım Yağlı	
A firması (N=3)	6,71 \pm 1,36 ^{abc}
B firması (N=3)	7,6 \pm 0,14 ^{cd}
D firması (N=3)	7,99 \pm 0,28 ^d
E firması (N=3)	14,23 \pm 0,16 ^f
F firması (N=3)	6,91 \pm 0,12 ^{abc}
G firması (N=3)	14,03 \pm 0,6 ^f
Yağsız	
A firması (N=3)	6,08 \pm 0,44 ^a
B firması (N=3)	7,26 \pm 0,12 ^{bcd}
C firması (N=3)	6,37 \pm 0,17 ^{ab}
E firması (N=3)	10,5 \pm 0,06 ^e
F firması (N=3)	7,2 \pm 0,16 ^{bcd}
G firması (N=3)	10,62 \pm 0,14 ^e

\pm : standart sapma, N: örneklem sayısı, ^{a-g}: aynı sütun içerisindeki süt çeşitlerinin HMF içeriklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkları ifade etmektedir. ($p<0,05$)

3.3.10. Farklı Isıl İşlemlerden Geçen Proteinli Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi

Bu gruptaki sütlerin tümü proteinli olup UHT, pastörize ve sterilize olma durumuna göre sınıflandırılmıştır. A, B ve C firmalarından tabloda belirtilen özelliklerdeki sütlerden 3 çeşit ve her çeşitten 3 adet örnek olmak üzere toplanmış ve HMF analizi yapılmıştır. Proteinli süt çeşitlerinin ANOVA sonucu $p=0,00<0,05=\alpha$ olduğundan bu gruptaki süt çeşitlerinin HMF değerlerinin ortalamaları arasında fark vardır (Tablo 22).

Tablo 22. Proteinli Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama \pm std. sapma)

Proteinli Süt Çeşitleri	HMF Sonuçları ($\mu\text{mol/L}$)
UHT	
A firması-1 (N=3)	26,7 \pm 5,24 ^a
A firması-2 (N=3)	26,91 \pm 6,8 ^a
A firması-3 (N=3)	52,95 \pm 0,78 ^c
Pastörize	
C firması-1 (N=3)	65,41 \pm 0,93 ^b
C firması-2 (N=3)	52,57 \pm 4,07 ^d
C firması-3 (N=3)	40,37 \pm 0,84 ^c
Sterilize	
B firması-1 (N=3)	42,61 \pm 2,77 ^b
B firması-2 (N=3)	99,41 \pm 0,16 ^e
B firması-3 (N=3)	35,5 \pm 0,22 ^b

\pm : standart sapma, N: örneklem sayısı, ^{a-e}: aynı sütun içerisindeki süt çeşitlerinin HMF içeriklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkları ifade etmektedir. ($p<0,05$)

3.3.11. Farklı Isıl İşlemlerden Geçen Tam Yağlı Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi

Bu gruptaki sütlerin tümü tam yağlı olup UHT ve pastörize olma durumuna göre sınıflandırılmıştır. A, B, C, D, E ve F firmalarından tabloda belirtilen özelliklerdeki sütlerden 2 çeşit ve her çeşitten 3 adet örnek olmak üzere toplanmış ve HMF analizi yapılmıştır. Tam yağlı süt çeşitlerinin ANOVA sonucu $p=0,00<0,05=\alpha$ olduğundan bu gruptaki süt çeşitlerinin HMF değerlerinin ortalamaları arasında fark vardır (Tablo 23).

Tablo 23. Tam Yağlı Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama \pm std. sapma)

Tam Yağlı Süt Çeşitleri	HMF Sonuçları ($\mu\text{mol/L}$)
UHT	
A firması (N=3)	7,25 \pm 0,52 ^{bc}
B firması (N=3)	6,69 \pm 0,15 ^a
C firması (N=3)	7,34 \pm 0,08 ^c
D firması (N=3)	7,42 \pm 0,08 ^c
E firması (N=3)	16,33 \pm 0,1 ^f
F firması (N=3)	7,23 \pm 0,14 ^{bc}
Pastörize	
A firması (N=3)	6,37 \pm 0,13 ^a
B firması (N=3)	6,71 \pm 0,07 ^a
C firması (N=3)	6,81 \pm 0,19 ^{ab}
D firması (N=3)	8,75 \pm 0,12 ^e
E firması (N=3)	7,95 \pm 0,11 ^d
F firması (N=3)	15,91 \pm 0,28 ^f

\pm : standart sapma, N: örneklem sayısı, ^{a-f}: aynı sütun içerisindeki süt çeşitlerinin HMF içeriklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkları ifade etmektedir. ($p<0,05$)

3.3.12. Farklı Isıl İşlemlerden Geçen Yarım Yağlı Laktozsuz Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi

Bu gruptaki sütlerin tümü yarım yağlı laktozsuz olup UHT ve pastörize olma durumuna göre sınıflandırılmıştır. A ve B firmalarından tabloda belirtilen özelliklerdeki sütlerden 2 çeşit ve her çeşitten 3 adet örnek olmak üzere toplanmış ve HMF analizi yapılmıştır. Yarım yağlı laktozsuz süt çeşitlerinin ANOVA sonucu $p=0,00<0,05=\alpha$ olduğundan bu gruptaki süt çeşitlerinin HMF değerlerinin ortalamaları arasında fark vardır (Tablo 24). Yarım yağlı laktozsuz sütler firmalara göre UHT ve pastörize olmak üzere gruplandırılmıştır. Firma içerisindeki farklı ısıl işlem metoduyla üretilen sütler arasında anlamlı fark gözlenmiştir. Pastörize yarım yağlı laktozsuz sütlerin, UHT yarım yağlı laktozsuz sütlerle oranla HMF değerlerinde artış gözlenmiştir.

Tablo 24. Yarım Yağlı Laktozsuz Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama \pm std. sapma)

Yarım Yağlı Laktozsuz Süt Çeşitleri	HMF Sonuçları ($\mu\text{mol/L}$)
UHT	
A firması (N=3)	9,61 \pm 1,41 ^a

B firması (N=3)	7,96±0,15 ^a
Pastörize	
A firması (N=3)	39,97±0,74 ^c
B firması (N=3)	16,22±1,85 ^b

±: standart sapma, N: örneklem sayısı, ^{a-c}: aynı sütun içerisindeki süt çeşitlerinin HMF içeriklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkları ifade etmektedir. (p<0,05)

3.3.13. Çiğ ve Pişmiş Sütlerdeki HMF Düzeyinin Karşılaştırılması ve İstatistiksel Analizi

Çiğ ve pişmiş süt çeşitlerinin ANOVA sonucu $p=0,00<0,05=\alpha$ olduğundan bu gruptaki süt çeşitlerinin HMF değerlerinin ortalamaları arasında fark vardır (Tablo 25). Çiğ sütler kendi aralarında ve pişmiş sütler kendi aralarında HMF değerleri yönünden anlamlı bulunmuştur. Beklenildiği üzere pişmiş sütlerin HMF değerleri, çiğ sütlerin HMF değerine göre yüksek bulunmuştur.

Tablo 25. Çiğ ve Pişmiş Süt Çeşitlerinin HMF ($\mu\text{mol/L}$) Sonuçları (ortalama±std. sapma)

Çiğ ve Pişmiş Sütler	HMF Sonuçları ($\mu\text{mol/L}$)
ÇİĞ1 (N=3)	6,15±0,19 ^{bc}
ÇİĞ2 (N=3)	5,25±0,58 ^a
ÇİĞ3 (N=3)	5,86±0,29 ^{abc}
ÇİĞ4 (N=3)	6,24±0,21 ^c
ÇİĞ5 (N=3)	5,31±0,1 ^a
ÇİĞ6 (N=3)	5,75±0,31 ^{abc}
ÇİĞ7 (N=3)	5,54±0,27 ^{ab}
ÇİĞ8 (N=3)	6,15±0,31 ^{bc}
ÇİĞ9 (N=3)	5,75±0,43 ^{abc}
ÇİĞ10 (N=3)	5,63±0,19 ^{abc}
PİŞMİŞ1 (N=3)	7,5±0,14 ^{def}
PİŞMİŞ2 (N=3)	7,58±0,27 ^{def}
PİŞMİŞ3 (N=3)	7,38±0,25 ^{def}
PİŞMİŞ4 (N=3)	7,82±0,1 ^{ef}
PİŞMİŞ5 (N=3)	7,64±0,27 ^{def}
PİŞMİŞ6 (N=3)	7,09±0,06 ^d
PİŞMİŞ7 (N=3)	7,15±0,19 ^{de}
PİŞMİŞ8 (N=3)	7,85±0,04 ^f
PİŞMİŞ9 (N=3)	7,44±0,18 ^{def}
PİŞMİŞ10 (N=3)	7,5±0,33 ^{def}

±: standart sapma, N: örneklem sayısı, ^{a-f}: aynı sütun içerisindeki süt çeşitlerinin HMF içeriklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkları ifade etmektedir. (p<0,05)

TARTIŞMA

Gıdaların ısıtılma işlemi görmesi sonucunda ana ve ara ürün olarak furan ve türevleri gibi bazı toksik bileşiklerin ortaya çıktığı bilinmektedir (Maga ve Katz, 1979). Bu sınıfa giren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden biri de 5-hidroksimetil 2-furfural yani HMF'dir. HMF içinde bulunan furan halkası karsinojenik ve genotoksik riskler taşımaktadır. Bundan dolayı HMF değeri bazı gıda maddelerinde özellikle ısıtılma işlemi gören gıdalarda önemli kalite parametrelerinden biri olarak kabul edilmektedir. HMF düzeyinin bazı gıda maddelerinde yüksek bulunması, ısıtılma işleminin olması gerekenden fazla uygulandığını göstermektedir (Ekşi ve Artık, 1986).

HMF'nin vücutta toksik etkisinin olduğu bilinmektedir fakat metabolizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Yapılan çalışmalarda HMF'nin birincil metaboliti olduğu bilinen HMFA'ya dönüştüğü, HMFA'nın ise glisinle birleşerek HMFG'ye dönüştüğü belirtilmektedir (Abraham ve ark., 2011; Jöbstl ve ark., 2010). Vücutta HMF oranının yüksek olması, HMF'nin glisini kendine bağlamasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla yüksek HMF düzeyinin vücutta glisin kaybına sebep olduğu düşünülmektedir. Isıtılma işlemi sonucu oluşan HMF'nin yüksek dozda alınmasının göz hastalıkları, üst solunum yolu enfeksiyonları, çizgili kas hasarı ve deride sitotoksik etkilere sebep olduğu belirtilmiştir (Zhu, Ji, Eum ve Zude, 2009; Florian ve ark., 2012; Dousa, Gibala, Brichac ve Havlicek, 2012). Bunun yanısıra yapılan bazı araştırmalar HMF fazlalığının karaciğer ve kolon kanserine yol açabileceğini desteklemektedir (Shapla ve ark., 2018). Ancak HMF'nin toksik etkisinin hangi mekanizmayla gerçekleştiğine dair kesin bulgular mevcut değildir, bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Bazı gıda maddelerinde HMF'nin depolama sürecinde kalite standardı olarak kabul edildiği 2002 yılında literatüre girmiştir (Rada-Mendoza ve ark., 2002). TSE, HMF için sınır değerinden özellikle süt bileşenleri için bahsetmemiştir ancak genel olarak 10 mg/L değerinin altında olan gıdaları güvenli kabul etmektedir. Bu çalışmada analizi yapılan sütlerin yalnızca bir tanesi (Sterilize Proteinli Yağsız Laktozsuz (Kahveli) 30 gr. Protein) TSE'nin belirlediği

sınır değeri aşmaktadır. Dolayısıyla ülkemizde tüketilen süt çeşitlerinin sağlık açısından risk taşımadığı gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmada HMF değerlerinin tayininde kullanılan metot (Keeney ve Basette, 1959) içeriğinde değişiklik yapılmış ve metodun alındığı kaynaktaki değerler ile karşılaştırılmıştır. Stok malzemeler hazırlandıktan sonra ve kimyasallar süte eklendikten sonra süzme (filtreleme) işlemine geçilmektedir. Bu aşamada referans alınan metot Whatman No.42 filtre kağıdı kullanılmasını önermektedir ancak filtre kağıdı kullanımı uzun süreli ve hata oranı yüksek olduğundan bu çalışmada 45/25 mm. kromatografik şırınga filtresi kullanılmıştır (Keeney ve Basette, 1959). Modifiye ettiğimiz yöntemle daha az madde kaybı olduğundan sonuçlar karşılaştırılabilir miktarlarda farklı tespit edilebilmişlerdir. Burada uyguladığımız yöntemin daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Literatürde, analiz sonucu tespit edilen HMF değerlerinden çıkarılması gereken 'kör örnek' veya 'boş HMF değeri' konusunda fikir birliği sağlanmıştır. Keeney ve Basette (1959) yaptıkları çalışmada çiğ süt için 5 µmol/L; Konietzo (1981) çalışmasında 2,7-5,3 µmol/L; Kessler ve Fink (1986) yaptıkları çalışma sonucu 3,6-7,3 µmol/L değerlerini bulmuşlardır. Bu değerler çiğ süt değerleri olup, kontrol grubu olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada bulunan çiğ süt değeri önceki çalışmalardaki değerlere benzer olup 6,14 µmol/L olarak bulunmuştur. Buradan da anlaşıldığı gibi uyguladığımız yöntem ve analizler doğru ve literatürdeki verilere uyumludur.

Czerwonka ve arkadaşları, 2018 yılında HMF'nin alkol içermeyen içecek türlerindeki miktarlarını irdelemişlerdir. İstant kahvenin yaklaşık 3000 mg/kg kadar HMF içerdi, meyve suyu ve meyve nektarının ise TSE sınır değerinin (10 mg/L) altında olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada çeşitli sütlerde tespit edilen HMF değerleri de 10 mg/L'nin altında kalmış ve TSE sınır değerini aşmamıştır (Czerwonka, Opitka ve Tokarz, 2018).

Ülkemizde yakın tarihte bu çalışmaya benzer olarak Urgan ve arkadaşları (2017) yılında yapılmış bir çalışma mevcuttur. Bu çalışmada ısıtılmış işlem görmüş içme sütlerinde HMF içeriği belirlenmiştir. Sonuçlara göre ısıtılmış işlem yoğunluğunun artmasıyla birlikte HMF değerinin de arttığı gözlemlenmiştir. HMF

değerinde dikkat çekici olan grubun laktozsuz UHT süt grubu olduğu belirtilmektedir. Mevcut sonuçlarımızda ise proteinli, sterilize ve vitaminli gruplar, laktozsuz UHT süt grubuna göre daha yüksek HMF değerlerine sahiptir ancak proteinli sütlerin aynı zamanda laktozsuz oluşunun HMF değerindeki ciddi artışa neden olduğu çalışmamız için düşünülmektedir.

Belirlenen değerler ve diğer çalışmaların geneline bakıldığında süt ve süt ürünlerindeki HMF değeri insan sağlığını etkileyecek düzeyde yüksek değildir. Bu nedenle süt ve süt ürünlerinin gıda güvenliği yönünden tartışılması, sağlık yönünden tartışılmasından daha önemlidir.

Rufian-Henares ve de la Guerra'nın çalışmasına göre HMF'nin günlük maksimum alımının 10 mg olması gerektiği belirtilmiştir (Rufian-Henares, García-Villanova ve Guerra-Hernández, 2008). Bu değeri sağlayan en yüksek gıdaların kahve ve ekmek olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada kullanılan süt örneklerinde tespit edilen HMF değerlerinin kahve ve ekmekten daha düşük olması, çalışmamızla paralellik göstermektedir.

Akıllıoğlu ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada, HMF'nin maya fermantasyonu sırasında bazı değişimler gözlemlenmiştir (Akıllıoğlu, Mogol ve Gökmen, 2011). Bu işlemde HMF'nin, HMF alkolüne dönüşmesi glikoz ve fruktoza dönüşmesinden daha hızlı olmuştur. Fermantasyon ortamında şeker varken HMF bozunması daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu konu ile bağlantılı olarak, bizim çalışmamızda aldığımız sonuçlarda; aromalı sütlerin aromasız sütlere göre daha yüksek HMF değerine sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma ile paralellik göstermektedir.

Süt tüketimi ve dolayısıyla tüketilen toksik maddeler arasında bir oran ve sağlık karşılaştırılması yapılması gerekmektedir. 2013 yılında TÜİK tarafından yapılan araştırmada yıllık süt tüketimi kişi başı 37,3 litre olarak tespit edilmiştir. Bu değer bir kişinin gün içinde ortalama 102 ml süt tükettiğini göstermektedir. 2015 yılında Dünya genelindeki süt tüketimi kişi başı 111,3 kg olarak bulunmuştur. Bu değer ise bireylerin gün içerisinde ortalama 304 ml süt tükettiğini göstermektedir. Dünya sağlık örgütünün önerilerine göre bir birey

günde ortalama minimum 500 ml süt tüketmelidir. Türkiye ve dünya geneline bakıldığında önerilen değerin %50'sinden daha azının tüketildiği görülmüştür.

Türkiye için 2016 yılında gelişme gözlemlenmiştir. Yine TÜİK 2016 Süt Raporuna göre ülkemizde yıllık süt tüketimi kişi başı 231 litre olarak bildirilmektedir. Bu değer bir bireyin günlük 632 ml süt tükettiğini göstermektedir. Sütlerin çeşitlerine göre bakıldığında en yüksek tüketim UHT tam yağlı sütlerde olurken en az tüketim UHT yağsız sütlerde dir. Her iki grubun HMF değerleri TGK'nin sınır değerlerini aşmamaktadır.

TÜİK 2018 Süt Raporunda ülkemizde kişi başı yıllık süt tüketimi 41,5 kg olarak belirtilmiştir. Bu değer bireylerin günlük 113 ml süt tüketiyor olması demektir. 2013-2016 arası artan süt tüketimi, 2016-2018 arasında hızlı bir düşüşe uğramıştır.

İstanbul'da 2005 yılında Şimşek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada toplumun %67'sinin süt tüketim alışkanlığının olmadığı, %33'ünün ise süt tüketim alışkanlığının olduğu belirtilmiştir. Süt tüketim alışkanlığı olmayan bireylerin %11'i tadından dolayı, %11'i kokusundan dolayı, %14'ü rahatsızlık verdiğinden dolayı ve geri kalanı yalnızca alışkanlığı olmadığı için tükettiğini belirtmiştir (Şimşek, Çetin ve Bilgin, 2005)

Tercih edilen sütler arasında ilk sırada %49 oranla pastörize süt gelmektedir. %40 oranla ise UHT sterilize süt takip eder. Bizim çalışmamızda tüm içme sütleri gruplandırılmış ve HMF değerleri bu gruplara göre değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm pastörize sütlerin HMF ortalamaları 4,66 mg/L olarak belirlenmiştir. Kişilerin günlük tüketimine bakıldığında ise 113 ml olarak bulunmuştur. Dolayısıyla pastörize ve UHT sütlerde Türk Gıda Kodeksi'nin belirlediği kilogram başına 10 mg sınır değeri aşılmadığından sağlık açısından herhangi bir risk taşımamaktadır.

İstanbul'daki genel süt tüketim miktarına bakıldığında bireylerin yarısından fazlasının neredeyse hiç süt tüketmedikleri ve yalnızca %8'inin Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından önerilen miktarlarda tükettiği gözlenmiştir. Bu durum fiyatlar ile ilişkilendirilmeye çalışılmış ancak bireylerin yarısından fazlası içme sütü fiyatlarının normal aralıkta olduğunu belirtmiştir. Dolayısıyla az süt

tüketimi alışkanlık eksikliğine bağlanmaktadır. Diğer yandan UHT sütlerinden neden diğer süt gruplarına göre dayanıklı olduğu araştırması yapılmıştır. Bireylerin neredeyse yarısının herhangi bir bilgisi bulunmamaktadır. Geri kalan popülasyonda ise az bir zümre ısıtma işlem uygulaması nedeniyle olduğunu belirtmiştir. Bu konudaki bilinç artırılmalıdır (Şimşek, Çetin ve Bilgin 2005).

Süt seçiminde sütün zenginleştirilmesinin yanında ambalaj ve marka önemli yere sahiptir. Özellikle cam süt tercih eden bireyler, ülkemizdeki cam sütlere bakıldığında pastörize süte yönelmek durumundadır. Diğer sağlıklı sütlerin de cam şişede müşteriye sunulacak olması süt tüketimini ve markalara olan güveni artırabilir. Özellikle plastik kutularda satılan sütler tercih edilmemektedir. Bu sütler genellikle çiğ sütlerdir. Çiğ süt hem pişirilmeden tüketilmediği hem de ambalajlaması nedeniyle rağbet görmemektedir.

Özetle, ülkemizde tüketilen içme sütleri aynı yöntemle analiz edildiğinde ve incelendiğinde en yüksek HMF değerinin proteinli ve sterilize; en düşük HMF değerinin ise tam yağlı içme sütlerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma sonuçları literatürdeki ilgili çalışmaların sonuçlarıyla paralellik göstermekle beraber ülkemizde tüketilen sütlerdeki HMF değerlerinin tespit edilip karşılaştırılması açısından tüketiciye yeni bilgiler katma niteliğindedir. Sonuç olarak ülkemizde tüketilen süt gruplarındaki HMF değerleri sağlığı tehdit edecek düzeyde olmadığı belirlenmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, İstanbul ilindeki farklı marketlerden alınan üç farklı markaya ait (A, B ve C) on farklı özelliğe sahip otuz üç adet süt örneği; bir adet çiğ süt ve bu çiğ sütün ticari olmayan ortamda pişirilmesiyle elde edilmiş bir adet pişmiş sütün HMF miktarları saptanmıştır.

Tüm firmalara ait sütler özelliklerine göre gruplandırılıp Microsoft Office Excel'de grafik haline getirilmiştir. A firmasına ait sütler özelliklerine göre sınıflandırıldığında proteinli sütlerin en yüksek, tam yağlı sütlerin en düşük HMF miktarına sahip olduğu görülmüştür. B firmasına ait sütler özelliklerine göre sınıflandırıldığında proteinli ve sterilize sütlerin en yüksek, tam yağlı sütlerin en düşük HMF değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. C firmasına ait sütler özelliklerine göre sınıflandırıldığında proteinli sütlerin en yüksek, UHT süt grubunun ise en düşük HMF miktarına sahip olduğu görülmüştür. Tüm firmaların sütleri aynı çerçevede değerlendirildiğinde en yüksek HMF değeri proteinli, en düşük ise tam yağlı süt gruplarında tespit edilmiştir.

Beslenme, insan sağlığını direkt olarak etkileyen en önemli faktörlerdendir. Bundan sebep, sağlıklı beslenmeye verilen önem tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de gün geçtikçe daha fazla anlaşılmaya ve değer verilen bir konu olmaya doğru ilerlemektedir. 'Ne yer isek, o oluruz' felsefesinden yola çıkarak beslenme konusunda ve tüketilen besinler konusunda dikkatli olmalı ve seçimler titizlikle yapılmalıdır.

Besinlerin işlenmesi sırasında olumlu ve olumsuz çeşitli maddeler ortaya çıkmaktadır. Bu maddeler kimyasal olarak sağlık üzerine faydalı ve zararlı etkilerde bulunabilirler. Bu kimyasallardan olumsuz olanlarından ve son yıllarda hakkında birçok çalışma yürütülenlerden olan furfural bileşikleri, ısıtılma tabii birçok gıda maddesinde bulunmaktadır ancak süt grubu besinler hakkında furfural bileşikleri için Türk Gıda Kodeksi veya Türk Standartları Enstitüsü tarafından net bir sınır değeri belirlenmemiştir. Bu perspektiften bakıldığında yasal düzenlemelerde eksiklik tespit edilmiştir. Birçok gıda maddesinde bulunan

kimyasallar ve sınır değerler tespit edilip, denetleme ve kontrolleri rutin olarak sağlanmalıdır.

Isıl işlem görmüş bir takım gıda maddeleri gibi sütlerde de HMF bulunmaktadır ancak sütün işlenmesi sırasında uygulanan ısı işlemin derecesine ve yöntemine göre, oluşan HMF miktarı değişiklik göstermektedir. Ülkemizde son yıllarda marketlerde satışa sunulan laktozsuz, vitaminli, proteinli ve aromalı süt grupları daha fazla ısı işleme tabi olduğundan, HMF düzeyinde artış tespit edilmiştir.

Furfural bileşikleri gıdalarda kalite parametresidir. Süt rnlerinin depolama ve raf ömrünün uzaması için ısı işlem şarttır ancak ısı işlemin süresi ve yöntemiyle birlikte furfural bileşikleri de artmaktadır. Bu nedenle ısıtma işlemi sonrası soğutma işlemi uygulanması, gıda maddelerindeki kalite değerlerinde artışa fayda sağlayacaktır.

Süt ve süt rnlerinde HMF düzeyi TSE'nin genel olarak belirlediği 10 mg/L değerinin üzerinde bulunmamıştır. Bu durum sütlerin HMF birikimine neden olmayacağını ve sağlığı tehdit edebilecek bir unsur olmadığı göstermektedir ancak firmalara ait otuz üç adet sütten yalnızca bir tanesi 10 mg/L düzeyinin üstünde bir değere sahip olup 12,54 mg/L bulunmuştur. Bu sütün özelliği sterilize, proteinli, aromalı, yağsız ve laktozsuz özelliklerini aynı anda bulundurmasıdır. Proteinli sütlerin piyasaya yeni sürülmesiyle birlikte tat dengesini sağlamak için aroma da eklenmeye başlanmıştır. Bu durum süte uygulanan ısı işlem miktarını arttırmaktadır. Aynı miktarda proteinli süt tüketen bir birey, proteinsiz süt tüketen bireye göre beş kat daha fazla HMF tkietmektedir ancak bu değerler sağlık açısından risk faktörü kabul edilecek düzeyde bulunmamıştır.

En fazla özelliğe sahip olan süt en fazla ısı işleme maruz kalan süt olmaktadır. Artan piyasa rekabeti ve çeşitlilik ihtiyacı dolayısıyla piyasaya sürülen sütlerde de daha fazla ısı işleme maruz kalma ihtimalinin artacağı öngörülmektedir. Bu nedenle Türk Gıda Kodeksi ve TSE'nin süt ve süt ürünleri tebliğinde HMF sınır değer belirlenmesi gerekmektedir.

KAYNAKÇA

Abraham, K., Gürtler, R., Berg, K., Heinemeyer, G., Lampen, A., and Appel, K. E. (2011). *Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food. Molecular Nutrition and Food Research*, 55(5), 667-678.

Aguayo, A. I, Fortuny S.R. & Belloso M.O. (2009). Avoiding non-enzymatic browning by high-intensity pulsed electric fields in strawberry, tomato and watermelon juices. *Journal of Food Engineering*, (92), 37-43.

Akıllıoğlu G., Mogol, B.A., Gökmen, V. (2011). Degradation of 5-hydroxymethylfurfural during yeast fermentation. *Food Addit. Contam.*, (28), 1629-1635.

Anese, M. & Suman, M. (2012). Mitigation strategies of furan and 5-hydroxymethylfurfural in food. *Food Research International*.

Anonim, (2000). Türk Gıda Kodeksi Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği. *T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 23964. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Ankara.

Anonim, 2005. Acrylamide in food. FAO. <http://www.fao.org/es/esn/jecfa>.

Arribas-Lorenzo, G., Morales, J. Francisco. (2010). Estimation of dietary intake of 5-hydroxymethylfurfural and related substances from coffee to Spanish population. *Food and Chemical Toxicology*, (48), 644-649.

Aschaffenburg, R. (1953). Dairy Industry. *McGraw-Hill*, New York.

Bauernfeind JC. (1991). Nutrient additions to food. *Nutritional, technological and regulatory aspects*. Trumbull, Conn, USA

Borenstein B. (1971). Rationale and technology of food fortification with vitamins, minerals and aminoacids. *CRC Critical Reviews in Food Technology*. Boca Raton, CRC Press, USA.

Capuano, E. & Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *Food Science and Technology*, (44), 793-810.

Chopra JG. (1974). Enrichment and fortification of foods in Latin America. *Am J Public Health*.

Claeys, W. L., Cardoen, S., Daube, G., De Block, J., Dewettinck, K., Dierick, K., Herman, L. (2013). Raw or heated cow milk consumption: Review of risks and benefits. *Food Control*.

Coco, F. L., Novelli, V., Valentini, C., & Ceccon, L. (1997). High-performance liquid chromatographic determination of 2-furaldehyde and 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in fruit juices. *Journal of Chromatographic Science*, (35812), 578-583.

Corredig, M., & Dalgleish, D. G. (1996). Effect of different heat treatments on the strong binding interactions between whey proteins and milk fat globules in whole milk. *Journal of Dairy Research*, 63(3), 441-449.

Cummings, J. H. & Stephen, A. M. (2007). Carbohydrate terminology and classification, *European Journal of Clinical Nutrition*, vol. 61 (2007), 5-18.

Czerwonka, M., Opitka, J., Tokarz, A. (2018). Evaluation of 5-hydroxymethyl furfural content in non-alcoholic drinks. *Eur Food Res. Technol*, 244:11-18.

De la Fuente, M. A., & Juárez, M. (2015). Milk and dairy products. In *Handbook of Mineral Elements in Food*, 45–668.

Deng, Y., Misselwitz, B., Dai, N., Fox, M. (2015). Lactose intolerance in adults: Biological mechanism and dietary management, *Nutrients*; vol. 7, issue 9 (2015), 8020-8035.

Dousa, M., Gibala, P., Brichac, J. and Havlicek, J. (2012). The formation of furfural compounds in selected saccharide-and polysaccharide-based pharmaceutical excipients. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101(5), 1811-1820.

Ekşi, A. & Artık, N., (1986). Meyve suyunda hidroksimetil furfural üzerine pastörizasyon sonrası soğutma işleminin etkisi, *Gıda*, (3), 139-143.

Ellis, G. P. (1959). The Maillard Reaction, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, vol. 14, issue C (1959), 63-134.

Felke, K., Pfeiffer, T., Eisner, P. (2011). Radio-frequency heating. A new methods for improved nutritional quality of tomato puree. *Agro Food Industry Hi-tech*, 22, 29–32.

Florian, S., Baue-Marinovic, M., Taugner, F., Dobbernack, G., Monien, B. H., Meinel, W., & Glatt H. (2012). Study of 5-hydroxymethylfurfural and its metabolite 5-sulfooxymethylfurfural on induction of colonic aberrant crypt foci in wild-type mice and transgenic mice expressing human sulfotransferases 1A1 and 1A2. *Molecular Nutrition and food Research*, 56(4), 593-600.

Ganguli, N.C., Parabhakaran, R.V., Paul, T.M. (1962). A comparative study of cow and buffalo milk casein. *Journal of Dairy Science.*, 15, 123-124.

Goff, H.D., & A.R. Hill. (1993). Chemistry and physics. In Y.H. Hui (ed.), *Dairy Science and Technology Handbook Vol. 1: Principles and Properties*, 1-82, VCH Publishers, New York.

Gokmen V, Acar OC, Serpen A, Morales FJ. (2008). Effect of leavening agents and sugars on the formation of hydroxymethylfurfural in cookies during baking. *Eur Food Res Technol* 226: 1031-1037.

Gottlieb, William. (1984). *The Complete Book of Vitamins*. Emmaus, Rodale Press.

Hajirostamloo B. (2009). Comparison of nutritional and chemical parameters of soymilk and cow milk, World Academy of Science, *Engineering and Technology*, vol. 57, 436-438.

Hurrell RA. (1992). Prospects for improving the iron fortification of foods. In: Fomon SJ, Slotkin S. eds. *Nutritional anemias*. Raven Press, New York.

Husoy, T., Haugen, M., Murkovic, M., Jöbstl, D., Stolen, H.L, Bjellaas, T., Ronningborg, C., Glatt, H. & Alexander, J. (2008). Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology*, (46), 3697-3702.

Jenkins, T. C., & McGuire, M. A. (2006). Major advances in nutrition: impact on milk composition. *Journal of Dairy Science*, 89(4), 1302-1310.

Jöbstl, D., Husoy, T., Alexander, J., Bjellaas, T., Leitner, E., & Murkovic, M. (2010). Analysis of 5-hydroxymethyl-2-furoic acid (HMFA) the main metabolite of alimentary 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with HPLC and GC in urine. *Food Chemistry*, 123(3), 814-818.

Keeney M. & Bassette R (2010). Detection of Intermediate Compounds in the Early Stages of Browning Reaction in Milk Products; *Journal of Dairy Science*, 43: 945.

Keeney M. & Bassette R. (1959) Detection of intermediate compounds in the early stages of browning reaction in milk products. *J. Dairy Sei.* 42, 945-960

Kessler H.G. & Fink. R. (1986). Changes in Heated and Stored Milk with an Interpretation by Reaction Kinetics. *Journal of Food Science*. 51 5 1105-1111.

Kessler, H.G. (1981). Food Engineering and Dairy Technology. *Verlag A. Kessler*, Germany.

Kilshaw, P. J., Heppell, L. M., & Ford, J. E. (1982). Effects of heat treatment of cow's milk and whey on the nutritional quality and antigenic properties. *Archives of Disease in Childhood*, 57(11), 842-847.

Kirschmann, John. (1984). Nutrition Almanac. *McGraw-Hill*, New York.

Konietzo, M. (1981). Abtötung von *Bacillus stearothermophilus* und Bildung von Gesamt-HMF während des Ultrahocherhitzens von Vollmilch. *Ph. D. Thesis*, Univ. Of Kiel.

Kroh, L.W. (1994). Caramelization in food and beverages. *Food Chemistry*, 51, 373-379.

Leaper, S. & Richardson, P. (1999). Validation of thermal process control for the assurance of food safety. *Food Control*, 10(4), 281-283.

Lee, H. S. & Nagy, S. (1990). Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethyl furfural in sugar-catalyst model systems. *Journal of Food Processing & Preservation*, 14, 171-178.

Leskova, V.R., 1969. *Milchwissen*, 56-89.

Maga, J. A. & Katz, I. (1979). Furans in foods. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 11(4), 355-400.

Martins, S.I.F.S., Jongen, W.M.F., Van Boekel, M.A.J.S., (2001). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science & Technology* 11: 364-373.

Mc Kellar, R.C. (1981). Milk pasteurization. *Journ. Dairy Sci.*, 64/11, 2138-2145.

- Murthy, G.K.J.E. & Campbell, 1969. *J. Dairy Sci.* 43-1042.
- Olano, A., Calvo, M. M., & Corzo, N. (1989). Changes in the carbohydrate fraction of milk during heating processes. *Food Chemistry*, 31(4), 259-265.
- Oral, R. A., Doğan, M., & Sarıoğlu, K. (2013). Organik asit-fruktoz model sisteminde bazı fenolik bileşiklerin HMF oluşumu üzerine etkileri. *Electronic Journal of Food Technologies*, 8(2), 12-17.
- Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Yogendrarajah, P., & De Kimpe, N. (2010). Furan formation from vitamin C in a starch-based model system: influence of the reaction conditions. *Food Chemistry*, 121(4), 1163–1170.
- Panesar, Parmjit S., Kumari, Shweta, Panesar, Reeba. (2010). Potential applications of immobilized β -galactosidase in food processing industries, *Enzyme Research*.
- Park, Y. W. & Haenlein, G.F.W. (2013). *Milk and Dairy Products in Human Nutrition: Production, Composition and Health. Milk and Dairy Products in Human Nutrition: Production, Composition and Health*, 1–700, John Wiley and Sons.
- Pekyardımcı Ş. (1992). Polifenol oksidaz enzimi ve esmerleşme reaksiyonlarının gıda endüstrisi uygulamaları. *Gıda*, 17(3), 181-186.
- Perez-Lucas, C. & Yaylayan, V.A. (2010). The Maillard reaction and food quality determination. In: Sibsted, L.H., Ribo, J., Andersen, M.L. (Eds.) *Chemical Determination and Physical Instability of Food and Beverages*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK.
- Rada-Mendoza, M., Olano, A. & Villamiel, M. (2002). Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. *Food Chemistry*, 79(4), 513-516.
- Robinson R.K. (1994). Modern Dairy Technology. Vol 1. *Advanced in Milk Products*, 2nd Edition, Elsevier, New York.

Roig, M.G., Bello, J.F., Rivera, Z.S. & Kennedy, J.F. (1999). Studies on the occurrence of non-enzymatic browning during storage of citrus juice. *Food Research International*, 32(9), 609-619.

Rolleri, G.D., Larson, B.L., Touchberry, R.W. (1987). Protein production in bovine. *Journ. Dairy Sci.*, 39, 1683-1689.

Rudloff, S., & Lönnerdal, B. (1992). Solubility and digestibility of milk proteins in infant formulas exposed to different heat treatments. *Journal of pediatric gastroenterology and nutrition*, 15(1), 25-33.

Ruffian-Henares J.A., García-Villanova B., Guerra-Hernández E. (2008). Occurrence of furosine and hydroxymethylfurfural as markers of thermal damage in dehydrated vegetables. *Eur. Food Res. Technol.*, 228, 249–256.

Saldamlı, İ. (Editör). (2007). *Gıda Kimyası*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları,70.

Saldo. J., Suarez-Jacobo, A., Gervilla, R. (2009). Use of ultra-high-pressure homogenization to preserve apple juice without heat damage. *High Pressure Research*, 29, 52–56.

Schroeter, H., Holt, R. R., Orozco, T. J., Schmitz, H. H., & Keen, C. L. (2003). Nutrition: milk and absorption of dietary flavanols. *Nature*, 426(6968), 787.

Shapla U.M., Solayman M., Alam N., Khalil M.I., Gan S.H. (2018). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Levels in Honey and Other Food Products: Effects on Bees and Human Health. *Chem Cent J*, 12(1):35.

Shendurse, A. M. & Khedkar, C. D. (2015). Lactose, Encyclopedia of Food and Health; *Choice Reviews Online*, vol. 53, issue 08, 53-3319-53-3319.

Shinoda, Y., Komura, H., Homma, S. & Murata, M. (2005). Browning of model orange juice solution: factors affecting the formation of decomposition products. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry* 69 (11): 2129-2137.

Struys, E. A., & Jakobs, C. (2010). Metabolism of lysine in α -amino adipic semialdehyde dehydrogenase-deficient fibroblasts: Evidence for an alternative pathway of pipercolic acid formation. *FEBS letters*, 584(1), 181-186.

Şimşek, O., Çetin, C., Bilgin, B. (2005). İstanbul İlinde İçme Sütü Tüketim Alışkanlıkları ve Bu Alışkanlıkları Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2005 2 (1).

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2013). Gıda Teknolojisi, *Sütü İşleme Alma*. Ankara, 2013.

T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı (2019). Türk Gıda Kodeksi, *İçme Sütleri Tebliği*, 2019/12.

T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı. (2010). *Çiğ Süt Üretimi İyi Hijyen Uygulamaları Rehberi*, Rehber No:6, 2010.

Teixido, E., Nunez, O., Santos, F. J. and Galceran M. T. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural content in foodstuffs determined by micellar electrokinetic chromatography. *Food Chemistry*, 126 (4), 1902-1908.

Tolgay, Z. & Tetik, İ. (1964). *Muhtasar Gıda Kontrolü Kılavuzu*. Ege Matbaası, Ankara.

Urgu, M., Saatli T.E., Türk, A., Koca, N. (2017). Isıl İşlem Görmüş İçme Sütlerinde (Pastörize, UHT, ve Laktozsuz UHT Süt) Hidroksimetilfurfural İçeriğinin Belirlenmesi. *Akademik Gıda*. 15(3) 249-244.

Van Boekel, M.A.J.S. (1998). Effect of heating on Maillard reactions in milk. *Food Chemistry* 62(4): 403-414.

Walstra, P. (1990). On the stability of casein micelles. *J. Dairy Sci.* 73:1965- 1979.

Walstra, P., R. Jenness, M. Keeney, & E.H. Marth. (1988). *Fundamentals of Dairy Chemistry*, 3rd Edition Van Nostrand Reinhold, New York.

Zamberlin, Šimun; Antunac, Neven; Havranek, Jasmina; Samaržija, Dubravka. (2012). Mineral elements in milk and dairy products, *Mljekarstvo*, 62(2) 111-125.

Zhu, D., Ji, B., Eum, H. L. & Zude, M. (2009). Evaluation of the non-enzymatic browning in thermally processed apple juice by front-face fluorescence spectroscopy. *Food chemistry*, 113(1), 272-279.