

Research Paper / Araştırma Makalesi

Effect of Some Domestic Cooking Methods on Antioxidant Activity, Total Phenols and Total Flavonoid Content of Common Beans

Halise Gül Akıllıoğlu¹, Sibel Karakaya²

¹Abant İzzet Baysal University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Food Engineering, Bolu, Turkey

²Ege University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Bornova, Izmir, Turkey
E-mail: sibel.karakaya@ege.edu.tr

ABSTRACT

In this study the effect of domestic cooking methods on the antioxidant activity, total phenolic (TP) and total flavonoid contents (TF) of dry beans (DB) and pinto beans (PB) was investigated. Total phenolic contents of raw DB and PB were 2.36 ± 0.11 mg gallic acid equivalents (GAE)/g fresh weight and 3.74 ± 0.13 mg GAE/g fresh weight, respectively. Total flavonoid contents of raw DB and PB were 0.14 ± 0.02 mg catechin equivalents (CE)/g fresh weight and 1.27 ± 0.14 mg CE/g fresh weight, respectively. Soaking increased TP contents of both DB and PB. Addition of sodium bicarbonate (NaHCO_3) increased TP and TF contents of PB. Soaking in water had a significant effect on the TP and TF contents of beans. Cooking increased Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) values of common beans. This study revealed that cooking DB and PB, common ingredients of the Turkish cuisine, had substantial benefits in terms of their polyphenol contents and antioxidant activities.

Key Words: Antioxidant activity, Total phenols, Total flavonoids, Domestic cooking, Common beans.

Kuru Fasulye ve Barbunya Fasulyesinin Toplam Fenol, Toplam Flavonoid İçerikleri ile Antioksidan Aktiviteleri Üzerine Çeşitli Pişirme Yöntemlerinin Etkisi

ÖZET

Bu çalışmada kuru fasulye (KF) ve barbunya fasulyesinin (BF) toplam fenol, toplam flavonoid içerikleri ile antioksidan aktiviteleri üzerine bazı ev tipi pişirme yöntemlerinin etkisi incelenmiştir. Çiğ kuru fasulye ve barbunya fasulyesinin toplam fenol içeriği sırasıyla 2.36 ± 0.11 mg gallik asit eşdeğeri/g örnek (GAE/g) ve 3.74 ± 0.13 mg gallik asit eşdeğeri/g örnek, toplam flavonoid içerikleri ise sırasıyla 0.14 ± 0.02 mg kateşin eşdeğeri/g örnek (KE/g örnek) ve 1.27 ± 0.14 mg kateşin eşdeğeri/g örnek olarak saptanmıştır. Pişirme işleminden önce uygulanan ıslatma işlemi her iki örneğin toplam fenol içeriğinde artışa neden olmuştur. Pişirme sırasında sodyum bikarbonat eklenmesi barbunya fasulyesinin toplam fenol ve toplam flavonoid içeriğinin artmasını sağlamıştır. Islatma sularının önemli miktarda toplam fenol ve toplam flavonoid içerdiği belirlenmiştir. Pişirme işlemi kuru fasulyenin Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesinde artış sağlamıştır. Bu çalışmanın sonuçları pişmiş kuru fasulye ve barbunya fasulyesinin polifenol içerikleri ve antioksidan aktiviteleri nedeniyle sağlık üzerine olumlu ek bir fayda sağlayabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan aktivite, Toplam fenol, Toplam flavonoid, Ev tipi pişirme, Kuru fasulye, Barbunya fasulyesi

INTRODUCTION

Leguminous species have been used as dry grains for human nutrition for many years. However, their effects on human health began to be investigated only 20 – 30 years ago. Although most of the legumes are local food plants, they are the second crops following cereals in providing food crops for world agriculture. Legumes are important sources of dietary protein but low nutritional value of legume proteins due to antinutritional

compounds they contain is one of the biggest problems [1-3].

In general, legumes are sources of complex carbohydrates, protein and dietary fiber. They also provide micronutrients, vitamins, carotenoids, phenolic compounds. Protein content of legumes ranges from 17% to 40% and carbohydrate content of legumes ranges from 55% to 60% [1, 4, 5].

Health benefits of legumes were investigated in experimental, epidemiological and clinical studies. Lipid homeostasis control and hypocholesterolemic effects of soybean proteins, glycemic control of a lupin protein, anticarcinogenic effects of protease inhibitors and lectins, therapeutic effects of α -amylase and protein inhibitors on obesity and diabetes were determined in these studies [2, 6]. Adebamowo et al. [7] reported that there was a relationship between bean and lentil consumption and a lower incidence of breast cancer. In a multiethnic case control study, protective effect of legumes except soybeans on prostate cancer was observed [8].

Some of the above beneficial effects can be due to antioxidant activities of polyphenols legumes contain. Antioxidants can inhibit the propagation of free radical reactions, protect the human body from diseases, and retard lipid oxidative rancidity in foods [9]. The most effective molecules are phenolic compounds, especially the flavonoids in plant originated foods. They exhibit a wide range of pharmacological and medicinal properties, including anti-inflammatory, anti-carcinogenic, vasodilatory actions; which have been mostly attributed to their free radical scavenging, metal chelating, and antioxidant activities [10-12].

Dry bean (*Phaseolus vulgaris* L.) is a traditional food in human diet. Consumption of dry beans has been linked to reduced risk of coronary heart disease, colon cancer, diabetes and obesity [13]. These effects are attributed to the presence of phytochemicals including polyphenols, which possess both anticarcinogenic and antioxidant properties [14].

Domestic cooking procedure may vary between different regions of the world. Legumes are commonly cooked by pressure boiling. In some occasion boiling process before cooking can be used as a pretreatment. Prior to cooking, generally soaking is used in order to soften texture and shorten cooking time [6]. Soaking water may be hot or cold depending upon preferences of individuals. Sometimes addition of NaHCO_3 prior to cooking can be another application to obtain soft texture, and this treatment also helps to reduce cooking time.

Although common beans are widely consumed all over the world, very little information is available in the literature regarding the changes in total phenols, total flavonoids and antioxidant activities following food preparation methods including soaking and addition of NaHCO_3 before cooking and pressure cooking. Therefore the present study was undertaken to investigate the effects of soaking, cooking and NaHCO_3 addition before cooking on antioxidant activity, total phenols and flavonoid contents of widely consumed legume species in Turkey.

MATERIALS and METHODS

Materials and Chemicals

Dry beans (DB) and pinto beans (PB) (*Phaseolus vulgaris* L) were purchased from local markets in İzmir, Turkey. (+)-Catechin hydrate (C-1251), Gallic acid (48630), Folin-Ciocalteu phenol reagent (F-9252), ABTS [(2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt], and DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) were purchased from Sigma-Aldrich. All other reagents and solvents commercially obtained were of analytical grade.

Soaking

Whole seeds of both DB and PB (100 g) were soaked in 200 mL of cold distilled water (20°C). They were left to stand for a night. Besides 100 g whole seeds of DB and PB were soaked in boiled distilled water (100°C) and left to stand for 3 hours. After incubation excess water was drained and stored at -40°C until analysis. Drained legumes were weighted for determination of water absorption.

Cooking

Separate batches of raw or soaked beans were autoclaved at 15 psi (120°C) for 50 min. in distilled water in a bean:water ratio of 1:3 (w/v) or in 0,3% (w/v) sodium bicarbonate solution.

Extraction

In order to measure antioxidant activities, total phenols and total flavonoids of raw materials, legumes were grounded into 60-mesh size with Brook Crompton Series 2000. 20 g of powder was blended with 100 mL of 50% aqueous methanol for 5 min in a Waring blender. Mixture was centrifuged at 4500 rpm (MSE MISTRAL 1000, UK) for 5 min. Pellet was extracted again with 100 mL solvent and centrifuged for the second time. Supernatants were collected for the analysis of antioxidant activity, total phenols and total flavonoids.

Autoclaved samples were homogenized in Waring blender with their own cooking water (extra 100 ml of distilled water was added to legumes cooked without soaking, because the legumes absorbed all cooking water). Twenty gram of homogenate was extracted with 50 mL of 50% aqueous methanol for two times as described above. Supernatants were collected and stored at -40°C until analysis.

Analysis

All measurements were carried out in two parallels and in duplicates. Results were calculated as both dry and wet weight basis.

Determination of Total Phenols

Total phenols (TP) were determined by a Folin-Ciocalteu assay with slight modifications [15]. The

results were expressed as Gallic acid equivalents (GAE). Sample (50 μ L), distilled water (3 mL), Folin-Ciocalteu's reagents (250 μ L), and 7% NaCO₃ (750 μ L) were mixed and incubated for 8 min at room temperature. At the end of the incubation period, 950 μ L of distilled water was added. The mixture was allowed to stand for 2h at room temperature. The absorbance readings were taken at 765 nm using a UV-visible spectrophotometer (Varian, Cary50 Scan).

Determination of Total Flavonoids

Total flavonoids (TF) were determined using a method described by Xu and Chang [15]. The results were expressed as (+)-catechin equivalents (CE). Briefly, 0.25 mL of sample or (+)-catechin standard solution, 1.25 mL of distilled water and 75 μ L of 5% NaNO₂ solution were mixed and allowed to stand for 6 min at room temperature. Then 150 μ L of a 10% AlCl₃·6H₂O solution was added and allowed to stand for another 5 min before adding 0.5 mL of 1 M NaOH. The volume of the mixture was brought to 2.5 mL with distilled water. After gentle mixing, the absorbance was measured immediately at 510 nm using a UV-visible spectrophotometer (Varian, Cary50 Scan).

ABTS⁺ Radical Scavenging Activity

Antioxidant activities of all extracts were measured according to the procedure described elsewhere [16]. To prepare ABTS stock solution, ABTS was dissolved in water to 7 mM concentration. ABTS radical cation (ABTS⁺) was produced by adding 2.45 mM potassium persulfate (final concentration). Diluted ABTS⁺ solution to an absorbance of 0.70 (\pm 0.02) at 734 nm was used as working solution. Absorbance readings (734 nm) were taken at 30°C exactly 5 min after initial mixing of 1 mL of diluted ABTS⁺ solution and 10 μ L of sample solution. Absorbance readings were carried out by using UV-visible spectrophotometer (Varian, Cary50 Scan). Antioxidant activity (AA) was expressed as percentage inhibition of ABTS⁺ radical by using below equation;

$$AA = 100 - (100 \times A_{\text{sample}} / A_{\text{control}})$$

where A_{sample} is the absorbance of the sample at $t = 5$ min, and A_{control} is the absorbance of the control.

DPPH Radical Scavenging Activity

The ability of the samples to scavenge 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radicals were determined according to the method of Llorach et al. [17] with some modifications. 0,08 mM DPPH radical solution in methanol was prepared. 950 μ L of DPPH stock solution was added to 50 μ L extract and incubated for 5 min. Exactly 5 min. later absorbance readings of mixture was performed at 515 nm (Varian, Cary50 Scan). Antioxidant activity (AA) was expressed as percentage inhibition of DPPH radical by using below equation;

$$AA = 100 - (100 \times A_{\text{sample}} / A_{\text{control}})$$

where A_{sample} is the absorbance of the sample at $t = 5$ min, and A_{control} is the absorbance of control.

Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC)

The Trolox equivalent antioxidant capacity assay based on the reaction of DPPH and ABTS radicals with Trolox were performed in order to compare radical scavenging activity of sample with those of Trolox. Radical scavenging activity of Trolox was determined by using different concentrations of Trolox. TEAC value was calculated as follows:

$$TEAC_{\text{sample}} = A_{\text{sample}} / (\text{slope} \times [\text{sample}])$$

where A_{sample} is the decrease in absorbance of the sample and [sample] is the concentration of the sample in μ M. The TEAC values were converted to μ mol TEAC/g sample [18].

Statistical Analysis

The data were expressed as mean \pm standard deviation. Statistical analysis was performed using SPSS for Windows (Version 10.0). Analysis of variance (ANOVA) was conducted, and Tukey HSD multiple range test were used to determine significant differences at $p < 0.05$. Correlation between antiradical activities and the TEAC were evaluated by using SPSS for Windows (Version 10.0).

RESULTS and DISCUSSION

Total Phenols and Total Flavonoid Contents of Common Beans

Total phenols of raw DB and raw PB were determined as 2.36 ± 0.11 mg GAE/g sample (2.65 mg GAE/ g dry matter) and 3.74 ± 0.13 mg GAE/g sample (4.08 mg GAE/ g dry matter), respectively. TP of DB and PB were significantly different ($p < 0.05$). TF of DB (0.14 ± 0.02 mg CE/g sample) were significantly lower ($p < 0.05$) than TF of PB (1.27 ± 0.14 mg CE/g sample). Oomah et al. [18] reported that total phenols of six bean cultivars were varied from 3.3 to 16.6 mg CE/g sample while total flavonoids were changed between 0.41 mg rutin/g sample and 1.02 mg rutin/g sample. Lin et al. [19] examined polyphenol content of 24 common bean samples representing 17 varieties. The hydroxycinnamic acid derivatives constituted the main phenolic component of beans. No flavonoids were detected in the navy bean samples. However, red kidney bean group contained quercetin 3-*o*-glucoside and its malonyl derivatives.

Soaking has been used as pretreatment step in cooking of common beans to soften texture and to reduce cooking time. In Turkish cuisine dry beans can be soaked either in cold water during a night or in hot water for several hours. In the present study two soaking conditions were performed and the effects of soaking on TP and TF of cooked common beans were shown in Table 1. Increase in the weight of the beans following

soaking treatment were 97.92% and 103.22% for DB and 93.43% and 87.29% for PB soaked in cold and hot water, respectively.

Table 1. Effect of soaking on TP and TF contents of cooked common beans

Treatment	TP (mg GAE/g sample)		TF (mg CE/g sample)	
	DB	PB	DB	PB
Soaked in hot water	31.37 ± 4.82 ^a (10.08 ± 1.56)**	35.47 ± 5.25 ^a (13.44 ± 1.99)	2.52 ± 0.50 ^a (0.81 ± 0.16)	6.18 ± 0.74 ^a (2.34 ± 0.28)
Soaked in cold water	32.33 ± 4.98 ^a (10.85 ± 1.67)	39.74 ± 6.00 ^a (14.31 ± 2.18)	0.63 ± 0.21 ^b (0.21 ± 0.07)	6.05 ± 0.56 ^a (2.18 ± 0.20)
Not soaked	10.41 ± 1.44 ^b (8.24 ± 1.14)	14.70 ± 2.04 ^b (11.51 ± 1.6)	0.24 ± 0.20 ^b (0.19 ± 0.24)	2.92 ± 0.42 ^b (2.29 ± 0.33)

*Results were given as mean ± standard deviation.

**Values in the parentheses are based on wet basis.

Different letters within the same column indicate statistical significances at $p < 0.05$ level.

Soaking treatment caused significant increase in TP contents of both DB and PB. TF contents of PB also increased upon soaking treatments; however soaking in cold water did not affect TF content of DB significantly. In the study of Xu and Chang [6] total phenols of green pea, yellow pea, chick pea and lentil soaked to different hydration rates changing between 50% and 100% were found to be significantly different. In addition, the degree of the loss in total phenols following soaking was about 2-12% for peas and chickpeas and about 9-38% for lentil. However, the results of the two studies are not comparable because of different samples and methodology used in two studies. In our study effect of soaking was evaluated after cooking procedure. Samples cooked after soaking were compared with the samples cooked without soaking treatment. Differences between TP content of beans cooked without soaking and cooked after soaking in water can be due to the increase in the effectiveness of heat process to extract phenolic compounds from food matrix. Besides this, slightly lower TP content obtained for beans cooked after soaking in hot water can be explained by the shorter soaking time than those soaked in cold water. According to similar explanation reported by Xu and Chang [6], differences in distribution and content of phenolic compounds in legumes can determine the effect of soaking. For instance, longer soaking time can cause the cotyledon to absorb phenolics in water like in the case of peas and chickpeas or more phenolics can remain in the water than those can diffuse into the cotyledon like in the case of lentil. TF content of DB soaked in hot water was found to be significantly higher

than those of DB soaked in cold water and cooked without soaking ($p < 0.05$). However, soaking type did not cause any significant differences in the TF contents of PB (Table 1).

The percentage of TP diffusing into cold and hot soaking water of DB and PB were shown in Figure 1. The percentage of TP leaking from PB into soaking water was higher than that from DB ($p < 0.05$). Results obtained for PB were similar with the findings obtained for *B. purpurea* by Vijayakumari et al. [3]. Soaking of *B. purpurea* in distilled water resulted in significant reduction in the levels of phenolics (58%-65%) and tannins (64%-71). This reduction was observed during the first 2-4 hours of soaking and prolonging the soaking time did not cause any significant reduction [3].

Contrary to the percentage of TP diffusing into soaking water, the percentage of TF retained in both cold and hot soaking water of DB were significantly higher ($p < 0.05$) than that of PB (Figure 1). Another difference between the results of the percentage of TP and TF diffusing into soaking water of DB was that the significantly higher percentage of TF ($p < 0.05$) retained in cold soaking water than that of TF retained in hot soaking water. TP contents of cold and hot soaking water of DB were similar. However, the results obtained for PB were totally opposite. The ratio of TP diffusing into soaking water was higher than the percentage of TF diffusing into soaking water. This difference can be due to the differences between distribution of phenolics in both beans such as in seedcoat and cotyledon.

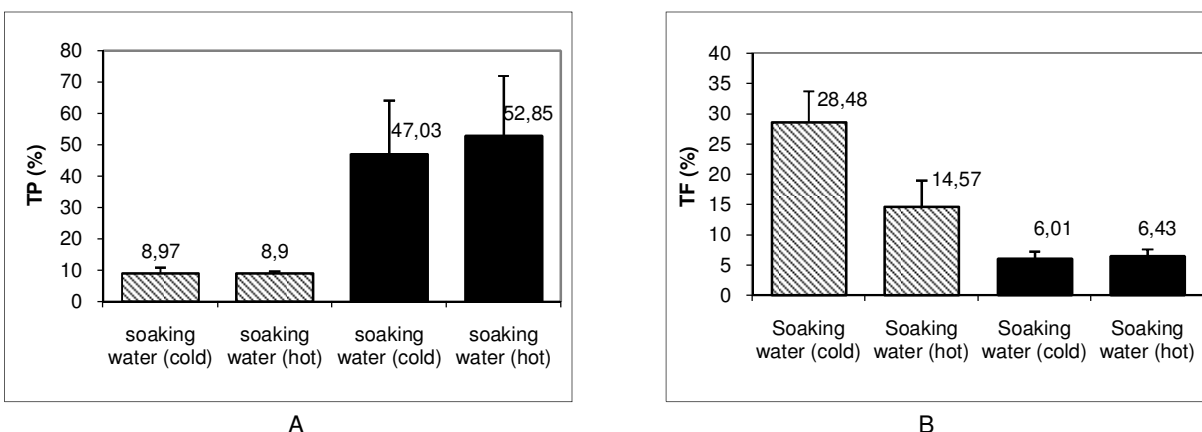


Figure 1. The percentage of TP diffusing into both cold and hot soaking water of DB (striped) and PB (solid) (A) and the percentage of TF diffusing into both cold and hot soaking water of DB (striped) and PB (solid) (B)

Cooking common beans with the addition of NaHCO_3 did not cause significant increase ($p > 0.05$) in TP contents of DB and PB (Table 2). TF content of PB increased when cooked with the addition of NaHCO_3 whereas the increase for DB was not significant ($p > 0.05$). This difference might have been resulted because of the difference of the varieties of beans. Increase in TF content can be explained by solubilisation of flavonoids which are favored during cooking, and which are increased with the help of alkaline medium.

In the study of Vijayakumari et al. [3] soaking *B. purpurea* seeds in NaHCO_3 solution for 6 h resulted in 72% reduction in the level of phenols. Greater reduction in the level of phenols in NaHCO_3 solution than soaking

in distilled water was explained by the possible diffusing of phenols into soaking medium or increase in the solubilisation of phenols in alkaline conditions. In the present study, possible increase in the solubilisation of phenols from food matrix can be the reason of an increase in the TP and TF contents. Although the results of the two study seem to be conflicting, in fact they support each other. In the study of Vijayakumari et al. [3], the addition of NaHCO_3 was applied in soaking step. They observed a decrease due to the solubilisation of phenolics. However in the present study, NaHCO_3 was added during cooking. After cooking, the extraction was carried out with cooking water. So, the phenolics diffused into cooking medium were not discarded.

Table 2. Effect of NaHCO_3 on TP and TF contents of cooked common beans

Type of Cooking	TP (mg GAE/g sample)		TF (mg CE/g sample)	
	DB	PB	DB	PB
with NaHCO_3	13.28 ± 2.41^a	18.18 ± 2.94^a	0.69 ± 0.32^a	3.40 ± 0.28^a
	$(10.51 \pm 1.91)^{**}$	(14.24 ± 2.30)	(0.55 ± 0.25)	(2.66 ± 0.22)
without NaHCO_3	11.30 ± 1.67^a	15.23 ± 1.80^a	0.38 ± 0.30^a	2.39 ± 0.40^b
	(8.94 ± 1.32)	(11.93 ± 1.41)	(0.30 ± 0.24)	(1.87 ± 0.31)

*Results were given as mean \pm standard deviation.

**Values in the parentheses are based on wet basis.

Different letters within the same column indicate statistical significances at $p < 0.05$ level.

Antioxidant Activities of Common Beans

Cooking caused an increase in the Trolox equivalent antioxidant capacity of common beans (Table 3). This result is important because common beans can not be consumed unless cooking. The samples cooked after soaking treatment had higher antioxidant activity than the samples cooked without soaking. Although DPPH radical scavenging activity (TEAC) of cooked DB after soaking treatment increased by 6 to 9 times according to the antioxidant activity of raw DB, this increase was

not found to be statistically significant for the samples cooked without soaking. However, ABTS radical scavenging activity of raw DB was 5 to 15 folds lower than those of cooked DB ($p < 0.05$). DPPH radical scavenging activities of cooked PB were statistically higher (5 to 12 folds) than that of raw PB ($p < 0.05$). Same finding was observed for ABTS radical scavenging activity of PB (6 to 16 folds). Addition of sodium bicarbonate did not have significant effect on the TEAC values.

Table 3. Antioxidant activities of common beans ($\mu\text{mol TE/g}$ sample)

Treatment	Cooking Type	DPPH radical scavenging activity [*]		ABTS ⁺ radical scavenging activity [*]	
		DB	PB	DB	PB
Soaked in hot water	with NaHCO ₃	1.12 ± 0.5 ^{a,b} (0.36 ± 0.4) ^{**}	3.03 ± 0.78 ^c (1.15 ± 0.3)	6.29 ± 0.80 ^c (2.02 ± 0.25)	5.34 ± 0.65 ^c (1.60 ± 0.56)
	without NaHCO ₃	1.37 ± 0.14 ^b (0.44 ± 0.4)	2.71 ± 0.91 ^c (1.03 ± 0.3)	6.07 ± 0.84 ^c (1.95 ± 0.28)	5.40 ± 0.78 ^c (1.63 ± 0.53)
Soaked in cold water	with NaHCO ₃	1.67 ± 0.58 ^b (0.56 ± 0.2)	3.01 ± 0.95 ^c (1.08 ± 0.3)	6.05 ± 0.73 ^c (2.03 ± 0.23)	5.62 ± 0.63 ^c (1.54 ± 0.61)
	without NaHCO ₃	1.25 ± 0.35 ^b (0.42 ± 0.4)	2.54 ± 1.07 ^{b,c} (0.92 ± 0.4)	5.75 ± 0.69 ^c (1.93 ± 0.22)	5.35 ± 0.62 ^c (1.53 ± 0.61)
Not soaked	with NaHCO ₃	0.42 ± 0.41 ^a (0.33 ± 0.3)	1.29 ± 0.33 ^b (1.01 ± 0.3)	2.32 ± 0.05 ^b (1.84 ± 0.09)	2.35 ± 0.11 ^b (1.57 ± 0.25)
	without NaHCO ₃	0.39 ± 0.31 ^a (0.31 ± 0.2)	1.23 ± 0.33 ^b (0.96 ± 0.3)	2.29 ± 0.06 ^b (1.81 ± 0.04)	2.31 ± 0.06 ^b (1.58 ± 0.09)
Raw		0.19 ± 0.07 ^a (0.17 ± 0.06)	0.25 ± 0.04 ^a (0.23 ± 0.03)	0.42 ± 0.04 ^a (0.37 ± 0.03)	0.35 ± 0.04 ^a (0.32 ± 0.04)

^{*}Results were given as mean ± standard deviation.

^{**}Values in the parentheses are based on wet basis.

Different letters within the same column indicate statistical significances at $p < 0.05$ level.

Similarly, in the study of Rocha-Guzmán et al. [20], DPPH radical scavenging activity of cooked beans was found to be higher than that for crude beans. On the other hand Xu and Chang [6] reported that soaking, boiling and steaming caused a decrease in the DPPH radical scavenging capacities of cool season food legumes including green pea, yellow pea, chickpea and lentil. One of the differences between their study and our study was the cooking method. The other difference was the different sample preparation methods used in these studies. In our study all analysis were performed by using legumes and cooking water together whereas cooking water was discarded in the other one.

Examination of soaking waters for antioxidant activity showed that hot and cold soaking waters of DB inhibited ABTS radical activity by 35.66% and 32.88%, respectively and also inhibited DPPH radical activity by 18.55% and 7.31%, respectively. Hot and cold soaking waters of PB inhibited ABTS radical activity by 99.23% and 99.19% and also inhibited DPPH radical activity by 79.02% and 82.41%, respectively.

Comparison of the phenolic content of DB with antioxidant activities on DPPH and ABTS revealed strong correlation. Antioxidant activity of DB against DPPH ($r = 0.740$, $p < 0.01$) and ABTS radicals ($r = 0.741$, $p < 0.01$) showed significant positive correlation with phenolic content. A significant positive correlation was observed between TP of PB and antioxidant activity against both DPPH ($r = 0.797$, $p < 0.01$) and ABTS radicals ($r = 0.912$, $p < 0.01$). Similar results were obtained by Oomah et al. [18]. They reported that flavonoid and flavonol contents of bean cultivars were the best indicators of antioxidant activity while anthocyanin content was strongly associated with antiradical activity ($r = 0.826$). Our results were also in agreement with the study of Malencic et al. [21] who reported that there was a linear relationship between DPPH free radical scavenging activity and total phenols,

tannin and proanthocyanidin contents of soybean extracts. Similarly in the study of Mktan et al. [22], total phenol contents of kinema and CNF soybean were found to be positively correlated ($p < 0.01$) with the respective values of DPPH free radical scavenging activity ($r = 0.96$ and 0.82), reducing power against Fe³⁺ ($r = 0.91$ and 0.82), Fe²⁺-chelating activity ($r = 0.95$ and 0.76) and lipid peroxidation inhibitory activity ($r = 0.91$ and 0.82).

A significant positive correlation ($p < 0.01$) was observed between DPPH radical scavenging activities and ABTS radical scavenging activities of DB ($r = 0.957$) and PB ($r = 0.912$). In fact this result was expectable, because antioxidant reaction mechanisms of ABTS and DPPH, which involve single electron transfer mechanism, are similar.

Positive significant correlation ($p < 0.01$) was observed between TF content of PB and antioxidant activities of PB ($R = 0.673$ for antiradical activity on DPPH and $R = 0.666$ for antiradical activity on ABTS). However there was no significant correlation between TF content of DB and antioxidant activities of DB.

CONCLUSION

Although cooking methods differ by means of traditions of the communities, some of them are very common all over the world. The present study was conducted to evaluate the effects of the most common techniques applied to beans in Turkey. Soaking beans in water prior to cooking favored the subsequent release of phenolics and flavonoids during cooking. Addition of NaHCO₃ also favored TF content of PB. This result seems to be occurred due to the solubilisation of phenolics with the help of alkaline medium. However, it is well known that alkaline medium lead to loss in B group vitamins, especially in thiamine. The amount of sodium bicarbonate used in cooking process is important; on

that account further studies may be beneficial to determine vitamin stability during cooking in alkaline medium. Cooked beans had stronger antioxidant activity when compared with the raw ones. As a consequence, this study revealed that cooked DB and PB which are common dishes in Turkish cuisine had substantial benefits because of their polyphenol contents and antioxidant activities.

REFERENCES

- [1] de Almeida Costa, G.E., da Silva Queiroz-Monici, K., Reis, S.M.P.M., de Oliveira, A.C., 2006. Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes. *Food Chemistry* 94: 327-330.
- [2] Duranti, M., 2006. Grain legume proteins and nutraceutical properties. *Fitoterapia* 77: 67-82.
- [3] Vijayakumari, K., Pugalenti, M., Vadivel, V., 2007. Effect of soaking and hydrothermal processing methods on the levels of antinutrients and in vitro protein digestibility of *Bauhinia purpurea* L. seeds. *Food Chemistry* 103: 968-975.
- [4] Osorio-Díaz, P., Bello-Pérez, L.A., Agama-Acevedo, E., Vargas-Torres, A., Tovar, J., Paredes-López, O., 2002. In vitro digestibility and resistant starch content of some industrialized commercial beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Food Chemistry* 78: 333-337.
- [5] Dueñas, M., Hernández, T., Estrella, I., 2006. Assessment of in vitro antioxidant capacity of the seed coat and cotyledon of legumes in relation to their phenolic contents. *Food Chemistry* 98: 95-103.
- [6] Xu, B.J., Chang, S.K.C., 2008. Effect of soaking, boiling, and steaming on total phenolic content and antioxidant activities of cool season food legumes. *Food Chemistry* 110: 1-13.
- [7] Adebamowo, C.A., Cho, E.Y., Sampson, L., Katan, M.B., Spiegelman, D., Willett, W.C., Holmes, M.D., 2005. Dietary flavonols and flavonol-rich foods intake and the risk of breast cancer. *International Journal of Cancer* 114: 628-633.
- [8] Kolonel, L.N., Hankin, J.H., Whittemore, A.S., Wu, A.H., Gallagher, R.P., Wilkens, L.R., John, E.M., Howe, G.R., Dreon, D.M., West, D.W., Paffenbarger R.S., 2000. Vegetables, fruits, legumes, and prostate cancer: a multiethnic case-control study. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention* 9: 793-804.
- [9] Jung, M.J., Heo, S-I., Wang, M-H., 2008. Free radical scavenging and total phenolic contents from methanolic extracts of *Ulmus davidiana*. *Food Chemistry* 108: 482-487.
- [10] Karakaya, S. 2004. Bioavailability of phenolic compounds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44: 453-464.
- [11] Boudet, A-M, 2007. Evolution and current status of research in phenolic compounds. *Phytochemistry* 68: 2722-2735.
- [12] Soobrattee, M.A., Bahorun, T., Neergheen, V.S., Googoolye, K., Aruoma, O.I., 2008. Assessment of the content of phenolics and antioxidant actions of the Rubiaceae, Ebenaceae, Celastraceae, Erythroxylaceae and Sterculaceae families of Mauritian endemic plants. *Toxicology in Vitro* 22: 45-56.
- [13] Cardador-Martínez, A., Loarca-Piña, G., Oomah, B.D., 2002. Antioxidant activity in common beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 6975-6980.
- [14] Cardador-Martínez, A., Castaño-Tostado, E., Loarca-Piña, G., 2002. Antimutagenic activity of natural phenolic compounds present in the common bean (*Phaseolus vulgaris*) against aflatoxin B1. *Food Additives and Contaminants* 19: 62-69.
- [15] Xu, B.J., Chang, S.K.C., 2007. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. *Journal of Food Science* 72: 159-166.
- [16] Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine* 26: 1231-1237.
- [17] Llorach, R., Martínez-Sánchez, A., Tomás-Barberán, F.A., Gil, M.I., Ferreres, F., 2008. Characterisation of polyphenols and antioxidant properties of five lettuce varieties and escarole. *Food Chemistry* 108: 1028-1038.
- [18] Oomah, B.D., Cardador-Martínez, A., Loarca-Piña, G., 2005. Phenolics and antioxidative activities in common beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85: 935-942.
- [19] Lin, L.Z., Harney, J.M., Pastor-Corrales, M.S., Lutria, D.L., 2008. The polyphenolic profiles of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Food Chemistry* 107: 399-410.
- [20] Rocha-Guzmán, N.E., González-Laredo, R.F., Ibarra-Pérez, F.J., Nava-Berúmen, C.A., Gallegos-Infante, J-A., 2007. Effect of pressure cooking on the antioxidant activity of extracts from three common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. *Food Chemistry* 100: 31-35.
- [21] Malencic, D., Maksimovic, Z., Popovic, M., Miladinovic, J., 2008. Polyphenol contents and antioxidant activity of soybean seed extracts. *Bioresource Technology* 99: 6688-6691.
- [22] Moktan, B., Saha, J., Sarkar, P.K., 2008. Antioxidant activities of soybean as affected by *Bacillus* fermentation to kinema. *Food Research International* 41: 586-593.

Research Paper / Araştırma Makalesi

Total Antioxidant Capacity and Total Phenol Contents of Turkish Edible Oils

Salih Güzel¹, Emine Nur Herken², Ozcan Erel¹

¹Clinical Biochemistry Department, Medical Faculty, Research Hospital, Harran University, Sanliurfa, Turkey

²Food Engineering Department, Engineering Faculty, Pamukkale University, Denizli, Turkey
E-mail: nurherken@pau.edu.tr

ABSTRACT

This study was designed to determine and compare total antioxidant capacity (TAC) and total phenol contents (TP) of some common edible oil samples (corn, sunflower, hazelnut, soybean, cotton, olive oil (virgin, riviera and extra virgin types) consumed in Turkey. Such data is of importance for the evaluation of nutritional and health impact of these oils. TAC of the samples were assessed by using three methods, two of them were more recently developed methods (TAC₁ and TAC₂) using Fe⁺²-*o*-dianisidine complex and ABTS [2-2 azinobis (3-methybenzothiazoline-6-sulfonate)] radical respectively and one (TAC₃) was FRAP (ferric reducing ability of plasma) assay. Among the oils, extra virgin olive oil had the highest TAC and TP followed by virgin olive oil, whereas soybean oil and hazelnut oil had lower values. TAC results of the oils were correlated with TP of them and the correlation coefficients between TP and TAC₁, TAC₂, TAC₃ were found as $r=0.70$, $r=0.65$ and $r=0.07$ respectively.

Key Words: Antioxidant, Edible oils, Phenolic compounds

Türkiye’de Tüketilen Yemeklik Yağların Toplam Antioksidan Kapasitesi ve Toplam Fenol İçeriği

ÖZET

Bu çalışma, Türkiye’de yaygın tüketilen bazı yemeklik yağ örneklerinin (mısır, ayçiçeği, fındık, soya, pamuk, zeytin (naturel, riviera ve sızma çeşitleri) toplam antioksidan kapasite (TAC) ve toplam fenol içeriklerinin (TP) belirlenmesi ve karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Veriler, bu yağların beslenme ve sağlığa etkilerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Örneklerin TAC değerleri, iki tanesi yakın zamanda geliştirilen ve sırasıyla Fe⁺²-*o*-dianizidin kompleksi ve ABTS [2-2 azinobis (3-metilbenzotiazolin-6-sulfonat)] radikallerinin kullanıldığı (TAC₁ ve TAC₂) metotları ve bir tanesi de (TAC₃) FRAP (plazmanın ferrik indirgeme kabiliyeti) metodu olan üç yöntemle ölçülmüştür. En yüksek TAC ve TP içerikleri sızma zeytinyağında bulunmuş ve naturel zeytinyağı değerleri bunu takip etmiş, fakat soya ve fındık yağları daha düşük değerlere sahip bulunmuştur. Örneklerin TAC ve TP değerleri arasındaki ilişki incelenmiş ve TP ile TAC₁, TAC₂, TAC₃ değerlerinin sırasıyla $r=0.70$, $r=0.65$ ve $r=0.07$ korelasyon katsayıları ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Yemeklik yağlar, Fenolik bileşikler

INTRODUCTION

Human body has a number of defense systems to neutralize the harmful effects of free radicals and other reactive oxygen species. Normally, there is a balance between oxidant-antioxidant systems in an organism. There are internal and external defense systems of antioxidants against the reactive oxygen species produced depending on internal and external factors. Any insufficiency in the antioxidant defense system changes the balance in favor of oxidants [14]. The antioxidant compounds of the edible oils are important

on account of the oxidant-antioxidant balance of the body. It is set forward for many disorders that the antioxidant level is decreased. High antioxidant level has an effective role of preventing atherosclerosis, cancer, early aging and lipid peroxidation [24]. It was observed in experiments *in vivo* and *in vitro* that vegetable oils reduce the incidence and severity of arrhythmias [18], have antithrombotic properties [13], affect lipid peroxidation and antioxidant parameters, and lead to favorable changes in the plasma lipid status [10, 25]. The antioxidant content of plant foods may contribute to the protection they offer from disease.

Individual antioxidant compounds do not act alone. They act in combination with other antioxidants, as interactions among them can affect total antioxidant capacity, producing synergistic or antagonistic effects [19]. Because plant foods contain many different classes and types of antioxidants, knowledge of their total antioxidant capacity (TAC), which is the cumulative capacity of food components to scavenge free radicals, would be useful for epidemiologic purposes [21] because the radical scavenging activity of vegetable oils can be interpreted as the combined action of different endogenous antioxidants [23]. To accomplish this, total phenol and total antioxidant capacity contents of eight Turkish edible oils were compared using different assays.

Previous studies revealed that antioxidant activities may differ by different measurement methods [20, 21]. Several methods were developed recently for measuring the total antioxidant capacity of food and beverages [4, 6, 7, 8, 28, 22] these assays differ in their chemistry (generation of different radicals and/or target molecules) and in the way end points are measured. Because different antioxidant compounds may act through different mechanisms, no single method can fully evaluate the TAC of foods.

In this study, total phenol contents were measured with Folin Ciocalteu method and total antioxidant capacity of the oil samples were analyzed using three different assays. These assays, based on different chemical mechanisms, were used to measure antioxidant capacity of compounds with wide variety and action range.

The purpose of this study was to investigate the total antioxidant capacity of eight edible oil samples commonly consumed in Turkey, to compare these total antioxidant determination methods for their convenience for oils related to their total phenol contents and so to find the most valuable oil for oxidative stress-induced disease preventing diets.

MATERIALS AND METHODS

Oil samples: Corn, sunflower, hazelnut, soybean, cotton, olive oil samples were purchased from local supermarkets in Sanliurfa, Turkey. Olive oil samples were virgin, riviera (mixed olive oil containing higher rate of refined and lower rate of virgin olive oil) and extra virgin olive oil. Before analysis the oil samples were mixed with methanol/water solution (1:1, v/v). The solution was vortex-mixed for an hour at room temperature. It was centrifuged (Universal 30 RF centrifuge, Hettich) at 5000 rpm for 20 minutes. An Aeroset model automatic analyser (Abbott) and UV/VIS spectrophotometer (Jasko V-530) was used for total phenol and antioxidant contents of the samples which were measured in methanol extracts of oil samples with two replications and three repeats.

Chemicals: Gallic acid, Folin-Ciocalteu reactive, *o*-dianisidine, ABTS radical, Trolox and TPTZ were purchased from Sigma (St. Louis, MO) and Na₂CO₂,

methanol, KCl, H₂O₂, sodium acetate, acetic acid were purchased from Merc Co. with maximum purity.

Total phenol content determination: Total phenolic content was determined according to a modified method of Skerget et al. [26] that based on a colorimetric oxidation/reduction reaction. For this purpose 200 μ L sample were taken and mixed with 1000 μ L of 10 fold diluted Folin-Ciocalteu reagent, 800 μ L of sodium bicarbonate solution (7.5%, w/w) were added, incubated at room temperature for 2 hours; then absorbance was read at 750 nm. Methanol-water solution (1:1, v/v) was used as blind sample. 1 mM gallic acid was used in standard preparation and results were expressed as mM gallic acid equivalents/L.

Determination of total antioxidant capacity: Total antioxidant capacity of samples was determined using three methods and the results were given as TAC₁, TAC₂ and TAC₃.

TAC₁ method: In this new method [6], a standardized solution of Fe⁺²-*o*-dianisidine complex reacts with a standardized solution of hydrogen peroxide by a Fenton-type reaction, producing OH^{*}. These potent reactive oxygen species (ROS) oxidize the reduced colorless *o*-dianisidine molecules to yellow-brown colored dianisidyl radicals and further oxidation reactions occur. Since the antioxidants in the sample suppress the oxidation reactions and color formation, this reaction can be monitored by a spectrophotometer. Trolox, a water soluble analogue of vitamin E, is used as the standard and the results are expressed as mM Trolox equivalents/L.

TAC₂ method: Total antioxidant capacity of the samples was measured by a new method developed by Erel [7]. This method is based on the decolorization of ABTS radical cation which stays more stable for a long time in the acetate buffer solution. While it is diluted with a more concentrated acetate buffer solution at high pH values, the color is spontaneously and slowly bleached. Antioxidants present in the sample accelerate the bleaching rate to a degree proportional to their concentrations which can be monitored spectrophotometrically and the bleaching rate is inversely related with the TAC of the sample. The reaction rate is calibrated with Trolox which is widely used as a traditional standard for TAC measurement assays, and the assay results are expressed in mM Trolox equivalents/L.

TAC₃ method: Total antioxidant capacity of the samples was measured by FRAP method developed by Benzie and Strain [4]. Twenty microliters of sample were mixed with freshly prepared study reactive (10 volume 300mM acetate buffer + 1 volume 10mM TPTZ solution), incubated at 37°C for 5 minutes and absorbance was read. Trolox which is a water soluble analogue of vitamin E was used as the standard and the results were expressed as mM Trolox equivalents/L.

Statistical analysis: Data were analysed using SPSS for Windows Release 10 (SPSS Inc.) by one-way

ANOVA and by Duncan's multiple range tests. Correlation analyses were also performed where appropriate. Statistical differences was calculated at $p < 0.05$.

RESULTS AND DISCUSSION

The total antioxidant capacity of eight edible oils used in diet in Turkey was evaluated using three different assays. The total phenol contents of the oils were also evaluated. The oil samples had different antioxidant capacities in relation to the method applied; thus, the same item often ranked differently depending on the assay. The quality of oils is affected by a number of other factors like soil conditions, ripeness of the seeds, length of storage [9], and the large variability within the evaluation of the oil item and to the lack of standardization of the assays, therefore, it was expected

that some results of our investigation could be different of other authors. For this discussion, the phenolic contents of the samples were compared with their TAC values and to understand the relationship between them, the correlation coefficients were compared. Iqbal et al. [12] reported that the estimate of TPC is a good measure of the antioxidant efficacy of the extracts and Awika et al. [3] reported that the phenolic compounds may contribute directly to antioxidant action. The overall TAC values were obtained from the mean values for each assay.

Among the oil samples, the highest amount of total phenol content was measured in the extra virgin olive oil as 1.596 mM gallic acid equivalents/L. Total phenol content was lower in virgin olive oil, riviera olive oil, corn oil, sunflower oil, hazelnut oil, cotton oil to soybean oil in order (Table 1).

Table 1. The total phenol and total antioxidant values of various edible oils (mean \pm standard deviation)

Sample	Total Phenol (mM gallic acid equivalents/L)	TAC ₁ (mM Trolox equivalents/L)	TAC ₂ (mM Trolox equivalents/L)	TAC ₃ (mM Trolox equivalents/L)
Sunflower oil	0.412 \pm 0.004	0.791 \pm 0.003	1.997 \pm 0.010	0.954 \pm 0.015
Hazelnut oil	0.360 \pm 0.003	0.218 \pm 0.013	0.357 \pm 0.007	0.115 \pm 0.014
Corn oil	0.448 \pm 0.004	0.853 \pm 0.003	1.856 \pm 0.004	1.915 \pm 0.032
Cotton oil	0.269 \pm 0.003	0.347 \pm 0.004	2.534 \pm 0.004	0.245 \pm 0.004
Riviera olive oil	0.684 \pm 0.012	0.307 \pm 0.005	1.178 \pm 0.006	0.905 \pm 0.011
Extra virgin olive oil	1.596 \pm 0.020	1.233 \pm 0.011	3.391 \pm 0.036	0.571 \pm 0.024
Olive oil	0.730 \pm 0.002	0.364 \pm 0.002	1.199 \pm 0.004	0.325 \pm 0.021
Soybean oil	0.133 \pm 0.002	0.326 \pm 0.007	0.142 \pm 0.002	0.175 \pm 0.009

The TAC₁ values of the analyzed oils are shown in Table 1. According to this assay, extra virgin olive oil had the greatest antioxidant capacity (1.233 mM Trolox equivalents/L) and it was followed by corn oil, sunflower oil, virgin olive oil, cotton oil, soybean oil, riviera olive oil and hazelnut oil respectively. As already observed by Mannino et al. [17], Trolox equivalent antioxidant capacity value of extra virgin olive oil was higher than that of virgin olive oil. The difference in their antioxidant capacities arises from the different manufacturing processes [5], leading to differences in the antioxidant composition. In particular, extra virgin olive oil is much richer in phenolic compounds than other types of olive oils and refined oils (obtained by solvent extraction), which are virtually devoid of phenols. Olive oil is a vaguely defined mixture of refined olive oil and extra virgin olive oil in which the amount of extra virgin olive oil may vary from 33 to 95% [2], thus affecting the amount of antioxidants present. It was previously reported [16] that the chemical composition of extra virgin olive oil contributes to daily requirements of essential fatty acids and active antioxidant nutrients in vitamin E deficiency. This particular and well-balanced situation [oleic acid (18:1n-9) and minor components in an ideal ratio] undoubtedly has a significant relevance in human clinical nutrition

According to the TAC₂ results (Table 1) the highest total antioxidant capacity value was obtained for extra virgin olive as 3.391 mM Trolox equivalents/L. Other oils were in the order of cotton oil, sunflower oil, corn oil, virgin

olive oil, riviera olive oil, hazelnut oil and soybean oil having TAC₂ values from higher to lower values.

By the FRAP assay TAC₃ results of the samples were between 1.915 mM Trolox equivalents/L for corn oil and 0.115 mM Trolox equivalents/L for hazelnut oil. TAC₃ value for extra virgin olive oil was lower than those of corn oil, sunflower oil, riviera olive oil and higher than those of virgin olive oil, cotton oil, soybean oil and hazelnut oil.

TAC results of the oil samples were correlated with the total phenols of them. The correlation between the total phenols and antioxidant capacity, as determined by TAC₁ assay was the highest ($r=0.70$) and with TAC₃ test was the lowest ($r=0.07$). The correlation coefficient between the total phenol content and TAC₂ measurements was $r=0.65$ and comparable with the correlation coefficient. Because the most bioactive and oxidative stress reducing components of olive oils are their phenolic compounds [9]. Although, some authors claim that there is no correlation between the total phenolic content and the radical scavenging capacity [29] others who has shown that high total polyphenols content increases antioxidant activity and there is a linear correlation between phenolic content and antioxidant activity [1, 9, 11, 15, 27]. On account of the correlation test results of this investigation, the TAC₁ method was found more reliable than the other methods used in this study for the determination of the antioxidant capacity of oils and of the oils, extra virgin

olive oil has the highest total phenol, TAC₁ and TAC₂ values.

CONCLUSION

Results of this study provide information about nutritional and health impact of these oils to serve as dietary sources of natural antioxidants for health

promotion and oxidative stress based disease prevention. In this respect, extra virgin olive oil was found to have the highest total phenol, TAC₁ and TAC₂ values. According to the results, TAC₁ method has a potential to be a more reliable method among the applied methods in this study for determination of the antioxidant capacity of the oils.

REFERENCES

- [1] Abu-Amsha R, Croft KD, Puddey IB, Proudfoot JM, Beilin LJ., 1996. Phenolic content of various beverages determines the extent of inhibition of human serum and low-density lipoprotein oxidation in vitro: identification and mechanism of action of some cinnamic acid derivatives from red wine. *Clinical Science* 91: 449-458.
- [2] Andrikopoulos NK, Hassapidou MN, Manoukas AG., 1989. The tocopherol content of Greek olive oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 46: 503-509.
- [3] Awika JM, Rooney LW, Wu X, Prior RL and Zevallos LC., 2003. Screening methods to measure antioxidant activity of Sorghum (*Sorghum bicolor*) and Sorghum products. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 51: 6657-6662.
- [4] Benzie FFI, Strain JJ. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70-76.
- [5] Boskou D. 1996. Olive oil composition. (Boskou, D. ed.) Olive Oil: Chemistry and Technology, pp.52-83, AOCs Press, IL.
- [6] Erel O., 2004a. A novel automated direct measurement method for total antioxidant capacity using a new generation, more stable ABTS radical cation. *Clinical Biochemistry* 37: 277-285.
- [7] Erel O., 2004b. A novel automated method to measure total antioxidant response against potent free radical reactions. *Clinical Biochemistry* 37: 112-119.
- [8] Ghiselli A, Serafini M, Maiani G, Azzini E, Ferro-Luzzi A., 1995. A fluorescence-based method for measuring total plasma antioxidant capability. *Free Radical Biology and Medicine* 18: 29-36.
- [9] Gorinstein S, Beloso OM, Katrich E, Lojek A, Milan, C.Z., Miguel NG, Haruenkit R, Seo Park Y, Teck Jung S, Trakhtenberg S., 2003. Comparison of the contents of the main biochemical compounds and the antioxidant activity of some Spanish olive oils as determined by four different radical scavenging tests. *Journal of Nutritional Biochemistry* 14: 154-159.
- [10] Gustafsson IB, Vessby B, Ohrvall M Nydahl M., 1994. A diet rich in monounsaturated rapeseed oil reduces the lipoprotein cholesterol concentration and increases the relative content of n-3 fatty acids in serum in hyperlipidemic subjects. *American Journal of Clinical Nutrition* 59: 667-674.
- [11] Holasova M, Fiedlerova V, Smrcinova H, Orsak M, Lachman J, Vavreanova S., 2002. Buckwheat - the source of antioxidant activity in functional foods. *Food Research International* 35: 207-211.
- [12] Iqbal S., Bhanger MI, Anwar F. 2005. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of rice bran in Pakistan. *Food Chemistry* 93: 265- 272.
- [13] Karantonis HC, Antonopoulou S, Demopoulos C., 2002. Antithrombotic lipid minor constituents from vegetable oils. Comparison between olive oils and others. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 1150-1160.
- [14] Lee KY, Weintraub ST, Yu BP., 2000. Isolation and identification of a phenolic antioxidant from Aloe Barbadosensis. *Free Radical Biology and Medicine* 28: 261-265.
- [15] Litridou M, Linssen J, Schols H, Bergmans M, Posthumus M, Tsimidou M, Boskou D., 1997. Phenolic compounds in virgin olive oil: fractionation by solid phase extraction and antioxidant activity assessment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74: 169-174.
- [16] Mangas-Cruz, M.A, Martínez-Brocca M, Ortiz-Leyba C, Garnacho-Montero J, Pereira Cunill JL, Garcia-Luna, P.P., (2004). Olive oil in clinical nutrition. *Grasas y Aceites* 55: 76-83.
- [17] Mannino S, Buratti S, Cosio MS, Pellegrini N., 1999 Evaluation of the "antioxidant power" of olive oils based on a FIA system with amperometric detection. *Analyst* 124: 1115-1118.
- [18] Mclennan P., 1993. Relative effects of dietary saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acids on cardiac arrhythmias in rats. *American Journal of Clinical Nutrition* 57: 207-212.
- [19] Niki E, Noguchi N., 2000. Evaluation of antioxidant capacity. What capacity is being measured by which method? *Life* 50: 323-329.
- [20] Pellegrini N, Re R, Yang M, Rice-Evans CA., 1999. Screening of dietary carotenoids and carotenoid-rich fruit extracts for antioxidant activities applying the 2, 2'-azobis(3-ethylenebenzothiazoline-6-sulfonic) acid radical cation decolorization assay. *Methods in Enzymology* 299: 379-389.
- [21] Pellegrini N, Serafini M, Colombi B, Del Rio D, Salvatore S, Bianchi M, Brighenti F., 2003. Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. *Journal of Nutrition* 133: 2812-2819.
- [22] Prior RL, Wu XL, Schaich K., 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant

- capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 4290-4302.
- [23] Ramadan FM, Moerse JT., 2006 Screening of the antiradical action of vegetable oils. *Journal of Food Composition and Analysis* 19: 838-842.
- [24] Ou BX, Huang DJ, Hampsch-Woodill M, Flanagan JA, Deemer EK., 2002. Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: A comparative study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 3122-3128.
- [25] Scaccini C, Nardini M, D'aquino M, Gentili V, Di Felice M, Tomassi G., 2005. Effect of dietary oils on lipid peroxidation and on antioxidant parameters of rat plasma and lipoprotein fractions. *Journal of Lipid Research* 33: 627-633.
- [26] Skerget M, Kotnik P, Hadolin M, Hra A, Simoncic M, Knez Z., 2005. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. *Food Chemistry* 89: 191-198.
- [27] Velioglu YS, Mazza G, Gao L, Oomah BD., 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 4113-4117.
- [28] Wang H, Cao G, Prior RL., 1997. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 304-309.
- [29] Yu L, Haley S, Perret J, Harris M, Wilson J, Qian M., 2002. Free radical scavenging properties of wheat extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 1619-1624.
-

Research Paper / Araştırma Makalesi

Paketlenmiş Süt İçin Ambalaj Özelliklerinin Algılanan Önemi ve Satın Alma Davranışına Etkisi: İstanbul İli Örneği

Nihal Sütütemiz¹, Saim Saner Çiftyıldız², Faruk Anıl Konuk¹

¹Sakarya Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, İşletme Bölümü, Sakarya

²Sakarya Üniversitesi, Pamukova Meslek Yüksekokulu, İktisadi ve İdari Programlar Bölüm Başkanlığı, Pamukova, Sakarya
E-mail: ssaner@sakarya.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, paketlenmiş süt ürünü için tüketicilerce önemsenen ambalaj özellikleri ve ambalajın diğer ürün özellikleri arasındaki yeri incelenmiştir. Ayrıca ambalaj özelliklerinin satın alma davranışlarıyla ilişkisi araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, ambalajın önemine dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, ambalaj özelliklerinin tüketicilerce dikkate alınan ve önemsenen ürün özellikleri olduğu görülmüştür. Diğer yandan, ambalajın görsel özelliklerinin plansız satın alma davranışları ve ambalaj üzerindeki açıklayıcı bilgilerin tekrar satın alma niyeti üzerinde anlamlı etkilerinin olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ambalaj, Paketlenmiş süt, Satın alma, Yapısal denklem modelleri

Importance of Perception for Packaged Milk and Influence of Packaging on Purchasing Behavior of Consumers: A case study of İstanbul

ABSTRACT

In this study, packaging features and the importance of packaging among the other product attributes for packaged milk were investigated. Also the relationship between packaging features and purchasing behavior was analyzed. The results indicated that packaging has a significant influence on consumer purchasing behavior. Besides, different packaging features are important for the customers and the customers are considering the packaging features. Relationship between visual package attributes and repeat purchasing intension was found significant.

Key Words: Package, Packaged milk, Purchasing, Structural equation modeling

GİRİŞ

Hem ulusal, hem de küresel alanda giderek yoğunlaşan rekabet, firmaların ürettikleri ürünlere yeni ve farklı özellikler katarak pazarda başarılı olma çabalarını gerektirmektedir. Bu anlamda ürüne farklılık katan, bunun da ötesinde ürünü raflarda sunan, ürünün ve markanın bir parçası haline gelmiş olan ambalaj, üreticilerin ve tüketicilerin giderek daha da fazla önem verdikleri bir konu haline gelmektedir. Bir başka ifadeyle, sürdürülebilir rekabet avantajı sağlanması bakımından, ambalajın ürüne değer katan önemli bir faktör olduğunu söylemek mümkündür. Bu önem özellikle ambalajın satış noktasında tüketicilerle iletişimi sağlayan ve ürün seçimini etkileyen önemli bir faktör olmasından kaynaklanmaktadır [4].

Ambalaj özelliklerinin satın alma davranışına olan etkisi pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [8, 13, 16]. Ancak satın alma davranışı gibi anlaşılması ve

incelenmesi güç bir konunun araştırmacıların giderek daha fazla ilgisini çektiği ve bu olguya etki eden faktörlerin farklı ürünler ve yöntemler bağlamında ele alınması gerektiği görülmektedir. Ayrıca çeşitli ülkelerde tüketicilerin renk, şekil gibi ambalaj özelliklerine ilişkin köklü tercihlerinin olduğu ve önemli farklılıklar gösterdikleri literatürde belirtilmektedir [16]. Bu bilgiler ambalaj özelliklerinin farklı ülkeler ve ürünler bağlamında incelenmesinin gerekliliğine işaret etmektedir.

Ambalajın Önemi

Ambalaj sadece ürüne ait özelliklerin yansıtılmasında bir araç olarak karşımıza çıkmamaktadır. Bunun yanı sıra ürünün korunmasında, taşınmasında, ürünün maliyetini düşürmede fayda ve kolaylık sağlamaktadır [24]. Ancak asıl önemlisi, firmaların içinde buldukları rekabet ortamı, üretim süreçlerinde etkinliğin yanı sıra pazarlama faaliyetlerinde de başarılı olmayı kaçınılmaz

kılmaktadır. Bu bağlamda firmalar tüketicileri daha yakından tanıma zorunluluğuyla karşı karşıyadırlar. Bu açıdan bakıldığında tüketicilerin ürün seçim sürecinde hangi faktörleri göz önünde bulundurdukları yanıtlanması gereken önemli bir soru olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatür bilgileri incelendiğinde, psikolojik ve duygusal faktörlerin yanı sıra, ambalaj ve fiyat gibi dışsal faktörlerin de seçim sürecinde önemli rol oynadığı görülmektedir. Dolayısıyla ambalaj özellikle kalite göstergesi olarak önemli bir dışsal faktör haline gelmektedir. Hem çekicilik, hem de bilgi verme özelliğiyle kalite algılamasının gerçekleşmesinde katkı sağlamaktadır [8]. Bir başka ifadeyle tüketicileri satın alma konusunda etkilemektedir [6]. Böylece, ambalajın tüketiciler ve firmalar açısından önemini ortaya koyan faktörleri kısaca şöyle özetlemek mümkündür [4]:

- Geleneksel tutundurma yöntemlerinin önemi azalırken, ambalajın iletişim aracı olarak etkisi artmaktadır.
- Tutundurma yöntemlerinin önemi, geleneksel reklam araçlarından pazar ortamındaki tanıtım araçlarına doğru kaymaktadır.
- Tüketici bilincindeki marka farklılaştırmasının önemi azalmakta, buna karşın farklılaştırma ve tanımlama aracı olarak ambalajın önemi artmaktadır.
- Ürün kalitesi ve kaliteyi koruma gerekliliği artmaktadır.
- Ürün ve müşteri güvenliği gereksinimi artmaktadır.
- Ürün hakkındaki bilgilerin tüketiciye sunulması gerekliliği artmaktadır.
- Ambalaj sayesinde ürüne ilişkin artı değer oluşturmak mümkün hale gelmektedir.

Ambalajın önemini ortaya koyan faktörlerden belki de en önemlisi, giderek en etkin pazarlama iletişim araçlarından biri haline almasıdır. Çünkü, ambalaj tüm potansiyel müşterilere ulaşabilmektedir, tüketiciye karar verme aşaması gibi en gerekli bir anda ulaşmaktadır ve tüketiciler ürünle karşılaştıklarında doğru bilgiye ulaşmak için ambalajı incelemektedirler ve iletişim sürecine aktif olarak hazırdırlar [4]. Bu bağlamda ambalaj marka kimliğinin oluşturulmasında ve tüketicilere iletilmesinde en önemli uyarılardan biri haline gelmektedir ve tüketici-marka ilişkisinin güçlenmesine katkıda bulunmaktadır [18].

Ambalajın tüketicilerin ürünü kolayca fark edebilmeleri, uygun boyutta satın alabilmeleri gibi birçok faydası göz önüne alındığında, ambalaj özelliklerinin artık tüketiciler açısından bir "beklenti" haline geldiği görülmektedir [6]. Kalite, satış sonrası hizmetler, uygun fiyat gibi birçok unsuru içeren tüketici beklentileri, uygun ambalaj özellikleri gibi farklı bir boyutla karşımıza çıkmaktadır. Tüketici beklentilerinin karşılanması müşteri tatmini bakımından gerekli olduğundan, firmaların tüketicilerin beklendiği ambalaj özelliklerini uygulamaları kaçınılmaz hale gelmektedir.

Ambalajın Fonksiyonları

Ambalajı sadece ürünün taşınmasında kolaylık sağlayan bir unsur olarak ele almak yeterli görülmemektedir. Ambalajın tüketicinin ürünle karşılaştığında ilk göze çarpan ürün özelliği olduğunu unutmamak gerekir. Bu nedenle firmaların ambalajın fonksiyonlarını ve önemini iyi kavramaları ve müşterilerini en iyi şekilde tatmin edecek ambalaj özelliklerini uygulamaları gerekmektedir. Buna göre literatürde ambalajın kapsama, koruma, iletişim ve fayda sağlama olmak üzere dört önemli fonksiyonunun olduğu belirtilmektedir.

Kapsama özelliği ambalajın en temel fonksiyonu olarak görülmektedir ve dış koruma kabının özelliklerini içermektedir. Özellikle ürünün bir yerden bir yere nakli sırasında kolaylık sağlama ve ürünün güvenli ve kolay bir şekilde taşınabilmesini sağlayan bir fonksiyondur. Ambalajın koruma fonksiyonu ise dış etkilere karşı içindeki ürüne zarar gelmesini engelleme özelliği ile ilgilidir. Bu fonksiyon ambalajın materyali ve dış etkilere karşı koyabilme yeteneğine ilişkin özellikleri ile ilişkilendirilmektedir.

Tüketici ürün ambalajı ile karşılaştığında, ambalajın tüketicide geçmiş deneyimlerine dayalı bir yarar ya da ambalaja ilgili pozitif duygular uyandırması, ürünün satışını kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla, ambalajın iletişim fonksiyonu önem kazanmaktadır. Tüketici ürün ya da ambalajla karşılaştığında geçmiş deneyimlerine dayanarak kendisine ne tür bir yarar sağlayacağını değerlendirmektedir. Buna göre ambalaj kişiye doğru mesajı verebilmelidir. İletişimi sağlayan özellikler ise ürünün şekli, boyutu ve çeşidi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanı sıra ambalaj üzerindeki çeşitli grafikler, etiketler, mesajlar, ürünün markası ve ürünle ilgili diğer bilgiler ambalajın iletişim fonksiyonu ile ilişkilendirilen özellikler arasında yer almaktadır.

Fayda fonksiyonu ise ürün kullanımında ambalajın sağladığı kolaylık ile ilgili bir fonksiyondur. Açma, kapama, tekrar kullanma ve depolamada ambalajın sağladığı kolaylık tüketiciler tarafından önemsenen ambalaj özellikleri arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra geri dönüşümü olan ambalaj özelliği de fayda fonksiyonu içinde yer alan bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır [22].

Gıda Ürünlerinde Ambalaj Özellikleri

Ambalajın hem tüketiciler, hem de firmalar açısından algılanan önemi, tüketicilerin ambalajda görmek istedikleri özelliklerin incelenmesini giderek daha da önemli hale getirmektedir. Öyle ki, ambalajın günümüzde fiyat kadar önemsenen bir unsur haline geldiği görülmektedir [10]. Tüketiciler artık raflarda şaşırtıcı, ikna edici ambalaj fonksiyonları ve duygusal etkilerle bilgilendirilmek, inandırılmak, şaşırtılmak istemektedirler [14]. Literatürde tüketicilerin beklendikleri ambalaj özelliklerini inceleme amacıyla gerçekleştirilmiş birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu çalışmalar farklı ürün gurupları için farklı ambalaj özelliklerinin ön plana çıktığını göstermektedir. Bu nedenle ürün

gruplarına yönelik yapılan çalışmaların yanı sıra, belirli ürünler ele alınarak yapılmış çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Belirli ürünler bağlamında yapılmış bazı çalışmalarda elde edilmiş bulguları şöyle özetlemek mümkündür. Örneğin patates cipsi söz konusu olduğunda, ambalajın boyut, şekil ve renginin karar verme sürecinde oldukça etkili olduğu belirtilmektedir. Ambalajın yanı sıra fiyat, marka, lezzet ve kalitenin de önemsenen ürün özellikleri olduğu görülmektedir [18].

Şarap ürünü üzerine yapılan bir çalışmada ise tüketicilerin şişenin rengi, boyutu ve şeklinin yanı sıra etiket ve şişe mantarından da etkilendikleri gözlemlenmiştir [19]. Bunun yanı sıra paketlenmiş taze et ürünlerinin tercihinde de ambalajın önemli rol oynadığı görülmektedir. Etin rengi ve ambalajlanma biçimi satın alma kararını etkilemektedir [5]. Vişne suyu bağlamında yapılan bir çalışmada ise tüketiciler, içindeki ürünü görme imkânı sağlayan cam şişeyi tercih etmektedirler. Bunun yanında ambalajın doğal malzemeden üretilmiş, sağlam, geri dönüşümlü, kolay boşaltılabilen, tekrar kapatılabilen, kolay taşınabilen ve kullanımı kolay olması tüketiciler tarafından tercih edilmektedir [22]. Taze ve az işlenmiş kullanıma hazır yeşil bahar sebzeleri üzerine yapılan bir başka çalışmada ise ambalajın rengi, içindeki ürünün görülebilme özelliği ve ambalajın üzerindeki bilgiler ön plana çıkmaktadır. [6].

Bunun yanı sıra taze rendelenmiş havuç ürünüde ürün bilgilerinin satın alma niyeti üzerinde olumlu bir etkisi belirlenememekle birlikte, geliştirilmiş ve modifiye edilmiş gıda ürünlerinde etiket bilgilerinin önemli olabileceği vurgulanmaktadır [8]. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne (16.11.1997 tarih ve 23172 sayılı Resmî Gazete) göre ambalaj üzerindeki etiket ile gıda hakkında tüketicilerin bilgilendirilmesi yasal bir zorunluluktur. Paketlenmiş süt ürünüde ise yazılı olmayan ambalaj özelliklerinin satın alma sürecinde ihtiyaç hissetme aşamasında etkili olduğu, yazılı bilgilerin, bilgi toplama aşamasında satın alma davranışını etkilediği belirtilmektedir [4]. Tekrar satın alma niyeti açısından değerlendirildiğinde ise, literatürde tüketicilerin "belirli bir markaya değil, sütün yağ oranına bağlı oldukları" belirtilmektedir [13]. Bu ifade tüketiciler paketlenmiş süt satın alırken, ambalaj üzerindeki bilgilerin tüketicilerin tekrar satın alma niyetini etkilediğine işaret etmektedir. Konuyla ilgili literatürde gıda ürünleri söz konusu olduğunda, ambalaj üzerinde yer alan beslenme ile ilgili bilgilerin tekrar satın alma davranışını etkilediği belirtilmektedir [16]. Bu bağlamda etiket bilgilerinin görsel ambalaj özellikleri kadar olmasa bile, tekrar satın alma niyetini etkilediği görülmektedir.

Çalışmanın Amacı

Tüketicilerin tercih ettikleri ambalaj özelliklerinin incelendiği çalışmalara bakıldığında, farklı ürünlerde farklı ambalaj özelliklerinin dikkate alındığı göze çarpmaktadır. Bununla birlikte ambalajın diğer ürün özellikleri arasındaki yeri ve önemi de farklılık göstermektedir. Ancak çalışmaların ortak özelliğinin, ambalajın tüketiciler açısından önemli bir tercih nedeni

olduğu görülmektedir. Bu çalışmanın amacı ise, paketlenmiş süt ürünü bağlamında ambalajın ürün özellikleri arasındaki yerini ve tüketicilerin bu ürün açısından hangi ambalaj özelliklerini önemsediklerini incelemektir. Ayrıca ambalaj özellikleri ile satın alma davranışı arasında anlamlı ilişkilerin varlığını araştırmaktır. Böylece araştırmacıların ve firmaların dikkatlerini ambalajın tüketiciler bakımından önemine çekmektir.

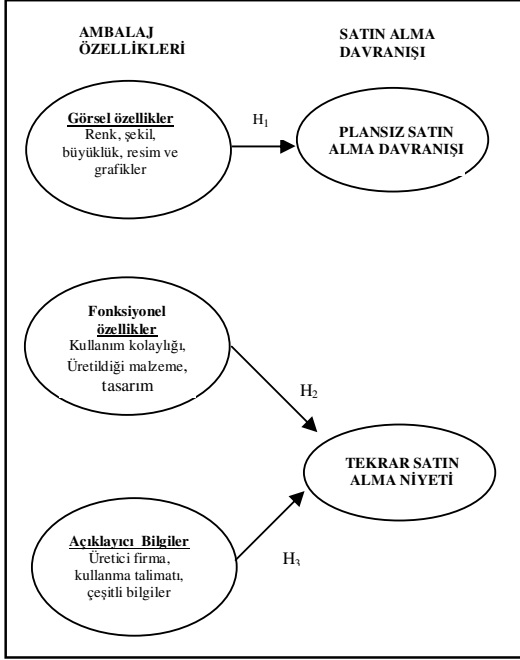
ARAŞTIRMANIN YÖNTEMİ

Bu çalışmada literatürde yer alan ve ülkemizde yapılmış birçok çalışmadan farklı olarak, ambalaj özellikleri sadece etiket ya da ambalajın sağlık yönünden değerlendirilmesi gibi belirli özellikler üzerine yoğunlaşmanın ötesinde, ambalajın literatürde belirtilen dört fonksiyonu da dikkate alınarak tüm ambalaj özellikleri aynı anda ve özel olarak paketlenmiş süt bağlamında incelenmiştir. Bu noktada örneğin gıda ürünleri genel olarak ele alınmamıştır. Bunun nedeni her bir gıda ürünü için farklı özelliklerin ön plana çıkma olasılığıdır. Bu ürünün seçilmesinde ana neden, tüketicilerce diğer gıda ürünlerine göre farklı ambalaj beklentileri içermesi ve tüketicilerin söz konusu ürün için farklı ambalaj özelliklerini önemseme olasılıklarıdır. Yukarıda belirtildiği gibi yabancı yayınlarda elde edilen bulgular bu konunun önemine işaret etmektedir. Buradan hareketle, araştırmada ele alınan ürüne göre, diğer ürün özellikleri arasında ambalajın yerinin ne olduğu, tüketicilerin hangi ambalaj özelliklerini önemsedikleri, ambalaj özellikleri ile satın alma davranışı arasında bir ilişkinin olup olmadığı sorularına yanıt aranmaktadır.

Literatüre bakıldığında, günümüzde farklı ambalaj özelliklerinin ön plana çıktığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada firma temsilcilerinin getirdikleri görüşler, günümüzde ambalaj eğilimlerinin daha küçük ebatlı ambalaj, ürünü koruma özelliği, kolay taşınabilirlik ve duygusal çekicilik üzerine yoğunlaştığını göstermektedir. Özellikle renk ve çekicilik duygusal tepki uyandırmaktadır [7]. Ayrıca, çalışmanın daha önceki bölümlerinde de belirtildiği gibi, özellikle ambalajın şekil ve renk, sağlamlık, şeffaflık gibi özelliklerinin satın alma kararını etkilediği görülmektedir [18, 19, 22]. Dolayısıyla, çeşitli ambalaj özelliklerinin satın alma davranışını etkileyen faktörler olduğu anlaşılmaktadır. Ancak yapılan bu çalışmalar genel olarak belirli deney guruplarının tercih ettikleri ambalaj özelliklerini yansıtmaktadır. Satın alma eyleminin şeklini göstermemektedir. Bu konudaki bilgiler incelendiğinde, şampuan, tuvalet kâğıdı gibi hızlı tüketilen ürünler için bu ürünleri satın alan tüketicilerin fazla araştırma yapmadan ve düşünmeden satın aldıkları ve genellikle seçim aşamasında görsel uyarılardan etkilendikleri ve alışveriş sırasında karar verdikleri belirtilmektedir [3]. Buna göre, tüketicileri görsel olarak uyaran ambalaj özelliklerinin tüketicilerin satın alma davranışını etkilediği söylenebilir. Bununla birlikte, ambalaj üzerindeki tarif ve bilgilerin müşteri sadakatini artırdığı yönünde görüşler de mevcuttur [17, 13]. Ayrıca yapılan çalışmalar, ambalaj üzerindeki beslenme bilgilerinin tekrar satın alma davranışını etkilediğini göstermektedir [16]. Buna göre farklı ambalaj

özelliklerinin farklı satın alma davranışlarına neden olduğu söylenebilir.

Böylece, araştırmanın modelini ve hipotezlerini aşağıdaki (Şekil 1) gibi ifade etmek mümkündür:



Şekil 1. Araştırma modeli (H₁: Ambalajın görsel özellikleri plansız satın alma davranışını etkiler, H₂: Ambalajın fonksiyonel özellikleri tekrar satın alma niyetini etkiler, H₃: Ambalajın üzerindeki açıklayıcı bilgiler tekrar satın alma niyetini etkiler)

Araştırmanın eksenini, paketlenmiş süt ürününü satın alan tüketicilerden oluşmaktadır. Çalışmada, kolayca örnekleme yönteminden [1] yararlanılmış ve örnekleme farklı demografik özellikler gösterdiği düşünülen İstanbul'un Kadıköy, Pendik, Avcılar ve Gaziosmanpaşa ilçelerinde ikamet eden tüketicilerden oluşturulmuştur. Yapılan pilot çalışmanın ardından, araştırmamıza katılmak isteyen 550 kişi örnekleme alınmıştır. Böylece, veri toplama amacıyla geliştirilen anketler Mart-Nisan 2008 tarihlerinde, araştırmaya katılmak isteyen kişilere uygulanmıştır. Anlaşılamayan ve boş bırakılan soruların fazla olduğu anketler elenerek, 435 anket değerlendirmeye alınmıştır.

Ankette katılımcıların demografik özelliklerini belirlemeye yönelik soruların yanı sıra, hangi ürün özelliklerini daha fazla önemstediklerini, hangi ambalaj

özelliklerini, hangi etiket bilgilerini önemstediklerini ve hangi açma kapama yöntemini tercih ettiklerini belirlemeye yönelik sorulara yer verilmiştir. Ambalajın fonksiyonları dikkate alındığında [kapsama, koruma, iletişim ve fayda sağlama], belirli bir ambalajın tercihi "kapsama ve koruma", etiketleme bilgileri "iletişim", açma kapama yöntemi ve ambalajın geri dönüştürülebilmesi gibi özellikler ise "fayda sağlama" fonksiyonlarını inceleyen ambalaj özellikleridir. Bu bağlamda tüketicilerin ambalajın fonksiyonları bakımından önemstedikleri tüm özellikler incelenmiştir. Bununla birlikte ankette satın alma davranışına ilişkin sorulara da yer verilmiştir. Böylece tercih edilen belirli ambalaj özellikleri ile satın alma davranışı arasında anlamlı ilişki olup olmadığı incelenmeye çalışılmıştır. Katılımcıların fiyat, kalite, ambalaj gibi hangi ürün ve ambalaj özelliklerini öncelikli olarak tercih ettiklerini belirlemeye yönelik ifadeler literatürdeki çalışmalardan adapte edilmiştir [4, 10]. Satın alma davranışına ilişkin ifadelerin oluşturulmasında ise farklı bir çalışmadan yararlanılmıştır [23]. Ayrıca ürünle ilgili bilgi içeren etiket bilgileri ve ürün kullanımında kolaylık sağlayan açma kapama yöntemi ile ambalaj şekli tercihinin yönelik ifadeler her bir ürün için satış noktalarında ve firmaların internet sayfaları incelenerek ayrı ayrı belirlenerek hazırlanmıştır. Elde edilen veriler SPSS 15.0 paket programı ile AMOS 7.0 kullanılarak analiz edilmiştir.

VERİ ANALİZİ VE BULGULAR

Bu çalışmada, paketlenmiş süt ürününün satın alınmasında ambalajın önemi ve tüketiciler tarafından önemli görülen ambalaj özelliklerinin belirlenmesi ve söz konusu özelliklerin satın alma tutum ve davranışlarına etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, öncelikle araştırmaya katılan deneklerin çoğunluğu kapsayan demografik özelliklerine değinilecektir. Katılımcıların yaklaşık %57'si kadındır. Yaklaşık olarak %67'sinin yaşı 19-35 arasındadır. Yaş grupları açısından değerlendirildiğinde örneklemin yarısından fazlasının genç tüketicilerden oluştuğu görülmektedir. Meslek grupları açısından ise, katılımcıların yaklaşık %25'i ev hanımı, %12'si memur, yaklaşık %17'si öğrenci, %25'i işçi ve serbest meslek sahibidir. Eğitim durumu değerlendirildiğinde, katılımcıların yaklaşık %39'unun lise ve yaklaşık %40'ının ön lisans ve üzerinde eğitim seviyesinin olduğu görülmektedir. Gelir açısından, ankete katılanların yaklaşık %56.5'i 501-1500 YTL, %23.5 ise 1500-2500 YTL gelir aralığındadır. Katılımcıların %53.1'i evlidir. Ankete katılanların %27.3'ünün aile büyüklüğü 5 kişi ve üzeri, %38.8'i 4 kişi, %21.6'sı 3 kişi, %9.4'ü 2 kişidir.

Tablo 1. Katılımcıların demografik özellikleri

Özellik	F	%	Özellik	F	%
Cinsiyet			Meslek		
Kadın	244	56.6	İşçi	52	12.4
Erkek	187	43.4	Memur	50	11.9
Yaş			Emekli	27	6.4
18 ve altı	11	2.6	Tüccar	9	2.1
19-25	157	36.9	Ev Hanımı	104	24.8
26-30	69	16.2	Serbest Meslek	52	12.4
31-35	56	13.2	Öğrenci	73	16.8
36-40	36	8.5	Çalışmıyor	33	7.9
41-45	42	9.9	Diğer	20	5.3
46-50	32	7.5	Eğitim Durumu		
51-55	13	3.1	İlköğretim	94	22.6
56-60	7	1.6	Lise	161	38.7
61 ve üstü	2	0.5	Önlisans	121	29.1
Medeni Durum			Lisans	35	8.4
Bekar	202	46.9	Yüksek Lisans ve Doktora	5	1.2
Evli	229	53.1	Aile Büyüklüğü		
Gelir			Tek Kişi	12	2.8
500 YTL ve altı	25	5.9	2 Kişi	40	9.4
501-1500 YTL	238	56.5	3 Kişi	92	21.6
1501-2500 YTL	99	23.5	4 Kişi	165	38.8
2501-3500YTL	30	7.1	5 Kişi ve üzeri	116	27.3
3501-4500 YTL	20	4.8			
4501 ve üstü	9	2.1			

Katılımcıların paketlenmiş süt satın alırken hem anlık görsel etkilenmelerine, hem de ürünle ilgili geçmiş deneyimlerine dayanarak en önemli gördüğü üç özellik belirlenmeye çalışılmış ve ambalajın bu özellikler arasındaki yeri belirlenmek istenmiştir. Böylece, Tablo

2'deki bulgulara ulaşılmıştır. Tabloda yer alan frekanslar, paketlenmiş süt satın alırken söz konusu özellikleri en önemli gören [birinci sırada seçen] katılımcı sayısını vermektedir.

Tablo 2. Katılımcıların paketlenmiş süt satın alırken önemli gördüğü özellikler

Özellikler	Frekanslar	Ağırlıklı Puan*
Kalite	108	593
Son kullanma tarihi	97	476
Fiyat	52	349
Ambalaj	71	276
Marka	23	263
Miktar	6	96
Koku	10	87
Tavsiye	19	84
Reklam	17	82
Satın alma alışkanlığı	11	62
Ürünün içeriği [meyve aroması, vitamin katkısı, yağ oranı vs.]	4	60
Tat	15	48
Yeni bir ürün olması	3	24

*Ağırlıklı puanlar her bir özellik için, önem sırası tersine kodlanarak ve frekansları ile çarpılıp toplam değeri alınarak hesaplanmıştır [Örneğin; Kalite için: 1.önem düzeyi 3 ile, 2. önem düzeyi 2 ile ve 3. önem düzeyi 1 ile tersine kodlanmış ve frekansları ile çarpılıp toplanmıştır: [[3*108]+[2*103]+[1*63]=593]

Bulgular değerlendirildiğinde, katılımcıların paketlenmiş süt satın alımlarında en önemli gördükleri faktörler kalite başta olmak üzere, sırasıyla son kullanma tarihi, fiyat, ambalaj ve markadır. Görüldüğü gibi, önemli görülen faktörler sıralamasında ambalaj üst sıralarda yer almakta hatta markanın önüne geçmektedir. Bu bağlamda, katılımcıların ambalaj özelliklerinden hangilerini önemli gördükleri tespit edilmeye çalışılmış ve Tablo 3'deki bulgulara ulaşılmıştır. Ağırlıklı puanlar,

ambalajın sağlıklı olmasının en önemli özellik olarak görüldüğünü ortaya koymaktadır. Bunu ambalajın ürünü koruma özelliği, açıldıktan sonra tekrar kapanabilme özelliği ve ambalajı açma yöntemi izlemektedir. Bu özellikler, tüketicilerin süt ürünü satın alımlarında öncelikle sağlık faktörünü düşündüklerini göz önüne sermektedir. Daha sonra ise ambalajın açma yöntemi değerlendirilmektedir.

Tablo 3. Paketlenmiş süt için önemli bulunan ambalaj özellikleri

Özellikler	Frekanslar	Ağırlıklı Puan*
Sağlıklı olması	137	688
Ürünü koruma özelliği	84	425
Açıldıktan sonra tekrar kapanabilme özelliği	44	318
Ambalajı açma yöntemi	74	263
Dayanıklılığı	15	207
Etiket bilgileri	19	150
Ambalajın şekli	25	106
Ergonomiklik [kullanımının kolay olması]	6	81
Yeniden dönüştürülebilir [Doğa dostu] malzemeden yapılmış olması	2	76
Taşımada kolaylık sağlaması	10	58
Büyüklüğü	3	42
Yenilikçi olması	4	38
Ürünün fiyatını düşürücü etkisinin olması	2	38
Üzerindeki grafik, şekil ve resimler	4	35
Başka bir amaçla tekrar kullanılabilmesi	2	33
Rengi	3	33
Görünüşünün çekici olması	3	28

Buradan hareketle, tüketicilerin paketlenmiş süt ürünü ambalajında hangi açma kapama tekniğini tercih ettikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Tablo 4, bu konudaki tüketici tercihlerini göstermektedir.

Tablo 4. Katılımcıların paketlenmiş süt ambalajında tercih ettikleri açma kapama yöntemleri

Açma Kapama Yöntemi	Frekans	%
Çevrilebilir kapak	286	66.7
Yırtarak ya da keserek açma	20	4.7
Folyo kapak	48	11.2
Bastırıp çekmeli plastik kapak	46	10.7
Farketmez	29	6.7

Bulgulardan, katılımcıların yaklaşık %67'sinin ambalajda çevrilebilir kapağı tercih ettiği görülmektedir. Bu yöntemde, kapağın açıldıktan sonra yeniden kapanabilme özelliği olduğundan ürünün saklanması da kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Bastırıp çekmeli olarak tanımlayabildiğimiz plastik kapakların da açıldıktan sonra tekrar kapanma özelliğinin olmasına rağmen tüketiciler, bu tür kapağı fazla tercih etmemektedirler. Diğer yandan cam şişelerin kapanmasında kullanılan folyo kapaklar da tercih edilmektedir. Bu tür kapakları tercih eden tüketicilerin sütü cam şişede satın almak istediği düşünülmektedir. Çalışmada ayrıca, tüketicilerin paketlenmiş süt ürününü hangi tür ambalajda satın almak istedikleri incelenmiş ve Tablo 5'teki sonuçlara ulaşılmıştır.

Tablo 5. Paketlenmiş süt ambalaj türlerindeki tercihler

Ambalaj Türü	Frekans	%
Plastik şişe	80	18.7
Karton kutu	176	41.2
Cam şişe	123	28.8
Keserek açılan plastik torba	10	2.3
Üzerinde kapağı olan plastik torba	21	4.9
Üzerinde pipeti olan karton kutu	17	4.0

Bulgular, çoğunluğu kapsayan katılımcıların %41'inin paketlenmiş süt ambalaj tercihlerinde karton kutuyu, yaklaşık %29'unun da cam şişeyi tercih ettiklerini göstermektedir. Katılımcıların yaklaşık %19'u ise plastik şişeyi tercih etmektedir.

Tüketiciler açısından paketlenmiş süt ürünü ambalajında yer alan bilgilerin ne düzeyde önemli olduğu da belirlenmiş ve Tablo 6'daki bulgulara ulaşılmıştır. Bulgular, ambalaj üzerindeki bilgilerden sütün üretim ve son kullanma tarihinin en fazla önemsendiğini göstermektedir. Ayrıca ürünün markası, kalite standardına yönelik işaretin bulunması ve üretici firma adı da tüketiciler açısından oldukça önemli görülmektedir. Buradan, katılımcıların ürünün sağlıklı ve güvenilir bir ürün olup olmadığına yönelik bilgi almak istediklerini göstermektedir. Tablo 8'deki bulgular da sağlık açısından katılımcıların ne kadar duyarlı olduklarına işaret etmektedir. Diğer yandan, tüketici danışma merkezi telefonu ve üretim yerine ait bilgilerin ise yeterince önemli görülmediği söylenebilir.

Tablo 6. Paketlenmiş süt ambalajında yer alan bilgilerin önem düzeyi

Ambalaj üzerinde yer alan bilgiler	Ortalama Önem Düzeyi
Üretim ve son kullanma tarihi	1.12
Üretici firma adı	1.86
Markası	1.64
Kalite belgesi işareti	1.65
Çevreye duyarlı olduğunu gösteren işaretler	2.03
Ürünün gramajı	2.12
İçindekiler listesi	2.14
Kullanım talimatı	2.33
Tüketici danışma merkezi telefonu	2.65
Üretim yeri	2.47

Ölçümler: 1=Çok önemli, 2=Önemli, 3= Ne önemli ne de önemsiz, 4= Önemsiz, 5= Hiç önemli değil

Katılımcıların paketlenmiş süt ürünü ve ambalajına yönelik bazı ifadelerle katılım düzeyleri belirlenmeye çalışılmış ve Tablo 7'deki bulgulara ulaşılmıştır. İfadelere katılım düzeyleri değerlendirildiğinde,

katılımcıların özellikle ürünün markasına önem verme, ambalajın kullanım kolaylığına sahip olmasını önemseme ve ambalajın üretildiği malzemeyi dikkate alma eğilimlerinin olduğu görülmektedir.

Tablo 7. Katılımcıların Paketlenmiş Süt Ambalajına Yönelik İfadeleri Değerlendirmeleri

İfadeler	Ortalama Katılım Düzeyi
Ambalajın rengine önem veririm	2.92
Ambalajın üzerindeki resim ve grafikler ilgimi çeker	2.97
Ambalajın büyüklüğünü [litre] dikkate alırım	2.07
Ambalajın şekli tercihim üzerinde etkilidir	2.53
Ambalajın üretildiği maddeyi [cam, plastik vb.] önemserim	1.77
Ürünün markası benim için önemlidir	1.73
Üretici firma paketlenmiş süt tercihimde etkilidir	2.00
Ambalaj üzerindeki bilgileri dikkate alırım	2.01
Ambalajların üzerinde kullanma talimatlarına yer verilmelidir	2.05
Ambalaj kullanım kolaylığına sahip olmalıdır	1.75
Ambalaj çevre dostu malzemeden üretilmiş olmalıdır	1.95
Ambalajın yeni teknoloji ile üretilmiş olması önemlidir	2.06
Paketlenmiş süt ambalajı sıradan bir ambalaj da olabilir	3.49

Ölçümler: 1=Tamamen katılıyorum, 2=Katılıyorum, 3= Ne katılıyorum ne de katılmıyorum, 4= Katılmıyorum, 5= Hiç katılmıyorum [Cronbach Alfa=0.715]

Paketlenmiş Süt Ambalaj Özellikleri ile Satın Alma Davranışı Arasındaki İlişkiler

Satın alma davranışlarına yönelik ifadeler ve katılımcıların bu ifadelere verdikleri cevapların

ortalamarı Tablo 8'de yer almaktadır. Tabloda yer alan ilk iki ifade plansız satın alma davranışını, son üç ifade ise tekrar satın alma niyetini ölçmektedir.

Tablo 8. Paketlenmiş Süt İçin Satın Alma Davranışları

Satın Alma Davranışlarına Yönelik İfadeler	Ortalama Katılım Düzeyi
Genellikle daha önce almayı tasarlamadığım paketlenmiş sütü satın alırım	2.69
Market içindeyken genellikle o anda karar verdiğim paketlenmiş sütü satın alırım	2.86
Markete girmeden önce aklımda olan paketlenmiş sütü satın alırım	2.24
Eğer bir markayı beğenirsem aynı markayı satın almaya devam ederim	1.87
Paketlenmiş süt satın alırken her zaman belirli markaları tercih ederim	2.00

Ölçümler: 1=Tamamen katılıyorum, 2=Katılıyorum, 3= Ne katılıyorum ne de katılmıyorum, 4= Katılmıyorum, 5= Hiç katılmıyorum

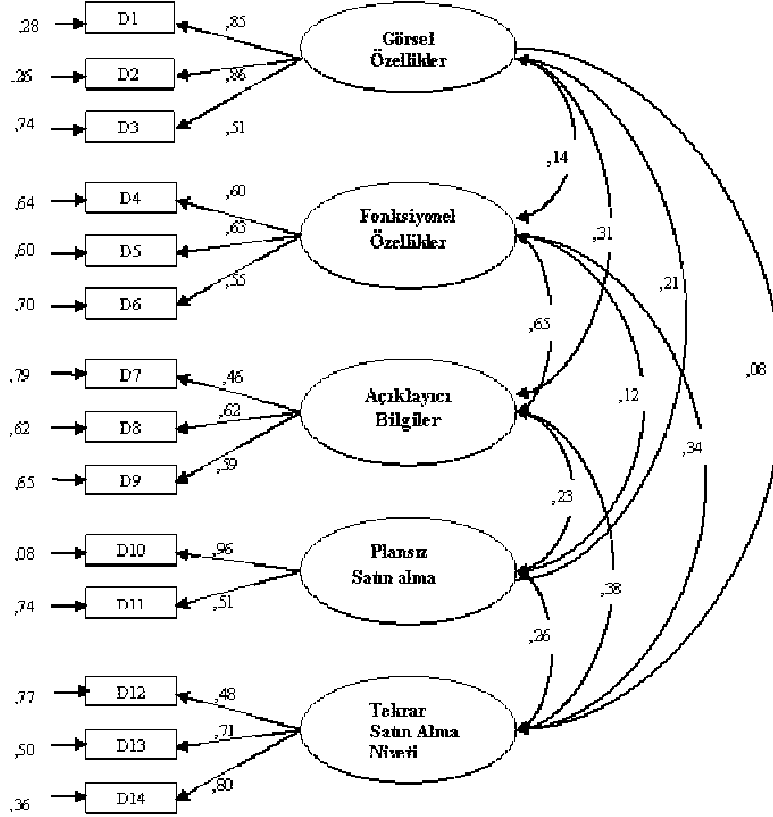
Bulgular genel olarak değerlendirildiğinde, katılımcıların belirli bir paketlenmiş süt markasına bağlı oldukları görülmektedir.

Ambalaj Özellikleri ile Satın Alma Davranışları Arasındaki İlişkinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada araştırma modelinde yer alan, paketlenmiş süt ambalaj özellikleri ile katılımcıların satın alma davranışı arasındaki ilişkiler, yapısal denklem

modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu bağlamda, öncelikle Şekil 1'de yer alan araştırma modeli, elipslerle gösterilen gizil değişkenlerin (faktörlerin) ilgili değişkenlerce ne oranda temsil edildiği ve gizil değişkenler arası korelasyonların araştırıldığı ölçüm modeli ile sınanmaya başlanmıştır. Böylece Şekil 2'de,

beş gizil değişken ve on dört göstergeden oluşan ölçüm modelinin standartlaştırılmış regresyon ağırlıkları, hata oranları ve gizil değişkenler arası korelasyon katsayıları yer almaktadır. Tablo 9'da ise ölçüm modelinin uyum indeksleri verilmektedir.



Şekil 2. Ölçüm modeli (D1: Ambalajın rengi, D2: Ambalajın üzerindeki resim ve grafikler, D3: Ambalajın şekli, D4: Ambalajın kullanım kolaylığı, D5: Ambalajın çevre dostu malzemeden üretilmiş olması, D6: Ambalajın yeni tasarım ile üretilmiş olması, D7: Üretici firma bilgileri, D8: Ambalaj üzerindeki diğer bilgiler, D9: Ambalaj üzerindeki kullanma talimatı, D10: Daha önceden tasarlanmamış satın alım yapma, D11: Satın alım anında karar verme, D12: Daha önceden tasarlanmış satın alım yapma, D13: Aynı markayı satın alma, D14: Her zaman belirli markaları satın alma). Standartlaştırılmış regresyon katsayıları $\alpha=0.05$ düzeyinde anlamlıdır.

Model yapı geçerliliği (benzeşim geçerliliği (convergent validity) ve ayırt etme geçerliliğinden (discriminant validity) yararlanılarak hesaplanmaktadır) açısından ele alındığında, uyum indekslerinin tatmin edici olduğu ve tahmin edilen regresyon ağırlıklarının da yeterince yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla modelin benzeşim geçerliliğinin sağlandığını söylemek mümkündür [21]. Diğer yandan, gizil değişkenler arası korelasyonlar, önerilen ilişkinin yönüne ve gücüne ilişkin

bilgi verirler. Şekilde yer alan bütün korelasyonlar $\alpha=0.05$ düzeyinde anlamlıdır. Söz konusu korelasyon katsayıları, her bir gizil değişkenin ayrı bir yapıyı temsil edip etmediğine yönelik, ayırt etme geçerliliğinde (discriminant validity) kullanılmaktadır [12]. Buna göre, gizil değişkenler arası korelasyonların en yüksekği 0.65'tir. Söz konusu değer < 0.85 olduğundan faktörler arası ayırt etme geçerliliği de sağlanmış olmaktadır [12].

Tablo 9. Ölçüm Modeli Uyum İndeksleri*

Uyum İndeksleri				
χ^2/sd	GFI	AGFI	CFI	RMSEA
3.167	0.939	0.904	0.886	0.071

* χ^2 : Ki-Kare; sd: Serbestlik derecesi; GFI: Goodness-of-Fit Index, AGFI: Adjusted-Goodness-of-Fit Index; CFI: Comparative Fit Index; RMSEA: Root Mean Square Error Approximation

Tablo 10'da, modelin güvenilirliğinin değerlendirilmesinde kullanılan Cronbach Alfa ve bileşik güvenilirlik (Composite Reliability [CR]) [9] katsayıları yer almaktadır. İçsel yapı tutarlılığının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan Cronbach Alfa değerinin ve Bileşik güvenilirlik katsayısının asgari 0.70 olması arzu edilmektedir [11]. Tablodaki bulgular değerlendirildiğinde, "fonksiyonel özellikler" ve "açıklayıcı bilgiler" gizil değişkenlerine ait ölçek güvenilirlikleri kabul edilebilir asgari değer olan 0.70'in altında elde edilmiştir. Literatürde söz konusu değer

yeni geliştirilen ölçeklerde 0.60 ve 0.50 düzeyinin dahi kabul edilebileceğini belirtmektedir [15]. Bu nedenle, elde edilen güvenilirlik katsayılarının kabul edilebilir olduğunu söylemek mümkün görünmektedir.

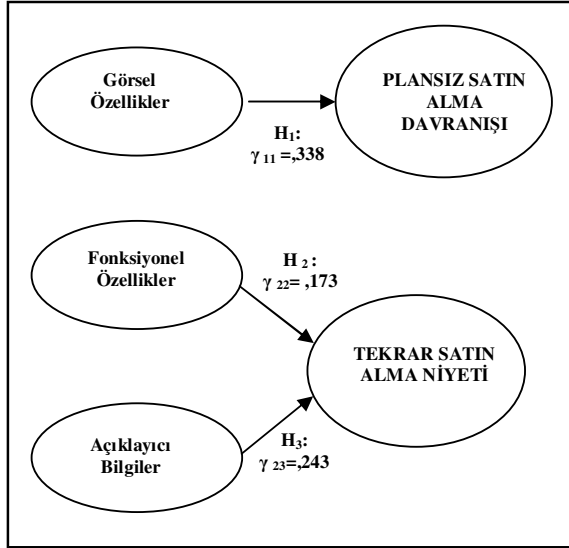
Ölçüm modeli geçerlilik ve güvenilirlik açısından tatmin edici sonuçlar verdiği için, söz konusu modelde yer alan değişkenler ile yapısal model [araştırma modeli] test edilmiştir. Bu bağlamda, araştırma modeli uyum indeksleri ve yapısal katsayıların anlamlılığı açısından değerlendirilmiştir.

Tablo 10. İçsel tutarlılık için güvenilirlik indeksleri

Gizil Değişkenler	Bileşik Güvenilirlik*	Cronbach Alfa
Görsel Özellikler	0.794	0.775
Fonksiyonel Özellikler	0.620	0.622
Açıklayıcı Bilgiler	0.575	0.567
Plansız Satın Alma Davranışı	0.725	0.711
Tekrar Satın Alma Niyeti	0.708	0.699

*Bileşik güvenilirlik değerlerinin hesaplanmasında $(\sum \text{Standartlaştırılmış Regresyon Katsayıları})^2 / [(\sum \text{Standartlaştırılmış Regresyon Katsayıları})^2 + \sum \text{Hata Katsayıları}]$ formülü kullanılmıştır [9].

Şekil 3'te araştırma modeline ilişkin Yapısal Denklemler Modellemesi (YDM) analizi sonuçları sunulmaktadır. Katsayılar standartlaştırılmış değerler olarak verilmektedir. Modelin uyum indeksleri ise Tablo 11'de yer almaktadır.



Şekil 3. Araştırma modeli [yapısal model] YDM analizi sonuçları

Tablo 11. Araştırma modeli uyum indeksleri

Uyum İndeksleri				
χ^2/sd	GFI	AGFI	CFI	RMSEA
2.652	0.943	0.916	0.907	0.062

Uyum indeksleri modelin eldeki veriye mükemmel şekilde uyduğunu göstermektedir. Model uyumunun tatmin edici şekilde sonuçlanması, tahmin edilen yapısal katsayıların, hipotezlerin sınanması açısından değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Araştırmanın birinci hipotezinde (H_1) öngörüldüğü gibi, ambalajın rengi, şekli, üzerindeki resim ve grafik özellikleri gibi ambalajın görsel yönüne ilişkin özelliklerin, plansız olarak yapılan alışveriş üzerinde pozitif ve anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmüştür ($\gamma_{11} = 0.338$; $p < 0.000$). Böylece araştırmanın birinci hipotezi desteklenmiştir. Diğer yandan, ambalajın kullanım kolaylığı, üretildiği malzeme ve yeni tasarım olması gibi fonksiyonel özelliklerinin, tekrar satın alma niyeti üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür ($\gamma_{22} = 0.173$; $p < 0.128$). Bu bulgu, önerilen modelde H_2 hipotezinin desteklenmediği anlamına gelmektedir. Ambalaj üzerindeki üretici firma, kullanma talimatı ve çeşitli açıklayıcı bilgilerin tekrar satın alma niyeti üzerinde pozitif ve anlamlı bir etkiye sahip olduğu yönündeki üçüncü araştırma hipotezi (H_3) ise desteklenmiştir ($\gamma_{11} = 0.243$; $p < 0.039$).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Paketlenmiş süt ürünlerinin satın alınmasında ambalajın önemi, tüketiciler tarafından önemli görülen ambalaj özelliklerinin belirlenmesi ve ambalaj özellikleri ile satın alma davranışı arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada ulaşılan sonuçlara ilişkin değerlendirmeler şu şekilde sıralanabilir:

1. Katılımcıların ambalajlı süt satın alırken en çok önem verdiği unsurun söz konusu ürünlerin kalitesi olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda ambalajın kalite algılamasında önemli bir unsur olduğu düşünüldüğünde, firmalarca ambalaja yeterince önem verilmesinin gerekliliği açıktır. Paketlenmiş sütte önemli görülen faktörler sıralamasında ambalaj üst sıralarda yer almakta hatta markanın önüne geçmektedir. Dolayısıyla, tüketicilerin paketlenmiş süt tercihinde ambalajın etkili olduğu söylenebilir. Yukarıdaki veriler dikkate alındığında katılımcıların ambalajın büyüklüğünü ve kullanım kolaylığını görece daha fazla önemstedikleri görülmektedir. Bu bilgiden hareketle, raflarda

gördüğümüz firmaların sundukları ambalaj özelliklerindeki benzerlikler ambalajın yeterince ayırt edilmesini engellediği söylenebilir.

2. Katılımcılar tarafından önemli olarak değerlendirilen ambalaj özellikleri incelendiğinde ise, ambalajın sağlıklı olması en önemli olarak değerlendirilen ambalaj özelliği olduğu görülmektedir. Böylece katılımcıların sağlıklı ambalaj kullanımı konusunda oldukça bilinçli olduğu söylenebilir. Pazardaki paketlenmiş sütlerin ambalajları incelendiğinde, sağlıklı karton ve cam şişelerde sunulduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu özellikler tüketicilerin birinci derecedeki beklentilerini karşılamaktadır. Ayrıca ambalajın tekrar kapanabilme özelliğinin üçüncü sırada önemsenmesi de, katılımcıların ambalajı sağlık ve kullanım kolaylığı açısından değerlendirdiklerini göstermektedir. Ambalajın rengi, üzerindeki grafikler ve görünümünün çekici olması gibi görsel özellikler ise en alt sıralarda değerlendirilen özellikler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum, paketlenmiş sütün kolayda ve satın alım sırasında tüketicilerin üzerinde fazla düşünme ihtiyacı hissetmedikleri bir ürün olduğu halde, katılımcıların gıda ürünlerinde sağlığı öne çıkardıklarını görsel özellikleri ise yeterince önemsemediklerini düşündürmektedir.

3. Katılımcılara ambalajda yer alan hangi bilgileri önemsedikleri sorulduğunda ise alınan yanıtlardan, üretim ve son kullanma tarihinin en önemli bilgi olduğu görülmektedir. Gıda ürünü olması dolayısıyla bu bilginin önemsenmesi oldukça anlamlıdır. Katılımcıların ambalajla ilgili kendilerine yöneltilen çeşitli ifadelere verdikleri yanıtlar değerlendirildiğinde, “ürünün markası benim için önemlidir” ifadesinin katılım derecesi en yüksek ifade olduğu görülmektedir. Dolayısıyla verilen yanıtların marka bilgisini önemseme ve aynı markayı satın alma davranışına verilen yanıtlarla tutarlı olduğu görülmektedir. Çalışmada ele alınan ürünün, kolay ulaşılabilen ve sık satın alınan kolayda ürün olması dikkate alındığında, marka bağlılığının ve ambalajdaki marka bilgisinin önemsenmesinin ilginç bir sonuç olduğu söylenebilir. Ancak bu sonuçlar katılımcıların söz konusu ürünleri satın alırken çok fazla düşünme gereği duymadıklarını ve bir kez beğendikleri ve markasına güvendikleri ürünleri sürekli satın aldıklarını düşündürmektedir. Bununla birlikte, ambalaj ve markanın birbirine yakın önemde değerlendirilmiş olması, ambalaja da gereken önemin verilmesi gerektiğini göstermektedir.

4. Ambalajla ilgili çeşitli ifadeler verilen yanıtlar değerlendirildiğinde ise markanın ve özellikle ambalajın üretildiği maddenin önemsendiği görülmektedir. Bu yanıt öncesinde ambalajın sağlıklı olmasının en fazla önemsenen ambalaj özelliği olduğu dikkate alındığında verilen yanıtların tutarlı olduğu ve firmaların bu konuya özen göstermeleri gerektiği söylenebilir. Ancak katılımcılara paketlenmiş süt için hangi ambalaj türünü tercih ettikleri sorulduğunda karton kutu ve cam şişenin en fazla tercih edilen ambalaj çeşidi olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, market raflarında, katılımcıların yaklaşık üçte biri tarafından tercih edilen cam şişenin çok fazla yer almamasının firmalarca dikkate alınması gereken bir konu olduğunu söylemek

mümkündür. Ayrıca katılımcıların çevrelebilir kapakları en fazla tercih etmeleri, ambalajın kolaylık sağlama özelliğinin de tüketicilerce önemsenen bir özellik olduğunu göstermektedir.

5. Ambalaj özellikleri ile satın alma davranışları arasındaki ilişkiler incelendiğinde, ambalajın üzerindeki grafikler, rengi, şekli gibi görsel özelliklerinin, plansız satın alma davranışına etkisinin olduğu görülmektedir. Bu durum, belirli bir markaya bağlı olmayan tüketicilerin, satın alma esnasında ambalajın görsel özelliklerinden etkilendiklerini ve anlık etkilene sonucunda satın aldıklarını gösteren bir ilişki olarak değerlendirilebilir. Bu bulgular çalışmanın önceki bölümlerinde belirtilen literatür bilgileriyle örtüşmektedir ve araştırmanın ambalajın görsel özelliklerinin plansız satın alma davranışını etkilediğine yönelik H₁ hipotezini desteklemektedir.

6. Diğer yandan ambalajın fonksiyonel özelliklerinin tekrar satın alma davranışını etkilemediği, çalışmadan elde edilen bulgular arasında yer almaktadır ve araştırmanın ambalajın fonksiyonel özelliklerinin tekrar satın alma niyetini etkilediği yönündeki H₂ hipotezi desteklenmemektedir. Bununla birlikte literatürde belirtildiği gibi ambalaj üzerindeki açıklayıcı bilgilerin tekrar satın alma davranışı üzerinde etkisinin olduğu görülmektedir ve araştırmanın ambalajın üzerindeki açıklayıcı bilgilerin tekrar satın alma niyetini etkilediğine ilişkin H₃ hipotezi desteklenmiştir. Bu durumun paketlenmiş süt ürününün işlenmiş bir ürün olmasından ve bu nedenle tüketicilerin bu gibi ürünlerde yağ oranı, beslenme bilgileri gibi bilgileri önemsemediğinden kaynaklandığını, literatürdeki çalışmalarından da yararlanarak ifade etmek mümkündür [16, 13].

Araştırmadan elde edilen bulgular genel olarak değerlendirildiğinde, ambalajın satın alma davranışını etkileyen bir ürün özelliği olması, ele alınan ürün bağlamında belirli ambalaj özelliklerinin ve etiket bilgilerinin ön plana çıkması dikkat çekmektedir. Özellikle mağaza içi anlık karar sonucu gerçekleşen alışverişlerde ambalajın renk ve şeklinin ürün seçimini etkileyen önemli özellikler olduğu görülmektedir. Ayrıca ambalaj üzerinde yer alan bilgilerin tekrar satın alma davranışını etkileyen önemli bir özellik olduğu elde edilen bulgular arasında yer almaktadır. Bu nedenle, bu bulguların hızlı tüketilen ürünlerde firmaların ambalaj özelliklerini belirlerken daha dikkatli olmaları gerektiğine işaret ettiğini söylemek mümkündür.

Bu çalışmanın, firmaların ambalaj özelliklerine daha fazla önem vermeleri ve ambalajı ürünün pazarlanmasında önemli bir faktör olarak görmeleri açısından önemsenebilecek bilgiler içerdiği söylenebilir. Elde edilen bulguların bu tür çalışmaların firmalarca daha fazla uygulanmasını teşvik etmesi de beklenmektedir. Ayrıca her ürün için farklılık gösterebilecek ambalaj özelliklerinin farklı ürünlere yönelik çalışmaları gerektirdiği de açıktır. Buna benzer çalışmaların, derinlemesine mülakat gibi niteliksel çalışmalar ve anlık tüketici tepkilerini ölçebilecek deneysel çalışmalarla desteklenmesi ve genişletilmesi konunun daha iyi anlaşılması ve açıklanması

bakımından oldukça yararlı olacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, bu çalışmada elde edilen bulgular, araştırmamanın örneklemini ile sınırlıdır. Ancak ileride

yapılacak çalışmalara ışık tutması bakımından önemli sonuçlar içerdiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Altunışık R., Coşkun, R., Bayraktaroğlu, S., Yıldırım, E., 2004. Sosyal Bilimlerde Araştırma Yöntemleri. Sakarya Kitabevi, Sakarya.
- [2] Bagozzi, R. P., Yi, Y., 1988. On the evaluation of structural equation models. *Journal of Academy of Marketing Science*, 16(1): 74-94.
- [3] Brodersen, M., Manolova, P., 2008. Packaging Designs a Brand-Building Tool, Master thesis in International Marketing and Brand Management, School of Economics and Management, Lund University, Sweden.
- [4] Butkeviciene V., Stravinskiene J., Rütelione, A., 2008. Impact of consumer package communication on consumer decision making process. *Engineering Economics, Kauno Technologijos Universitetas*, 56 (1): 57-65.
- [5] Carpenter, C. E., Cornforth, D. P., Whittier, D., 2001. Consumer preferences for beef color and packaging did not affect eating satisfaction. *Meat Science* 57: 359-363.
- [6] Dantas, M. I. S., Minim, V. P. R., Deliza, R., Puschmann, R., 2004. The Effect of packaging on the perception of minimally processed products. *Journal of International Food & Agribusiness Marketing*, 16 (2): 71-83.
- [7] Denise, L., 2002. Private Label the Real cheese wiz: in a platter-full of double-digit gains, private label picks up share in 9 of 11 sub-categories. *Private Label Buyer*, May.
- [8] De Souza, E. A. M., Minim, V. P. R., Coimbra, J. S. R., Da Rocha, R. A., 2006. Modeling consumer intension to purchase fresh produce. *Journal of Sensory Studies* 22: 115-125.
- [9] Fornell, C., Larcker, D.F., 1981. Evaluating structural equation models with unobservable variables and measurement error, *Journal of Marketing Research*, 18: 39-50.
- [10] IRI Information Resources Inc., 2006. Neue Studie: Der Shopper 2006 am POS, Nürnberg, www.procarton.de/download.php?file=1404 -, 14.05.2009.
- [11] Hair, J.F. Jr., Anderson, R.L., Tatham, R.L., Black, W.J., 1998. *Multivariate Data Analysis*, Prentice Hall, New Jersey, USA.
- [12] Klein, R.B., 1998. *Principles and Practice of Structural Equation Modeling*. The Guildford Press, New York, USA.
- [13] Machine Design, 2003. "What did the package say to the consumer? Buy me!", *Machine Design*, September: 8.
- [14] Müller, S., 2006. Die Relevanz der Verpackung für die Kaufentscheidung, *IRI Information Resources GmbH*, www.faszinationfalttschachtel.de/download.php?file=1270, 08.05.2009.
- [15] Nunnally, J.C., 1978. *Psychometric Theory*, Mc.Graw Hill, New York, USA.
- [16] Nurmatjon, R., 2008. The most effective factor of packaging in consumer food product purchasing decisions. First International Business Conference, Dearborn Michigan USA.
- [17] Paperboard Packaging Alliance, 2004. Paperboard Packaging Transforms Itself for the New Consumer-Driven Value Chain, *A White Paper from the Paperboard Packaging Alliance*, www.afandpa.com, 11.08.2008.
- [18] Rex J., Wai S. ve Lobo A., 2004. An exploratory study into the impact of colour and packaging as stimuli in the decision making process for a low involvement non-durable product, ANZMAC Wellington, conference paper.
- [19] Rocchi, B., Stefani, G., 2005. Consumers' perception of wine packaging: a case study, *International Journal of Wine Marketing* 18(1): 33-44.
- [20] Sebastianelly, R., Tamimi, N., Rajan M., 2007. How shopping frequency and product type affect consumers' perceptions of e-tailing quality. *Journal of Business & Economic Research* 5(1): 89-100.
- [21] Terblance, N.S., Boshoff, C., 2006. Improved scale development in marketing, *International Journal of Marketing Research* 50(1): 105-119.
- [22] Whaling, A., M., 2007. The Effect of Packaging Attributes on Consumer Perception of Cherry Juice. Michigan State University, Department of Packaging, USA.
- [23] Zhao, Y., 2004. Differences Explained by Culture and Lifestyle in the Decision-Making Process of Chinese and American Young Adults, Faculty of the Graduate School, University of North Carolina at Greensboro, USA.
- [24] Zhu Wade, Bichen, 2006. The effects of including/excluding attributes on consumer choice: An empirical study of new food packaging, The University of Guelph, The Faculty of Graduate Studies, Canada.

Factors Affecting Polyphenol Content and Composition of Fresh and Processed Tea Leaves

Nihal Turkmen¹, Ferda Sari², Y. Sedat Velioglu²

¹Uludag University, Vocational School of Technical Sciences, Görükle Campus, Nilüfer, Bursa

²Ankara University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Ankara, Turkey
E-mail: velioglu@eng.ankara.edu.tr

ABSTRACT

Tea has been consumed literally for thousands of years and is recognized as a major source of polyphenols in human diet. Polyphenols comprising 20-40% of dry matter in young tea shoots are very important constituents of tea from an intrinsic quality point of view. They are responsible for the colour, flavour and brightness of tea. Recently, tea polyphenols have become a subject of intense studies by scientists throughout the world because of their health beneficial effects and potential uses. On the other hand, there are numerous factors affecting polyphenol structure of tea leaves, such as tea leaf variety, harvesting season, climate, processing method and analytical method. This review is presenting factors affecting polyphenol content and composition of in fresh and processed tea leaves, i.e., green and black teas.

Key Words: Leaf handling, Leaf age, Leaf variety, Harvest methods, Season, Processing

Taze ve İşlenmiş Çay Yapraklarındaki Polifenol İçeriği ile Dağılımına Etki Eden Faktörler

ÖZET

Binlerce yıldır tüketilmekte olan çay, diyetle polifenollerin ana kaynaklarından biridir. Polifenoller taze çay yapraklarında kuru maddenin %20-40'ını oluşturur ve çay kalitesinin en önemli öğelerinden biridir. Polifenoller çayın renk, lezzet ve parlaklığından sorumlu bileşiklerdir. Son yıllarda çayın sağlık üzerindeki olumlu etkilerinin ve potansiyel kullanım olanaklarının ortaya çıkmasından sonra çay polifenollerini üzerinde daha yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Çayın polifenol yapısını etkileyen çok sayıda faktör bulunmaktadır. Bunların başlıcaları çay yaprağı varyetesi, hasat dönemi, işleme yöntemi ve uygulanan analiz metotlarıdır. Bu makalede taze çay yapraklarının ve bunlardan işlenen yeşil ve siyah çayların polifenollerini üzerine etki eden faktörler irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yaprak toplama, Yaprak yaşı, Çay yaprağı varyetesi, Hasat yöntemi, Sezon, Proses

INTRODUCTION

Tea is the most widely consumed beverage worldwide and has become an important agricultural product [1]. It is generally consumed in one of three forms: green, oolong and black. Approximately 3.0 million metric tons of dried tea is produced annually, 20% of which is green tea, 2% is oolong, and 78% is black tea [2]. Brewed tea provides a significant source of phenolic compounds in the diet [3-5]. These compounds constitute up to 30% of the tea solids by weight [6-7]. Recently, tea is considered as a functional food because of reported beneficial effects on human health, in particular as an antioxidant [8-14], antimutagenic [15-19], anticarcinogenic [6, 20-22] and antibacterial [23-27]. Tea is now consumed throughout the world not just as a

popular beverage, but, because its extracts have been prepared in a variety of physical forms, for example, strong infusions, soft extracts and powders, it is now widely available in a range of food, beverage, and toiletry and cosmetic products [28]. The use of tea extracts in edible oil systems [11, 29-30] and cooked muscle foods [31-32] reduces the rate of peroxide accumulation, improving product stability.

Extensive studies have focused on health effects of green tea (GT). However, Leung *et al.* [33] reported that theaflavins (TFs) in black tea (BT) possessed at least the same antioxidant potency as catechins in GT and the conversion of catechins to TFs during fermentation in making BT did not alter their antioxidant activity significantly. Hodgson *et al.* [34] showed that

insignificant differences in antioxidant activity were found between BT and GT. Furthermore, BT had greater antimutagenic activity [16] and was more efficient chemopreventor against reactive oxygen and nitrogen species in comparison to GT [21].

The main polyphenol components of fresh and GT leaves are flavan-3-ols the so-called catechins which include epicatechin (EC), epigallocatechin (EGC), epicatechingallate (ECG), epigallocatechingallate (EGCG) and catechin (C) [16]. Flavonols and phenolic acids like gallic and cinnamic acids are found in fresh and GT leaves in trace amounts [35]. Main flavonols in tea leaves are quercetin, myricetin and kaempferols which are predominantly present as glycosides [28, 36]. During BT processing, the endogenous flavan-3-ols in fresh GT leaves undergo various oxidative reactions to produce stable components that include theaflavins (TFs), thearubigins (TRs) and other polymerization products [37]. Phenolic compounds of tea are closely associated with the sensory properties and hence the quality of a tea brew [39-39]. Catechins are colourless, water-soluble compounds and impart bitterness and astringency to GT infusion [36, 40]. In BT, orange-coloured TFs and brownish TRs are responsible for both the reddish color and the astringent effect [4, 28, 41]. TFs are also considerably important in predicting the quality of BT [42]. Tea polyphenols are strongly influenced by various factors such as variations in leaf variety, harvesting season, climate, processing method and analytical method [12, 36, 43-44]. Therefore, all these factors should be taken into consideration for the comparison of the reported results on tea polyphenols.

The aim of this work is to review factors that affect in polyphenols in fresh and processed tea leaves in the view recent findings.

POLYPHENOLS IN FRESH TEA LEAVES

Phenolic compounds in fresh tea leaves are composed of predominantly flavan-3-ols (catechins) and flavonol glycosides and phenolic acids [38, 45]. As seen in Table 1, the most significant groups of the polyphenols are catechins, which are benzo- γ -pyrone derivatives consisting of phenolic and pyrane rings (Figure 1) [46], and the major tea catechins are EGCG, EGC, ECG, EC, gallocatechin (GC) and C [47]. Catechins are generally water soluble and colorless compounds [48].

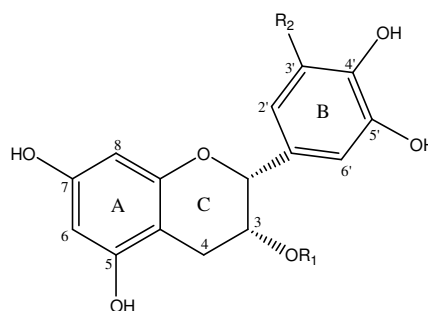
In fresh tea leaves, either EGC or EGCG was the dominant flavan-3-ol [49]. For 40 African tea clones, EGCG was the most abundant flavan-3-ol, which was followed by EGC. The other flavan-3-ols (C, EC and ECG) were much less abundant [42]. Similarly, Yao *et al.* [38] found that EGCG was the main flavan-3-ol in Australian fresh tea shoots, constituting up to 115 mg g⁻¹ of tea shoots on dry basis, followed by EGC (47.9 mg g⁻¹), ECG (40.7 mg g⁻¹) and EC (17.5 mg g⁻¹), respectively. In various Taiwan fresh tea leaves, the content of each catechin was in the following order: EGCG>EGC>ECG>EC>C [47]. The same order was also reported by Aucamp *et al.* [50]. The high levels of the first four catechins, in particular EGCG, are very

important to BT quality [35]. The reason is that these catechins lead to the formation of the major TFs responsible for BT quality attributes; however, other catechins are not precursors of the TFs [42, 51].

Table 1. Phenolic composition of the fresh tea flush (adapted from [48])¹

Component	Dry Weight (%)
Flavan-3-ols (catechins)	18-32
EGCG	9-14
EGC	4-7
ECG	2-4
EC	1-3
GC	1-2
C	0.5-1
Minor catechins	0.4-1
Flavonol glycosides	3-4
Proanthocyanidins	2-3

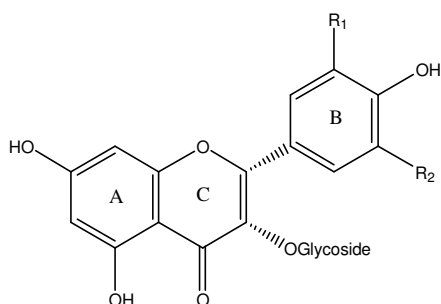
¹) Please refer to text for abbreviations



Epicatechin: R₁ = R₂ = H
 Epigallocatechin: R₁ = H; R₂ = OH
 Epicatechin-3-gallate: R₁ = Galloyl; R₂ = H
 Epigallocatechin-3-gallate: R₁ = Galloyl; R₂ = OH

Figure 1. Chemical structure of major flavan-3-ols present in tea leaves

Flavonols are predominantly present as glycosides rather than as their aglycones (non-glycosylated forms) [28, 36], with one, two or three carbohydrates attached to flavonol hydroxyl groups (Figure 2) [52]. They are structurally more stable than catechins [53]. There are three major flavonol aglycones in the fresh leaf: kaempferol, quercetin and myricetin. The glycosidic group may be glucose, rhamnose, galactose, arabinose, or rutinose [48]. Polyphenols in fresh tea leaves vary depending on the various factors. These are:



Kaempferol glycoside: $R_1 = R_2 = H$
 Quercetin glycoside: $R_1 = OH$; $R_2 = OH$
 Myricetin glycoside: $R_1 = R_2 = OH$

Figure 2. Chemical structure of flavonol glycosides present in tea

Leaf Handling

After harvesting, leaves must be transported with great care to the factory immediately to avoid any crushing or other damage. Rough handling may nullify the efforts careful plucking. This is because any leaf damage may initiate undesirable chemical and biochemical reactions at this early stage [35]. Green leaves start withering process from the moment it is plucked from the tea

bush. Overheating leaves causes more quality loss than physical leaf damage. Poor-handled leaves turn red due to the oxidation of catechins. Black tea made from red leaves have lower TFs content, which means reduction in quality [54].

Leaf Age

Shoots in tea manufacture are composed of a bud and three leaves on average. The distribution of the catechins within a shoot varies with the age of leaves [55]. According to Lin *et al.* [47], the content of total catechins is in the following order: young leaves (5.86%)>old leaves (2.15%)>stem (0.85%), and the content of individual catechins also varies with the age of leaves (Table 2). Similar results were reported by Caffin *et al.* [35]. On the other hand, Chen *et al.* [56] showed that EGCG decreased markedly between the bud and the fourth leaf, and EGC increased markedly between the bud and the sixth leaf; however, EC showed no significant change from the bud to the sixth leaf. Furthermore, Lin *et al.* [57] found that the levels of EGCG, EGC and EC in old tea leaves were higher than those in young leaves for different kinds of tea samples except for one kind of tea. With respect to BT manufacture, the TFs content reached a maximum with two leaves and a bud. But, additional leaves caused decrease in TFs levels, probably due to lower levels of polyphenols and polyphenol oxidase activity [58].

Table 2. Various catechin contents of different parts of of fresh tea plant (Wun-Yi variety) (adapted from [47])

Leaf component	Type of Catechins (% sample weight)				
	EGCG	EGC	ECG	EC	C
Young leaves	2.83	1.29	1.31	0.44	0.14
Old leaves	1.02	0.84	0.39	0.28	0.07
Stem	0.32	0.38	0.11	0.20	0.03

Seasonal variation

The content and distribution of catechins in fresh tea leaves may vary with the harvesting season. In a study by Caffin *et al.* [35], the levels of EGCG and EGC, the main catechin gallates in tea flushes, were higher in the leaves harvested in warmer months in Australia. In contrast, EGC was at higher levels in cooler months. The authors suggested that fresh leaves harvested during warmer months contained higher catechin gallate levels and had greater potential for making high quality BT than those harvested at other times of the year. Lin *et al.* [47] found that the amount of individual catechins in fresh tea leaves was higher in summer (avg. 5.25%) than in spring (avg. 3.77%) because the growth rate and metabolic activities of the leaves were higher in summer. Additionally, harvesting season can enhance the health effect of tea. Investigation the effect of manufacturing season on the antimicrobial activity of tea Chou *et al.* [59] found that the catechin content in tea leaves varied with season; and the tea product made from tea leaves harvested in summer exhibited the strongest antimicrobial activity due to the highest content of catechin.

Harvest method

Tea leaves are harvested by hand or shear plucking or mechanically from the field. The content of polyphenols in tea leaves varies depending on the harvest methods. In general, hand plucked fresh tea leaves contain higher levels of phenolic compounds than mechanically harvested leaves, which are usually more mature [35], and shear plucked leaves, which are more coarse and injured. Furthermore, tea made from hand-plucked leaves was found to be better than that obtained from shear-plucked leaves with respect to organoleptic evaluation [60].

Tea leaf variety

The content of individual catechins in fresh tea leaves varies with the tea clones [61-63]. Caffin *et al.* [35] reported that the distribution pattern of polyphenols varied a great deal among tea clones whereas the patterns appeared to be more or less fixed within a clone. Similarly, total polyphenols content in green leaves showed minimal variations within a same clone but significant differences among clones [49]. In a study by Wright *et al.* [64], among the 20 good and 20 poor quality tea clones, significant difference was observed in

the contents of EC, EGC and ECG, which are correlated with BT quality. The flavan-3-ol composition of GT leaves varied more among Kenyan tea clones, from 52.25 to 73.75 mg equivalent catechin g⁻¹ fresh weight, and either EGC or EGCG was the dominant flavan-3-ol present in fresh tea leaves [49]. Owuor and Obanda [63] reported that the distribution of the individual flavan-3-ols in green tea leaves may be more critical to theaflavin formation than total amounts of flavan-3-ols. Significant differences were also observed in individual theaflavin compounds except for theaflavin digallate contents in BTs from good and poor quality tea clones [42]. Besides polyphenols content, the content of PPO (polyphenol oxidase) enzyme content showed variation among different tea clones [61], which also influenced the final BT quality, and the ratio between PPO and its substrate (catechins) was used to characterize the potential quality of tea clones [65]. Tea clones may have different fermenting characteristics (e.g. slow or fast fermenting). Poor fermentability of some clones were still green after 90 min fermentation, implying that they would be more suited to GT production but in BT production slow and fast fermenting clones were mixed, and the extent of clone mixing was determined by the balance between yield (production) and quality (value) desired [66].

POLYPHENOLS IN GREEN TEA

Green tea, the non-fermented tea, is produced by inactivating enzymes in tea leaves at the onset to prevent oxidation of the leaf polyphenols [6]. A distinctive feature of GT processing is that leaves are never subjected to any possible condition of fermentation. Freshly harvested leaves are steamed immediately at 95-100 °C for 35-45 seconds to inactivate the enzymes, especially polyphenol oxidase. The steamed leaves are then rolled to make a slender pickle form followed by drying in current air of moderate temperature. The rolled and dried leaves are finally fired (roasted) and cut to prepare the final products by tea dealers [67].

Chemical compounds of GT including polyphenols differ very little from those fresh leaves [44]. Green tea polyphenols are composed of mainly catechins forming nearly 30% of the dry weight of the tea [3, 5, 36, 44]. Catechins are responsible for the unique taste of green tea, especially astringency [68]. EGCG is the most abundant catechin in GT, which is followed by EGC, ECG, EC, catechingallate (CG), GC and C, respectively [43, 47, 69-71]. However, it has been reported that the content of catechins was in the order of EGCG>EGC>EC>ECG>GC [72, 73] or EGCG>EGC>GC>ECG>C>EC [74]. The authors [72-74], also, indicate that EGCG is the dominant catechin in GT. The high concentration of EGCG can cause the greatest contribution to antioxidant activity of the GT nearly 30% of the total antioxidant activity [75]. This activity is attributed to the presence of an ortho-trihydroxyl group in B ring and a galloyl moiety at position 3 (Figure 1) [8, 46, 75]. Similar results were reported by Lin *et al.* [47]. However, in other

investigations, it was also stated that EC [76] or ECG [33] had the highest antioxidant activity among catechins. These different results are attributed to different test systems [47]. Another group of polyphenols in GT is flavonols, which make up to 3% of dry weight of tea leaves and predominantly present as glycosides [28, 36]. Main flavonols in tea are myricetin, quercetin and kaempferol [77, 78]. In general, quercetin content was the highest in GT, which is followed by kaempferol and myricetin, respectively. Only quercetin glycosides were reported to exhibit antioxidant activity [75]. But, antioxidant activity of quercetin aglycone is reduced by its sugar moiety [46], because quercetin includes the 3-hydroxyl group in the C ring, which enhances its antioxidant activity [79].

The content and the composition of GT catechins may vary with the species of tea plant, the season for harvesting [80], the conditions of processing [68], the variety of tea, the analytical method applied, especially extraction conditions, leaf age [38, 43, 81] and climate and growth conditions [44, 82]. In the manufacture of green tea, harvested fresh leaves are immediately subjected to heating or steaming treatment to inactivate the enzymes contained, especially PPO [67] which is the key treatment for processing green tea [83]. PPO inactivation inhibits the oxidation of catechins to form theaflavins and tearubigins [68]. However, during green tea processing, the content of total tea polyphenols may decrease to some extent (*ca.* 15%) in comparison with fresh leaves due to their oxidation, hydrolysis, polymerization and transformation [83]. Furthermore, tea catechin composition changes remarkably. For example, gallated catechins convert into non-gallated catechins through hydrolysis under humid and heating conditions [83]. Nishitani and Sagesaka [70] investigated the content of individual catechins of different types of GT (Table 3), and noted that catechin contents of the Matcha tea were lower than in the Sencha, probably due to shade cultivation of its raw leaves, which lowers biosynthesis of catechins. This phenomenon is related to the activity of phenylalanine-ammonialyase, which is a key enzyme in the biosynthesis of catechin B ring. When tea plant is covered (blocking out light), this enzyme activity decreases rapidly [84]. Perva-Uzunalic *et al.* [71] investigated the extraction efficiency of catechins of GT using different extraction set-ups, different aqueous and pure solvents and different temperatures and times. They demonstrated that the content of major catechins in GT extracts varied from approximately 280-580 g kg⁻¹ dry extract, with extraction efficiencies of major catechins varying from 61% to almost 100%. The effect of different extraction procedures (e.g. different solvents and times) on the catechin concentrations of GT was also shown by Sharma *et al.* [7] (Table 4). Furthermore, in a study by Goto *et al.* [69], Matcha and Sencha teas with two different grades were analyzed for catechin, and lower grade teas contained more catechins than higher grade ones.

Table 3. Comparison of catechin contents of Japanese and Chinese green tea samples (adapted from [70])

Type of catechin	Japanese GT (% of dry weight)		Chinese GT (% of dry weight)
	Sencha	Matcha	Gunpowder
EGCG	8.71	5.24	4.91
EGC	6.27	2.88	1.97
ECG	1.55	0.86	1.41
EC	0.97	0.45	0.43
GCG	0.09	<0.003	0.05
GC	<0.007	<0.007	<0.007
CG	0.02	<0.007	<0.007
C	<0.006	0.01	0.05

Table 4. Effect of extraction condition on the concentration of GT catechins (adapted from [7])

Extraction condition		Concentration (mg g ⁻¹ of dry weight)			
		EGC	EC	EGCG	ECG
Solvent	Methanol, 70%	33.0	9.5	59.2	3.58
	Methanol	12.5	1.0	36.0	2.0
	Acetone	4.0	1.0	13.0	1.5
Extraction time (min) (with 70% methanol)	10+10+10 ²	33.0	9.5	59.2	3.58
	30	1.5	0.30	50.0	2.50
	10	nd ¹⁾	nd	30.0	2.30
Ratio of solvent (with 70% methanol) (mL):solid(g)	250	12.11	nd	36.11	18.17
	150	15.13	0.091	50.67	11.32
	50	21.90	0.97	86.89	5.01

¹nd: not detected, ²three step extraction

POLYPHENOLS IN BLACK TEA

Black tea differs from GT in production process which influences the chemical constituents and taste of tea [12]. Black tea is manufactured in four distinct stages; withering, maceration or rolling, fermentation and drying (firing) [54]. During withering, the leaves take on a form facilitating the rolling process. This process results in disrupting the cell structure of the leaves, and the fermentation process then begins [85]. The fermentation stage involves an enzyme-catalysed oxidative reaction to the colored phenolic compounds. These brown coloured pigments formed during the fermentation process are the products of catechin oxidation [48]. The fermentation process is stopped by a blast of hot air in a "tray dryer" for orthodox manufacture or a "fluid bed dryer" for CTC (crush-tear-curl) to reduce the moisture content to 2.5% [86].

Of tea polyphenols, flavan-3-ols are significantly reduced during the fermentation process and are, therefore, either absent or present in low levels in black tea [75] (Table 5). In a study of Lin et al. [87] about the effect of fermentation on the levels of tea catechins, high degree (85.00%) of fermentation for black tea resulted in

a considerable decrease in EGCG (95.36%), EGC (73.61%) and EC (92.59%). The authors also reported that ECG, C and GCG were not detected after the fermentation process.

The major catechin oxidative products are TFs and TRs (Figure 3) [48] which give BT its characteristic color and taste [4,44,88]. The synthesis and the molecular structure of the TFs which comprise 0.3-2% of the dry matter of BTs [28] are well described [89]. TFs composition of BT is dominated by four TFs: simple theaflavin (TF-f), theaflavin-3-gallate (TF-3-g), theaflavin-3'-gallate (TF-3'-g), theaflavin-3-3'-digallate (TF-3, 3'-dg) [51]. A characteristic element of TFs structure is the seven-member benzotropolone ring. Other benzotropolone compounds in addition to the TFs were also identified in black tea, but in considerably smaller amounts [85]. However, TRs, constituting 30-60% of soluble solids of BT, are still poorly understood [42,90] since they are heterogeneous polymers of flavan-3-ols [41,44,91]. Three groups of TRs are defined: (i) SI, soluble in ethyl acetate; (ii) Sla, soluble in water and diethyl ether; (iii) SII, soluble in water [64, 92].

Table 5. Catechin concentration in different tea samples (adapted from [73])

Type of catechin	Concentration (mg 100 mL ⁻¹) ¹			
	Gunpowder green tea	Sencha green tea	Keemun black tea	Sri Lanka black tea
GC	2.57	2.81	0.4	1.57
EGC	29.7	36.2	0.9	1.84
C	0.69	1.41	nd	0.5
EGCG	32.6	28.8	0.95	1.16
EC	5.58	9.54	nd	1.45
GCG	0.51	1.02	nd	nd
ECG	4.26	4.92	1.19	2.92
Total catechins	76.00	84.60	3.44	9.43

¹: 3 g of tea leaves were brewed with 150 mL of boiling distilled water for 5 min, nd: Not detected

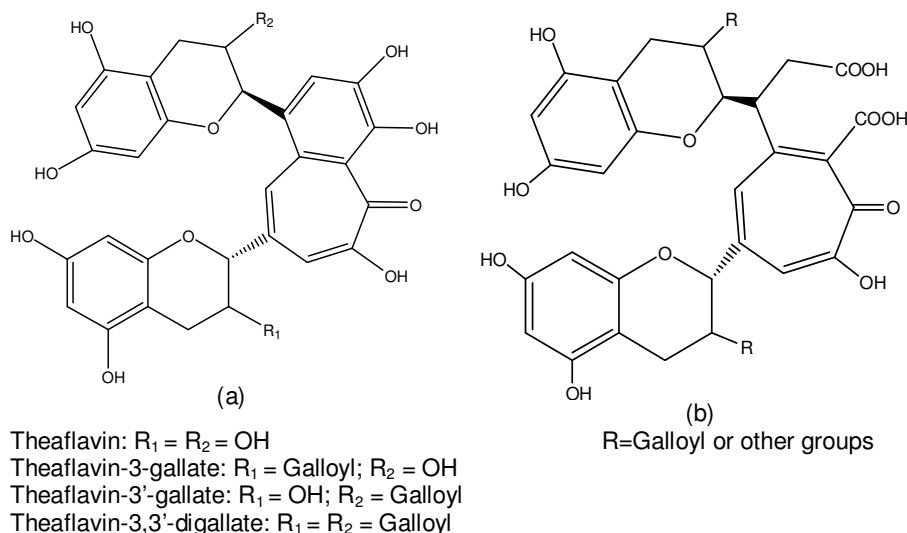


Figure 3. Chemical structure of theaflavins (a) and thearubigins (b)

Significant correlations between tea liquor sensory characteristics and total or individual TFs were reported in the literature [37, 41, 51, 63, 64, 93]. BT has been regarded, because of its low content of monomeric polyphenols, as having significantly weaker antioxidative properties compared to green tea. However, partial polymerization and other alterations occurring during fermentation of tea leaves did not diminish the antioxidative properties of black tea [85]. As mentioned before, TF compounds make an important contribution to antioxidative properties of BT. However; their effectiveness varies with each of the individual TFs. For example, Miller *et al.* [94] found that radical scavenging activity of these compounds decreased as follows: TF-digallate>TF-3'-g>TF-3-g>TF-f. Similar results were also obtained by Leung *et al.* [33] who demonstrated that antioxidant activity of individual TFs using human LDL oxidation as a model was in the following order: TF-digallate>TF-3'-g>TF-3-g>TF-f.

According to Wang and Helliwell [53], there was a difference in flavonol contents of different green and black teas, which was attributed to the different tea varieties, geographic location or agricultural conditions

(Table 6). However, the difference was not generally from tea processing, indicating that flavonols were not affected by PPO. This was also reported by other studies [85, 95]. Additionally, Stewart *et al.* [75] reported that flavonols were present in similar levels in GT and BT indicating that they are relatively stable during fermentation process. The authors, also, noted that three quercetin conjugates present in highest amounts in teas exhibited antioxidant activity whereas no antioxidant activity was associated with kaempferol conjugates. Hertog *et al.* [95] found that in black tea infusions quercetin (10-25 mg L⁻¹) was the major flavonoid, followed by kaempferol (6.3-17 mg L⁻¹) and myricetin (1.7-5.2 mg L⁻¹), respectively. Similarly, in the infusions of a range of black tea and its products seven quercetin, five kaempferol and two myricetin glycosides were present and quercetin glycosides were the major group in all samples (50-76% of the total) except in the China black tea Keemun where they represented only 36% of the flavonols. Kaempferol glycosides were also significant components in all teas [96].

Table 6. Content of flavonols in the leaves of different tea samples (adapted from [53])

Tea leaf	Concentration (g kg ⁻¹ dry leaves)		
	Myricetin	Quercetin	Kaempferol
<i>Green tea</i>			
Gunpowder	1.59	4.05	1.56
Zhejiang	0.93	2.84	2.38
Sencha	1.32	3.75	3.31
Longjing	0.83	1.79	2.41
<i>Black tea</i>			
Qimen	0.24	1.04	2.31
Ceylon	0.52	3.03	1.72

Main factors affecting the content and the composition of polyphenols in BT (e.g. clones, geographical locations, and climate) were similar to those for fresh leaves and GT. For instance, according to Ding *et al.* [97], the content of polyphenols in BT markedly varied with different producing areas such as Kenya, India and China (Table 7). Additionally, BT processing stages such as withering, rolling and fermentation play an important role in the structure of TFs. Since the TFs are very important to quality [98], the factors affecting TFs content of BT can also be considered important quality parameters. The effects of processing stages on polyphenols of BT are as follows:

Table 7. Catechin and TF contents of in black teas from different origin of production (adapted from [97])

Type of catechin or theaflavin	Concentration (g 100g ⁻¹ dry matter)		
	Assam	Broken Kenya	China
EGCG	1.21	0.84	0.36
EGC	2.72	2.21	1.23
ECG	1.03	0.74	0.28
EC	0.14	0.19	0.08
C	0.21	0.22	0.07
TF-f	0.16	0.11	0.07
TF-3-G	0.12	0.06	0.03
TF-3'-G	0.24	0.18	0.11
TF-3,3'-DG	0.31	0.12	0.08
Total TFs	0.83	0.47	0.29

Withering

The withering is actually partial drying of tea leaves, and it is carried out to condition the leaf physically for the next operation in rolling either in orthodox or any other rolling machine [99]. Shortly withered leaves produce tea with more brightness and briskness due to increase in TF formation [54]. During withering, excessive loss in green leaves moisture content (e.g. long time or high temperature) causes reduction in PPO activity of the leaves [100]. For example, as the moisture in the leaf decreases from 72.5 to 64.8 % TF levels in final BT declines by 16% [54]. Obanda *et al.* [37] reported that TF levels decreased with an increase in wither duration and so, the longer the wither duration the less bright

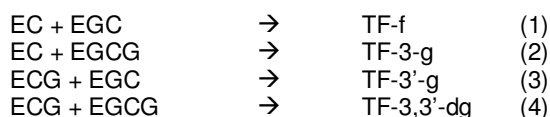
the BT liquors became. In addition, Sud and Baru [101] reported that the lowest values for TF and brightness were observed in rainy season teas, probably due to inconsistent and low degree of withering which decrease the PPO activity. On the other hand, a comparison of the fermentability of normally withered and freeze-withered leaves was carried out by Muthumani and Kumar [102], and it was reported that TF levels were higher while the liquor was brighter in leaves freeze-withered for 4h.

Rolling

Black tea is usually processed in two different ways, *orthodox* and *CTC* processing, and the main difference between them is the rolling phase of the fermentation process [103]. During rolling of tea leaves, leaves are macerated and cell structures are disrupted, which brings various enzymes into intimate contact with their substrates, the polyphenols [35, 65]. Enzymatic oxidation of catechins starts immediately after the leaves are damaged [88]. CTC teas, in general, have higher TF levels compared to orthodox teas because of quick and severe maceration of the leaf cells and rapid polyphenolic oxidation [104-105]. In other words, total catechin content of the CTC-manufactured black teas is lower as a function of the greater leaf disruption [106].

Fermentation

Fermentation is one of the critical steps in BT manufacture because of the significant chemical transformations occurring during this phase [58,107]. In fermentation stage, an enzymatic oxidation of the polyphenols, especially tea catechins, takes place, leading to the formation of TFs and TRs, which are responsible for the characteristics of BT liquors [93]. In BT production process, about 75% of catechins contained in tea leaves undergo enzymatic transformation consisting in oxidation and partial polymerization [85]. Enzymes involved in oxidation of catechins are mainly PPO and peroxidase (POD) [42]. PPO catalyzes oxidation of the *o*-dihydroxy and *o*-trihydroxy phenyl "B" rings of the substrate flavan-3-ols into highly reactive *o*-quinones derivatives [92]. The quinones from the oxidation of B-ring dihydroxylated catechins (EC and ECG) condense with quinones arising from the B-ring trihydroxylated catechins (EGC and EGCG) to give four different TFs (Equations 1-4) [41].



Another enzyme, POD, is responsible for the oxidative breakdown of TFs and the generation of TRs as well [92]. On the other hand, Sang *et al.* [91] showed that POD oxidized individual catechins into different types of dimers in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂). PPO activity of tea leaves widely varies with various parameters such as clone type, season, shoot component and process (Table 8). Lopez *et al.* [65]

investigated variations in the substrate level and enzyme activity of tea clones, and found that catechins and PPO showed variation, which influenced the final BT quality. According to the authors, the clones which recorded higher values of enzyme substrate ratio showed significantly higher levels of TFs.

Table 8. Variation in polyphenol oxidase (PPO) activity of tea leaves (adapted from [100])

Parameter	Leaves	PPO ¹
Clone	UPASI-3	46
	UPASI-9	36
	UPASI-17	29
	SA-6	14
	TRI-2024	39
	CR-6017	41
Shoot component	Bud and 1st leaf	39
	2nd leaf	34
	3rd leaf	31
	4th leaf	29
	Stem	9
Season	January-March	29
	April-June	38
	July-September	33
	October-December	35
Process	Fresh leaf	37
	Injured leaf	33
	Withered leaf	
	Soft	33
	Normal	30
	Hard	28
	Rehydrated	36
	Rolled leaf	35
	Fermented leaf	
	15 min	39
30 min	39	
45 min	34	
60 min	21	
Fired leaf		
1 min	24	
10 min	9	
20 min	4	
30 min	2	
Made tea (6-months old)	0	

¹: 1 unit= 1 µmol of catechin oxidized/min/g acetone powder.

During fermentation, the levels of individual TFs declined with increase in fermentation temperature. For example, BTs fermented at 20°C were more brisk and/or astringent than those made at 30°C due to higher amounts of individual TFs [41]. TFs are thought to partially transform into TRs during fermentation process [101]. Increasing fermentation duration may lead rise the levels of TFs at 22°C [37] and 26-28°C [58] fermentation temperatures quadratically. Muthumani and Kumar [108]

reported that during fermentation, the maximum TF level occurred at the 45th minute of fermentation and as the time progressed, TF declined slowly. Adjusting the pH of the fermenting tea from 5.5 to 4.5-4.8 resulted in an increase in TF levels and a reduction in TR levels, which may be due to lower turnover rate of formed TFs to TRs [35]. In an *in vitro* fermentation system, low oxygen (O₂) concentration inhibited the formation of TFs [55]. Similar results were also reported by Biswas et al. [109]. PPO enzyme oxidizes the gallated catechins (ECG and EGCG) more efficiently, resulting in their disappearance more rapidly compared to non-gallated species (EC and EGC). At the same time the gallated TFs are generated faster than the non-gallated ones [89]. Of these four catechins, the effects on PPO enzyme are different. While ECG and EGCG were responsible for enzyme inhibition others were not [42,55], because they had higher molecular weights and flexibility [63].

Drying

Drying is the final stage of tea processing, blocks the enzyme activity and reduces the moisture content to ~3 % in order to have better shelf-life of the final BT [110]. Caffin et al. [35] demonstrated that drying process led to decrease or slightly increase in individual phenolic compounds of fermented tea leaves depending on harvest season and type of phenolic compound. Also, residual activity of PPO was noted in the dried BT, which was expected to alter the quality of end-product on storage [100]. On the other hand, the size of the leaves to be dried which is the largest in orthodox, smaller in rotorvane and the smallest in CTC manufacture determines the period of drying and the texture of the tea produced. Larger leaf particles require high temperature or a longer period of drying, which favours the conversion of TFs to TRs [104].

CONCLUSIONS

The polyphenols composition of fresh and processed GT leaves is similar but that of BT differs from these two because of oxidation and polymerization of catechins during processing. Studies showed significant variations in the content and composition of polyphenols in tea leaves depending on the various factors such as tea leaf variety, growth condition, climate, processing and analytical methods used. Therefore, variable reports of polyphenol structure in tea leaves have been published, which, in general, makes the comparison of the results difficult. So, when estimating polyphenol content of tea leaves these factors need to be considered with respect to the reliability of the results.

REFERENCES

- [1] Benzie, I.F.F., Szeto, Y.T., 1999. Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. *J. Agric. Food Chem.* 47: 633-636.
- [2] Rio, D.D., Stewart, A.J., Mullen, W., Burns, J., Lean, M.E.J., Brighenti, F., Crozier, A., 2004. HPLC-MSⁿ analysis of phenolic compounds and purine alkaloids in green and black tea. *J. Agric. Food Chem.* 52: 2807-2815.

- [3] Bronner, W.E., Beecher, G.R., 1998. Method for determining the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography. *J. Chromat. A*. 805: 137-142.
- [4] Liebert, M., Licht, U., Böhm, V., Bitsch, R., 1999. Antioxidant properties and total phenolics content of green and black tea under different brewing conditions. *Z. Lebensm. Unters-Forsch.* 208: 217-220.
- [5] Kilmartin, P.A., Hsu, C.F., 2003. Characterisation of polyphenols in green, oolong, and black teas, and in coffee, using cyclic voltammetry. *Food Chem.* 82: 501-512.
- [6] Kuroda, Y., Hara, Y., 1999. Antimutagenic and anticarcinogenic activity of tea polyphenols. *Mutat. Res.* 436: 69-97.
- [7] Sharma, V., Gulati, A., Ravindranath, S.D., Kumar, V., 2005. A simple and convenient method for analysis of tea biogeochemicals by reverse phase HPLC. *J. Food Comp. Anal.* 18: 583-594.
- [8] Nanjo, F., Goto, K., Seto, R., Suzuki, M., Sakai, M., Hara, Y., 1996. Scavenging effects of tea catechins and their derivatives on 1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl radical. *Free Rad. Biol. Med.* 21: 895-902.
- [9] Zandi, P., Gordon, M.H., 1999. Antioxidant activity of extracts from old tea leaves. *Food Chem.* 64: 285-288.
- [10] Mello, L.D., Alves, A.A., Macedo, D.V., Kubota, L.T., 2004. Peroxidase-based biosensor as a tool for a fast evaluation of antioxidant capacity of tea. *Food Chem.* 92: 515-519.
- [11] Navas, P. B., Carrasquero-Durán, A., Irima F., 2005. Effect of black tea, garlic and onion on corn oil stability and fatty acid composition under accelerated oxidation. *Int. J. Food Sci. Tech.* 40: 1-5.
- [12] Luximon-Ramma, A., Bahorun, T., Crozier, A., Zbarsky, V., Datla, K.P., Dexter, D.T., Aruoma, O.I., 2005. Characterization of the antioxidant functions of flavonoids and proanthocyanidins in Mauritian black teas. *Food Res. Int.* 38: 357-367.
- [13] Satoh, E., 2005. Ethyl acetate extract from black tea prevents neuromuscular blockade by botulinum neurotoxin type A *in vitro*. *Inter. J. Food Sci Nutr.* 56: 543-550.
- [14] Farhoosh, R., Golmohammadi, G.A., Khodaparast, M.H.H., 2007. Antioxidant activity of various extracts of old tea leaves and black tea wastes (*Camellia sinensis* L.). *Food Chem.* 100: 231-236.
- [15] Yen, G., Chen, H., 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.* 43: 27-32.
- [16] Hour, T., Liang, Y., Chu, I., Lin, J., 1999. Inhibition of eleven mutagens by various tea extracts, (-) epigallocatechin-3-gallate, gallic acid and caffeine. *Food Chem. Toxicol.* 37: 569-579.
- [17] Shukla, Y., Taneja, P., 2001. Antimutagenic effect of black tea extract using 'rodent dominant lethal mutation assay'. *Toxicology* 168: 269-274.
- [18] Gupta, S., Chaudhuri, T., Seth, P., Ganguly, D.K., Giri, A.K., 2002. Antimutagenic effects of black tea (world blend) and its two active polyphenols theaflavins and thearubigins in *Salmonella* assays. *Phytother. Res.* 16: 655-661.
- [19] Halder, B., Pramanick, S., Mukhopadhyay, S., Giri, A. K., 2005. Inhibition of benzo[a]pyrene induced mutagenicity and genotoxicity multiple test systems. *Food Chem. Toxicol.* 43: 591-597.
- [20] Han, C., 1997. Screening of anticarcinogenic ingredients in tea polyphenols. *Cancer Lett.* 114: 153-158.
- [21] Sarkar, A., Bhaduri, A., 2001. Black tea is a powerful chemopreventor of reactive oxygen and nitrogen species: comparison with its individual catechin constituents and green tea. *Biochem. Biophys. Comm.* 284: 173-178.
- [22] Zhu, Y., Huang, H., Tu, Y., 2006. A review of recent studies in China on the possible beneficial health effects of tea. *Int. J. Food Sci. Tech.* 41: 333-340.
- [23] Chung, K.T., Lu, Z., Chou, M.W., 1998. Mechanism of inhibition of tannic acid and related compounds on the growth of intestinal bacteria. *Food Chem Toxicol.* 36: 1053-1060.
- [24] Sakanaka, S., Juneja, L.R., Taniguchi, M., 2000. Antimicrobial effects of green tea polyphenols on thermophilic spore-forming bacteria. *J. Biosci. Bioeng.* 90: 81-85.
- [25] An, B., Kwak, J., Son, J., Park, J., Lee, Jo., C., Byun, M., 2004. Biological and anti-microbial activity of irradiated green tea polyphenols. *Food Chem.* 88: 549-555.
- [26] Hara-Kudo., Y., Yamasaki, A., Sasaki, M., Okubo, T., Minai, Y., Haga, M., 2005. Antibacterial action on pathogenic bacterial spore by green tea catechins. *J. Sci. Food Agric.* 85: 2354-2361.
- [27] Wu, S., Yen, G., Wang, B., Chiu, C., Yen, W., Chang, L., Duh, P., 2007. Antimutagenic and antimicrobial activities of pu-erh tea. *LWT-Food Sci. Technol.* 40: 506-512.
- [28] Wang, H., Provan, G.J., Helliwell, K., 2000. Tea flavonoids: their functions, utilisation and analysis. *Trends Food Sci. Tech.* 11: 152-160.
- [29] Chen, Z. Y., Chan, P. T., 1996. Antioxidative activity of green tea catechins in canola oil. *Chem. Phys. Lipids* 82: 163-172.
- [30] Yilmaz, Y., 2006. Novel uses of catechins in foods. *Trends Food Sci. Tech.* 17: 64-71.
- [31] Tang, S., Kerry, J.P., Sheehan, D., Buckley, D.J., Morrissey, P.A., 2001. Antioxidative effect of added tea catechins on susceptibility of cooked red meat, poultry and fish patties to lipid oxidation. *Food Res. Int.* 34: 651-657.
- [32] Nissen, L.R., Byrne, D.V., Bertelsen, G., Skibsted L. H., 2004. The antioxidant activity of plant extracts in cooked pork patties as evaluated by descriptive sensory profiling and chemical analysis. *Meat Sci.* 68: 485-495.
- [33] Leung, L.K., Su, Y., Chen, R., Zhang, Z., Huang, Y., Chen, Z., 2001. Theaflavins in black tea and catechins in green tea are equally effective antioxidants. *J. Nutr.* 131: 2248-2251.
- [34] Hodgson, J. M., Proudfoot, J.M., Croft, K.D., Puddey, I.B., Mori, T.M., Beilin, L.J., 1999. Comparison of the effects of black and green tea on *in vitro* lipoprotein oxidation in human serum. *J. Sci. Food Agric.* 79: 561-566

- [35] Caffin, N., D'Arcy, B., Yao, L., Rintoul, G., 2004. Developing an index of quality for Australian tea. RIRDC Publication No. 04/033, Project No. UQ-88A, Publication of Rural Industries Research and Development Corporation, 192 pp., Australia.
- [36] Gramza, A., Korczak, J., 2005. Tea constituents (*Camellia sinensis* L.) as antioxidant in lipid systems. *Trends Food Sci. Tech.* 16: 351-358.
- [37] Obanda, M., Owuor, P.O., Mang'oka, R., Kavoi, M.M., 2004. Changes in thearubigin fractions and theaflavin levels due to variations in processing conditions and their influence on black tea liquor brightness and total colour. *Food Chem.* 85: 163-173.
- [38] Yao, L., Jiang, Y., Datta, N., Singanusong, R., Liu, X., Duan, J., et al., 2004. HPLC analyses of flavanols and phenolic acids in the fresh young shoots of tea (*Camellia sinensis*) grown in Australia. *Food Chem.* 84: 253-263.
- [39] Borse, B. B., Rao, L.J.M., Nagalakshmi, S., Krishnamurthy, N., 2002. Fingerprint of black teas from India: identification of the regio-specific characteristics. *Food Chem.* 79: 419-424.
- [40] Yoshida, Y., Kiso, M., Goto, T., 1999. Efficiency of the extraction of catechins from green tea. *Food Chem.* 67: 429-433.
- [41] Obanda, M., Owuor, P.O., Mang'oka, R., 2001. Changes in the chemical and sensory quality parameters of black tea due to variations of fermentation time and temperature. *Food Chem.* 75: 395-404.
- [42] Wright, L.P., Mphangwe, N.I.K., Nyirenda, H.E., Apostolides, Z., 2002. Analysis of the theaflavin composition in black tea (*Camellia sinensis*) for predicting the quality of tea produced in Central and Southern Africa. *J. Sci. Food Agric.* 82: 517-525.
- [43] Zuo, Y., Chen, H., Deng, Y., 2002. Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acids in green, Oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector. *Talanta* 57: 307-316.
- [44] Wheeler, D.S., Wheeler, W.J., 2004. The medicinal chemistry of tea. *Drug Develop. Res.* 61: 45-65.
- [45] Clifford, M.N., Copeland, E.L., Bloxidge, J.P., Mitchell, L.A., 2000. Hippuric acid as a major excretion product associated with black tea consumption. *Xenobiotica* 30: 317-326.
- [46] Heim, K.E. Tagliaferro, A.R., Bobilya, D.J., 2002. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J. Nutr. Biochem.* 13: 572-584.
- [47] Lin, Y., Juan, I., Chen, Y., Liang, Y., Lin, J., 1996. Composition of polyphenols in fresh tea leaves and associations of their oxygen-radical-absorbing capacity with antiproliferative actions in fibroblast cells. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1387-1394.
- [48] Chen, Z., Wang, H., You, X., Xu, N., 2002. The chemistry of tea non-volatiles. In: *Tea: Bioactivity and Therapeutic Potential*. pp. 57-88. Zhen, Y., Eds., Boca Raton, FL, USA.
- [49] Obanda M., Owuor P.O., 1997. Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas. *J. Sci. Food Agric.* 74: 209-215.
- [50] Aucamp, J.P., Hara, Y., Apostolides, Z., 2000. Simultaneous analysis of tea catechins, caffeine, gallic acid, theanine and ascorbic acid by micellar electrokinetic capillary chromatography. *J. Chromat. A.* 876: 235-242.
- [51] Owuor, P. O., Obanda, M., Nyirenda, H.E., Mphangwe, N.I.K., Wright, L.P., Apostolides, Z., 2006. The relationship between some chemical parameters and sensory evaluations for plain black tea (*Camellia sinensis*) produced in Kenya and comparison with similar teas from Malawi and South Africa. *Food Chem.* 97: 644-653.
- [52] Wang, J., Sporns, P., 2000. MALDI-TOF MS analysis of food flavonol glycosides. *J. Agric. Food Chem.* 48: 1657-1662.
- [53] Wang, H., Helliwell, K., 2001. Determination of flavonols in green and black tea leaves and green tea infusions by high-performance liquid chromatography. *Food Res. Int.* 34: 223-227.
- [54] Tomlins, K.I., Mashingaidze, A., 1997. Influence of withering, including leaf handling, on the manufacturing and quality of black teas-a review. *Food Chem.* 60: 573-580.
- [55] Robertson, A., 1983. Effects of catechin concentration on the formation of black tea polyphenols during in vitro oxidation. *Phytochem.* 22: 897-903.
- [56] Chen, C.N., Liang, C.M., Lai, J.R., Tsai, Y.J., Tsay, J.S., Lin, J.K., 2003. Capillary electrophoretic determination of theanine, caffeine, and catechins in fresh tea leaves and oolong tea and their effects on rat neurosphere adhesion and migration. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7495-7503.
- [57] Lin, Y.S., Tsai, Y.J., Tsay, J.S., Lin, J.K., 2003. Factors affecting the levels of tea polyphenols and caffeine in tea leaves. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1864-1873.
- [58] Tüfekci, M., Güner, S., 1997. The determination of optimum fermentation time in Turkish black tea manufacture. *Food Chem.* 60: 53-56.
- [59] Chou, C., Lin, L., Chung, K., 1999. Antimicrobial activity of tea as affected by the degree of fermentation and manufacturing season. *Int. J. Food Microb.* 48: 125-130.
- [60] Ravichandran, R., Parthiban, R., 1998. The impact of mechanization of tea harvesting on the quality of south Indian CTC teas. *Food Chem.* 63: 61-64.
- [61] Hilton, P.J., Palmer-Jones, R., 1973. Relationship between the flavanol composition of fresh tea shoots and the theaflavin content of *manufactured* tea. *J. Sci. Food Agric.* 24: 813-818.
- [62] Saravanan, M., Maria John, K. M., Raj Kumar, R., Pius, P. K., Sasikumar, R., 2005. Genetic diversity of UPASI tea clones (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) on the basis of total catechins and their fractions. *Phytochem.* 66: 561-565.
- [63] Owuor, P.O., Obanda, M., 2007. The use of green tea (*Camellia sinensis*) leaf flavan-3-ol composition in predicting plain black tea quality potential. *Food Chem.* 100: 873-884.
- [64] Wright, L.P., Mphangwe, N.I.K., Nyirenda, H.E., Apostolides, Z., 2000. Analysis of caffeine and flavan-3-ol composition in the fresh leaf of *Camellia sinensis* for predicting the quality of the black tea

- produced in Central and Southern Africa. *J. Sci. Food Agric.* 80: 1823-1830.
- [65] Lopez, S.J., Thomas, J., Pius, P.K., Kumar, R.R., Muraleedharan, N., 2005. A reliable technique to identify superior quality clones from tea germplasm, *Food Chem.* 91: 771-778.
- [66] Owuor, P. O., Obanda, M., 1999. The effects of blending clonal leaf on black tea quality. *Food Chem.* 66: 147-152.
- [67] Chu, D.C., 1997. Green tea –its cultivation, processing of the leaves for drinking materials, and kinds of green tea. In: Chemistry and Applications of Green Tea. p. 1-6. Yamamoto, T., Juneja, L.R., Chu, D. and Kim, M., Eds., Boca Raton, New York, USA.
- [68] Gulati, A., Rawat, R., Singh, B., Ravindranath, S.D., 2003. Application of microwave energy in the manufacture of enhanced-quality green tea. *J. Agric. Food Chem.* 51: 4764-4768.
- [69] Goto, T., Yoshida, Y., Kiso, M., Nagashima, H., 1996. Simultaneous analysis of individual catechins and caffeine in green tea. *J. Chromat. A.* 749: 295-299.
- [70] Nishitani, E., Sagesaka, Y. M., 2004. Simultaneous determination of catechins caffeine and other phenolic compounds in tea using new HPLC method. *J. Food Comp. Anal.* 17: 675-685.
- [71] Perva-Uzunalic, A., Skerget, M., Knez, Z., Weinreich, B., Otto, F., Grüner, S., 2006. Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine. *Food Chem.* 96: 597-605.
- [72] Chang, C. J., Chiu, K., Chen, Y., Chang, C., 2000. Separation of catechins from green tea using carbon dioxide extraction. *Food Chem.* 68: 109-113.
- [73] Wang, H., Provan, G.J., You, X., 2000. Isocratic elution system for the determination of catechins, caffeine and gallic acid in green tea using HPLC. *Food Chem.* 68: 115-121.
- [74] Wang, H.F., Tsai, Y.S., Lin, M.L., Ou, A.S., 2006. Comparison of bioactive components in GABA tea and green tea produced in Taiwan. *Food Chem.* 96: 648-653.
- [75] Stewart, A.J., Mullen, W., Crozier, A., 2005. On-line high-performance liquid chromatography analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in green and black tea. *Mol. Nutr. Food Res.* 49: 52-60.
- [76] Liu, Z., Ma, L., Zhou, B., Yang, L., Liu, Z., 2000. Antioxidative effects of green tea polyphenols on free radical initiated and photosensitized peroxidation of human low density lipoprotein. *Chem. Physic. Lipids* 106: 53-63.
- [77] McDowell, I., Bailey, R.G., Howard, G., 1990. Flavonol glycosides in black tea. *J. Sci. Food Agric.* 53: 411-414.
- [78] Dufresne, C.J., Farnworth, E.R., 2001. A review of latest research findings on the health promotion properties of tea. *J. Nutr. Biochem.* 12: 404-421.
- [79] Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G., 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.* 2: 152-159.
- [80] Chu, D.C., Juneja, L.R., 1997. General chemical composition of green tea and its infusion. In: Chemistry and Applications of Green Tea. p. 13-22. Yamamoto, T., Juneja, L.R., Chu, D. and Kim, M., Eds., Boca Raton, New York.
- [81] Khokhar, S., Magnusdottir, S.G.M., 2002. Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom. *J. Agric. Food Chem.* 50: 565-570.
- [82] Bonoli, M., Pelillo, M., Toschi, T. G., Lercker, G., 2003. Analysis of green tea catechins: comparative study between HPLC and HPCE. *Food Chem.* 81: 631-638.
- [83] Xu, N., Chen, Z., 2002. Green tea, black tea and semi-fermented tea. In: Tea: Bioactivity and Therapeutic Potential. pp. 35-57. Zhen, Y., Eds., Boca Raton, FL, USA.
- [84] Hara, Y., 2001. Green Tea: Health Benefits and Applications. p 36. Marcel Dekker Incorporated, NY, USA.
- [85] Łuczaj, W., Skrzydlewska, E., 2005. Antioxidative properties of black tea. *Prev. Med.* 40: 910-918.
- [86] Baruah, A.M., 2003. Fermentation characteristics of some Assamica clones and process optimization of black tea manufacturing. *J. Agric. Food Chem.* 51: 6575-6588.
- [87] Lin, J.K., Lin, C.L., Liang, Y.C., Lin-Shiau, S.Y., Juan, I.M., 1998. Survey of catechins, gallic acid, and methylxanthines in green, oolong, pu-erh, and black teas. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3635-3642.
- [88] Borah, S., Bhuyan, M., 2005. A computer based system for matching colours during the monitoring tea fermentation. *Int. J. Food Sci. Tech.* 40: 675-682.
- [89] Bonnely, S., Davis, A.L., Lewis, J.R., Astill, C., 2003. A model oxidation system to study oxidised phenolic compounds present in black tea. *Food Chem.* 83: 485-492.
- [90] Sanderson, G.W., Berkowitz, J.E., Co, H., Graham, H.N., 1972. Biochemistry of tea fermentation: Products of the oxidation of tea flavanols in a model tea fermentation system. *J. Food Sci.* 37: 399-404.
- [91] Sang, S., Yang, C. S., Ho, C., 2004. Peroxidase-mediated oxidation of catechins. *Phytochem. Revs.* 3: 229-241.
- [92] Haslam, E. (2003). Thoughts on thearubigins. *Phytochem.* 64: 61-73.
- [93] Liang, Y. Lu, J., Zhang, L., Wu, S., Wu, Y., 2003. Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions. *Food Chem.* 80: 283-290.
- [94] Miller, N.J., Castelluccio, C., Tijburg, L., Rice-Evans, C., 1996. The antioxidant properties of theaflavins and their gallate esters-radical scavengers or metal chelators? *FEBS Lett.* 392: 40-44.
- [95] Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H., Van de Putte, B., 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines, and fruit juices. *J. Agric. and Food Chem.* 41: 1242-1246.
- [96] Price, K.R., Rhodes, M.J.C., Barnes, K.A., 1998. Flavonol glycoside content and composition of tea infusions made from commercially available teas and tea products. *J. Agric. Food Chem.* 46: 2517-2522.

- [97] Ding, Z., Kuhr, S., Engelhardt, U.H., 1992. Influence of catechins and theaflavins on the astringent taste of black tea brews. *Z. Lebensm. Unters-Forsch.* 195: 108-111.
- [98] McDowell, I., Feakes, J., Gay, C., 1991. Phenolic composition of black tea liquors as a means of predicting price and country of origin. *J. Sci. Food Agric.* 55: 627-641.
- [99] Ghodake, H.M., Goswami, T.K., Chakraverty, A., 2006. Mathematical modelling of withering characteristics of tea leaves. *Drying Tech.* 24: 159-164.
- [100] Ravichandran, R., Parthiban, R., 1998. Changes in enzyme activities (polyphenol oxidase and phenylalanine ammonialyase) with type of tea leaf and during black tea manufacture and the effect of enzyme supplementation of dhool on black tea quality. *Food Chem.* 62: 277-281.
- [101] Sud, R.G., Baru, A., 2000. Seasonal variations in theaflavins, thearubigins, total colour and brightness of Kangra orthodox tea (*Camellia sinensis* (L) O Kuntze) in Himachal Pradesh. *J. Sci. Food Agric.* 80: 1291-1299.
- [102] Muthumani, T., Kumar, R.S.S., 2007. Studies on freeze-withering in black tea manufacturing. *Food Chem.* 101: 103-106.
- [103] Peterson, J., Dwyer, J., Jacques, P., Rand, W., Prior, R., Chui, K., 2004. Tea variety and brewing techniques influence flavonoid content of black tea. *J. Food Comp. Anal.* 17: 397-405.
- [104] Hazarika, M., Chakravarty, S.K., Mahanta, P.K., 1984. Studies on thearubigin pigments in black tea manufacturing systems. *J. Sci. Food Agric.* 35: 1208-1218.
- [105] Mahanta, P.K., 1988. Chemical basis of liquor characteristics and made Tea. Appearance: A brief review. *Two and A Bud* 35: 66-70.
- [106] Astill, C., Birch, M.R., Dacombe, C., Humphrey, P.G., Martin, P.T., 2001. Factors affecting the caffeine and polyphenol contents of black and green tea infusions. *J. Agric. Food Chem.* 49: 5340-5347.
- [107] McDowell, I., Taylor, S., Gay, C., 1995. The phenolic pigment composition of black tea liquors-Part I: predicting quality. *J. Sci. Food Agric.* 69: 467-474.
- [108] Muthumani, T., and Kumar, R.S.S., 2007. Influence of fermentation time on the development of compounds responsible for quality in black tea. *Food Chem.* 101: 98-102.
- [109] Biswas, A.K., Biswas, A.K., Sarkar A.R., 1971. Biological and chemical factors affecting the valuations of North-East Indian plains teas. II-Statistical evaluation of the biochemical constituents and their effects on briskness, quality and cash valuations of black teas. *J. Sci. Food Agric.* 22: 196-204.
- [110] Ravichandran, R., Parthiban, R., 1998. Occurrence and distribution of lipoxxygenase in *Camellia sinensis* (L) O kuntze and their changes Southern Indian conditions. *J. Sci. Food Agric.* 78: 67-72.
-

Meyve ve Sebzelerin Flavonoid İçeriği Üzerine İşlemenin Etkisi

Esra Çapanoğlu, Dilek Boyacıoğlu

Istanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul
E-posta: capanogl@itu.edu.tr

ÖZET

Sebze ve meyveler taze olarak tüketilebildikleri gibi konserve, meyve suyu ya da reçele işlenmiş şekilde, dondurulmuş ya da kurutulmuş halde olmak üzere oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Meyve ve sebzeler son yıllarda sağlık üzerindeki olumlu etkileri nedeniyle içerdikleri antioksidanlar, özellikle de flavonoidleri açısından pek çok araştırmada kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu önemli bileşiklerde işleme sırasında meydana gelen değişimler de yine çeşitli bilimsel çalışmalar ile takip edilmektedir. Bu çalışmada, meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında flavonoidlerinde meydana gelen değişimleri ele alan araştırmalar derlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Meyve ve sebze, Flavonoidler, İşleme, Antioksidanlar

Effect of Processing on Flavonoid Content of Fruits and Vegetables

ABSTRACT

Fruits and vegetables are consumed in various forms such as fresh, juice, canned, frozen or dried forms, or they are processed into jams. Recently, antioxidants and especially flavonoid contents of fruits and vegetables have been investigated comprehensively because of the beneficial effects of these constituents on human health. The chemical changes of these compounds during fruits and vegetables processing have also been reported in various scientific studies. In this present study, chemical changes of flavonoids during fruit and vegetable processing were reviewed.

Key Words: Fruits and vegetables, Flavonoids, Processing, Antioxidants

GİRİŞ

Sebze ve meyvelerde, hasat, hazırlama ve taşıma esnasında pek çok değişim meydana gelmektedir. Bu değişimlerin birçoğu bu bitkilerin antioksidan seviyeleri üzerinde de etki göstermektedir. Bütün haldeki meyve ve sebzeler, solunum, metabolik, enzimatik ve mikrobiyal faaliyetler, ayrıca terleme ve sıcaklık etkisiyle olumsuz değişimlere maruz kalmaktadır. Bu değişimlerin birçoğu ürünlerin antioksidan seviyesi üzerinde de olumsuz etkiler yaratabilmektedir [1].

Farklı bitkisel ürünler için uygun işleme, taşıma veya depolama koşullarının tespit edilmesi bazı durumlarda zor olabilmektedir. Bunun nedeni, ürünün nem içeriği ile antioksidan seviyesi arasında doğrudan bir ilişki olmamasındandır. Bazı durumlarda, depolama için optimum kabul edilen nem seviyelerinde oksidasyon nisbeten hızlı bir şekilde artabilmektedir. Depolama sırasında sıcaklık kontrolü, oksijen seviyesinin minimize edilmesi ve ışıktan korunma gibi işlemler ile antioksidanların maksimum düzeyde korunması sağlanabilmektedir [2]. Endüstriyel boyutta işlemede ise

durum daha karmaşık bir hal almakta ve işleme yöntemi, uygulanan koşullar, kullanılan meyve veya sebzelerin çeşidi ile varyetesi gibi faktörler de etkili olmaktadır [3]. Önceki çalışmalarda, işlemenin meyve ve sebzeler üzerindeki etkileri genellikle kalitesiyle ilişkilendirilerek renk, lezzet ve doku özelliklerinin ölçümüne dayandırılmıştır. Temel besin öğeleri açısından ele alınması ise daha az olmakla beraber, askorbik asit gibi bazı bileşenlerin prostenen nasıl etkilendiğine ilişkin veriler bulmak da mümkün olabilmektedir [1]. Bunun dışında özellikle yüksek antioksidan aktivitesine sahip bileşenler içeren sebze ve meyvelerin sağlık üzerindeki olumlu etkileri nedeniyle, son yıllarda bu bileşenlerin araştırılmasına ağırlık verilmiş ve antioksidanların dağılımı, miktarı ve işleme veya depolama sırasındaki değişimleri gibi konular önem kazanmıştır [4-6]. Bu çalışmada, çeşitli endüstriyel işlemlere tabi tutulan meyve ve sebzelerin içerdikleri flavonoidlerin bu işlemlerden nasıl etkilendiklerini ele alan çalışmalar derlenerek sunulmaktadır.

FLAVONOİDLER

Bitki fenollerini genel olarak temel fenolik yapıya bağlı olan karbon atomlarının sayısı temel alınarak çeşitli gruplara ayrılmış olup bu grup içinde basit fenoller, fenolik asitler, sinnamik asitler, flavonoidler, ligninler, stilbenler ve biflavonoidler yer almaktadır [7]. Fenolik bileşikler, enfeksiyon, yaralanma ve UV radyasyon gibi stres koşullarına tepki olarak bitkinin normal gelişimi süresince sentezlenmektedir [8]. Fenolikler içinde en önemli yeri, kimyasal yapıları ve biyolojik fonksiyonları itibarıyla çeşitliliği çok fazla olan flavonoidler oluşturmaktadır [9]. Flavonoidler önemli düzeyde antioksidan ve şelatlama özelliklerine sahip difenilpropanoidler olup genellikle bitkilerde bulunmakta ve insanlar tarafından sentezlenememektedirler [10-13]. Flavonoidler için farklı sınıflandırmalar mevcut olmasına karşın genel olarak 6 temel flavonoid sınıfı bildirilmektedir. Bunlar; flavonlar, flavononlar, flavonoller, isoflavonoidler, antosiyaninler ve flavanlardır [10]. Flavonoidler bitki ekolojisinde farklı rollere sahiptir. Örneğin, çiçeklerdeki ve meyvelerdeki sarıdan kırmızıya hatta koyu mora kadar çeşitli renklerden sorumludurlar. Ayrıca, flavonoller, flavonlar ve antosiyaninler renklerinden dolayı polinasyon için gerekli olan görünür sinyaller olarak görev yapmaktadırlar [12, 14]. Flavonoidler serbest radikal savar olmaları, enzim aktivitelerini düzenleyici, hücre çoğalmasını inhibe edici, antibiyotik ve antialerjen özellik taşımaları, ishal, ülser ve iltihabi önleyici ilaç gibi görev almalarından dolayı önem taşımaktadır [15].

Flavonoidlerin meyve, sebze ve çay gibi gıda gruplarında yaygın olarak bulunmaları ve alımlarının koroner kalp hastalıkları ile kanser gibi hastalıkların engellenmesinde rol oynamaları bu bileşiklere olan ilgiyi arttırmıştır [8, 11, 14, 16]. Bugüne kadar 4000'in üzerinde farklı flavonoid çeşidi belirlenmiştir. Flavonoidler aglikon veya glikozitler şeklinde bulunmakta olup şekere bağlı (glikozit) bulunan hali daha yaygındır [17, 18]. Flavonoidlere ilişkin araştırmalarda, bu bileşiklerin saflaştırılması, tespiti ve sağlık üzerindeki etkilerinin yanı sıra özellikle son yıllarda kimyası, biyokimyası, sentez mekanizmaları, biyoyararlılığı ve ayrıca meyve ve sebzelerin yetiştirilmesi, işlenmesi veya depolanması sırasında flavonoidlerde meydana gelen değişimler gibi çok daha geniş konular ele alınmaktadır [4, 10, 19, 20].

FLAVONOİD MİKTARININ İŞLEME İLE DEĞİŞİMİ

Meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında kesme, parçalama, kabuk soyma, ön-haşlama, evaporasyon, pastörizasyon, sterilizasyon gibi çok çeşitli endüstriyel işlemlerin uygulandığı bilinmektedir. Çeşitli çalışmalarda bu işlemlerin flavonoid veya diğer antioksidatif bileşenler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Örneğin, soyma, kabuk ayırma ve yaprak seçme gibi işlemlerin toplam flavonoid miktarını azalttığına ilişkin çalışmalar mevcuttur. Flavonoidler göreceli olarak kararlı bileşiklerdir. Her ne kadar ısı, oksijen ve orta derecedeki asitliğe dayanıklı olsalar da mutfak işlemleri veya kesme, parçalama gibi işlemler flavonoidlerde bazı kayıplara neden olabilmektedir. Yapılan çalışmalar, flavonoid kayıplarının

ortalama olarak %53 civarında olduğunu göstermiştir [10].

Pekçok işlenmiş meyve ve sebze öncelikle kabuk, sap, çekirdek gibi kısımlarından ayrılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar, özellikle çekirdek ve kabuk kısmının uzaklaştırılması ile meyve sebzelerdeki antioksidan kaynaklarında önemli kayıpların meydana geldiğini ortaya koymaktadır [21, 22]. Örneğin, domatesin farklı kısımlarından (kabuk, pulp, çekirdek) alınan örneklerin toplam flavonoid içeriğinin incelendiği bir çalışmada çekirdekteki miktarın pulp kısmına oranla önemli ölçüde fazla olduğu tespit edilmiştir. Kabuk bölümündeki toplam flavonoid miktarı ise her ikisinden de fazla olarak bulunmuştur. Fenolik bileşiklerin kabuk kısmında daha fazla olması, flavonoidlerin bitkiyi ultraviyole radyasyona ve patojenlere karşı korumadaki rolleri nedeniyle bitkinin dermal dokularında birikme eğiliminden kaynaklanmaktadır [23]. Benzer şekilde, yabanmersinin meyve suyu üretimi için işlenmesi sırasında da çeşitli kayıplar tespit edilmiş ve kalan antosiyanin, prosiyanidin, ve klorojenik asit miktarları sırasıyla %32, %43 ve %53 olarak bulunmuştur. Yabanmersindeki antosiyaninlerin yaklaşık olarak %20'sinin meyve suyu hazırlama işleminden sonra presden çıkan posada bulunduğu görülmüştür [24, 25]. Bu nedenle, antioksidanlarda meydana gelen kayıplar göz önünde bulundurularak, üretim yöntemlerinde değişikliklere gidilmesi ve üretim esnasında ayrılan kabuk ve çekirdek bölümlerinin değerlendirilmesi ile önemli antioksidan kaynakları sağlanabileceği dikkate alınmalıdır.

Kabuk, sap ayırma dışında işlenmiş ürünlere yaygın olarak uygulanan diğer işlemlerin başında ısı işlemleri bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar, ısı işlemler etkisiyle flavonoid yapılarında değişimler olduğunu, özellikle de glikozit formların aglikozit forma dönüşme eğilimi gösterdiğini ve flavonoidlerin aktivite ve biyoyararlılıklarında değişimler olduğunu ortaya koymuştur [26, 27]. Örneğin, soğan ya da sarımsağın işleme sırasında bileşiminin ve antioksidan profilinin değiştiği rapor edilmiştir [28-30]. Benzer şekilde bir başka çalışmada, soğanların 180°C'de kavrulması sonucunda kuersetinin parçalandığı ve başka bileşiklere dönüştüğü tespit edilmiştir [31]. Yine pek çok çalışmada ısı işlemler sonucunda flavonoid miktarında azalmalar rapor edilmiştir [29]. Örneğin, kaynatma işlemi sırasında pişme suyuna geçiş ve oksidasyon sonucunda kayıplar olabileceği tespit edilmiştir [32]. Bu nedenle işlenmiş meyve ve sebzelerde bioaktif bileşiklerin miktarının korunması için en iyi yöntemi bulmak oldukça önem taşımaktadır [30].

Soğan ve domatese uygulanan farklı işlemlerin kuersetin flavonoidi miktarı üzerindeki etkilerinin incelendiği bir araştırmada, kaynatma işleminin %80, mikrodalga uygulamasının ise %65 kayıpla sonuçlandığı görülmüştür. Kızartmadaki kayıplar ise diğer işlemlere oranla daha düşük seviyelerdedir (%30). Bu durum, kuersetinin sıcak suyla sıcak ayçiçek yağına oranla daha iyi ekstrakte edilmesiyle açıklanmıştır [17]. Yine bir başka çalışmada, haşlama, suda pişirme, mikrodalgada pişirme, kızartma ve suda pişirilmiş ürünün 60°C'de 1-2

saat sıcak tutulması işlemlerinin soğandaki flavonoid miktarı üzerindeki etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, soğanların kabuğunun soyulması ve haşlanması işlemlerinin toplam flavonoid miktarını, başlangıç değerinin neredeyse yarısı kadar azalttığı tespit edilmiştir. Bu durum, flavonoidce zengin dış tabakanın kaybı ile açıklanmaktadır. Diğer pişirme, kızartma ve sıcak tutma işlemlerinin ise flavonoid miktarı üzerinde çok az bir etkisi olduğu görülmüştür [33].

Şeftaliyle yapılan bir çalışmada ise prosiyanidinlerin ve toplam fenolik madde miktarının kabuk soyma, 4°C'de depolama ve sterilizasyon gibi işlemlerle değişimi değerlendirilmiş ve tüm bu işlemlerin toplam fenolik madde miktarını %5-49 aralığında etkilediği tespit edilmiştir [34]. Havuç, ıspanak, patates ve çeşitli yeşilliklerin incelendiği bir çalışmada da haşlama ve uzun süre dondurulmuş muhafazanın toplam fenolik miktarını %20-30 düzeyinde azalttığı ortaya konmuştur [35]. C vitamininde olduğu gibi fenolik antioksidanların suda çözünür olması nedeniyle su kullanılarak yapılan herhangi bir işlem esnasında meyve ve sebze dokularından kayıplar olabilmektedir. Örneğin, ıspanak suda haşlandıktan sonra flavonoidlerin yarısının suda diğer yarısının da haşlanmış ıspanakta olduğu tespit edilmiştir [35]. Isıl işlemler sonucu domates antioksidanlarında meydana gelen azalmaları ele alan çok sayıda çalışma da mevcuttur [36-40].

Bu çalışmaların tam tersi olarak son yıllarda araştırmacılar meyve ve sebze ürünlerinin besleyicilik özelliklerinin çeşitli endüstriyel işlemlerle artırıldığını rapor etmeye başlamıştır. Örneğin, buhar uygulaması, mikrodalga ve kızartma gibi ısı işlemlerinin yaklaşık iki katı kadar daha yüksek toplam flavonoid miktarına sahip domates ürünleri ile sonuçlandığı tespit edilmiştir [41]. Gahler ve ark.'nın [42] sonuçlarına göre, domates suyu üretiminde homojenizasyon ve ısı işlemler hidrofilitik ve lipofilitik antioksidan aktivitesinde artışa sebep olmuştur. Dewanto ve ark. [43] ısı işleminin domates matriksinde bulunan bazı fitokimyasalların serbest hale geçmesini sağladığını öne sürmüştür. Benzer sonuçlar mantar [44] ve pancar [45] için de rapor edilmiştir. Yine, ısı işlem uygulanmış ve uygulanmamış kan portakalı suyunda antosiyanin ve diğer bazı fenolik bileşiklerin seviyelerinin ısı işlemle ne yönde değiştiğine ilişkin olarak yapılan bir çalışmada, antosiyanin miktarının pastörize edilmiş meyve suyunda pastörize edilmemiş olana göre %48 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Sadece haşlama işlemi hafif bir azalmaya neden olmuştur [46]. Şeftali örneklerinin 30°C'de 24 saat tutulması sonucunda ise toplam fenolik madde miktarının 1.7 kat oranında arttığı tespit edilmiştir [34]. Isıl işlemler sonucunda toplam fenolik madde miktarındaki artışlar havuç, kuşburnu ve adaçayı gibi farklı örneklerde de görülmüştür [46]. Bu olgu, antioksidatif moleküllerin katabolizmasında rol alan enzimlerin, sıcaklıkla inaktive edilmesi sonucu miktarın artması veya ekstrakte edilen antioksidan moleküllerinin ısı etkisi sonucunda kompleks oluşturması veya polimerize olması gibi iki farklı yaklaşım ile açıklanmaktadır [46]. Ayrıca, meyve suyu işlemede, özellikle de narenciyelerde, ekstraksiyon işlemleri sırasında kabuktaki flavonoidlerin serbest hale geçmesi

sonucunda flavonoid miktarının artabildiği de ortaya konan sonuçlar arasındadır [10].

Isıl işlemler veya ekstraksiyon basamakları dışında, kesme etkisiyle de toplam flavonoid veya antioksidan kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada, domatesin salçaya işlenmesi sırasında uygulanan bir ara basamak olan parçalama işlemi sırasında toplam flavonoid ve rutin miktarının iki katı oranında arttığı tespit edilmiştir [22]. Benzer bulgulara elma [47], marul [48] ve patates [49] için de rastlanmaktadır. Bazı diğer çalışmalarda da meyve ve sebzelerin kesilmesi sonucunda berelenme etkisi yaratarak bitkinin tepki olarak daha fazla fenolik bileşik üretmesi ve bu şekilde de toplam antioksidan kapasitesini arttırdığı belirtilmiştir [50, 51]. Bitkilerin oksidatif strese karşı tepki olarak antioksidanlardan sorumlu bazı enzimleri aktive ettiği ve dolayısıyla da antioksidan miktarını arttırdığına ilişkin bulgulara diğer çalışmalarda rastlamak mümkündür [52, 53]. Örneğin, greyfurtta ışınlama uygulaması sonucunda naringenin flavonoidinde görülen artışın fenilalanin amonyum liyaz (PAL) enziminin aktive edilmesi sonucu olduğu ifade edilmiştir [54]. Benzer şekilde, rokanın ışınlanması sonucunda flavonoid miktarında 3-4 katlık bir artış gözlenmiştir [55].

Sonuç olarak, işlenmiş ürünlerdeki flavonoidlerin kullanılan meyve ve sebzelerin varyete veya cinsinden [25, 56-58], yetiştirildiği iklim koşullarından [59-61], meyvenin büyüklüğünden [37, 61], olgunluk düzeyinden [62-64] veya işlemde uygulanan sıcaklık, oksijen ya da ışık varlığı gibi koşullardan [25, 65] etkilendiği görülmektedir. Bunun yanı sıra, analiz için uygulanan metotlar ve özellikle de ekstraksiyon yöntemlerinin farklılık göstermesi de sonuçlar arasındaki farklılığı açıklamada kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminin etkinliği ise meyvenin olgunluk düzeyi, dokusal özellikleri ve genotipi ile ilişkilendirilmiştir [3]. Pellegrini ve ark. [66], toplam antioksidan kapasitesinin, ekstraksiyon yönteminden ve ekstraksiyon sırasında kullanılan çözügenlerden de önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir [66]. Bu durum, işlemin etkisinin anlaşılmasını daha da karmaşık hale getirmekte ve farklı çalışmalar arasında tutarsız sonuçlara sebep olabilmektedir.

SONUÇ

Meyve ve sebzeler, gerek taze gerekse de işlenmiş farklı ürünler şeklinde yüksek tüketim oranına sahip gıdalar olup özellikle kanser ve kalp rahatsızlıkları gibi hastalıkların önlenmesindeki olumlu etkileri klinik olarak gösterilmiştir. Bu olumlu etkileri, bu ürünleri araştırmacılar açısından önemli bir kaynak haline getirmekte olup özellikle de işleme veya depolama ile özelliklerinde meydana gelen değişimler ele alınmaktadır. Bu çalışmada özetlenen tüm araştırmalar göz önünde bulundurulduğunda, meyve ve sebzeler üzerinde işlemin etkisinin hala net olarak tespit edilemediği ve yapılan çalışmalarda farklı bulgulara rastlandığı görülebilmektedir. Araştırma bulgularının, kullanılan meyve ve sebzelerin çeşidi veya cinsinden, işleme yönteminden ve ortam koşullarından etkilenmesi de durumu daha karmaşık hale getirmektedir. Ancak,

işlenmiş ürünlerde yüksek oranda antioksidan bulunması, yüksek oranda tüketimi olan bu ürünlerin pek çoğunun daha sonra ev koşullarında tekrar ısıtma işlemine tabi tutulacakları göz önünde bulundurulduğunda oldukça önem kazanmaktadır. Bu nedenle, proses etkisinin daha detaylı olarak araştırılması önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Lindley, M.G., 1998. The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables. *Trends in Food Science and Technology* 9: 336-340.
- [2] Shui, G., Wong, S.P., Leong, L.P., 2004. Characterization of antioxidants and change of antioxidant levels during storage of *Manilkara zapota* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (26): 7834-7841.
- [3] Seybold, C., Fröhlich, K., Bitsch, R., Otto, K., Böhm, V., 2004. Changes in contents of carotenoids and vitamin E during tomato processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 7005-7010.
- [4] Hollman, P.C.H., Hertog, M.G.L., Katan, M.B., 1996. Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chemistry* 57(1): 43-46.
- [5] Shahidi, F., Naczk, M., 2003. Phenolics in food and nutraceuticals. CRC Press, Boca Raton.
- [6] Watanabe, M., Ayugase, J., 2008. Anti-stress effects of flavonoids from buckwheat sprouts in mice subjected to restraint stress. *Food Science and Technology Research* 14(3): 253-260.
- [7] Robards, K., Prenzler, P.D., Tucker, G., Swatsitang, P., Glover, W., 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry* 66 (4): 401-436.
- [8] Justesen, U., Knuthsen, P., Leth, T., 1998. Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavonones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photodiode array and massspectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 799: 101-110.
- [9] Robards, K., Antolovich, M., 1997. Analytical chemistry of fruit bioflavonoids: A review. *The Analyst* 3: 122-130.
- [10] Peterson, J., Dwyer, J., 1998. Flavonoids, dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research* 18 (12): 1995-2018.
- [11] Shi, H., Noguchi, N., Niki, E., 2001. Introducing Natural Antioxidants. In Antioxidants in Food, Practical Applications, Edited by J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon, CRC Press LLC, Boca Raton, 147p.
- [12] Heim, K.E., Tagliaferro, A.R., Bobilya, D.J., 2002. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry* 13: 572-584.
- [13] Sivam, G., 2002. Analysis of Flavonoids. In Methods of Analysis for Functional Foods and Nutraceuticals, Edited by W.J. Hurst, CRC Press, LLC, Boca Raton, 34p.
- [14] Rasmussen, S.E., 2004. Flavonoids and Cardiovascular Disease. In Functional Foods, Cardiovascular Disease and Diabetes, Edited by A. Arnoldi, CRC Press LLC, Boca Raton, 82p.
- [15] Coşkun, T., 2005. Fonksiyonel besinlerin sağlığımız üzerine etkileri. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi* 48: 69-84.
- [16] Virgili, F., Scaccini, C., Packer, L., Rimbach, G., 2003. Nutritional Phenolics and Cardiovascular Disease. In Phytochemical Functional Foods, Edited by I. Johnson, G. Williamson, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton, 20p.
- [17] Crozier, A., Lean, M.E.J., McDonald, M.S., Black, C., 1997. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce. and celery. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 590-595.
- [18] Chu, Y., Chang, C., Hsu, H., 2000. Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80: 561-566.
- [19] Hollman, P.C.H., Buysman, M.P., van Gameren, Y., Cnossen, E., de Vries, J., Katan, M., 1999. The sugar moiety is a major determinant of the absorption of dietary flavonoid glycosides in man. *Free Radical Research* 31: 569-573.
- [20] Buslig, B.S., Manthey, J.A., 2002. Flavonoids in cell function. Kluwer Academic Press, New York.
- [21] Peschel, W., Sanchez-Rabaneda, F., Diekmann, W., Plescher, A., Gartzia, I., Jimenez, D., Lamuela-Ravento, R., Buxaderas, S., Codina, C., 2006. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. *Food Chemistry* 97: 137-150.
- [22] Capanoglu, E., Beekwilder, J., Boyacıoğlu, D., Hall, R., De Vos, C.H.R., 2008. Changes in antioxidants and metabolite profiles during production of tomato paste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (3): 964-973.
- [23] Toor, R.K., Savage, G.P., 2005. Antioxidant activity in different fractions of tomatoes. *Food Research International* 38: 487-494.
- [24] Skrede G., Wrolstad R.E., Durst R.W., 2000. Changes in anthocyanins and polyphenolics during juice processing of highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Journal of Food Science* 65:357-364.
- [25] Kalt, W., 2005. Effects of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants. *Journal of Food Science* 70 (1): 11-19.
- [26] Rohn, S., Buchner, N., Driemel, G., Rauser, M., Kroh, L. W., 2007. Thermal degradation of onion quercetin glucosides under roasting conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (4): 1568-1573.
- [27] Roy, M. K., Takenaka, M., Isobe, S., Tsushida, T., 2007. Antioxidant potential, anti-proliferative activities, and phenolic content in water-soluble fractions of some commonly consumed vegetables: Effects of thermal treatment. *Food Chemistry* 103 (1): 106-114.
- [28] Kawamoto, E., Sakai, Y., Okamura, Y., Yamamoto, Y., 2004. Effects of boiling on the antihypertensive and antioxidant activities of onion. *Journal of Nutrition Science and Vitaminology* 50: 171-176.

- [29] Aoyama, S., Yamamoto, Y., 2007. Antioxidant activity and flavonoid content of Welsh onion (*Allium fistulosum*) and the effect of thermal treatment. *Food Science and Technology Research* 13: 67–72.
- [30] Gorinstein, S., Jastrzebski, Z., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Najman, K. Park, Y.S., Heo, B.G., Cho, J.Y., Bae, J.H., 2009. Comparative control of the bioactivity of some frequently consumed vegetables subjected to different processing conditions. *Food Control* 20: 407–413.
- [31] Lee, S.U., Lee, J.H., Choi, S.H., Lee, J.S., Ohnisi-Kameyama, M., Kozukue, N., Levin, C.E., Friedman, M., 2008. Flavonoid content in fresh, home-processed, and light-exposed onions and in dehydrated commercial onion products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (18): 8541-8548.
- [32] Hirota, S., Shimoda, T., Takahama, U., 1998. Tissue and spatial distribution of flavonol and peroxidase in onion bulbs and stability of flavonol glucosides during boiling of the scales. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 3497–3502.
- [33] Ewald, C., Fjelkner-Modig, S., Johansson, K., Sjöholm, I., Akesson, B., 1999. Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. *Food Chemistry* 64: 231-235.
- [34] Asami, D.K., Hong, Y., Barrett, D.M., Mitchell, A.E., 2003. Processing-induced changes in total phenolics and procyanidins in clingstone peaches. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83: 56-63.
- [35] Gil M.I., Ferreres F., Tomás-Barberán F.A., 1999. Effect of postharvest storage and processing on the antioxidant constituents (flavonoids and vitamin C) of fresh cut spinach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 2213–2217.
- [36] Takeoka, G.R., Dao, L., Flessa, S., Gillespie, D.M., Jewell, W.T., Huebner, B., Bertow, D., Ebeler, S.E., 2001. Processing effects on lycopene content and antioxidant activity of tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 3713-3717.
- [37] Sahlín, E., Savage, G.P., Lister, C.E., 2004. Investigation of the antioxidant properties of tomatoes after processing. *Journal of Food Composition and Analysis* 17: 635-647.
- [38] Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., 2005. Stability of lycopene during spray drying of tomato pulp. *LWT* 38: 479-487.
- [39] Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., Chatzitakis, P.C., Nikas, V.A., 2006. Prediction of lycopene degradation during a drying process of tomato pulp. *Journal of Food Engineering* 74 (1): 37-46.
- [40] Toor, R.K., Savage, G.P., 2006. Effect of semi-drying on the antioxidant components of tomatoes. *Food Chemistry* 94: 90-97.
- [41] Chang, C.H., Lin, H.Y., Chang, C.Y., Liu, Y.C., 2006. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes. *Journal of Food Engineering* 77 (3): 478-485.
- [42] Gahler, S., Otto, K., Böhm, V., 2003. Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 7962-7968.
- [43] Dewanto, V., Wu, X., Adom, K.K., Liu, R.H., 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 3010-3014.
- [44] Choi, Y., Lee, S.M., Chun, J., Lee, H.B., Lee, J., 2006. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chemistry* 99: 381–387.
- [45] Jiratanan, T., Liu, R.H., 2004. Antioxidant activity of processed table beets (*Beta vulgaris* var. Conditiva) and green beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (9): 2659-2670.
- [46] Scalzo, R.L., Iannocari, T., Summa, C., Morelli, R., Rapisarda, P., 2004. Effect of thermal treatments on antioxidant and antiradical activity of blood orange juice. *Food Chemistry* 85: 41–47.
- [47] Abdallah, A.Y., Gil, M.I., Biasi, W., Mitcham, E.J., 1997. Inhibition of superficial scald in apples by wounding: Changes in lipids and phenolics. *Postharvest Biology and Technology* 12: 203-212.
- [48] Kang, H.M., Saltveit, M.E., 2002. Antioxidant capacity of lettuce leaf tissue increases after wounding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 7536-7541.
- [49] Tudela, J.A., Cantos, E., Espin, J.C., Tomás-Barberán, F.A., Gil, M.I., 2002. Induction of antioxidant flavonol biosynthesis in fresh-cut potatoes. Effect of domestic cooking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 5925-5931.
- [50] Reyes, L.F., Villarreal, J.E., Cisneros-Zevallos, L., 2007. The increase in antioxidant capacity after wounding depends on the type of fruit or vegetable tissue. *Food Chemistry* 101: 1254–1262.
- [51] Hodges, D.M., Toivonen, P.M.A., 2008. Quality of fresh-cut fruits and vegetables as affected by exposure to abiotic stress. *Postharvest Biology and Technology* 48: 155–162.
- [52] Walker, M. A., McKersie, B. D., 1993. Role of ascorbate-glutathione antioxidant system in chilling resistance of tomato. *Journal of Plant Physiology* 141: 234–239.
- [53] Vanamala, J., Cobb, G., Turner, N. D., Lupton, J. R., Yoo, K. S., Pike, L. M., Patil, B. S., 2005. Bioactive compounds of grapefruit (*Citrus paradisi* Cv 'Rio Red') respond differently to post harvest irradiation, storage and freeze drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 3980–3985.
- [54] Girenavar, B., Jayaprakasha, G.K., Mclin, S.E., Maxim, J., Yoo, K.S., Patil, B.S., 2008. Influence of Electron-Beam Irradiation on Bioactive Compounds in Grapefruits (*Citrus paradisi* Macf.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (22): 10941-10946.
- [55] Nunes, T.P., Martins, C.G., Behrens, J.H., Souza, K.L.O., Genovese, M.I., Destro, M.T., Landgraf, M., 2008. Radioresistance of *Salmonella* species and *Listeria monocytogenes* on minimally processed Arugula (*Eruca sativa* Mill.): Effect of irradiation on flavonoid content and acceptability of irradiated

- produce. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (4): 1264-1268.
- [56] Abushita, A.A., Daood, H.G., Biacs, P.A., 2000. Change in carotenoids and antioxidant vitamins in tomato as a function of varietal and technological factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 2075-2081.
- [57] George, B., Kaur, C., Khurdiya, D.S., Kapoor, H.C., 2004. Antioxidants in tomato (*Lycopersium esculentum*) as a function of genotype. *Food Chemistry* 84: 45–51.
- [58] Spencer, J.P.E., Kuhnle, G.G.C., Hajirezaei, M., Mock, H.P., Sonnewald, U., Rice-Evans, C., 2005. The genotypic variation of the antioxidant potential of different tomato varieties. *Free Radical Research* 39 (9): 1005-1016.
- [59] Bradfield, M., Stamp, N., 2004. Effect of nighttime temperature on tomato plant defensive chemistry. *Journal of Chemical Ecology* 30 (9): 1713-1721.
- [60] Guintini, D., Graziani, G., Lercari, B., Fogliano, V., Soldatini, G.F., Ranieri, A., 2005. Changes in carotenoid and ascorbic acid contents in fruits of different tomato genotypes related to the depletion of UV-B radiation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 3174-3181.
- [61] Toor, R.K., Savage, G.P., Lister, C.E., 2006. Seasonal variations in the antioxidant composition of greenhouse grown tomatoes. *Journal of Food Composition and Analysis* 19: 1-10.
- [62] Leonardi, C., Ambrosino, P., Esposito, F., Fogliano, V., 2000. Antioxidant activity and carotenoid and tomatine contents in different typologies of fresh consumption tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 4723-4727.
- [63] Shin, Y., Jung-A. Ryu, Rui Hai Liu, Nock, J. A., Watkins, C. B., 2008. Harvest maturity, storage temperature and relative humidity affect fruit quality, antioxidant contents and activity, and inhibition of cell proliferation of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology* 49 (2): 201-209.
- [64] Wang, S.Y., Chien, C. C., Wang, Y., 2009. The influence of light and maturity on fruit quality and flavonoid content of red raspberries. *Food Chemistry* 112 (3): 676-684.
- [65] Perucka, I., Materska, M., 2007. Antioxidant vitamin contents of *Capsicum annuum* fruit extracts as affected by processing and varietal factors. *Acta Scientiarum Polonorum - Technologia Alimentaria* 6 (4): 67-74.
- [66] Pellegrini, N., Colombi, B., Salvatore, S., Brenna, O. V., Galaverna, G., Del Rio, D., 2007. Evaluation of antioxidant capacity of some fruit and vegetable foods: Efficiency of extraction of a sequence of solvents. *Journal of Science of Food and Agriculture* 87: 103–111.
-
-

Dondurarak Konsantrasyon İşlemi ve Gıda Endüstrisindeki Uygulamaları

Cüneyt Dinçer, Ayhan Topuz

Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü 07058 Antalya
E-posta: atopuz@akdeniz.edu.tr

ÖZET

Gıda endüstrisinde sıvı haldeki ürünlerin konsantre edilmesi amacıyla genellikle evaporasyon işlemi uygulanmaktadır. Ancak, bu işlem ısıya duyarlı gıdaların konsantre edilmesi sırasında aroma, renk, tat, besin değeri değişimi gibi problemlere neden olmaktadır. Konsantrasyon işlemindeki bu problemlerin çözümü için yeni gelişmelere ihtiyaç duyulmuştur. Son zamanlarda membran teknolojisi gibi dondurarak konsantrasyon işlemi de birçok sıvı gıdanın konsantrasyonunda evaporasyon işleminin yerini almaya başlamıştır. Bu yeni konsantrasyon metodu ısıya duyarlı bileşenlerce zengin olan düşük ve orta viskoziteli sıvı ürünlerin konsantrasyon işleminde denenmiştir. Dondurarak konsantrasyon işlemi ürünlerin aroma, tat ve renk özelliklerini korumasına rağmen, evaporasyon işlemine nazaran yüksek maliyeti, düşük kapasite ve düşük konsantrasyon seviyesi gibi bazı dezavantajlara da sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Dondurarak konsantrasyon, Evaporasyon, Membran teknolojisi.

Freeze Concentration Process and Its Applications in Food Industry

ABSTRACT

Evaporation process has been conventionally applied for concentration of different liquid foodstuffs in food industry. This process, however, causes some problems in heat sensitive food products, such as; changes in aroma, color, taste, nutrient etc. In order to overcome these problems in concentration process requires further developments. Recently, like membrane processes, freeze concentration has been started to be replaced by evaporation process for many liquid foods. This novel concentration method has been tried in concentration of many different liquid foodstuffs at low and medium viscosity and rich in heat sensitive components. Although freeze concentration preserves aroma, taste and color of the products, it has also some disadvantages with respect to the evaporation process, such as; high cost, low capacity, low concentration limits.

Key Words: Freeze concentration, Evaporation, Membrane processes.

GİRİŞ

Çeşitli gıda ürünlerinin üretiminde ya sıvı haldeki hammaddelerin konsantrasyonuna ya da katı haldeki gıdanın ekstraksiyonundan sonra konsantre edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu işlem sayesinde sıvı haldeki gıdalarda çözünür madde konsantrasyonu dolayısıyla ozmotik basınç artmakta ve bu gıdalar bozulmadan uzun süre muhafaza edilebilmekte ya da kurutma gibi daha sonraki işlem basamaklarına hazır hale gelmektedir.

Sıvı haldeki gıdaların ve ekstraktların konsantre edilmesinde kullanılan üç teknik vardır. Bunlar evaporasyon, ters osmoz ve dondurarak konsantrasyondur. Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan konsantrasyon işlemi çoğunlukla vakum

altında ısı yüklemesiyle gerçekleştirilen evaporasyondur. Ancak evaporasyon özellikle ısıya duyarlı gıdaların konsantrasyonunda önemli sorunlara neden olmaktadır. Dondurarak konsantrasyon işlemi ise düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği içine ürün kalitesinde daha az değişime neden olmakta dolayısıyla özellikle aroması zengin, ısıya ve oksidatif bozulmalara hassas gıdaların konsantre edilmesinde avantajlı bir yöntem olarak görülmektedir [1].

Dondurarak konsantrasyon ünitesi ticari olarak ilk defa 1950 yılında kimya endüstrisinde *p*-ksilenin saflaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Gıda endüstrisindeki ilk ticari uygulamanın ise 1959'de sirkenin konsantre edilmesinde denendiği ifade edilmektedir [2]. Ancak dondurarak konsantrasyon işleminin temel ilkeleri bilinmeden çok önce, basit bir

biçimde de olsa uygulandığı bilinmektedir. Nitekim Avrupa ülkelerinde özellikle de İtalya'da soğuk kış günlerinde şarabı dışarı bırakarak suyunun bir kısmının dondurularak uzaklaştırıldığı ve böylece şarabın alkol oranının artırıldığı rapor edilmektedir [1,3].

Dondurarak konsantrasyon teknolojisinde özellikle son 30 yılda birçok ilerleme kaydedilmiş ve dünyanın çeşitli yerlerinde ticari ölçekte dondurarak konsantrasyon üniteleri kurulmuştur [4, 5, 6]. Dondurarak konsantrasyon işlemi besleyici değeri yüksek ve sıcaklığa karşı hassas bileşenler içeren ürünlerin soğuk olarak konsantre edilmesinde kullanılmaktadır. Dondurarak konsantrasyon günümüzde meyve suyu, süt ve süt ürünlerinin konsantre edilmesinde, kahve, çay ve aroma ekstraktlarının konsantrasyonunda, bira ve şarap gibi alkollü içkilerin konsantrasyonunda sirkenin konsantrasyonunda kullanılmaktadır [3, 4, 7-13]. Bu teknikle ilgili son çalışmalar özellikle sistemin maliyetinin düşürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Dondurarak Konsantrasyon Sistemleri

Dondurarak konsantrasyonda kullanılan ekipman ve/veya işlemin temel prensiplerine göre isimlendirilen, süspansiyon kristalizasyon, progresif dondurarak konsantrasyon (tabaka kristalizasyon), düşen film dondurarak konsantrasyon, ötektik dondurarak konsantrasyon, kısmi blok dondurarak konsantrasyon ve tam blok dondurarak konsantrasyon gibi farklı teknikler vardır. Ancak gıda endüstrisinde yaygın kullanılan ticari sistem süspansiyon kristalizasyondur [6,14-16].

Bu sistem genel olarak buz kristallerinin oluşturulduğu bir kristalizatör, kristallerin geliştirildiği olgunlaşma tankı (rekristalizatör) ve buz kristallerinin konsantreden ayrıldığı ayırma birimi olmak üzere üç temel birimden oluşmaktadır (Şekil 1). Kristalizatör olarak çoğunlukla yüzey kazıyıcı ısı değiştiriciler kullanılır. Şekil 1'de görüldüğü gibi besleme tankından kristalizatöre gönderilen sıvı, silindir şeklindeki kristalizatörün yüzeyinde donmaya başlarken kazıyıcılar yardımıyla bu yüzeyden kazınır ve elde edilen buz kristalleri sıvı ile bir süspansiyon oluşturur. Kristalizatördeki buz kristallerinin boyutu ayırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için yeterli değildir. Kristallerin yeterli iriliğe (yaklaşık 0.25 mm) kadar büyütülmesi amacıyla içerisinde pedallı bir karıştırıcı bulunan olgunlaştırma tankından yararlanır. Burada küçük kristaller birleşerek büyük kristalleri oluşturur. Bu kristallerin oranı süspansiyon içerisinde yaklaşık % 30'dur. Süspansiyondaki konsantre sıvı olgunlaşma tankının alt kısmından filtrelili bir mekanizmayla ayrılırken buz kristalleri üzerindeki konsantrenin de ayrılması amacıyla ikinci bir ayırma işlemi uygulanır. Bu ayırma işleminde santrifüj, presli filtre veya yıkama kolonu kullanılır. Yıkama kolonları kristaller üzerinde kalan konsantrenin ayrılmasında uygulanan en yaygın sistemdir. Konsantre-kristal karışımından ibaret lapa, Şekil 1'de görüldüğü gibi yıkama kolonuna alttan verilir. Buz kristallerini yukarı doğru taşıyan pistonun basıncı ürüne göre 3 ile 8 bar arasında değişir. Buz kristalleri kolonda yukarı doğru hareket ederken üst kısımda bulunan ısıtıcı buraya ulaşan buzları eritir. Eriyen buzların büyük bir kısmı

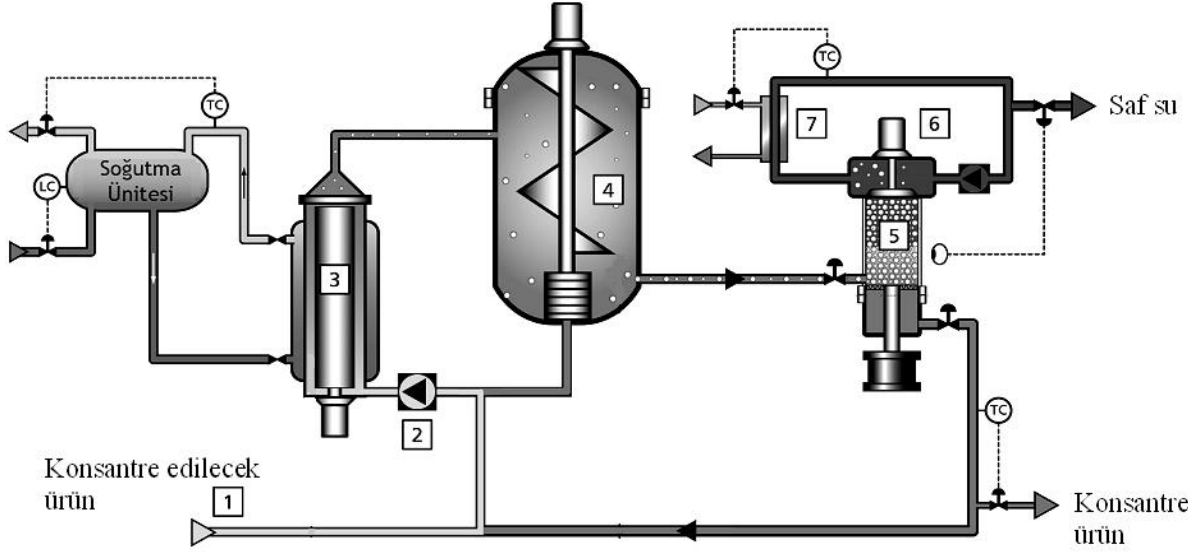
yukarıdan sistemi terk ederken, geri kalan kısmı ise kolondaki buz kristallerinin üzerindeki konsantreyi yıkayarak yine kristalizasyon birimine geri beslenmesini sağlar. Yıkama kolonunda yıkanmış kitle ile yıkanmamış kitle arasında net bir sınır oluşur ki buna yıkama cephesi denir. Sistemi terk eden su ile ürün kaybı oldukça düşük (mg/L) düzeydedir. Dondurarak konsantrasyonda ulaşılacak en yüksek konsantrasyon düzeyi o sıvının ötektik noktası ile sınırlıdır. Soğuma sonucu konsantre viskozitesinin aşırı düzeyde yükselmesi ötektik noktaya kadar soğutulmasından da kaçınılmasını zorunlu kılar. Aksi halde buz kristallerinin ayrılmasında önemli sorunlarla karşılaşılır ve fazla miktarda konsantre kaybı kaçınılmaz olur [1, 3, 8, 17]. Nitekim bu konsantrasyon tekniği ile kahve ekstraktlarının % 45, sirkenin % 48, şeker çözeltilerinin % 52, bira ve şarabın % 32, meyve sularının % 55, sütün % 36 ve çay ekstraktlarının % 35 kuru madde içeriğine kadar konsantre edilebileceği bildirilmiştir [1].

Kristalizatörün cinsi ve yüzey alanı, soğutucunun sıcaklığı, sıvının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığı, sıvının kristalizatör ve olgunlaşma tankındaki kalma süresi, olgunlaşma tankındaki karıştırıcının hızı, buz kristallerinin oluşum hızı ve boyutu dondurarak konsantrasyon sisteminin performansı üzerine etkili olan en önemli faktörlerdir [1, 11, 14, 18-20]. Araştırmacılar tarafından bu faktörler doğrultusunda optimum işlem koşulları hedeflenirken, özellikle maliyetin azaltılması yönündeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Nitekim dondurarak konsantrasyon sisteminin en pahalı parçası olan yüzey kazıyıcı ısı değiştirici yerine akışkan yataklı ısı değiştiricilerin kullanımı ile son dönemde önemli araştırmalar kaydedilmiştir [21-23].

Buz kristallerinin oluşumunda homojenliği sağlamak ve etkin bir kristallenme gerçekleştirebilmek amacıyla mikroorganizmalardan [24, 25] ve ultrasondan faydalanılması [26], buz kristallerinin karıştırılmasında klasik pervaneler yerine süpersonik radyasyonun kullanılması [27], viskozitesi yüksek bazı sıvılarda viskoziteyi azaltmak amacıyla enzim uygulaması [9], da son dönemde dondurarak konsantrasyon sistemlerinin verimini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar arasında yer almaktadır.

Bunun yanında özellikle buzun konsantre sıvıdan daha kolay bir şekilde ayrılmasını sağlamak amacıyla yapılmış çalışmalar da mevcuttur. Yukarıda bahsedilen sistemde süspansiyon şeklinde birçok küçük buz kristallerinin oluşumu söz konusuydu ancak progresif dondurarak konsantrasyon metoduyla geniş ve bir tabaka şeklinde buz kristali oluşturularak ayırma işlemi çok basit bir şekilde sağlanabilir [14, 28].

Miyawaki ve ark. [20]'nın bildirdiğine göre bu sistem kahve ekstraktları, meyve suları ve sütte uygulanmıştır. Bununla birlikte progresif dondurarak konsantrasyon prosesinin sıvı gıdaların yüksek kalitede konsantrasyonunda etkin bir role sahip olsa da süspansiyon kristalizasyon metoduyla karşılaştırıldığında verimliliğinin daha düşük olduğu ifade edilmektedir [20].



Şekil 1. GEA Messo PT dondurarak konsantrasyon sistemi (1. Besleme, 2. Ürün devridaim pompası, 3. Yüzey kazıyıcı ısı değiştirci, 4. Rekristalizatör, 5. Yıkama kolonu, 6. Buz eritici, 7. Buz kazıyıcı) [6]

Dondurarak Konsantrasyon İşleminin Gıda Endüstrisinde Kullanımı

Dondurarak konsantrasyon işlemi gıda endüstrisinde genel olarak ısıya hassas bileşenlerce zengin, düşük ve orta viskoziteli sıvı gıdaların konsantre edilebilmesinde uygulanan bir tekniktir.

Besleyici değeri oldukça yüksek bir besin maddesi olan sütün konsantrasyonunda dondurarak konsantrasyon yöntemi kullanılmasıyla sütün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişim meydana gelmediği ve duyu kalitesinin korunduğu bildirilmektedir [8]. Ayrıca bu çalışmada aroma geri kazanımının dondurarak konsantre edilen örneklerde % 99.5 gibi çok yüksek bir oranda olduğu tespit edilmiştir. Diğer çalışmalarda ise süt endüstrisi yan ürünlerinin, özellikle de peynir altı suyunun konsantrasyonunda dondurarak konsantrasyon tekniğinin kullanılması tavsiye edilmektedir [1, 10].

Meyve suları gibi ısıya duyarlı gıdaların işlem sıcaklığındaki artış bu ürünlerde renk ve lezzet değişimine neden olur. Konsantrasyon işleminde aroma bileşenlerinde meydana gelen küçük değişimler ürünün duyu kalitesinde önemli değişimlere neden olur. Dondurarak konsantrasyon işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekteşmesi meyve suyu gibi aroması zengin ürünlerde büyük önem arz etmektedir [1]. Nitekim Braddock ve Marcy [29]'nin yaptıkları çalışmada portakal suyunun konsantrasyonunda evaporasyon yerine dondurarak konsantrasyon işleminin kullanımı ile ürünün besin ve aroma kayıplarının azaltılabileceği görülmüştür. Benzer şekilde kiraz ve kayısı suyunda yürütülen bir çalışmada dondurarak konsantre edilmiş örneklerdeki askorbik asit içeriğinin ve aromanın evaporasyon yöntemi ile konsantre edilmiş örneklerden daha fazla olduğu bildirilmiştir [30]. Ananas suyu ile yapılan bir çalışmada ise dondurarak ve evaporasyonla konsantre edilen örnekler karşılaştırıldığında, örneklerin

çözünür kuru madde, asitlik düzeyi, toplam heksoz ve askorbik asit içeriği, esmerleşme indeksi, renk ve viskozite analizlerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken dondurarak konsantre edilen örneklerin duyu özelliklerinin evaporasyonla konsantre edilen örneklerinkinden daha iyi olduğu bildirilmiştir [7].

Çözünür kahve ve çay tozu üretiminde elde edilen ekstraktlarının dondurarak kurutma ve püskürtmeli kurutma işlemlerinden önce bir ön konsantrasyon işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan dondurarak konsantrasyon işleminin son ürünün kalitesi üzerine önemli etkisinin olduğu bildirilmektedir. Bunun yanında dondurarak konsantrasyon işleminin çözünür kahve ve çay tozları üretiminde diğer yöntemlerle kombine bir şekilde de kullanılabilmeceği ifade edilmektedir [1, 3].

Bira ve şarap gibi alkollü içkiler de alkol oranının artırılması amacıyla sirke de ise asetik asit oranının artırılması amacıyla dondurarak konsantrasyon işleminden yararlanılmaktadır [1]. Ayrıca deniz suyundan tuzun uzaklaştırılarak içme suyu elde edilmesi ile ilgili çalışmalarda da dondurarak konsantrasyon işlemi kullanılabilmektedir [1,2].

Dondurarak Konsantrasyon İşleminin Diğer Konsantrasyon Yöntemleri İle Karşılaştırılması

Dondurarak konsantrasyon sisteminin birim konsantre ürüne düşen toplam maliyetinin (amortisman, enerji, temizlik, bakım, onarım vb.) evaporasyon işlemine kıyasla daha yüksek olduğu bildirilmektedir [1, 8]. Ancak dondurarak konsantrasyon işlemi düşük sıcaklıklarda gerçekteşirildiği için konsantre edilen ürünlerde renk, aroma ve besin kayıpları azalmakta, daha kaliteli konsantre ürün elde edilebilmektedir [1, 20]. Ayrıca dondurarak konsantrasyon sisteminin düşük sıcaklıklarda çalışması sistemin korozyon problemini de

azaltılmaktadır. Nitekim evaporasyon işlemi dondurarak konsantrasyon işlemine göre çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Her 10°C'lik sıcaklık artışının, korozyonun iki misli artmasına neden olduğu göz önüne alındığında evaporasyonda kullanılan cihazların korozyona maruz kalma durumu dondurarak konsantrasyon işlemine kıyasla daha yüksektir [1].

Dondurarak konsantrasyon işleminin ters ozmos işlemine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin ters ozmos işleminin membran gözeneklerinin tıkanma ve yırtılma problemlerinin olduğundan membranların düzenli olarak temizlenmesi ve değiştirilmesi gerekmektedir [1, 12, 16]. Ters ozmos işlemi de evaporasyona kıyasla düşük miktarda olmasına rağmen tat bileşenlerinde kayıplar meydana gelmektedir. Ayrıca ters ozmos işleminin yaklaşık oda sıcaklıklarında gerçekleştirildiği dikkate alındığında işlem sırasındaki mikrobiyal aktivitenin dondurarak konsantrasyon işlemine kıyasla daha yüksek olacağı aşikardır. Ancak yatırım ve işlem maliyetleri bakımından dondurarak konsantrasyon işlemi ters osmoza göre oldukça pahalı bir işlem olarak bildirilmektedir [1,12].

SONUÇ

Dondurarak konsantrasyon işlemi gıdaların fiziksel, kimyasal ve duyuşsal özelliklerinin korunabilmesi bakımından diğer konsantrasyon yöntemlerine göre üstün görünmektedir. Ancak, her gıdaya uygulanamaması, konsantrasyonun sınırlı olması ve en önemlisi de işlem maliyetinin yüksek olması nedeniyle dondurarak konsantrasyon işleminin gıda endüstrisinde kullanımı sınırlı kalmıştır. Gelecekte dondurarak konsantrasyon sisteminin maliyetlerinin düşürülmesi ve verimliliğinin artırılması halinde özellikle ısıya karşı duyarlı ve zengin aromalı gıdaların konsantrasyonunda alternatif bir konsantrasyon sistemi olarak endüstride yer alabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Deshpande, S.S., Cheryan, M., Sathe, S.K., Salunke, D.K., 1984. Freeze concentration of fruit juices. *CRC Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 20(3):173-247.
- [2] Englezos, P., 1994. The freeze concentration process and its applications. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 2(1): 3-15.
- [3] Cemeröğlü, B., 2004. Meyve ve Sebzelerin Dondurularak Muhafaza Edilmesi, Cemeröğlü B (editör), *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Başkent Kişce Matbaacılık, Ankara, Türkiye, 159-163s.
- [4] Zhang, Z., Hartel, R.W., 1996. A multilayer freezer for freeze concentration of liquid milk. *Journal of Food Engineering* 29 (1): 23-28.
- [5] Bruin, S., Jongen, Th.R.G., 2003. Food Process Engineering: The last 25 years and challenges ahead. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2(2): 42-82.
- [6] Anon, 2009. <http://www.gea-crystallization.com> (Accessed 19 June 2009).
- [7] Braddock, R.J., Marcy, J.E., 1985. Freeze concentration of pineapple juice. *Journal of Food Science* 50 (6): 1636-1939.
- [8] Mil, P.J.J.M. van., Bouman, S., 1990. Freeze concentration of dairy products. *Netherlands Milk and Dairy Journal* 44: 21-31.
- [9] Pelt, W.H.J.M. van., Bassoli, D.G., 1990. Freeze concentration: coffee-product and economic analysis. *Café Cacao the* 34 (1): 37-45.
- [10] Hartel, R.W., Espinel, L.A., 1993. Freeze concentration of skim milk. *Journal of Food Engineering* 20 (2): 101-120.
- [11] Ratkje, S.K., Flesland, O., 1995. Modelling the freeze concentration process by irreversible thermodynamics. *Journal of Food Engineering* 25 (4): 553-567.
- [12] Rodríguez, M., Luque, S., Alvarez, J.R., Coca, J., 2000. A comparative study of reverse osmosis and freeze concentration for the removal of valeric acid from wastewaters, *Desalination* 127 (1): 1-11.
- [13] Rane, M.V., Jabade, S.K., 2005. Freeze concentration of sugarcane juice in a jaggery making process. *Applied Thermal Engineering* 25 (14-15): 2122-2137.
- [14] Miyawaki, O., Liu, L., Nakamura, K., 1998. Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration. *Journal of Food Science* 63 (5): 756-758.
- [15] Hernández, E., Raventós, M., Auleda, J.M., Ibarz, A., 2009. Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 10 (3): 348-355.
- [16] Aider, M., de Halleux, D., 2009. Cryoconcentration technology in the bio-food industry: Principles and applications. *LWT - Food Science and Technology* 42 (3): 679-685.
- [17] Lemmer, S., Klomp, R., Ruemekorf, R., Scholz R., 2001. Preconcentration of Wastewater through the Niro Freeze Concentration Process. *Chemical Engineering & Technology* 24 (5): 485-488
- [18] Bayindirli, L., Özbilgen, M., Urgan, S., 1993. Mathematical analysis of freeze concentration of apple juices. *Journal of Food Engineering* 19 (1): 95-107.
- [19] Kobayashi, A., Shirai, Y., Nakanishi, K., Matsuno, R., 1996. A method for making large agglomerated ice crystals for freeze concentration. *Journal of Food Engineering* 27 (1): 1-15.
- [20] Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., Kagitani, K., 2005. Tubular ice system for scale-up progressive freeze-concentration. *Journal of Food Engineering* 69 (1): 107-113.
- [21] Habib, B., Farid, M., 2006. Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing* 45 (8): 698-710.
- [22] Habib, B., Farid, M., 2007. Freeze concentration of milk and saline solutions in a liquid-solid fluidized bed: Part I. Experimental. *Chemical Engineering and Processing* 46 (12): 1400-1411.

- [23] Nazir, S., Farid, M.M., 2008. Modeling ice removal in fluidized-bed freeze concentration of apple juice. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 54 (11): 2999-3006.
- [24] Widehem, P., Cochet, N., 2003. *Pseudomonas syringae* as an ice nucleator—application to freeze-concentration. *Process Biochemistry* 39 (4): 405-410.
- [25] Watanabe, M., Arai, S., 1994. Bacterial ice-nucleation activity and its application to freeze concentration of fresh foods for modification of their properties. *Journal of Food Engineering* 22 (1-4): 453-473.
- [26] Zheng, L., Sun, D.W., 2006. Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes—a review. *Trends in Food Science & Technology* 17 (1): 16–23.
- [27] Matsuda, A., Kawasaki, K., Kadota, H., 1999. Freeze concentration with supersonic radiation under constant freezing rate - Effect of kind and concentration of solutes. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 32 (5): 569-572.
- [28] Ramos, F.A., Delgado, J.L., Bautista, E., Morales, A.L., Duque, C., 2005. Changes in volatiles with the application of progressive freeze-concentration to Andes berry (*Rubus glaucus* Benth). *Journal of Food Engineering* 69 (3): 291-297.
- [29] Braddock, R.J., Marcy, J.E., 1987. Quality of freeze concentrated orange juice. *Journal of Food Science* 52 (1): 159-162.
- [30] Aider, M., de Halleux, D., 2008. Production of concentrated cherry and apricot juices by cryoconcentration technology. *LWT - Food Science and Technology* 41(10):1768-1775.
-
-

Et Ürünlerinde Yeni Eğilimler: Daha Sağlıklı Ürün Geliştirme Çalışmaları

Emel Kaynakçı¹, Birol Kılıç²

¹Akdeniz Üniversitesi, Serik Meslek Yüksekokulu, Turizm ve Otel İşletmeciliği Programı, Antalya
²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta
E-posta: ekaynakci@akdeniz.edu.tr

ÖZET

Coğrafi konumundan dolayı çeşitli medeniyetlere uzun bir tarih süreci ile ev sahipliği yapmış olan Anadolu, zengin ve kendine özgün bir gıda çeşitliliğine sahiptir. Türk yemek kültürünü yansıtan geleneksel gıdalar içerisinde yer alan et ürünleri bu çeşitliliğe önemli bir katkı sağlamaktadır. Sucuk, pastırma, döner, kokoreç ve kavurma gibi ürünler ekonomik öneme sahip Türk et ürünleridir. Et ve et ürünlerinin yüksek biyolojik yararlılığa sahip besin öğelerini içermelerine karşın yapılarındaki doymuş yağlar, sodyum ve diğer katkı maddelerinin kanser, kardiyovasküler hastalıklar, hipertansiyon ve obeziteye neden olması tüketicilerde et ürünlerini daha az tercih etme yönünde eğilimler oluşturmaktadır. Son yıllarda et ürünleri üzerine yapılan çalışmalar, kalite özelliklerinin geliştirilmesinin yanı sıra beslenme-sağlık alanındaki bilgi birikimine dayanarak daha sağlıklı ürünler geliştirmeye yönelmiştir. Derlemede, ülkemizde ve diğer ülkelerde tüketilen et ürünlerinde son dönemlerde gerçekleştirilmiş ve hedefi daha sağlıklı ürünler olan çalışmalara yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Et ürünleri, Sağlık, Beslenme

New Trends in Meat Products: Healthier Product Development Studies

ABSTRACT

Anatolia has an abundance of food varieties due to its rich cultural diversity and its regional position. Meat products represent a very important part of the traditional food cuisine. Sucuk, pastırma, döner, kokoreç and kavurma are Turkish meat products with economical value. While meat and meat products are a good source of bioactive components, their regular consumption has been speculated to cause several health risks such as cancer, cardiovascular disease, obesity and hypertension, largely due to their saturated fat, sodium and other additive contents. This, in turn, has reduced the consumption of meat and meat products. Nowadays, meat industry has been trying to develop healthier meat products while improving quality characteristics. Therefore, studies have been focused on the production of healthier meat products. In this present study, recent national and international studies on the development of healthier meat products were reviewed.

Key Words: Meat products, Health, Nutrition

GİRİŞ

Et ve et ürünleri, yüksek biyolojik yararlılığa sahip protein, vitamin ve mineraller bakımından zengin gıdalardır [1, 2, 3]. Et ürünleri ülkelerin mutfak kültürüne ve bilimsel araştırmalara bağlı olarak evre geçirerek farklı tat, görünüş ve tekstürel özellikler kazanmaya başlamıştır. Son yıllarda ise beslenme ve sağlık ilişkisi alanındaki bilgi birikimine dayalı olarak insan sağlığı üzerine daha faydalı et ürünleri oluşturulması yönünde çalışmalar hız kazanmıştır. Ülkemizde geleneksel olarak etten yapılan ürünler sucuk, pastırma, döner, köfte, kavurma ve kebab çeşitleri olup diğer ülkelerde

Bulgaristan'da *pastârma*, Danimarka'da *ham*, *bacon*, ve *pegepøse*, Almanya'da *bratwurst*, İzlanda'da *hangikjöt*, Portekiz'de *enchudo* [4], *Salpicão de Vinhais* ve *Chouriça de Vinhais* [5], İspanya'da *embutido*, dry-cured *lacón* [6], İtalya'da *salsiccia* ve *soppressata* [7] gibi geleneksel et ürünleri bulunmaktadır.

Son yıllarda, et ürünlerinin içerdikleri doymuş yağlar, sodyum ve diğer katkı maddelerinin insan sağlığını olumsuz etkilediği yönündeki söylemler et ürünlerinin tercih edilirliliğini azaltmıştır. Bunda son 50 yılda yapılan epidemiyolojik çalışmalar (et ve et ürünlerinin yüksek doymuş yağ ve sodyum içeriğini sebep göstererek et ve

et ürünlerini bağırsak hastalıkları [8], kalp ve damar hastalıkları, hipertansiyon ve obezite oluşumu ile ilişkilendirmesi) etkili olmuştur [1]. Dünya Sağlık Örgütü 2003 yılında işlenmiş et ürünlerinin özellikle kürlenmiş ve dumanlanmış et ürünlerinin tüketiminin ılımlı bir şekilde azaltılması gerektiğini bildirmiştir [9]. Dünya Kanseri Araştırma Merkezi "işlenmiş etten kaçınım" uyarısıyla et ürünlerinin kötü imajını daha da güçlendirmiştir [8]. Bu karmaşık durum son yıllarda kürlenmiş ve dumanlanmış et ürünleri üzerine yapılan çalışmaları, sağlıklı et ürünlerini oluşturmaya yönlendirmiştir.

BIYOJEN AMİN MİKTARININ DÜŞÜRÜLMESİ

Biyogen aminler aminoasitlerin dekarboksilasyonu sonucu oluşan yan ürünler olup fermantasyon ve depolama sürecinde mikroorganizmalar tarafından oluşturulabilmektedir. Bu oluşum seviyesi kullanılacak hammadde ve çevre hijyen koşullarına, olgunlaşma ve depolama periyodundaki şartlara, kullanılan starter kültüre ve üretim tekniklerine bağlı olarak değişmektedir [10, 11]. Bazı biyojen aminler toksikolojik özelliklerinden dolayı insan sağlığını olumsuz etkilemektedir [11]. Özellikle tiramin ve histamin içeren gıdaların bazı kişilerde migren ve yüksek tansiyona bağlı krizleri tetikleyebildiği [12] ve hatta histaminin gıdalarda 70-1000 mg seviyelerinin yine insanlarda toksik etki oluşturabileceği belirtilmektedir [13]. Enzim sistemlerinin monoamin oksidaz inhibitörleri, gastrointestinal hastalıklar, alkol ve biyojen aminler gibi potansiyel faktörler blok etkisi ile sağlık risklerini artırmaktadır. Ayrıca kadaverin ve histamin hijyenik koşulları gösteren indikatör niteliğinde iki amindir [12]. Örneğin histidin mikrobiyal dekarboksilasyonu, *Pseudomonas*, *Staphylococci*, *Micrococci* ve *Enterococci* gibi bozucu mikroorganizmaların aktif üremelerine sebebiyet verdiği belirtilmektedir [13]. Tiramin, putresin ve kadaverin gibi bazı aminler fermente sosislerde ve özellikle Türk sucuğunda depolama ve olgunlaşma safhasında artarak putresin ve kadaverinin nitritle reaksiyona girmesi sonucu kanserojen nitrozaminleri oluşturduğu ve bu üç aminin nitrozamin oluşumunda öncü olarak görev yaptığı bildirilmektedir [11, 14]. Yapılan bir çalışmada sucuk üretiminde *P. acidilactici*, *L. plantarum* ve *S. carnosus* mikroorganizmalarının starter kültür olarak kullanılışının, nitrit, nitrat, potasyum pirofosfat, dipotasyum hidrojen fosfat, askorbik asit, alfa-tokoferol uygulamalarının biyojen amin miktarını düşürmesi yanı sıra toplam bakteri, maya, küf miktarını ve lipit oksidasyonunu düşürdüğü bildirilmiştir [10]. Doğal antioksidanların sucuğun olgunlaşma periyodundaki biyojen amin miktarına etkisinin incelendiği araştırmada en düşük putresin (70.45 mg/kg) ve histamin (176.6 mg/kg) miktarının yeşil çaylı sucukta gözlemlendiği bildirilmiştir [15]. Türk sucuğunun olgunlaşma süresinin uzamasıyla putresin, tiramin, histamin, spermidin ve spermin miktarının önemli düzeyde arttığı bildirilmiştir. Özellikle tiramin ve putresinin olgunlaşma periyodunda en fazla artan iki biyojen amin olduğu da ifade edilmiştir [11]. Diğer bir çalışmada kekik yağı içeren sucuk örneklerinde oluşan tiramin miktarının olgunlaşma süresi boyunca düşük seviyede (65.1 mg/kg) olduğu

bulunmuştur [16]. İspanya'ya ait fermente et ürünü olan *chorizo* da biyojen amin oluşumu üzerine farklı dekarboksilaz negatif starter kültürlerin ve farklı konsantrasyonda (%0.5 ve %1) şeker ilavesinin etkisi incelenmiş ve *L. sakei*'nin pH'yı hızla düşürerek biyojen amin üreten bakterilerin gelişimini önlediği, %0.5'in glukoz ilavesinin de biyojen amin oluşumunu azalttığı ifade edilmiştir [14]. Diğer bir çalışmada, *chorizo* üretiminde yüksek basınç uygulaması kullanılarak biyojen amin üreten bakteri miktarı azaltılmış ve neticesinde tiramin, putresin ve kadaverin miktarlarında depolama süresince azalma sağlanmış fakat aynı etki spermidin miktarında gözlenmemiştir [17]. Yapılan diğer bir çalışmada ise *lacon* (İspanyaya ait kuru-tuzlanmış ve olgunlaştırılmış et ürünü) üretiminde çeşitli katkı maddelerinin (glukoz, sodyum nitrit, sodyum nitrat, sodyum askorbat ve sodyum sitrat) ilavesinin biyojen amin oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Araştırma neticesinde katkı maddeleri içeren üründe toplam biyojen amin miktarının nispeten arttığı ve artışın glukozun varlığı neticesinde laktik asit bakterilerinin sayısının artışına bağlı olduğu bildirilmiştir. Fakat üründeki toplam biyojen amin miktarının (113.97±1 mg/kg) halen düşük seviyede olduğu belirtilmiştir [18]. Yine Rugaono jambonuna (Çin) yapılan 5 kGy'lık ışınlama uygulamasının tiramin, putresin ve spermin miktarını azaltmasına karşın spermidin, feniletamin, kadaverin ve triptamin miktarlarının artmasına neden olduğu bildirilmiştir [19].

BITKİSEL YAĞ KAYNAKLARININ KULLANIMI

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından insanların günlük beslenmelerinde alması gereken kalorinin %15-30'unun yağlardan karşılanması ve alınan toplam yağ miktarı üzerinden doymuş yağ oranının %10'u geçmemesi gerektiği ifade edilmiştir. Ayrıca günlük alınması gereken kolesterol miktarının 300 mg/günle sınırlı kalması gerektiği de bildirilmiştir [20]. Bu yüzden özellikle hayvansal yağ içeriği nedeniyle doymuş yağ ve kolesterol ihtiva eden et ürünlerinde hayvansal yağ yerine doymuş yağ oranı düşük ve genelde kolesterol içermeyen bitkisel yağlar kullanılarak et ürünlerinde besinsel ve duyuşsal özelliklerini iyileştirilmesi ile ilgili çalışmalar son yıllarda daha da hız kazanarak devam etmektedir [1]. Ayrıca, bitkisel yağnaklı yağların kanserden korunmada faydalı olduğu, özellikle zeytinyağının diyet içerisindeki oranının artırılmasının kadınların göğüs kanserine yakalanma riskini azalttığı belirtilmektedir [21]. Çalışmalar daha çok et ürünlerinde bitkisel yağnaklı yağlar kullanarak doymuş yağ asidi miktarını azaltma, tekli ve/veya çoklu doymamış yağ asidi miktarını artırma, eti yağdan sıyırma (trimleme) ve yağ yerine yağ ikame maddelerinin kullanımı (diyet lif, soya konsantresi, nişasta, guar gam vb.) üzerinde gerçekleştirilmektedir.

Geleneksel et ürünlerimizden olan sucuğun yağ miktarı %20 ile %40 arasında değişmekte, özellikle sucukta kesildiği zaman da yağ gözle de görülebilmektedir [22]. Sucuk üretiminde geleneksel olarak kullanılan siğir yağının %15, 30 ve 50 oranında fındık yağı ile yer değiştirilmesinin incelendiği bir çalışmada 12 günlük olgunlaşma periyodunun sonucunda üretilen bütün

sucuk gruplarında oksidasyon miktarlarının kabul edilebilir düzeyde olduğu bildirilmiştir. Fındık yağı ilavesinin sucuk tekstürünü yumuşattığı ve daha yüksek nem değerli bir ürün elde edildiği de ifade edilmiştir. Ayrıca katılan fındık yağı miktarının artmasına paralel olarak kolesterol miktarında düşüş gözlemlenmiş ve fındık yağının %50 oranında sığır yağı ile yer değiştirmesinin sucukta tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri miktarını artırarak daha sağlıklı bir ürün ortaya çıkarılmasını sağladığı belirtilmiştir. Araştırma sonucunda en iyi duysal ve fizikokimyasal özelliklere hayvansal yağın %15 oranında fındık yağı ile yer değiştirmesi ile üretilmiş sucuk grubunun sahip olduğu bildirilmiştir. Duyusal olarak sucuğa fındık yağının eklenmesi ile oluşan farklı özelliklerin çeşitli katkıların eklenmesi ile giderilebileceği de ifade edilmiştir [22]. Sucukta yapılan başka bir çalışmada ise hayvansal yağ ile yer değiştirilen yağ olarak ayçiçeği yağı seçilmiştir. Bu çalışma neticesinde ürünlerdeki linoleik asit (C18:2) miktarı ve toplam çoklu doymamış yağ asidi miktarı artarken oleik asit (18:1) miktarı azalmış ve tekstürel özelliklerde azalma kaydedilmiştir [23]. Yapılan diğer bir çalışmada da interesterifiye bitki yağlarının sığır veya kuyruk yağı ile yer değiştirilmesi ile üretilen sucuklarda palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit miktarlarını artırdığı tespit edilmiştir [24]. Ayrıca soya protein izolatu ile emülsifiye edilen zeytinyağının %60 oranına kadar sucuktaki sığır yağı ile yer değiştirebileceği bildirilmiştir. Zeytinyağı kullanımı ile sucukta kolesterol seviyesinin düştüğü ve duysal özelliklerin geliştiği (%40 zeytinyağı yer değişimi) ifade edilmiştir. Ancak %40'ın üzerindeki yer değişiminin sucukta lipit oksidasyon değerlerini yükselttiği ifade edilmiştir [25].

Chorizo de Pamplona (İspanya geleneksel fermente sosisi) adlı üründe geleneksel olarak katılan domuz yağı, çeşitli yüzdelerde (0, 10, 15, 20, 25 ve 30) soya protein izolatu ile emülsifiye edilmiş zeytinyağı ile yer değiştirilerek ticari olarak üretilmiştir. Bu uygulama ile üründe oleik ve linoleik asit miktarı yükselmiş, özellikle %10-25 arasındaki yer değiştirmelerde doymuş yağ oranı önemli derecede azaltılmıştır [26]. Araştırma sonucunda domuz yağı %20-25 oranında zeytinyağı ile yer değiştirilmiş ve örneklerde kolesterol düzeyi %10-12 arasında düşürülmüştür [26]. Caceres ve ark. [27] yaptıkları çalışmada son üründe yağ miktarı %1-6 arasında olacak şekilde pre-emülsifiye (su, kazeinat ve balık yağı) ile üretilen bologna tipi sosisin duysal, tekstür, renk, lipit oksidasyon değerlerini incelemişlerdir. Deneme gruplarında duysal ve tekstürel özellikler bakımından kontrol grubuna göre daha iyi sonuçlar elde edilmiş, lipit oksidasyon değerlerinin ise kontrol grubundan farklı olmadığı belirtilmiştir. Araştırma sonucunda yağ oranı azaltılmış ve özellikle beslenme açısından önemli yağ asitlerinden n-3 çoklu doymamış yağ asitlerince zengin, n-6/n-3 oranı İngiliz Beslenme Kurumunun önerdiği 2 oranına yakın değere sahip sağlıklı stabil bir ürün elde edildiği bildirilmiştir [27]. Alman stili fermente sosise (*cervelat*-domuz yağı, domuz veya sığır etinden yapılan baharatlı, tuzlanmış ve dumanlanmış geleneksel bir et ürünü) katılan domuz yağı %10, 20 ve 30 oranlarında soya protein izolatu ile emülsifiye edilmiş keten tohumu ve kanola yağı ile yer değiştirilerek üretilmiş ve son üründe çoklu doymamış

yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine oranı kontrol grubunda 0.30 iken kanola yağı ile üretilenlerde 0.42-0.48, keten tohumla üretilen fermente sosislerde ise 0.49-0.71 arasında olduğu tespit edilmiştir. N-6/n-3 oranı ise kontrol grubunda 11.20 iken kanola yağı örnekte 6.94-5.12, keten tohumlu yağda ise 1.93-1.05 arasında olduğu bildirilmiştir [28]. Çalışmada özellikle keten tohumu ilave edilmiş ürünlerdeki n-6/n-3 PUFA oranı fermente et ürününde bildirilen ve beslenme uzmanlarınca tavsiye edilen n-6/n-3 PUFA oranı olan 1-4:1'na uygunluk gösterdiği görülmektedir [29].

YAĞ ORANININ AZALTILMASI

Geleneksel et ürünlerinde yağın (%20-40 hayvansal yağ) mevcudiyeti ürünün yapısında, görünümünde ve lezzetinde tercih edilen bir durumdur. Fakat yağ oranının yüksekliği et ürünlerinin enerji, kolesterol ve doymuş yağ içeriğini artırdığı gerekçesi ile tüketiciler tarafından tercih edilmemektedir. Et ürünlerinde yağ oranının azaltılması ise ürünlerin tekstürel ve duysal özelliklerde kayıplara neden olmaktadır. Bu yüzden yağ miktarının azaltılmasına bağlı olarak oluşan bu sorunları çözmek amacıyla pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu olumsuz etkileri önlemek için yağ yerine ikame edilebilecek katkıların kullanılması tavsiye edilmektedir [30].

Yağ ikame maddeleri, et ürünleri formülasyonunda kullanılmakta ve ürünlerin tadında, sululuğunda, viskozitesinde, ağızda bıraktığı his ve diğer duysal özellikleri ile proses özelliklerinde çok önemli değişiklikler yaratmaktadır. Yağ yerine kullanılabilecek ikameler; yağsız et, su ilavesi (Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı (USDA) %40'ı geçmemek şartıyla sosislere su eklenmesine izin vermiştir. Bu durumda emülsiyon tipi sosislere eklenen yağ oranı maksimum %30, su oranı %10 ya da yağ oranı %5 olursa eklenen su oranı %35 olabileceği belirtilmektedir), protein kaynaklı ikameler (yumurta proteinleri, süt kazeinatu, yağsız süt, yulaf kepeği, soya protein unu, soya protein konsantresi, soya protein izolatu, buğday gluteni, buğday proteini, peynir proteinleri vb.), karbonhidrat kaynaklı ikameler (lifler, selüloz, nişasta, maltodekstrin, dekstrin, hidrokolloid vb.), sentetik bileşenler (polidekstroz, olestra veya sukroz, poliester vb.) şeklinde kategorize edilmektedir [30, 31].

Claus ve ark. [32] yaptıkları çalışmada, düşük yağlı ve yüksek oranda su ilave edilen (%10 yağlı, %30 su ilavesi) bologna tipi sosislerin fiziksel ve duysal özelliklerini incelemişler ve yapılan değerlendirmeler sonucunda oksidasyon değerlerinin düştüğünü, ürünün esnek ve yapışkan bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Kontrol grubunda (%30 yağ-%10 su ilaveli) ise pişirme kaybı ve su salma değerlerinin yüksek olduğu saptanmıştır [32].

Son yıllarda et ürünlerine katılan yağ miktarının azaltılmasına yönelik çalışmalar özellikle diyet lif kullanımı üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bilindiği gibi diyet lifler fonksiyonel gıdalar olarak ta adlandırılmakta ve yapılan epidemiyolojik çalışmalarda kolon kanseri, obezite, kalp ve damar hastalıkları riskini düşürdüğünü göstermektedir [33]. Claus ve Hunt [34] ürettikleri düşük

yağlı (%10) ve yüksek su ilaveli (%30) bologna tipi sosislerin tekstürel özelliklerini arttırmak amacıyla *duo* lifi, yulaf lifi, bezelye lifi, buğday nişastası ve soya proteini izolati eklemişler ve çalışma sonucunda diyet lifli sosislerin kontrol grubuna oranla daha sağlam yapıya ulaştığı ifade edilmiştir [34]. Başka bir çalışmada ise *sabrassado* (Endonezya'da üretilen kürlenmiş fermente domuz sosisi) formülasyonuna %3, 6, 9 ve 12 oranında havuç lifi eklenmiş ve %3 havuç lifli *sabrassoda* sosislerinin lif eklenmemiş sosisler ile aynı kalite özellikleri gösterdiği bildirilmiştir. Diğer oranlarda (%6, 9,12) havuç lifli sosisler ise duyuusal olarak beğenilmemiş fakat daha sağlıklı ürün tüketmek isteyen müşteriler için tercih edilebilir bir alternatif olabileceği ifade edilmiştir. Çalışmada yüzde olarak eklenen havuç lifi arttıkça sertliğin arttığı bildirilmiştir [35]. Başka bir çalışmada *salhichon* (İspanya'ya ait fermente sosis)'a portakal lifi (%1 ve 2) eklenmiş ve portakal lifi eklenen *salhichonlarda* kalıntı nitrit oranının düştüğü dolayısıyla kansere neden olan nitrosaminin ve nitrosamidin oluşma olasılığının azaltıldığı bildirilmiştir. Ayrıca portakal lifi eklenen örneklerde kürlenme renginin daha stabil olduğu da ifade edilmiştir [36]. Çözünür diyet lif ilavesiyle yağ oranı azaltılmış sucukların kalori değerinin %30 oranında azaldığı ifade edilmiştir. Hindibadan elde edilen inülin sucukta kullanılmış ve inülin ilave edilen ürün özelliklerinin geleneksel ürünlere benzediği ve besin değerinin arttığı da belirtilmektedir. Bu kapsamda yapılan bir çalışmada %8 ve %23 yağ içeren fermente domuz sosislerine %3 oranında inülin, yulaf lifi ve bezelye lifi ilave edilmiş, inülin hariç diğer sosislerin daha sert bir tekstüre sahip olduğu ifade edilmiştir [37]. *Lemon albedo*'nun çeşitli seviyelerde (%0, %2.5, %5, %7.5 ve %10) bologna tipi sosislere eklenmesi ile sosislerin besinsel özelliklerinin geliştiği, aktif biyolojik bileşenleri vasıtasıyla ise üründeki kalıntı nitrit miktarının azaldığı bildirilmiştir [33]. Cengiz [30] %2 oranında limon lifi ve soya protein konsantresi ilave ederek ürettiği %5, 10 ve 20 yağlı sosislerde yaptığı çalışmada %5 yağlı sosisin duyuusal olarak beğenildiğini ve su tutma kapasitesinin kontrol grubuna göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir [30]. Ayrıca limon lifinin sosisin penetrasyon değerini arttırdığı da ifade edilmiştir. Bu çalışmalar düşük yağlı et ürünlerinde görülen tekstürel sorunların yağ ikame maddesi olarak kullanılan lif ilaveleri ile giderilebileceğini göstermektedir.

ANTİOKSİDANLARIN KULLANIMI

Et ürünlerindeki diğer önemli bir konu ise özellikle yağ oranı yüksek et ürünleri için raf ömrüdür ve içerdikleri yağın stabilitesine bağlı olarak değişmektedir. Üründe yağların oksidasyonuna bağlı olarak oluşan malonaldehit miktarının belirlenmesi ile lipit oksidasyon hakkında fikir sağlamaktadır. Et ürünlerinde oluşan lipit oksidasyon aldehit ve keton bileşiklerini oluşturarak besinsel kayıplar, tat, koku ve lezzet bozulmaları gibi değişimlere neden olabilmekte, insanlarda da kanser gibi hastalıklara yol açmaktadır. Bu yüzden insan sağlığını korumak, gıdalarda söz konusu istenmeyen değişimlerin oluşmasını önlemek amacıyla çeşitli yapay antioksidantlar veya bitki ekstraktları kullanılmaktadır. Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda toksikolojik ve kansorejenik etkileri tespit

edildiğinden yapay antioksidanların gıdalarda kullanımı katı denetimlere ve kurallara bağlanmıştır [18]. Bu nedenle son zamanlarda doğal antioksidanların et ürünlerinde kullanımına yönelik araştırmalar devam etmekte ve bu tür ürünler tüketici tarafından da tercih edilir hale gelmektedir.

Yapılan araştırmalarda biberiye, adaçayı ve yeşil çay gibi bazı antioksidanların sentetik antioksidanlara oranla daha etkili olduğuna dair sonuçlar bildirilmektedir. Örneğin yüksek polifenol içermekte olan yeşil çayın antioksidan olarak ilave edildiği sucukta oluşan oksidasyon (0.40 mg/kg) miktarının sentetik antioksidan eklenmiş sucuktaki oksidasyon (0.95 mg/kg) miktarına göre daha düşük olduğu bildirilmektedir [15]. Çeşitli katkı maddelerinin (nitrit, nitrat, potasyum pirofosfat, dipotasyum hidrojen fosfat, askorbik asit, α -tokoferol) sucuğa eklendiği araştırmada özellikle α -tokoferol ve askorbik asidin malonaldehit miktarını azaltmada daha etkili olduğu ifade edilmiştir [10]. Buna karşın Yunanistan'da yapılan fermente domuz sosislerine eklenen kitosan (%0.5 ve %1) ve nitritin (150 ppm) mikrobiyal yükü azalttığı bildirilmiştir. Ayrıca aynı çalışma sonucunda %1 kitosan, %1 kitosan +150 ppm nitrit ve antioksidan ilavesi yapılmamış kontrol gruplarının 0. gün malonaldehit değerleri 103. 4 μ g/kg iken 28. gün sonunda sırasıyla 449.2, 260.2, 1441.6 μ g/kg değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir. Kontrol ve %1 kitosan eklenen sosislerde kalıntı nitrit tespit edilmezken %1 kitosan +150 ppm nitrit ilave edilen grup sosislerinde 124.98 μ g/kg miktarında kalıntı nitrit tespit edildiği bildirilmiştir [38]. Diğer bir çalışmada *Geranium macrorrhizum*, *Potentilla fruticosa* ve *Rosmarinus officinalis* ekstraktlarının Alman usulü fermente sosisteki antioksidan etkileri incelenmiş, *potentilla*'ın askorbatla kombinasyonun geleneksel olarak kullanılan baharat karışımına göre daha az antioksidan etkisi gösterdiği bildirilmiştir [39]. Alfa tokoferol kaynaklı yemlerle 35 gün süreyle beslenen domuzlardan elde edilen etlerden üretilen nitriti azaltılmış salamdaki oksidasyonun gözlemlendiği çalışmada ise nitrit oranının 100 ppm den 0 ppm'e indirilmesinin lipit oksidasyon stabilitesini etkilemediği bildirilmiştir [40]. Geleneksel et ürünlerimizden olan kavurmada yapılan bir araştırmada yüksek yağa sahip olmasından kaynaklı karşılaşılan lipit oksidasyonun alfa tokoferol kullanımı neticesinde azaltılabileceği bildirilmiştir [41]. Ayrıca, adaçayı, kekik ve zencefilin kavurmada lipit oksidasyon üzerine oldukça etkili antioksidanlar olduğu ifade edilmiştir [42]. Bu çalışmalar özellikle kavurma üretiminde de insan sağlığını olumsuz yönde etkilemeyen doğal antioksidanların kullanılabileceğini göstermiştir.

NİTRİT/NİTRAT KULLANIMI

Nitrit ve nitrat et ve et ürünlerinde vazgeçilmez katkı maddelerinden olup kürlenme ajanları olarak da ifade edilmektedir. Çoğu ülkede sodyum ve potasyum tuzları ile birlikte kullanılmaktadır. Kürlenme ajanları eski zamanlardan günümüze balık ve etteki bozulmaları önlemek amaçlı kullanılmaktadır [43]. Et ürünlerinde nitrat ve nitritin fonksiyonları şu şekilde sıralanabilir;

- Kürlenmiş et ürünlerinde arzu edilen geleneksel parlak kırmızı-pembe rengin oluşumunu sağlamak,
- Metabolitlerine parçalanması esnasındaki reaksiyonların bakterisit ve bakteriostatik etkileri nedeniyle antimikrobiyel özellik göstermek (özellikle *Clostridium botulinum'un* inhibisyonu üzerine olan etkileri çok önemlidir),
- Ürünlerin sabit tat, koku ve aromada daha uzun süre muhafaza edilmelerini sağlamak ve antioksidan etkileri nedeniyle oksidasyon sonucu oluşabilecek randsiteyi engellemektir [44].

Ancak insan ve hayvanlarda vücuda alınan nitrat ve nitrit miktarına ve kimyasal yapısına bağlı olarak akut veya kronik zehirlenmeler meydana gelebilir. Nitrit, hemoglobini methemoglobine dönüştürerek toksik etki gösterdiği gibi nitrit iyonları doğrudan damar düz kaslarının genişlemesine sebep olarak sistemik arteriyel kan basıncında düşmelere, dolaşım bozukluğu ve şoka neden olabilmektedir [45]. Gıdalara katılan nitrat ve nitrit, toksik tesirlerini, hayvansal ürünlerdeki sekonder aminlerle birleşerek oluşturdukları nitrozaminlerle gösterirler. Nitrozaminlerin hem insanlar ve hem de hayvanlarda kanserojenik tesirli olduğu 1980'lerin başından beri bilinmektedir [45]. Bahsedilen ortaya çıkabilecek zararlı etkilerinden korunmak için bazı ülkelerde (örneğin Norveç) nitrit ve nitrat kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Diğer ülkelerde de kullanımına belli bir dozda olmak şartıyla izin verilmiştir. Et ürünlerindeki kalıntı nitrit miktarı Avrupa Birliği standartlarında 15 ppm, Codex Alimentarius'ta da 30 ppm'dir [44].

Türk Gıda Kodeksi'nde ise ısı işlemi görmüş, kürlenmiş veya kurutulmuş et ürünlerinde kalıntı sodyum nitrit miktarının en çok 50 mg/kg, kalıntı sodyum nitrat miktarının ise en çok 250 mg/kg olabileceği belirtilmiştir. Türk Standartları Enstitüsü'ne göre et ürünlerine katılabilecek en yüksek nitrat ve nitrit miktarları sırasıyla 300 ppm ve 150 ppm olarak bildirilmektedir. Ülkelere göre az çok değişimle birlikte işlenmiş et ürünlerine 500 ppm dolaylarında sodyum nitrat, 200 ppm'e kadar sodyum nitrit ya da eşdeğer bileşiklerin katılması olağan sayılmıştır [46].

Afyonkarahisar'da 100 adet sucuk örneği üzerinde yapılan bir çalışmada piyasadan alınan örneklerin %18 'inde kalıntı nitrat ve %11'inde kalıntı nitrit seviyelerinin olması gerekenden daha fazla olduğu tespit edilmiştir [47]. Yapılan diğer bir çalışmada *Monascus purpureus* (kırmızı renkli bir maya) inokule edilmiş anka pirinci ve düşük miktarda nitrit (25 ppm) katılarak üretilen Çin usulu sosislerde 4°C'de 56 günlük depolama sonucunda tespit edilen kalıntı nitrit (5.60 ppm) miktarının 100 ppm nitrit ilave edilerek üretilen kontrol grubu sosislerdeki kalıntı nitrit (11.7 ppm) miktarından düşük olduğu ve depolama boyunca bu sosislerin kalite özelliklerinin kabul edilebilir nitelikte olduğu bildirilmiştir [48]. *Chorizo'nun* olgunlaşma periyodunda *L. sake* ve çeşitli seviyelerde nitrit (50 ve 150 ppm) kullanımının Enterobacteriaceae, Micrococaceae, laktik asit bakterileri ve diğer grup mikroorganizmaların gelişimi üzerine yapılan bir araştırmada nitrit kullanılan

örneklerdeki mikroflora gelişimi, nitrit ve starter kültür kullanılmayan kontrol grubu ile eşdeğer tespit edilmiştir (Enterobacteriaceae hariç) [49].

Son zamanlarda insanlar organik gıdalara ve insan sağlığına zararlı katkıların kullanımı yerine o katkı maddesinin yerini tutabilecek, sağlığa ve ürün kalite kriterlerine zarar vermeyen daha çok bitkisel kaynaklı katkı maddeleri ya da mikroorganizmaları kullanım yoluna yönelmişlerdir. Örneğin bir çalışmada *harbin red* sosise kürlenmiş et rengi olan pembe rengi vermesi için nitrit yerine 10⁸ CFU/g seviyesinde *Lactobacillus fermentum* katılmış ve istenen seviyede pembe renk oluşumu sağlanmıştır. Nitrit (60 mg/kg) katılan ürünün kalıntı nitrit (10.76 mg/kg) miktarı nitrit yerine *Lactobacillus fermentum* ilave edilen sosise (2.33–2.66 mg/kg) göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada *L. fermentum* kullanımının sosise tat ve tekstürü üzerine negatif bir etkisinin olmadığı da ifade edilmiştir [50].

Diğer bir çalışmada rugao jambonunun (Çin'in doğusunda domuz etinden üretilen bir çeşit jambon) olgunlaşma döneminden önce yapılan 5 kGy ışınlama uygulamasının kalıntı nitrit ve N-nitrozamin miktarını düşürdüğü bildirilmiştir [51]. Diğer bir çalışmada da ışınlanıp vakum ve aerobik olarak depolanan domuz sosislerinde de kalıntı nitrit ve nitrozaminin seviyelerinin ışınlama ile azaltıldığı ve ürünlerin depolama sürelerinin arttırıldığı ifade edilmiştir [52]. Ayrıca ısı işlem uygulamasının (60, 65, 70°C) da fermente sucuklarda nitrit kalıntıda azalma sağladığı bildirilmiştir. Bu çalışmada 5 gün fermente edilen sucukların ısı işlem sonrası kalıntı nitrit miktarı 2.74 ppm değerine kadar düşürüldüğü, buna karşın geleneksel yöntemle üretilen sucuklarda kalıntı nitrit miktarının ise 7.64 ppm olduğu belirtilmiştir [53]. Başka bir çalışmada ise engeller teknolojisi kullanılarak sosislerdeki kalıntı nitrit miktarı azaltılmaya çalışılmış ve 50 ppm nitrit ilave edilmiş, pH'sı glukona delta laktone ile 5.4'e ayarlanmış, iç sıcaklığı 75°C oluncaya kadar pişirilmiş, kısa sürede soğutulan ve düşük sıcaklıkta (>3°C arası <10°C) muhafaza edilmiş sosislerde kontrol grubuna göre (120 ppm nitrit ilave edilmiş) toplam mikroorganizma sayısının düştüğü, *Clostridium perfringens* ve *Clostridium botulinum* sayısı bakımından bir farklılık bulunmadığı bildirilmiştir. Ama bilindiği gibi nitrit özellikle *Clostridium botulinum* 'a karşı kullanılan bir katkı maddesi olması sebebi ile bu çalışmadaki araştırmacılar da nitritin etkili olduğu minimum miktarda patojenlere karşı kullanılması gerektiğini ifade etmişlerdir [54]. Örneğin yapılan bir çalışmada ürüne katılan nitrit miktarının 150 ppm seviyesinden 100 ppm seviyesine düşürülmesi sonucunda hem antimikrobiyal hem de duyusal olarak istenen sonuçların alınabildiği bildirilmiştir [55]. Ayrıca daha önce belirtildiği gibi sosise diyet lif eklenmesiyle sosiste kalıntı nitrit miktarının azaltılması mümkün olmaktadır [33].

PROBİYOTİK STARTER İLAVESİ

Probiyotik bakteriler, özellikle laktik asit bakterileri ve bifidobakteriler sağlığa yararlı olmaları nedeniyle fermente süt ürünlerinde (özellikle yoğurt) oldukça

yaygın olarak kullanılmakla birlikte et ürünlerinde (özellikle fermente sosislerde) de kullanılması için çalışmalar başlamıştır [56]. Bilindiği gibi pek çok et ürünü ısıtma maruz kaldığı için probiyotik kullanımı sadece fermente sosislerde uygulama alanı bulabilmektedir [57]. Probiyotikler, bağırsakta koloniler oluşturarak ya yarışçı olarak davranarak ya da organik asit veya antimikrobiyal bileşiklerle zararlı mikroorganizmalara karşı etki gösterirler. Diğer tedavi edici özellikleri ise kolesterolü düşürücü aktivite göstermeleri, laktozun sindirilebilirliğini geliştirmeleri ve antikanserojen olmalarıdır [58]. Laktik asit bakterileri çok uzun zamandır fermente sosislerde kullanılmaktadır. Özellikle *L. sakei*, *L. curvatus*, *L. plantarum*, *L. pentosus*, *L. casei*, *Pediococcus pentosaceus* ve *Pediococcus acidilactici* et ürünlerinde en çok kullanılan laktik asit starter kültürleridir. Bu kapsamda et ürünlerinde kullanılan laktik asit starter kültürlerinin probiyotik özelliklerine yönelik çalışmalara ve bilinen probiyotik bakterilerin et ürünlerinde kullanımı ile ilgili çalışmalara ilgi artmıştır [56]. Probiyotiklerin (*L. acidophilus* ve *B. lactis*) vakum veya modifiye atmosfer paketlenme (50% N₂ + 50% CO₂) uygulanmış sucuklarda kullanımının lipit oksidasyonu, total aerobik bakteri ve *micrococcus/staphylococcus* miktarını azalttığı bildirilmiştir. Ayrıca *B. lactis* ve *L. acidophilus* starter kültürlerinin sucukta probiyotik kaynağı olarak kullanılabilmesi bildirilmiştir [59]. İskandinav tipi fermente sosiste kullanılacak potansiyel probiotik starterlerin incelendiği araştırmada *L. plantarum* MF1291 ve MF1298 ve *L. pentosus* MF1300'nin başarılı probiyotik starter kültürü olarak kullanılabilmesi ifade edilmiştir [60]. Yapılan diğer bir çalışmada probiyotik *L. rhamnosus* GG, LC-705 ve E-97800 suşları kullanılarak *Listeria monocytogenes* ve *E. coli* O157:H7 riski düşürülmüş kaliteli fermente sosis elde edilebileceği bildirilmektedir [61].

SONUÇ

Sonuç olarak; protein, vitamin ve mineral içeriği bakımından zengin ve insan beslenmesinde vazgeçilmez bir parçası olan et ürünlerinin sağlıklı gıdalar haline getirilmesi önemlidir. Sağlıklı et ürünlerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar kalp ve damar hastalıklarına neden olduğu belirtilen hayvansal yağlar yerine, et ürünleri üretiminde bitkisel kaynaklı (fındık yağı, ayçiçeği yağı, zeytinyağı keten tohumu yağı, kanola yağı, interesterifiye yağlar vb.) yağların kullanılmasını, ürünlere katılan yağ miktarlarının azaltılıp yağ yerine ikame edilebilecek katkıların (diyet lif, soya konsantresi, nişasta, guar gam vb.) kullanılmasını tavsiye etmektedir. Ayrıca, et ürünlerinde oluşan biyojen amin miktarının düşürülmesi için alfa tokoferol, yeşil çay ve kekik gibi doğal antioksidanların, yüksek basınç ve ışınlama işlemlerinin ve fermente ürünlere biyojen amin üretmeyen starter kültürlerin kullanılması tavsiye edilmektedir. Et ürünlerinde oksidasyon probleminin giderilmesinde insan sağlığı üzerine zararlı etkileri olduğu belirtilen sentetik antioksidanlar yerine doğal antioksidanların kullanılmasının oksidasyonun sınırlandırılmasında ve insan sağlığının korunmasında daha etkili olduğu belirtilmektedir. İnsan sağlığını tehdit

eden unsurlardan birisi olarak dikkat çeken kalıntı nitrit miktarının azaltılması amacıyla ürünlere katılan nitrit miktarının azaltılması, ürünlerin alternatif doğal katkılarla takviye edilmesi veya nitrit kullanılmadan üretilen ürünlere nitrit yerine nitrik oksit üreten mikroorganizmaların katılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca, et ürünleri üretiminde probiyotik starter kültür kullanımı ile insan sağlığına faydalı et ürünlerinin oluşturulabileceği belirtilmektedir. Et ürünleri üretiminde tavsiye edilen uygulamaların gerçekleştirilmesi, sağlıklı beslenmeyi hedefleyen veya sağlık sorunları (yağ metabolizması yavaşlamış, obezite sorunu olan, kalp ve damar hastaları vb.) olan tüketicilerin diyetlerine çekinmeden et ve et ürünlerini koyabileceklerini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Muguerza, E., Gimeno, O., Ansorena, D., Astisaran, I., 2004. New Formulations for Healthier Dry Fermented Sausage, Review. *Trends in Food Science & Technology* 15: 452-457.
- [2] Biesalski, H.K., 2005. Meat as a component of a healthy diet – are there any risks or benefits if meat is avoided in the diet? *Meat Science* 70: 509–524.
- [3] Arihara, K., 2006. Strategies for designing novel functional meat products. *Meat Science* 74: 219-229.
- [4] Anonim, 2008. <http://www.eurofir.net/public.asp?id=4292>.
- [5] Ferreira, V., Barbosa, J., Silva, J., Gibbs, P., Hogg, T., Teixeira, P., 2008. Microbiological profile of Salpicão de Vinhais and Chouriça de Vinhais from raw materials to final products: Traditional dry sausages produced in the North of Portugal. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10 (2): 279-283.
- [6] Lorenzo, J. M., Fontán, M.C.G., Franco, I., Carballo, J., 2008. Biochemical characteristics of dry-cured lacón (a Spanish traditional meat product) throughout the manufacture, and sensorial properties of the final product. Effect of some additives. *Food Control* 19 (12): 1148-1158.
- [7] Bonomo, M.G., Ricciardi, A., Zotta, T., Parente, E., Salzano, G., 2008. Molecular and technological characterization of lactic acid bacteria from traditional fermented sausages of Basilicata region (Southern Italy). *Meat Science* 80 (4): 1238-1248.
- [8] Demeyer, D., Honikel, K., Smet, S., 2008. Review The World Cancer Research Fund Report 2007: A challenge for the meat processing industry. *Meat Science* 80: 953-959.
- [9] WHO, 2003. Global cancer rates could increase by 50% to 15 million by 2020. World Health Organisation Press Release, Geneva.
- [10] Bozkurt, H., Erkmekçi, O., 2007. Effects of some commercial additives on the quality of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food Chemistry* 101: 1465-1473.
- [11] Kurt, Ş., Zorba, Ö., 2009. The effects of ripening period, nitrite level and heat treatment on biogenic amine formation of "sucuk" – A Turkish dry fermented sausage. *Meat Science* 82: 179-184.

- [12] Latorre-Moratalla, M.L., Veciana-Nogues, T., Bover-Cid, S., Garriga, M., Aymerich, T., Zanardi, E., Ianieri, A., Fraqueza, M.J., Patarata, L., Drosinos, E.H., Laukova, A., Talon, R., Vidal-Carou, M.C., 2008. Biogenic amines in traditional fermented sausages produced in selected European countries. *Food Chemistry* 107: 912-921.
- [13] Ekici, K., Şekeroğlu, R., Sancak, Y. C., Noyan, T., 2004. A note on histamine levels in Turkish style fermented sausages. *Meat Science* 68:123-125.
- [14] González-Fernández C., Santos E.M., Jaime I., Rovira, J., 2003. Influence of starter cultures and sugar concentrations on biogenic amine contents in chorizo dry sausage. *Food Microbiology* 20: 275-284.
- [15] Bozkurt, H., 2006. Utilization of natural antioxidants: Green tea extract and *Thymbra spicata* oil in Turkish dry-fermented sausage. *Meat Science* 73: 442-450.
- [16] Bozkurt, H., 2007. Comparison of the effects of sesame and *Thymbra spicata* oil during the manufacturing of Turkish dry-fermented sausage. *Food Control* 18:149-156.
- [17] Ruiz-Capillas, C., Colmenero, F.J., Carrascosa, A.V., Muñoz, R., 2007. Biogenic amine production in Spanish dry-cured "chorizo" sausage treated with high-pressure and kept in chilled storage. *Meat Science* 77: 365-371.
- [18] Lorenzo, J.M., Martínez, S., Franco, I., Carballo, J., 2007. Biogenic amine content during the manufacture of dry-cured laco'n, a Spanish traditional meat product: Effect of some additives. *Meat Science* 77: 287-293.
- [19] Wei, F., Xua, X., Zhou, G., Zhao, G., Li, C., Zhang, Y., Chen, L., Qi, J., 2009. Irradiated Chinese Rugao ham: Changes in volatile N-nitrosamine, biogenic amine and residual nitrite during ripening and post-ripening. *Meat Science* 81: 451-455.
- [20] Jimenez-Colmenero, F., Carballo, J., Cofrades, S., 2001. Healthier meat and meat products: their role as functional foods. *Meat Science* 59: 5-13.
- [21] Severini, C., De Pilli, T., Baiano, A., 2003. Partial substitution of pork backfat with extra-virgin olive oil in 'salami' products: effects on chemical, physical and sensorial quality. *Meat Science* 64:323-331.
- [22] Yıldız-Turp G., Serdaroğlu, M., 2008. Effect of replacing beef fat with hazelnut oil on quality characteristics of sucuk – A Turkish fermented sausage. *Meat Science* 78: 447-454.
- [23] Yilmaz, I., Simsek, O., Isikli, M., 2002. Fatty acid composition and quality characteristics of low-fat cooked sausages made with beef and chicken meat, tomato juice and sunflower oil. *Meat Science* 62 (2): 253-258.
- [24] Vural, H., 2003. Effect of replacing beef fat and tail fat with interesterified plant oil on quality characteristics of Turkish semi-dry fermented sausages. *European Food Research and Technology*, 217 (2): 100-103.
- [25] Kayaardi, S., Gok, V., 2004. Effect of replacing beef fat with olive oil on quality characteristics of Turkish soudjouk (sucuk). *Meat Science*, 66 (1): 249-257.
- [26] Muguerza, E., Gimeno, O., Ansorena, D., Bloukas, J. G., Astiasarán, I., 2001. Effect of replacing pork backfat with pre-emulsified olive oil on lipid fraction and sensory quality of Chorizo de Pamplona - a traditional Spanish fermented sausage. *Meat Science* 59:251-258.
- [27] Caceres, E., Garcia, M.L., Selgas, M.D., 2008. Effect of pre-emulsified fish oil – as source of PUFA n₃ – on microstructure and sensory properties of mortadella, a Spanish bologna-type sausage. *Meat Science* 80: 183-193.
- [28] Pesler, W.M., Linssen, J.P.H., Legger, A., Houben, J.H., 2007. Lipid oxidation in n-3 fatty acid enriched Dutch style fermented sausages. *Meat Science* 75: 1-11.
- [29] Valencia, I., Ansorena, D., Astiasaran, I., 2006. Nutritional and sensory properties of dry fermented sausages enriched with n-3 PUFAs. *Meat Science* 72: 727-733.
- [30] Cengiz, E., 2003. Sosislerin yağ oranının azaltılması ve farklı formülasyonlarda sosis üretiminin denenmesi. Yüksek lisans tezi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. 120 ss., Antalya.
- [31] Keton, J.T., 1994. Low fat meat products technological problems with processing. *Meat Science* 36: 241-276.
- [32] Claus, J.R., Hunt, M.C., Kastner, C.L., Kropf, D.H., 1990. Low-fat high added water Bologna: effects of massing preblending and time of addition of water and fat on physical and sensory characteristics. *Journal of Food Science* 55(2): 338-345.
- [33] Fernandez-Gines, J.M., Fernandez-Lopez, J., Sayas-Barbera, E., Sendra, E., Perez-Alvarez, J.A., 2004. Lemon albedo as a new source of dietary fiber: Application to bologna sausages. *Meat Science* 67: 7-13.
- [34] Claus, J.R., Hunt, M.C., 1991. Low fat High added water Bologna formulated with texture-modifying ingredients. *Journal of Food Science* 56 (3):643-647.
- [35] Eim Valeria S., Carmen Rossello, S.S., Femenia, A., 2008. Effects of addition of carrot dietary fibre on the ripening process of a dry fermented sausage (sobrassada). *Meat Science* 80:173-182.
- [36] Fernandez-Lopez, J., Sendra, E., Sayas-Barbera, E., Navarro, C., Perez-Alvarez, J.A., 2008. Physico-chemical and microbiological profiles of "salchichon" (Spanish dry-fermented sausage) enriched with orange fiber. *Meat Science* 80: 410-417.
- [37] Ekici, L., Ercoşkun H., 2007. Et ürünlerinde diyet lif kullanımı. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* (1):83-90.
- [38] Soutos, N., Tzikas, Z., Abraham, A., Georgantelis, D., Ambrosiadis, I., 2008. Chitosan effects on quality properties of Greek style fresh pork sausages. *Meat Science* 80: 1150-1156.
- [39] Miliuskas, G., Mulder, E., Linssen, J.P.H., Houben, J.H., van Beek, T.A., Venskutonis, P.R., 2007. Evaluation of antioxidative properties of *Geranium macrorrhizum* and *Potentilla fruticosa* extracts in Dutch style fermented sausages. *Meat Science* 77: 703-708.
- [40] Samet, K., Duehlmeier, R., Sallmann, H.P., Canstein C.V., Mueffling T.V., Nowak B., 2006.

- Assessment of the antioxidative potential of dietary supplementation with α -tocopherol in low-nitrite salami-type sausages. *Meat Science* 72: 270-279.
- [41] Aksu, M.I., 2006. Kavrurma'nın Peroksit Sayısı ve Serbest Yağ Asidi Miktarı Üzerine α -Tokoferol ve Farklı Depolama Şartlarının Etkisi. *Türkiye 9. Gıda Kongresi Bildirisi*, 541. 24-26 Mayıs 2006, Bolu, Turkey.
- [42] Kayaardi, S., Durak, F., Kayacier, A., Kayaardi, M., 2005. Chemical characteristics of kavrurma with selected condiments. *International Journal of Food Properties*, 8 (3): 513-520.
- [43] Karl-Otto, H., 2008. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. *Meat Science* 78: 68–76.
- [44] Bayraktar, N., Gökçe, R., Ergün, Ö., 1998. Gıdalarda Nitrat ve Nitrit Kalıntılarının İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Ekoloji Dergisi* 7 (28):28-30.
- [45] Bryan, N.S., 2006. Nitrite in nitric oxide biology: Cause or consequence? A systems-based review. *Free Radical Biology & Medicine* 41: 691–701.
- [46] Sancak, Y. C., Ekici, K., İşleyici, Ö., 2008. Fermente Türk sucuğu ve pastırmalarda kalıntı nitrat ve nitrit düzeyleri. *YYÜ. Vet.Fak.Derg.*, 19 (1): 4145.
- [47] Sırıken, B., Özdemir, M., Yavuz, H., Pamuk, Ş., 2006. The microbiological quality and residual nitrate/nitrite levels in turkish sausage (soudjouk) produced in Afyon Province, Turkey. *Food Control* 17: 923-928.
- [48] Liu, D.C., Wu, S.W., Tan, F.J., 2009. Effects of addition of anka rice on the qualities of low-nitrite Chinese sausages. *Food Chemistry* doi:10.1016/j.foodchem.2009.04.114.
- [49] Gonzalez, B., Diez, V., 2002. The effect of nitrite and starter culture on microbiological quality of "chorizo"—a Spanish dry cured sausage. *Meat Science* 60: 295-298.
- [50] Zhang, X., Kong, B., Xiong Y.L., 2007. Production of cured meat color in nitrite-free Harbin red sausage by *Lactobacillus fermentum* fermentation. *Meat Science* 77: 593-598
- [51] Wei, F., Xua, X., Zhou, G., Zhao, G., Li, C., Zhang, Y., Chen, L., Qi, J., 2009. Irradiated Chinese Rugao ham: Changes in volatile N-nitrosamine, biogenic amine and residual nitrite during ripening and post-ripening. *Meat Science* 81: 451–455.
- [52] Ahn, H.J., Kim J.H., Jo, C., Lee, J.W., Yook, H.S., Byun, M.W., 2004. Effects of gamma irradiation on residual nitrite, residual ascorbate, color, and N-nitrosamines of cooked sausage during storage. *Food Control* 15: 197–203.
- [53] Anonim, 2009. <http://acikarsiv.ankara.edu.tr/fulltext/2719.pdf>
- [54] Jafari, M., Emam-Djomeh, Z., 2007. Reducing nitrite content in hot dogs by hurdle technology. *Food Control* 18: 1488-1493.
- [55] Yetim, H., Kayacier, A., Kesmen, Z., Sagdic, O., 2006. The effects of nitrite on the survival of *Clostridium sporogenes* and the autoxidation properties of the Kavrurma. *Meat Science* 72: 206–210.
- [56] Vuyst, L.D., Falony, G., Leroy, F., 2008. Probiotics in fermented sausages. *Meat Science* 80:75–78
- [57] Pennacchia, C., Ercolini, D., Blaiotta, G., Pepe, O., Mauriello, G., Villani, F., 2004. Selection of *Lactobacillus* strains from fermented sausages for their potential use as probiotics. *Meat Science* 67: 309–317.
- [58] Ruiz-Moyano, S., Martín, A., Benito, M.J., Nevado, F.P., Córdoba, M.G., 2008. Screening of lactic acid bacteria and bifidobacteria for potential probiotic use in Iberian dry fermented sausages. *Meat Science* 80: 715-721.
- [59] Kaya, M., Aksu, M.I., 2005. Effect of modified atmosphere and vacuum packaging on some quality characteristics of sliced 'sucuk' produced using probiotics culture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85 (13): 2281-22.
- [60] Klingberg, T.D., Axelsson, L., Naterstad, K., Elsser, D., Budde, B.B., 2005. Identification of potential probiotic starter cultures for Scandinavian-type fermented sausages. *International Journal of Food Microbiology* 105: 419-431.
- [61] Erkkilä, S., 2001. Bioprotective and probiotic meat starter cultures for the fermentation of dry sausages. Dissertation, pp. 48. Department of Food Technology, University of Helsinki, Finland.

Görüş / Opinion

Mühendislik Eğitiminde Stajlar ve Uygulama Gezileri

Ramazan GÖKÇE

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Kınıklı, Denizli
E-posta: rgokce@pau.edu.tr

Mühendis; adından da anlaşılacağı üzere hendese okuyan kimse demektir. Yani öğrendiği bilgilerle birtakım hesaplamalar yapan ve böylece insanlık yararına kolaylıklar sağlayan kişi demektir mühendis. Hayatı kolaylaştıran ve adına teknoloji dediğimiz yeniliklerin büyük bir bölümü mühendislerin eseridir. Üretilen teknolojinin insanlık yararına olacak şekilde uygulanması da yine onların görevidir. Mühendislerin bütün bu sorumlulukları hakkıyla yerine getirebilmesi için özellikle öğrencilik dönemlerinde kendilerini çok iyi yetiştirmeleri gereklidir.

Diğer birçok meslekte olduğu gibi mühendislikte de çalışarak öğrenmenin yanı sıra usta-çırak ilişkisiyle öğrenme de son derece önemlidir. Bu nedenle başarılı mühendisler genellikle bir ekole veya bir üstada bağlı olmayı yalnız başına hareket etmeye tercih ederler. Böylece belli bir olgunluğa ulaşıncaya kadar mühendis hem örnek alacağı bir ortamda çalışmış, hem de kendine özgü farklılıkları sergileyebilmede uygun ortam bulmuş olur. Bu yaklaşımın mühendislik eğitiminde başladığı ilk aşama uygulamalar, uygulama gezileri ve stajlardır. Gerçekten de başarılı bir şekilde stajlarını yapan ve mümkün olduğunca da uygulama gezilerine katılan mühendis adayları hem mesleklerini daha iyi tanımakta, hem de mesleği için kendisini daha donanımlı bir şekilde yetiştirme fırsatı bulmaktadırlar.

Mühendislik eğitiminde teorik bilgilerin uygulamaya aktarılmasında en önemli aşama laboratuvar uygulamalarıdır. Ancak son yıllarda aşırı arttırılan kontenjanlar nedeniyle öğrenciler artık laboratuvarlara sığmaz hale gelmiştir. Çoğu üniversitelerde bu yetmiyormuş gibi bir de gece eğitimi programının açılması ve bu programdaki derslerin önemli oranda gündüz saatlerinde yapılması laboratuvar derslerinin bırakınız verimli olmasını, yapılıp yapılmaması konusunu dahi gündeme getirmiştir. Bütün bunların üstüne son yıllarda üniversitelere kadro verilmemesi veya verilen kadroların bilim adamı yetiştirme programı çerçevesinde Ankara, İstanbul ve İzmir'deki üniversitelere kullandırılması ülkenin diğer üniversitelerini hadım edilmiş adamlar ülkesine dönüştürmüştür. Liselerden binbir emek ve paralar harçayarak üniversitelere gelmiş gençler üniversiteye geldiklerinde, ne yazık ki bu manzara karşısında

şaşırmakta ve birçokları geldikleri liselere özlem bile duymaktadırlar. Bugün ülkemizin üniversitelerinde bir genç, eğer tıp fakültesinde okumuyorsa 4 veya 5 yıllık eğitim-öğretimi boyunca aynı hocadan birkaç kez ders almak zorunda kalmakta, bu da öğrenciler için yeterli bilgi ve tecrübe birikiminin oluşmamasına sebep olmaktadır. Üniversitede umduğunu bulamayan genç, çoğu yine öğrenci marifetiyle gerçekleştirilen, bazen meslek odalarının da destek verdiği uygulama gezileri ile mesleği hakkındaki açlığını gidermeye çalışmakta fakat ne yazık ki bu gezilerde de işin esas uygulama kısmı, işletmeye kadar varılmış olduğu halde yine teorik olarak anlatılıp geçilmektedir. Gezilen işletmelerdeki teknik uygulamaları anlatmak için her türlü donanım mevcut olduğu halde gerek işletme sahipleri ve gerekse bu gezileri organize edenler işletmedeki onca gürlü içerisinde öğrencileri dudak okumaya mecbur etmekte, birçok makine de ya çok karmaşık ya da tehlikeli olduğundan öğrenciler yakınına dahi yaklaştırılmamaktadır.

Mesleğini hakkıyla yapmak isteyen gençlerin en büyük beklentilerinden birisi de stajlardır. Çünkü gençler bilirler ki staj eğer gereği gibi yapılacak olursa mezuniyet sonrası iş bulmada en büyük güvencedir. Bu ümitlerle başlayan staj yapılacak yer arama, az zaman sonra etkili ve yetkili tanıdıklar devreye girmeden çözülemez bir sorun olup çıkar ortaya. Bundan yılmayan genç her türlü tanıdık, eş-dostu araya koyar ve bir staj yeri ayarlar. Artık onun beklentisi kısa süreli de olsa mesleğinin havasını koklayabilmek, mesleki geleceğini bizzat gözleri ile görebilmektir. Fakat nafi! Bugün ülkemizde stajyer üniversite öğrencileri çay-kahve getirmek de dâhil olmak üzere her türlü getir-götür işlerini yapar. Fakat bir yıl, belki bir dönem, belki de birkaç hafta sonra icra edeceği mesleği ile ilgili görev, yetki ve sorumluluklarının neler olduğu konusunda hemen hiçbir şey duymaz. Son yıllarda bu konuda öğrencilerimden "böyle devam edecekse stajların devamına gerek yok, kaldırılın" eleştirilerini sıklıkla almakta olduğumu ne yazık ki ifade etmek zorundayım. Gerçekten de çok kısa bir süre sonra aynı mesleği icraya başlayacak mühendis adaylarına o işletmede çalışan mühendisler niçin bir zaman bulup işletmeyi ve işlemleri anlatmazlar ve onlara da kendi gözetimlerinde ufak görevler vererek mesleklerine

ısrırdırmazlar ki? Stajyerlerle paylaşmak istemedikleri ne olabilir ki? Stajyerler gittikleri işletmelerde tabi ki işlemlerin nasıl yürütüldüğünü ve bunların prensiplerinin neler olduğunu öğrenmeye çalışacaklardır. Bu bir bilgi casusluğu değil en masum öğrenme arzusudur ve öğrenmelidir ki gelecekte sanayi için ne yaptığını bilen mühendisler yetiştirilebilsin. Stajyerler getir-götür işleri yapmasın. Staj süresince sadece kolileme veya koli bandı çekmeyle zaman öldürmesin. Süresi az da olsa mesleğinin gereklerini görsün ve eğer varsa önünde zamanı, bu süre içerisinde eksikliklerini gidersin.

Ülkemiz iş hayatında yeni mezun olmuş mühendisler için en temel özellik, "tecrübesiz olmak"tır. Bu şartlarda yeni mühendis tecrübeyi nereden edinecek ki? Okulda yeterli laboratuvar yok, malzeme yok, uygulama yok; fabrikaya teknik geziye gitse itibar eden yok, "hemen gitseler de kurtulsak" diyen yöneticiler, mühendisler var. Staja gitse fabrikayı sadece bir odadan oluşmuş gibi gösteren yaklaşım veya en iyisi ürün paketleme veya koli bantlama yapmak var. Böylesi bir eğitim-öğretim

döneminden sonra sanayicimiz hangi tecrübeyi istiyor ki genç mühendislerden? Yoksa "tecrübe" diye istenen hak ettiğinin daha altında bir ücretle veya daha uzun sürelerde çalıştırma beklentisi midir?

Her ne olursa olsun meslek öğrenmede uygulamaların önemi asla küçümsenemez. Okullarda hocalar laboratuvar imkânlarını, fabrika gezilerinde ve stajlarda işletmeler daha iyi imkânlar sağlayarak gençlerin mesleklerini daha iyi öğrenmeleri için fırsatlar oluşturmalıdırlar. Mesleği hakkında daha öğrenciliği sırasında karamsarlığa düşmüş, dolayısıyla meslekle ilgili beklentilerini kaybetmiş gençlerin gelecekte meslekleri adına güzel başarılar ortaya koymasına pek mümkün değildir. Bu nedenle okullarda biz öğretim elemanları, sanayide meslektaşlar ve işletme sahipleri gençlere sahip çıkarak ülkemizin geleceğine sahip çıkmalıyız.

Şurası unutulmamalıdır ki; gençlerine yatırım yapmayanlar geleceğine güvenle bakamazlar.