

Siyah Sarımsak (*Allium sativum*) Üretimi: Üretim Sırasında Gerçekleşen Fiziksel ve Kimyasal Değişimler

Nursen Erol¹  , Seda Ersus² ¹Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 35100 Bornova, İzmir²Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 35100 Bornova, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 09.04.2021, Kabul Tarihi (Accepted): 07.11.2022

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): fdenursen@gmail.com (N. Erol)

☎ 0 232 388 2395 📠 0 232 311 4831

ÖZ

Siyah sarımsak 45-90°C sıcaklık, %50-90 bağıl nemdeki kontrollü ortamlarda beyaz sarımsağın siyah renk alana kadar bekletilmesi ile üretilir. Üretim sırasında, Maillard ve enzimatik reaksiyonların gerçekleşmesiyle sarımsağın özellikle renk, pH değeri, kuru madde, indirgen şeker içeriği gibi fizikokimyasal özelliklerinde ve besin değeri önemli değişimler oluşmaktadır. Antioksidan aktivitesinin beyaz sarımsağa kıyasla artması bu ürünü sağlık açısından daha tercih edilir kılmaktadır. Siyah sarımsak üretilmesi için gerekli sürenin 30-90 gün olması yüksek oranda enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır. Bu derleme kapsamında, siyah sarımsak üretimi sırasında gerçekleşen fizikokimyasal değişimler, üretim teknolojisi ve üretim verimliliğini artırmak için kullanılan uygulamalar üzerine yapılmış bilimsel araştırmalar özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Siyah sarımsak, Siyah sarımsak üretimi, Maillard reaksiyonu

Black Garlic (*Allium sativum*) Production: Physical and Chemical Changes During Production

ABSTRACT

Black garlic is obtained by keeping white garlic under controlled environment at 45-90°C temperature and 50-90% relative humidity until black color is obtained. During production, significant changes occur in physicochemical properties such as color, pH value, dry matter, reducing sugar content and nutritional value due to Maillard and enzymatic reactions. An increase in its antioxidant activity in comparison to white garlic makes it more preferable for health. Time required for producing black garlic, which is between 30 and 90 days, causes high energy consumption and time loss. In this review, scientific studies on physicochemical changes, production technology and applications used to increase production efficiency during black garlic production are summarized.

Keywords: Black garlic, Black garlic production, Maillard reaction

GİRİŞ

Sarımsak (*Allium sativum* L.), içeriğindeki allisin, alliin ve ajoen sülfür bileşenlerinden ötürü antimikrobiyel, antifungal, anti-inflamatuar vb özelliklere sahip sağlık üzerine birçok faydaları olan bir bitkidir. Sarımsak bu özelliklerinden dolayı bazı hastalıklara karşı tedavi edici olarak kullanılmaktadır [1, 2]. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre 2019 yılında 46454 ton taze, 132617 ton

kuru sarımsak üretimi gerçekleştirilmiştir [3]. Türk yemek kültüründe önemli bir yeri olan sarımsağın alliin ve allisin içeriğinden kaynaklı yoğun kokusu ve tadından dolayı kullanımı kısıtlanabilmektedir. Bu sorunu çözmek ve sarımsağın faydalarından mahrum kalmamak için alkoloit, flavonoit, fenolik bileşikler gibi biyoaktif bileşenler bakımından daha zengin, yoğun kötü kokuya sahip olmayan siyah sarımsak üretilmektedir. Siyah sarımsak beyaz sarımsağın 45-90°C sıcaklığa, %50-90

bağlı neme sahip kontrollü ortamda başka bir işlem uygulanmadan ya da katkı maddesi kullanılmadan siyah renk alana kadar bekletilmesi ile elde edilir ve bu işlem olgunlaştırma olarak adlandırılır [4, 5]. Proses esnasında sarımsağın özellikle renk, pH değeri, kuru madde, indirgen şeker içeriği gibi fizikokimyasal özelliklerinde ve besin değerinde önemli değişimler olmaktadır [6]. Antioksidan aktivitesinin beyaz sarımsağa oranla artması bu ürünü sağlık açısından tercih edilir hale getirmektedir [7].

Yüksek antioksidan aktiviteye sahip biyoaktif bileşenleri içeriğinde barındıran siyah sarımsağın sağlığa faydalı etkilere sahiptir. Bu özelliği sebebiyle siyah sarımsak tüketimi sosyal açıdan tüketimi kısıtlanan beyaz sarımsağa nazaran daha tercih edilir olmuştur. Yaşa bağlı hastalıkların önleyici tedavisinde kullanılabilir [8]. Hem beyaz sarımsağın hem de siyah sarımsağın anti-obeze, hepatoprotektif, nefroprotektif [9], bağışıklık sistemini güçlendirici, anti-tümör [10], nöroprotektif [4], anti-inflamatuar [11], anti-kanserojen, anti-alerjik [6], kardiyovasküler hastalıkları baskılama [5, 12] gibi sağlığa faydalı birçok etkisi bulunmaktadır. Siyah sarımsaktaki ana antioksidan bileşen olan S-allil sisteninin (SAC), beyaz sarımsak içeriğindeki diğer sülfür bileşenlerine (allisin, diallil disülfid) göre toksisitesinin az olması, hastalıkları önleyici etkisi, kolay emilimi, hızlı biyoyararlanımı siyah sarımsağı değerli kılmaktadır [4]. Tip 1 ve Tip 2 diyabetik fareler üzerinde yapılan deneyde siyah sarımsak suyunun hiperglisemiyi azalttığı ve β hücre fonksiyonunu geliştirdiği gözlemlenmiştir [13]. Beyaz ve siyah sarımsağın toksisitesinin incelendiği *in vivo* bir çalışmaya göre beyaz ve siyah sarımsağın toksik olmadığı, sadece yüksek dozda beyaz sarımsağın genotoksik etki gösterdiği bulgular arasındadır [14].

Bu derlemenin amacı son yıllarda fonksiyonel özellikleri ve insan sağlığına olumlu etkilere sahip olan siyah sarımsağın besin içeriğinin paylaşılması, üretim yöntemi ve üretim sürecinde siyah sarımsağın yapısında ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin araştırılmasıdır. Bununla birlikte uzun işlem süresine sahip siyah sarımsak üretim işleminin kısaltılması için kullanılabilir alternatif ön işlem ve teknolojilerin de derlenmesi amaçlanmıştır.

BESİN İÇERİĞİ

Taze sarımsağın içeriğinde %63-65 su, %26-30 karbonhidrat (fruktan), %1.1-3.5 organosülfür bileşikler, %1.5-2.0 protein (allinaz), %1.5 lif, %1.2 serbest amino asit (arginin), %0.1-0.2 lipit bulunmaktadır [6,15]. Bu bileşikler serin ortam koşullarında depolama sırasında doğal olarak alliin oluşumuna neden olur. Mikrobiyal bozulma, fermentasyon, kesme, ezme, çigneme gibi işlemler sonucu sarımsak hasar aldığı kofulda bulunan allinaz enzimi tarafından hızla alliin (sistein sülfoksit) allisin (sitotoksik alkil alkan-tiyosulfinata) parçalanır [6, 16, 17].

Beyaz sarımsakta bulunan alliin kararsız sülfoksit bağı nedeniyle olgunlaşma işlemi boyunca daha stabil bir bileşik olan S-allil sisteine, S-allilmerkaptosisteine ya da

diallil sülfid, diallil disülfid, diallil trisülfite, dithiin ve ajoene dönüşür [14,18]. SAC siyah sarımsakta en yüksek oranda bulunan sülfür içeren amino asit bileşiklerindedir. γ -glutamil-S-allil sisteninin (GSAC), γ -glutamil transpeptidaz enzimi ile hidrolizi sonucu SAC oluşur [7]. Yapılan bir çalışmada 90°C sıcaklıkta olgunlaştırılan sarımsakların 80, 70 ve 60°C'ye göre alliin miktarının daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir [19]. SAC'ın serbest radikalleri inhibe edici etki gösterdiği belirtilmektedir. SAC oluşumunu sağlayan γ -glutamil transpeptidaz enzimi aktivitesi sıcaklık ve ürünlerdeki nemden etkilenmektedir [7].

Siyah sarımsak olgunlaştırma işlemi boyunca indirgen şeker içeriği ve toplam polifenol içeriği artmaktadır. Antioksidan maddeler, fenolik bileşikler ile birlikte flavonoidler ve sülfür bileşikleridir [7]. Siyah sarımsaktaki başlıca fenolik asitler, hidroksi sinamik asit türevleri ve gallik asit; başlıca flavonoidler de kateşin, epikateşin, epigallokateşin gallat gibi flavanollerdir. Fenolik bileşikler, olgunlaşma süresince yaklaşık 10 kat artmaktadır [20]. Özaydın ve ark. [21] tarafından yapılan bir çalışmada siyah sarımsağın metanolik ekstraksiyonu içeriğinde fenolik asit sınıfından p-hidroksi benzoik asit, klorojenik asit, vanillin ve p-kumarik asit olup, flavonol grubundan ise kuersetin bulunmuştur.

Polisakkaritlerin parçalanması asidik ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. İlerleyen siyah sarımsak üretim sürecinde azalan pH değeri ve ısı işlem nedeni ile sukrozun fruktoz ve glikoza parçalanması beklenmektedir. Beyaz sarımsağın polisakkarit içeriğinin %90'dan fazlası indirgen olmayan sakkarit olan fruktan ve galaktan olduğu rapor edilmiştir [22]. Fruktan sarımsakta ozmotik basınç denetimi, düşük sıcaklığa adaptasyon, fotosentez ve donma stresine karşı korumayı sağlar [23]. Siyah sarımsak prosesi süresince, fruktan ısı işlemi glikosidik bağları koparmasıyla monomerlerine parçalanır, oluşan bu indirgen şekerler Maillard reaksiyonlarında (MR) kullanılırlar [23–25]. Yuan ve ark. [25] yaptıkları çalışmada siyah sarımsak üretimi (55°C, %80 bağıl nem ve 90 gün) gerçekleştirmişlerdir. Üründe ilk 60 gün 5 gün ara ile son 30 gün 10'ar gün ara ile analizler yaptıkları çalışmada fruktan oranı %84.79 azalmış, fruktoz %508.11 artmış ve glikoz oranında önemli bir değişim olmamıştır. Proses süresince fruktoz/glikoz ve aminoasitler arasındaki reaksiyon sonucu oluşan MR ara ürünler ilk 70 güne kadar artmış ve sonra azalmaya başlamıştır. Glikoz fruktoza göre daha yüksek kimyasal reaksiyon aktivitesine sahip olduğu için siyah sarımsak oluşum işlemi boyunca miktarı sabit kalmış ve fruktoz oranı artmıştır.

Beyaz sarımsağın içeriğindeki proteinler başlıca arjinin (636-1036 mg/100 g), glutamik asit (52.92-805 mg/100 g), aspartik asit (15.57-489 mg/100 g) ve lösindir (78.57-308 mg/100 g) [26]. Siyah sarımsak içeriğinde bulunan en yüksek orandaki proteinler fenil alanin (42.03–143.07 mg/100 g), glutamik asit (18.36–128.87 mg/ 100 g) ve tiroindir (77.31–109.13 mg/100 g) [27]. Siyah sarımsak oluşumu sonrasında tirozin (yaklaşık %83 oranında), arjinin (yaklaşık %90 oranında) ve glutamik asit (yaklaşık %80 oranında) azalırken fenilalanin ve

metiyonin (beyaz sarımsağa göre 2,5 kattan yüksek oranda) artmaktadır [28, 29]. Amino asitlerin bir kısmı ilk etapta üründeki protein ve peptitlerin enzimatik hidrolizi ya da piroliz gibi enzimatik olmayan hidrolizi sonucu oluşmuş olup devam eden ısı işlem sürecinde indirgen şekerlerle reaksiyona girerek azalmaya başlamıştır [22].

Maillard reaksiyonları ile pentozun degradasyona uğraması ile furfural oluşur [30]. Siyah sarımsaktaki antioksidan aktiviteye sahip olan bileşiklerden biri önemli bir Maillard reaksiyon ara ürünü olan 5-hidroksimetilfurfuraldır (5-HMF) [19]. 5-HMF yüksek oranda alındığında toksik etkilere sahip olmasına rağmen, günlük alım miktarı 80–100 mg/kg vücut ağırlığında herhangi bir toksik etki gözlemlenmemiştir [31,32]. Literatürde siyah sarımsakta bulunan 5-HMF miktarı en fazla 6000 µg/g civarında olduğu düşünüldüğünde toksik özelliklerinin görülmesi beklenmemektedir [33, 34]. Buna rağmen bir çalışmada, siyah sarımsağın antioksidan aktivitesini sağlayan bileşenlerden biri olan 5-HMF'nin yüksek dozdaki toksik etkilerinden dolayı siyah sarımsak numunelerine %5 epigallokateşin eklenerek 5-HMF miktarı %50 oranında son üründe azaltılmış olup içeriğindeki epigallokateşin sayesinde siyah sarımsağın antioksidan aktivitesi artış göstermiştir [35].

Martínez-Casas ve ark. [30], yürüttüğü bir çalışma sonucuna göre siyah sarımsaktaki toplam polifenol miktarı (820.4±215.90 mg GAE/100 g kuru maddede; GAE: gallik asit eşdeğeri) mor kabuklu taze sarımsağın (77.86±37.33 mg GAE/100 g kuru maddede) 10 katı olarak ölçümlenmiştir. Bununla doğru orantılı olarak siyah sarımsağın antioksidan aktivitesi kuru maddede 449.77±115.39 µM Trolox@/100 g değerinden 2089.6±236.48 µM Trolox@/100 g değerine yükselmiştir.

SIYAH SARIMSAK ÜRETİMİ

Siyah sarımsak üretiminde son ürün kalite özelliklerini etkileyen üretim parametreleri sıcaklık, ortam bağıl nemi ve süredir. Sıcaklık arttıkça siyah sarımsağın oluşum süresi kısalmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda üründe yanık tadı, ekşi tat gibi istenmeyen duyu özellikler gelişmektedir [19, 34]. Ayrıca siyah sarımsak üretiminin yüksek maliyetli olması katma değeri yüksek, tüketici beklentisini karşılayacak bir ürün eldesi için en uygun üretim koşullarının belirlenmesinin önemini göstermektedir.

Birçok kaynakta siyah sarımsak oluşumu fermantasyon işlemi olarak tanımlanmıştır. Ancak siyah sarımsak oluşumunda meydana gelen çoğunlukla Maillard reaksiyonları olan enzimatik olmayan kararma reaksiyonlarıdır [7, 36]. Bahsedilen mayalanma işlemi mikroorganizmalar vasıtasıyla ya da spontan olarak gerçekleşen anaerobik koşullarda gerçekleşen fermantasyondan farklıdır [14, 23].

Ancak siyah sarımsak ön işleminde fermantasyon uygulanarak yapılan çalışmalar mevcuttur. Jung ve ark.

[9] siyah sarımsağın biyoaktivitesinin maya fermantasyonu (*Saccharomyces cerevisiae*) ile daha da arttığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya göre maya fermantasyonu ile elde edilen siyah sarımsak ekstraktının olgunlaştırılmış siyah sarımsağa göre obezite, hiperlipidemi, böbrek ve karaciğer hastalıklarına karşı daha etkili olduğu belirlenmiştir.

SIYAH SARIMSAK ÜRETİMİ SIRASINDA OLUŞAN DEĞİŞİKLİKLER

Fizikokimyasal Değişimler

Siyah sarımsak prosesinde fiziksel ve kimyasal özellikleri etkileyen unsurlar genel olarak karbonhidratlar, uçucu sülfür bileşikleri, serbest amino asitler, polifenoller ve diğer antioksidan bileşikler arasında gerçekleşen değişim ya da etkileşimlerle kapsar [23]. Bu değişimin büyüklüğü çoğunlukla üretim parametreleri ile yakından ilişkilidir [7]. Son üründe renk beyazdan siyaha dönerken, suda çözünebilir kuru madde miktarı (Brix), esmerleşme düzeyi, asitlik, tatlılık artmakta pH değeri ve su aktivitesi azalmaktadır [37]. Uygulanan farklı proses parametrelerinde siyah sarımsakta oluşan fizikokimyasal değişimler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Olgunlaştırma işlemi boyunca sert ve sulu yapıdaki sarımsak elastik, jelatinimsi ve yumuşak bir tekstür kazanır. Nem oranı %40-50 arasına geldiğinde siyah sarımsağın tüketilmesi daha uygundur. Nem değeri %35'in altına düştüğünde kuruluğundan dolayı daha sert ve zayıf bir elastisiteye sahip olduğu için çiğnenmesi daha zordur [19]. Tat profilinde gerçekleşen değişimler incelendiğinde beyaz sarımsakta yoğun olarak sülfür uçucu bileşenleri (diallil trisülfid %21.3, diallil disülfid %21.0) ve acılık veren bütenal türevleri bulunurken siyah sarımsakta tatlılık ve Maillard reaksiyon ürünlerinden kaynaklanan kavrulmuş tatları, özellikle furfural (%17.3) daha yüksek oranda bulunmuştur [39]. Kavrulmuş tatlar haricinde, siyah sarımsak ekşi, sülfür, meyvemsi, şekerli (fruktoz, glikoz) tatları da içermektedir [40]. Maillard reaksiyonları sonucu oluşan ara ürünler sebebiyle beyazdan kahverengiye ve siyaha doğru renk değişimi gerçekleşmektedir. Siyah sarımsakta renk değişimi L değeri 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasındaki renk değeri ile veya esmerleşme düzeyi (spektrofotometre, 420 nm) ile gösterilmektedir. Siyah sarımsağın oluşma sürecinde gerçekleştiği gibi L renk değerinin azalması rengin beyazdan siyaha değiştiği anlamına gelmektedir. Rengin koyulaşmasının ana sebebi olgunlaştırma işlemi ile üründe oluşan melanoidin pigmentidir. Olgunlaşma işlemi süresince siyah sarımsağın renginde meydana gelen değişim Şekil.1'de gösterilmiştir. Renkteki değişime ek olarak Maillard reaksiyonlarının sonuna doğru üründe melanoidinin oluşmaya başlaması ile siyah sarımsakta acımsı, yanığımsı, istenmeyen bir tat oluşmaya başlar [25].

Tablo 1. Siyah sarımsakta beyaz sarımsağa göre gerçekleşen fizikokimyasal değişimler*
 Table 1. Physicochemical changes in black garlic compared to white garlic*

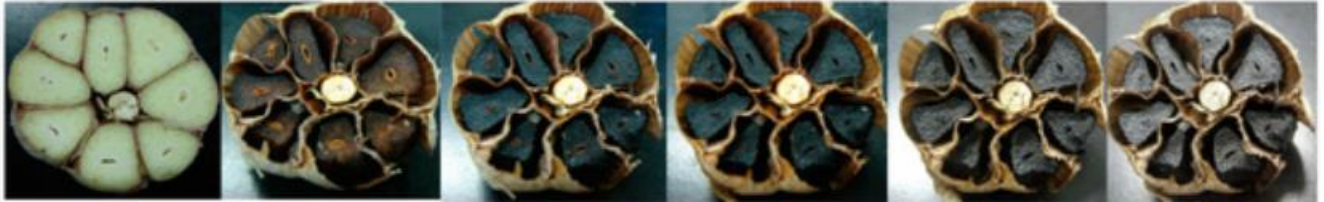
Proses parametresi	Brix	Nem	pH	ΔE	L	Referans
40°C, 70% RH (RH: bağıl nem), 45 gün		19% ↓		%886 ↑		[7]
85°C, 70% RH, 45 gün		31% ↓		%2 828 ↑		
90°C, 100% RH, 34 saat		%6 ↓	%16 ↓	%207 ↑		
60°C, 60% RH, 6 saat		%11 ↓	%22 ↓	%336 ↑		
75°C, 70% RH, 48 saat		%14 ↓	%30 ↓	%464 ↑		[16]
70°C, 60% RH, 60 saat		%37 ↓	%36 ↓	%914 ↑		
65°C, 50% RH, 192 saat		%31 ↓	%32 ↓	%1279 ↑		
55°C, 80% RH, 90 gün			%35 ↓			[25]
72°C, 90% RH, 33 gün	%22 ↑		%41 ↓		%65 ↓	
75°C, 90% RH, 21 gün	%12 ↑		%40 ↓		%65 ↓	[37]
78°C, 90% RH, 14 gün	%9 ↑		%36 ↓		%63 ↓	
72°C, 90% RH, 35 gün	%13-30 ↑		%40-47 ↓			[8]
60°C, 70-90% RH, 45 gün	%147 ↑		%23 ↓		%58 ↓	[38]

*: ΔE : Esmerleşme Düzeyi, L: Renk (Hunterlab). Tablodaki oklar siyah sarımsaktaki parametrelerin beyaz sarımsağa nazaran azalışını veya artışını belirtmektedir.

*: ΔE : Browning Level, L: Color (Hunterlab). The arrows in the table indicate the decrease or increase of the parameters in black garlic compared to white garlic.

Siyah sarımsak oluşumu sırasında son üründe fruktan ve galaktan gibi polisakaritlerin suda çözünebilir formdaki monomerlerine parçalanması sonucu brix değerinde artış gözlenmektedir. Beyaz sarımsakta 33.83-43.5 (°Brix) olan suda çözünebilir kuru madde

miktarı, uygulanan ortam sıcaklığı, bağıl nem ve süreye bağlı olarak, siyah sarımsakta 38.28-55.75 (°Brix) seviyelerine yükselmektedir [8, 37].



Şekil 1 Olgunlaşma işlemi boyunca siyah sarımsak renginde oluşan değişimler [28]

Figure 1. Changes in the color of black garlic during ripening process [28]

Olgunlaştırma süresince pH değerinde azalma görülmektedir. Bunun nedeni Maillard reaksiyonları sonucunda aldehidlerdeki aldehit grubunun Yapılan bir çalışmada siyah sarımsakta askorbik asit miktarının mor kabuklu taze sarımsak türünden 4.65 kat daha düşük olduğu bulgulanmıştır. Bunun başlıca sebebinin siyah sarımsak üretiminde uygulanan sıcaklık ve depolama süresinin askorbik asidin stabilitesine etki etmesi olduğu belirtilmiştir [30].

Antioksidan Özelliklerinde Oluşan Değişimler

Siyah sarımsağın, beyaz sarımsaktan daha yüksek polifenol içeriğine sahip olduğu ve antioksidan kapasite gösterdiği bilinmektedir [14]. Siyah sarımsak lipit peroksidasyonunu ve serbest radikal üretimini engelleme, süperoksit dismutaz benzeri aktivite gösterme ve serbest oksijen türleri süpürücü özelliklerine sahiptir [7, 41-43]. Literatürde farklı siyah sarımsak üretim işlem parametrelerinin son ürünün

oksidasyonu ile oluşan karboksilik asitlerdir [7]. Karboksilik asit içerisinde belirlenen en yüksek artış asetik asit miktarında gözlemlenmiştir [21]. antioksidan özelliklerinde oluşan değişimler Tablo 2'de özetlenmiştir.

Siyah sarımsağın yüksek antioksidan özelliğinden sorumlu olan bileşikler başlıca SAC, TH β C (tetrahidro- β -karbolin) ve 5-HMF'dir [19,21]. Kloroform ve metanol çözeltileri (4:1 ve 2:1) ile ekstraksiyonu gerçekleştirilen siyah sarımsak ekstraktlarında HPLC analizinde 5-HMF ve 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit dışında adenosin, üridin ve 2-asetilpirol bileşikleri bulunmuştur [33].

Bir çalışmada siyah sarımsaktaki L-triptofan miktarının aldehit ya da pirüvik asit ile kimyasal reaksiyonu sonucu azalarak TH β C içeriğinin yükseldiği bulgular arasındadır. TH β C'nin askorbik asitten daha yüksek hidrojen peroksit giderme aktivitesi gösterdiği in-vitro çalışmalarda ölçümlenmiştir [44].

Tablo 2. Siyah sarımsakta beyaz sarımsağa göre biyoaktif bileşen ve antioksidan özelliklerinde gerçekleşen değişimler*

*Table 2. Changes in bioactive components and antioxidant properties of black garlic compared to white garlic**

Proses parametreleri	Toplam polifenol	Antioksidan kapasitesi	Toplam flavonoid	SAC içeriği	Referans
40°C, 70% RH, 45 gün	-	3.6 x ^{↑2}	-	6.4 x [↑]	
55°C, 70% RH, 45 gün	-	4.9 x ^{↑2}	-	5.8 x [↑]	
70°C, 70% RH, 45 gün	-	5.5 x ^{↑2}	-	5.8 x [↑]	[7]
85°C, 70% RH, 45 gün	-	7.2 x ^{↑2}	-	4.4 x [↑]	
72°C, 90% RH, 33 gün	2.9 x [↑]	6.8 x ^{↑1} ; 4.8 x ^{↑3}	-	-	
75°C, 90% RH, 21 gün	3.2 x [↑]	6.1 x ^{↑1} ; 3.9 x ^{↑3}	-	-	[37]
78°C, 90% RH, 14 gün	3.0 x [↑]	6.3 x ^{↑1} ; 3.5 x ^{↑3}	-	-	
70°C, 90% RH, 35 gün	3.5 x [↑]	2.7 x ^{↑1} ; 16.0-13.6 x ^{↑2}	4.9 x [↑]	-	[28]
90°C, 100% RH, 34 saat	3.9 x [↑]	-	1.1 x [↑]	-	
60°C, 60% RH, 6 saat	4.8 x [↑]	-	1.1 x [↑]	-	
75°C, 70% RH, 48 saat	6.6 x [↑]	-	1.2 x [↑]	-	[20]
70°C, 60% RH, 60 saat	8.7 x [↑]	-	1.4 x [↑]	-	
65°C, 50% RH, 192 saat	9.3 x [↑]	-	1.5 x [↑]	-	
60°C, 70-90% RH, 45 gün	1.1 x [↑]	3.5 x ^{↑4}	-	-	[38]

*: Antioksidan kapasitesi 1) ABTS (2,2-azinobis(3-etilbenzothiazollin-6-sulfonik asit)), 2) DPPH (2,2-difenil-1-pikrihidrazil), 3) TEAC (Trolox® eşiti antioksidan kapasite), 4) FRAP (demir iyonu indirgeyici antioksidan güç) yöntemi ile belirlenmiştir. Tablodaki oklar siyah sarımsaktaki parametrelerin beyaz sarımsağa nazaran kaç kat artış olduğunu belirtmektedir.

*: *Antioxidant capacity was determined by 1) ABTS (2,2-azinobis(3-ethylbenzothiazollin-6-sulfonic acid)), 2) DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil), 3) TEAC (Trolox® equivalent antioxidant capacity), 4) the FRAP (ferric ion reducing antioxidant power) methods. The arrows in the table indicate how many times increase the parameters in black garlic compared to white garlic.*

Siyah sarımsağın antioksidan kapasitesi hammadde kalitesine, orijinine, beyaz sarımsağın hasat sonrası depolama koşulları gibi etmenlere bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Medina ve ark. [8] bir önceki yıl hasat edilen ve -2°C dondurucuda depolanan üç farklı sarımsak çeşidi (Çin, İspanya, Kaliforniya) ile aynı yıl içinde hasat edilen çeşitlerden elde edilen siyah sarımsakların ürün kalitesine etkilerini belirlemişlerdir. Buna göre bir yıl önce hasat edilen antioksidan kapasitesi ve polifenol miktarında genel olarak azalma görülmüştür. Ancak içlerinde Çin sarımsağının depolanmadan önemli derecede etkilenmemesi, çeşide bağlı olarak depolamadaki değişimlerin farklı olabileceğini ortaya koymaktadır.

ÜRETİM SÜRESİNİ AZALTMAK İÇİN YAPILAN UYGULAMALAR

Siyah sarımsak üretim sürecinin en az 20 günden fazla sürmesi yüksek enerji tüketimine ve süre kaybına neden olmaktadır. Bu durum ürünün biyoaktif maddeleri kayba uğratmadan, istenen kalite özelliklerinde ürün üretmek için araştırmacıları yenilikçi teknolojiler, farklı ön işleme teknikleri kullanmanın yollarını aramaya yönlendirmiştir. Yapılan ön işlemler sarımsağın hücre duvarının parçalanması ile açığa çıkan bileşiklerin reaksiyon hızını arttırmak ve bu şekilde üretim süresini azaltmak hedeflenmiştir. Yüksek hidrostatik basınç, vurgulu elektrik alan, mikrodalga gibi inovatif uygulamalar kullanılarak siyah sarımsak üretiminde verimlilik sağlanması konusunda çalışmalar mevcuttur [45].

Siyah sarımsağın depolama süresini uzatmak amacıyla ön işlemler geleneksel kurutma ve ohmik ısıtma yöntemi kullanılmış ve ardından 70°C, %94 bağıl neme sahip ortamda 12 gün süre ile olgunlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sürecinde ölçülen ve Maillard reaksiyonu göstergesi olan furoil-metil amino asit

miktarının daha düşük olarak ölçüldüğü (42 mg/100 g protein) ohmik ısıtma işleminin uygunluğunu göstermektedir [46].

Pektinaz, selüloz gibi hücre duvarını hidrolize eden enzimlerin kullanımı hücre duvarı geçirgenliğini artırarak biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu bilgiden faydalanarak Kim ve ark. [13] sarımsak suyunun enzim karışımı ile karıştırılıp yüksek hidrostatik basınç altında (100 MPa, 55°C, 24 h) işleme tabi tutulmasının ardından siyah sarımsak üretimini (55°C, %70 bağıl nem ve 15 gün) gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda ön işleme tabi tutulmamış siyah sarımsağa göre oluşan S-allil sistein miktarı 3 kat, beyaz sarımsağa göre 10 kat artış göstermiştir. Yüksek hidrostatik basınç uygulaması uygun değerlerde enzim ile substratın temasını hızlandırarak enzim aktivitesini arttırmasına yardımcı olmaktadır. Chen ve ark. [47], sarımsağa uygulanan yüksek basınç (300 MPa, 15 dk.) ön uygulamasının γ -glutamilttransferaz (γ -GTP) aktivitesini arttırarak son ürünlerdeki SAC oranının 8 kat arttırdığını tespit etmişlerdir.

Yüksek hidrostatik basınç (500 MPa, 10 dk.) ve yüksek basınçlı karbondioksit (7MPa, 3dk., 45°C) ön uygulaması ile siyah sarımsak oluşum süresi 60-90 günden 15 güne kısalmış ve duyu ve fizikokimyasal kalite özellikleri bakımından tüketiciler tarafından tercih edilebilirliği yüksek bir ürün üretimi sağlanmıştır. Antioksidan etkinliğini sağlayan SAC, 5-HMF, fenolik içeriği ticari ürüne göre yüksek basınç ön işleminde sırasıyla yaklaşık %25, 70, 23 oranında; yüksek basınçlı karbondioksit ön işleminde ise %19, 66, 2 oranında daha düşük bulunmuştur [45]. Ancak olgunlaştırma süresinin en az 4 kat azaltılması optimum proses koşullarının belirlenmesi için daha fazla çalışmanın yapılmasını teşvik etmelidir. Bir başka çalışmada da

siyah sarımsak melanoidin üretiminde kullanılan yüksek hidrostatik basınç uygulamasının siyah sarımsak melanoidinin termal stabilitesini arttırdığı saptanmıştır [48].

Siyah sarımsak üretimi öncesi ön işlem olarak hammadde dondurucuda belli bir süre bekletilip olgunlaştırma süresi kısaltılabilmektedir. Bu amaçla Kandemirli ve ark. [49] ön işlem olarak beyaz sarımsakları -16°C dondurucuda 30 h bekletmiş ve donma sonrası elde edilen siyah sarımsakların antioksidan aktivitesi, toplam fenolik, toplam flavanoit ve HMF oranlarının daha yüksek olduğunu ve olgunlaşma süresinin 35 günden 25-30 güne azaldığını belirlenmiştir. Siyah sarımsak elde etmede dondurarak bekletme ön işleminin etkilerinin araştırıldığı bir başka çalışmada ise 22 gün işlem süresi sonunda ön işlem uygulanmayan kontrol numunesine göre indirgen şeker oranı %51.88, toplam fenol miktarı %58.54, 5-HMF miktarı %25 oranında artış göstermiştir [50].

SONUÇ

Siyah sarımsak üretimi esnasında renk koyulaşmakta, su aktivitesi ve pH değeri azalmakta, kuru madde, indirgen şeker içeriği ise artış göstermektedir. Antioksidan etkiye sahip olan fenolikler, başlıca S-allil sistein gibi sülfür bileşikler, Maillard reaksiyon ürünleri beyaz sarımsağa kıyasla artmaktadır. Temel olarak üründe renk değişimine sebep olan kimyasal değişimler Maillard reaksiyonları ve enzimatik reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Uzun bir olgunlaşma periyoduna sahip siyah sarımsak üretiminin verimliliğini artırmak için kullanılan dondurarak saklama, yüksek hidrostatik basınç uygulaması, enzim ile muamele gibi inovatif uygulamaların avantajları bu alanlardaki çalışmalara yoğunlaşılmasının ve geliştirilmesi gerekliliğinin önemini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Akan, S. (2014). Sarımsak (*Allium sativum* L.) tüketiminin insan sağlığına yararları. *Akademik Gıda*, 12(2), 95-100.
- [2] Oosthuizen, C.B., Reid, A.M., Lall, N. (2018). Garlic (*Allium sativum*) and its associated molecules, as medicine. In *Medicinal Plants for Holistic Health and Well-Being*. Edited by N.Lall, Academic Press, 277-285p.
- [3] TUİK, (2022). Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2021, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2021-37249> Adresinden Elde Edildi.
- [4] Colín-González, A.L., Santana, R.A., Silva-Islas, C.A., Chánez-Cárdenas, M.E., Santamaría, A., Maldonado, P.D. (2012). The antioxidant mechanisms underlying the aged garlic extract- and S-allylcysteine-induced protection. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 1, 1-16.
- [5] Czompa, A., Szoke, K., Prokisch, J., Gyongyosi, A., Bak, I., Balla, G., Tosaki, A., Lekli, I. (2018). Aged (black) versus raw garlic against ischemia/reperfusion-induced cardiac complications. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(4), 1-14.
- [6] Kimura, S., Tung, Y.C., Pan, M.H., Su, N.W., Lai, Y.J., Cheng, K.C. (2017). Black garlic: A critical review of its production, bioactivity, and application. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(1), 62-70.
- [7] Bae, S.E., Cho, S.Y., Won, Y.D., Lee, S.H., Park, H.J. (2014). Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. *LWT - Food Science and Technology*, 55(1), 397-402.
- [8] Medina, M.Á.T., Pérez-Aparicio, J., Moreno-Ortega, A., Moreno-Rojas, R. (2019). Influence of variety and storage time of fresh garlic on the physicochemical and antioxidant properties of black garlic. *Foods*, 8(8), 314-324.
- [9] Jung, Y.M., Lee, S.H., Lee, D.S., You, M.J., Chung, I.K., Cheon, W.H., Kwon, Y.S., Lee, Y.J., Ku, S.K. (2011). Fermented garlic protects diabetic, obese mice when fed a high-fat diet by antioxidant effects. *Nutrition Research*, 31(5), 387-396.
- [10] Wang, D., Feng, Y., Liu, J., Yan, J., Wang, M., Changlong, J.S. (2010). Black garlic (*Allium sativum*) extracts enhance the immune system. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, 4(1), 37-40.
- [11] Kim, D.G., Kang, M.J., Hong, S.S., Choi, Y.H., Shin, J.H. (2017). Antiinflammatory effects of functionally active compounds isolated from aged black garlic. *Phytotherapy Research*, 31(1), 53-61.
- [12] Liu, J., Zhang, G., Cong, X., Wen, C. (2018). Black garlic improves heart function in patients with coronary heart disease by improving circulating antioxidant levels. *Frontiers in Physiology*, 9, 1-11.
- [13] Kim, J.H., Yu, S.H., Cho, Y.J., Pan, J.H., Cho, H.T., Kim, J.H., Bong, H., Lee, Y., Chang, M.H., Jeong, Y.J., Choi, G., Kim, Y.J. (2017). Preparation of S-Allylcysteine-enriched black garlic juice and its antidiabetic effects in streptozotocin-induced insulin-deficient mice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(2), 358-363.
- [14] Medina, M.Á.T., Merinas-Amo, T., Fernández-Bedmar, Z., Font, R., Río-Celestino, M., Pérez-Aparicio, J., Moreno-Ortega, A., Alonso-Moraga, Á., Moreno-Rojas, R. (2019). Physicochemical characterization and biological *in vitro* assays. *Foods*, 8(220), 1-18.
- [15] Canbolat, E. (2017). Sarımsağın besinsel yönden ve sağlık açısından değerlendirilmesi. *Uluslararası Taşköprü Pompeiopolis Bilim Kültür Sanat Araştırmaları Sempozyumu*, Nisan 10-12, 2017, Kastamonu, Türkiye, 935-949p.
- [16] Kang, O.J. (2016). Physicochemical characteristics of black garlic after different thermal processing steps. *Preventive Nutrition and Food Science*, 21(4), 348-354.
- [17] Rana, S.V., Pal, R., Vaiphei, K., Sharma, S.K., Ola, R.P. (2011). Garlic in health and disease. *Nutrition Research Reviews*, 24(1), 60-71.
- [18] Amagase, H., Petesch, B.L., Matsuura, H., Kasuga, S., Itakura, Y. (2001). Intake of garlic and its bioactive components. *The Journal of Nutrition*, 131(3), 955-962.
- [19] Zhang, X., Li, N., Lu, X., Liu, P., Qiao, X. (2016). Effects of temperature on the quality of black garlic.

- Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(7), 2366-2372.
- [20] Kim, J.S., Kang, O.J., Gweon, O.C. (2013). Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. *Journal of Functional Foods*, 5(1), 80–86.
- [21] Özeydin, A. G., Arin, E., Önem, E. (2020). Türk mutfağında yeni bir fonksiyonel gıda olarak siyah sarımsak (*Allium sativum* L.): fenolik madde içeriği ve bakteriyel iletişim (Quorum Sensing) üzerine etkisi. *Akademik Gıda*, 18(1), 27-35.
- [22] Liang, T., Wei, F., Lu, Y., Kodani, Y., Nakada, M., Miyakawa, T., Tanokura, M. (2015). Comprehensive NMR analysis of compositional changes of black garlic during thermal processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(2), 683-691.
- [23] Ríos-Ríos, K.L., Montilla, A., Olano, A., Villamiel, M. (2019). Physicochemical changes and sensorial properties during black garlic elaboration: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 88, 459-467.
- [24] Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z., Liu, P. (2018). Effects of thermal treatment on polysaccharide degradation during black garlic processing. *LWT-Food Science and Technology*, 95(61), 223-229.
- [25] Yuan, H., Sun, L., Chen, M., Wang, J. (2018). An analysis of the changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic. *Food Chemistry*, 239, 56-61.
- [26] USDA. (2019). *Garlic, raw*. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169230/nutrients> Adresinden Elde Edildi.
- [27] Chang, T. C., Jang, H. D., Lin, W. D. (2021). Biochemical properties of black garlic aged under different temperatures of commercial rice wine extracts in Taiwan. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15, 509-518.
- [28] Choi, I.S., Cha, H.S., Lee, Y.S. (2014). Physicochemical and antioxidant properties of black garlic. *Molecules*, 19(10), 16811-16823.
- [29] Qiu, Z., Zheng, Z., Zhang, B., Sun-Waterhouse, D., Qiao, X. (2020). Formation, nutritional value, and enhancement of characteristic. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1-34.
- [30] Martínez-Casas, L., Lage-Yusty, M., López-Hernández, J. (2017). Changes in the aromatic profile, sugars, and bioactive compounds when purple garlic is transformed into black garlic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(49), 10804-10811.
- [31] Abraham, K., Gürtler, R., Berg, K., Heinemeyer, G., Lampen, A., Appel, K.E. (2011). Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food. *Molecular Nutrition and Food Research*, 55(5), 667-678.
- [32] Choudhary, A., Kumar, V., Kumar, S., Majid, I., Aggarwal, P., Suri, S. (2021). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) formation, occurrence and potential health concerns: recent developments. *Toxin Reviews*, 40(4), 545-561.
- [33] Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z., Liu, P. (2017). Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(2), 340-349.
- [34] Sun, Y.E., Wang, W. (2018). Changes in nutritional and bio-functional compounds and antioxidant capacity during black garlic processing. *Journal of Food Science and Technology*, 55(2), 479-488.
- [35] Lee, C.H., Chen, Y.T., Hsieh, H.J., Chen, K.T., Chen, Y.A., Wu, J.T., Tsai, M.S., Lin, J.A., Hsieh, C.W. (2020). Exploring epigallocatechin gallate impregnation to inhibit 5-hydroxymethylfurfural formation and the effect on antioxidant ability of black garlic. *LWT- Food Science and Technology*, 117, 108628.
- [36] Lei, M., Zhang, Z., Liu, R., Zhang, M., Xu, M. (2015). The physicochemical changes of black garlic during thermal processing. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 7(9), 712-715.
- [37] Toledano-Medina, M.A., Pérez-Aparicio, J., Moreno-Rojas, R., Merinas-Amo, T. (2016). Evolution of some physicochemical and antioxidant properties of black garlic whole bulbs and peeled cloves. *Food Chemistry*, 199, 135-139.
- [38] Koca, I., Tekguler, B., Koca, A.F. (2016). Some physical and chemical characteristics of Taşköprü and Chinese black garlicks. *Acta Horticulturae*, 1143, 221–226.
- [39] Molina-Calle, M., Priego-Capote, F., Luque de Castro, M.D. (2017). Headspace–GC–MS volatile profile of black garlic vs fresh garlic: evolution along fermentation and behavior under heating. *LWT-Food Science and Technology*, 80, 98-105.
- [40] Yang, P., Song, H., Wang, L., Jing, H. (2019). Characterization of key aroma-active compounds in black garlic by sensory-directed flavor analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(28), 7926-7934.
- [41] Jeong, Y.Y., Ryu, J.H., Shin, J.H., Kang, M.J., Kang, J.R., Han, J., Kang, D. (2016). Comparison of anti-oxidant and anti-inflammatory effects between fresh and aged black garlic extracts. *Molecules*, 21(4), 1-15.
- [42] Kim, J.H., Nam, S.H., Rico, C.W., Kang, M.Y. (2012). A comparative study on the antioxidative and anti-allergic activities of fresh and aged black garlic extracts. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 1176-1182.
- [43] Sato, E., Kohno, M., Niwano, Y. (2006). Increased level of tetrahydro-β-carboline derivatives in short-term fermented garlic. *Plant Foods for Human Nutrition*, 61(4), 175-178.
- [44] Ichikawa, M., Yoshida, J., Ide, N., Sasaoka, T., Yamaguchi, H., Ono, K. (2006). Tetrahydro-β-carboline derivatives in aged garlic extract show antioxidant properties. *Journal of Nutrition*, 136(3), 726-731.
- [45] Li, F., Cao, J., Liu, Q., Hu, X., Liao, X., Zhang, Y. (2020). Acceleration of the Maillard reaction and achievement of product quality by high pressure pretreatment during black garlic processing. *Food Chemistry*, 318, 126517.
- [46] Ríos-Ríos, K.L., Vázquez-Barrios, M.E., Gaytán-Martínez, M., Olano, A., Montilla, A., Villamiel, M. (2018). 2-Furoylmethyl amino acids as indicators of Maillard reaction during the elaboration of black garlic. *Food Chemistry*, 240, 1106-1112.

- [47] Chen, Y.T., Chen, Y.A., Lee, C.H., Wu, J.T., Cheng, K.C., Hsieh, C.W. (2020). A strategy for promoting γ -glutamyltransferase activity and enzymatic synthesis of S-allyl-(L)-cysteine in aged garlic via high hydrostatic pressure pretreatments. *Food Chemistry*, 316, 126347.
- [48] Zhao, Y., Ding, Y., Wang, D., Deng, Y., Zhao, Y. (2021). Effect of high hydrostatic pressure conditions on the composition, morphology, rheology, thermal behavior, color, and stability of black garlic melanoidins. *Food Chemistry*, 337, 127790.
- [49] Kandemirli, F., İçli, N., Bakır, T.K., Nazlı, B., Aydın, S. (2020). The investigation of the effect of freezing pretreatment on properties of black garlic produced from Kastamonu garlic. *Food and Health*, 6(1), 1-8.
- [50] Li, N., Lu, X., Pei, H., Qiao, X. (2015). Effect of freezing pretreatment on the processing time and quality of black garlic. *Journal of Food Process Engineering*, 38(4), 329-335.
-